



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
LABORATÓRIO DE FOTOQUÍMICA E CIÊNCIA DE MATERIAIS



**Estudo teórico sobre a transferência de carga fotoinduzida de
ftalocianinas Ru(II) para um fragmento de anatase**

Diesley Martins da Silva Araújo

Uberlândia-MG
2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
LABORATÓRIO DE FOTOQUÍMICA E CIÊNCIA DE MATERIAIS

**Estudo teórico sobre a transferência de carga fotoinduzida de
ftalocianinas Ru(II) para um fragmento de anatase**

Diesley Martins da Silva Araújo

Tese apresentada como
parte dos requisitos para
obtenção do título de
DOUTOR EM QUÍMICA do
programa de pós-graduação
em Química do IQ-UFU.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Eduardo da Hora Machado

Uberlândia-MG

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

A659e
2017

Araújo, Diesley Martins da Silva, 1986-
Estudo teórico sobre a transferência de carga fotoinduzida de
ftalocianinas de Ru (II) para um fragmento de anatase / Diesley Martins
da Silva Araújo. - 2017.
120 f. : il.

Orientador: Antônio Eduardo da Hora Machado.
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa
de Pós-Graduação em Química.
Inclui bibliografia.

1. Química - Teses. 2. Ftalocianinas - Teses. 3. Rutênio - Teses. 4.
Dióxido de titânio - Teses. I. Machado, Antônio Eduardo da Hora. II.
Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em
Química. III. Título.



**Ata da defesa de TESE DE DOUTORADO junto ao Programa de Pós-Graduação em Química,
do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia
DEFESA DE TESE DE DOUTORADO EM QUÍMICA, NÚMERO 63/PPQUI.**

DATA: 24/02/2017

DISCENTE: Diesley Martins da Silva Araújo

MATRÍCULA: 11213QMI003

TÍTULO DO TRABALHO: Análise da transferência de carga entre derivados da ftalocianina e um fragmento da anatase.

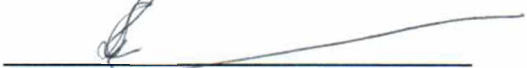
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

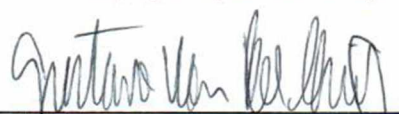
LINHA DE PESQUISA: Ciência dos Materiais: Química do Estado Sólido

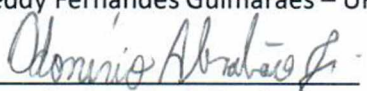
PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Desenvolvimento e caracterização de novos materiais.

Às oito horas do dia vinte e quatro de fevereiro do ano dois mil e dezessete, no Auditório Prof. Manuel Gonzalo Hernández Terrones, Bloco 5I, Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Freddy Fernandes Guimarães, da Universidade Federal de Goiás, Odonório Abrahão Júnior, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Gustavo Von Poelhsitz e Renata Cristina de Lima, da Universidade Federal de Uberlândia e Antonio Eduardo da Hora Machado, orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas na Norma Regulamentar nº 03/2013/PPQUI. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(a) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em sequência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). 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(a) candidata(o). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será ESTUDO TEÓRICO SOBRE A TRANSFERÊNCIA DE CARGA FOTOINDUZIDA DE FTAIOCIANINAS Ru(II) PARA UM FRAGMENTO DE ANATASE

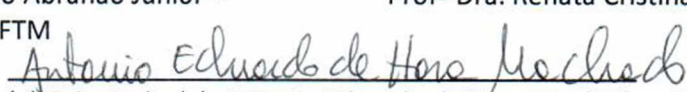
Esta defesa de Tese de Doutorado é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 60 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 13 horas e 45 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.


Prof. Dr. Freddy Fernandes Guimarães – UFG


Prof. Dr. Gustavo Von Poelhsitz – UFU


Prof. Dr. Odonório Abrahão Júnior –
UFTM


Profª Dra. Renata Cristina de Lima – UFU


Professor(a) Orientador(a): Antonio Eduardo da Hora Machado – IQUFU

“Conheça todas as teorias, domine todas as técnicas, mas ao tocar uma alma humana, seja apenas outra alma humana.”

Carl G. Jung

AGRADECIMENTOS

Primeiramente eu agradeço a Deus, sei que Ele sempre guia meus passos e com Sua imensa misericórdia tem cuidado da minha vida;

Agradeço também pela intercessão de Nossa Senhora Aparecida que escutou minhas preces e as levou a Deus;

Aos meus pais, de maneira muito especial à minha mãe, que foi marcante e decisiva em toda minha trajetória desde a infância;

À minha esposa, Deborah, que é um verdadeiro anjo na minha vida, pela cumplicidade, constante apoio moral e dedicação sem a qual nada seria possível;

Ao meu orientador, Prof. Dr. Antonio Eduardo da Hora Machado, pela orientação sempre impecável e ensinamentos essenciais;

Aos meus amigos e familiares, por sempre acreditarem e alimentarem o meu desejo de crescer moral, pessoal e profissionalmente;

Aos diversos professores e mestres que passaram em minha vida escolar e acadêmica, e de alguma maneira contribuíram para que eu concluísse essa fase da minha vida com êxito;

Aos professores e técnicos de química da FACIP, por onde passei boa parte do doutorado, em especial aos técnicos João, Nilson e Magayver pelo companheirismo de sempre;

Ao Prof. Dr. Antonio Otavio de Toledo Patrocinio, por sempre se dispor em ajudar nas discussões acerca de processos de transferência eletrônica;

Ao Prof. Dr. Leonardo Tsuyoshi Ueno, por ter desempenhado papel decisivo na minha orientação quando eu morava e trabalhava em Ituiutaba;

Ao Prof. Dr. César Renato Simenes da Silva, do curso de física da FACIP, por ter cedido espaço em seu cluster que possibilitou várias simulações;

Ao colega Weverson Gomes, pela amizade criada e no suporte de discussões em química teórica;

Ao corpo técnico do ICIAG, em especial ao Glaicon, pela compreensão e votos de otimismo;

À CAPES, CNPq, FAPEMIG e RQ-MG, pelo apoio financeiro, dos mais diversos modos, que possibilitou o desenvolvimento deste trabalho.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	vii
ÍNDICE DE TABELAS	ix
SIGLAS E ABREVIACÕES	x
Resumo	xii
Abstract.....	xiii
1 INTRODUÇÃO	14
1.1 Motivação.....	14
1.2 Ftalocianinas	15
1.3 Dióxido de titânio.....	19
1.4 Produção de Hidrogênio.....	22
1.5 Células Solares Sensibilizadas por Corantes (CSSCs).....	27
1.6 Teoria do Funcional de Densidade	30
1.6.1 Introdução e Breve Histórico	30
1.6.2 Aproximação de Born-Oppenheimer	32
1.6.3 Teoremas de Hohenberg-Kohn	33
1.6.4 Equações de Kohn-Sham.....	35
1.6.5 Aproximações e funcionais híbridos	38
1.6.6 Teoria do Funcional de Densidade Dependente do Tempo	40
1.7 Conjuntos de Bases	43
2 OBJETIVO.....	47
2.1 Objetivo Geral	47

2.2	Objetivos específicos	47
3	METODOLOGIA.....	48
3.1	Otimização estrutural	48
3.2	Espectro de absorção	49
3.3	Análise populacional dos OMs do fragmentos	50
3.4	Análise dos orbitais naturais de transição (NTOs)	51
3.5	Diagrama de densidade de estados (DOS).....	51
3.6	Parâmetros termodinâmicos	51
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
4.1	Geometrias.....	54
4.2	Estrutura eletrônica do Complexo I	60
4.3	Estrutura eletrônica do Complexo II	70
4.4	Estrutura eletrônica do Complexo III	77
4.5	Estrutura eletrônica do Complexo IV.....	84
4.6	Avaliação do papel da presença do Ru(II) no centro do macrociclo ...	93
5	CONCLUSÕES	106
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	108
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	109

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura da ftalocianina base livre (à esquerda) e da metaloftalocianina (à direita).	17
Figura 2. Numeração do macrociclo da ftalocianina segundo a IUPAC.	17
Figura 3. Formas alotrópicas do TiO_2 . Fonte: (BATISTA, 2010).	20
Figura 4. Mecanismo da decomposição da água por fotocatálise (water-splitting).	24
Figura 5. Mecanismo de fotocatálise sensibilizada por corante para produção de hidrogênio sob irradiação com luz visível.	26
Figura 6. Esquema de funcionamento de uma célula 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; DURRANT, 2011).	28
Figura 7. Estrutura do Complexo I otimizada por cálculo DFT. Acima: visão frontal. Abaixo: visão lateral.	54
Figura 8. Estrutura do Complexo II otimizada por cálculo DFT.	56
Figura 9. Estrutura do Complexo III otimizada por cálculo DFT.	57
Figura 10. Estrutura do Complexo IV otimizada por cálculo DFT.	58
Figura 11. Espectro de absorção teórico do Complexo I em acetonitrílica, representado por bandas e por linhas espectrais correspondentes às transições eletrônicas.	61
Figura 12. Orbitais de fronteira HOMO-1, HOMO, LUMO+1 e LUMO+2 do Complexo I	63
Figura 13. Densidade de estados total e parciais para o Complexo I	66
Figura 14. Par elétron-buraco dos orbitais naturais de transição dominantes para o estado excitado de maior força de oscilador na primeira banda de absorção.	68
Figura 15. Espectro de absorção teórico do Complexo II em acetonitrílica, representado por bandas e por linhas espectrais correspondentes às transições eletrônicas.	71
Figura 16. Densidade de estados total e parciais para o Complexo II	74

Figura 17. Par elétron-buraco dos orbitais naturais de transição dominantes para o estado excitado de maior força de oscilador na primeira banda de absorção.....	76
Figura 18. Espectro de absorção teórico do Complexo III em acetonitrila, representado por bandas e por linhas espectrais correspondentes às transições eletrônicas.	78
Figura 19. Densidade de estados total e parciais para o Complexo III	81
Figura 20. Espectro de absorção teórico do Complexo IV em acetonitrila, representado por bandas e por linhas espectrais correspondentes às transições eletrônicas.	85
Figura 21. Densidade de estados total e parciais para o Complexo IV	88
Figura 22. Par elétron-buraco dos orbitais naturais de transição dominantes para o estado excitado de maior força de oscilador na primeira banda de absorção.....	90
Figure 23. Espectros de absorção do Complexo IV-BL (a) e Complexo IV (b) simulados a partir de suas geometrias otimizadas em nível de teoria CAM-B3LYP/DZPDKH. Acetonitrila foi simulado como solvente.....	94
Figura 24. Principais configurações relacionadas a transição $S_0 \rightarrow S_1$, mostrando a representação de cada orbital molecular envolvido. A soma dos pesos dessas configurações corresponde a 90% do total.	100
Figure 25. Parâmetros termodinâmicos relacionados ao funcionamento hipotético de uma célula solar sensibilizada por corante baseada nos compostos explorados nesse trabalho, (1), Complexo IV; (2), Complexo IV-BL	102
Figure 26. Representação da principal configuração para o S_1 e o T_5 do Complexo IV : Enquanto que a simetria orbital do S_1 (a) é 56%, devido a transição HOMO \rightarrow LUMO+1, em T_5 (b) a simetria orbital é 66%, devido a HOMO-1 \rightarrow LUMO+2.	104

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros geométricos obtidos das otimizações dos Complexos I ao IV .	59
Tabela 2. Principais estados excitados presentes nas duas bandas de absorção do Complexo I e respectivos comprimentos de onda, forças de oscilador e contribuições dos orbitais.	62
Tabela 3. Contribuição dos grupos nos orbitais moleculares que participam das principais transições eletrônicas do Complexo I .	65
Tabela 4. Orbitais naturais de transição representados pelo par elétron-buraco dominante das principais transições eletrônicas do Complexo I na região do visível.	69
Tabela 5. Estados excitados presentes nas duas bandas de absorção do Complexo II e respectivos comprimentos de onda, forças de oscilador e contribuições dos orbitais.	72
Tabela 6. Contribuição dos grupos nos orbitais moleculares que participam das principais transições eletrônicas do Complexo II .	73
Tabela 7. Orbitais naturais de transição representados pelo par elétron-buraco dominante das principais transições eletrônicas do Complexo II .	77
Tabela 8. Estados excitados presentes nas duas bandas de absorção do Complexo III e respectivos comprimentos de onda, forças de oscilador e contribuições dos orbitais.	79
Tabela 9. Contribuição dos grupos nos orbitais moleculares que participam das principais transições eletrônicas do Complexo III .	80
Tabela 10. Orbitais naturais de transição representados pelo par elétron-buraco dominante das principais transições eletrônicas do Complexo III na região do visível.	83
Tabela 11. Estados excitados presentes nas duas bandas de absorção do Complexo IV e respectivos comprimentos de onda, forças de oscilador e contribuições dos orbitais.	86
Tabela 12. Contribuição dos grupos nos orbitais moleculares que participam das principais transições eletrônicas do Complexo IV .	87
Tabela 13. Orbitais naturais de transição representados pelo par elétron-buraco dominante das principais transições eletrônicas do Complexo IV na região do visível.	91
Tabela 14. Estados excitados presentes nas duas bandas de absorção do Complexo IV-BL e respectivos comprimentos de onda, forças de oscilador e contribuições dos orbitais.	95
Tabela 15. Contribuição dos fragmentos nos orbitais moleculares que participam das principais transições eletrônicas do Complexo IV-BL e Complexo IV .	97
Tabela 16. Estados excitados presentes nas duas bandas de absorção do Complexo IV e respectivos comprimentos de onda, forças de oscilador e contribuições dos orbitais.	98
Tabela 17. Parâmetros termodinâmicos e espectroscópicos relacionados ao funcionamento de uma hipotética DSC baseada nos complexos estudados.	102

SIGLAS E ABREVIações

B3LYP, Becke 3 parâmetros, Lee-Yang-Parr

BC, Banda de condução

BO, Born-Oppenheimer

BV, Banda de valência

CAM-B3LYP, Método de atenuação Coulombiana (Coulomb-attenuating method-B3LYP)

CD-R, Compact Disc Read

CD-RW, Compact Disc ReWritable

CPCM, Polarizable Conductor Calculation Model

Def2-TZVP, Default 2-Triple Zeta Valence Plus

DFT, Teoria do Funcional de Densidade (Density Functional Theory)

DOS, Densidade de Estados (Density of States)

CSSC, Células Solares Sensibilizadas por Corante

DZ, duplo zeta

GGA, Aproximação do gradiente generalizado (Generalized Gradient Approximation)

GTO, Orbitais do Tipo Gaussiana (Gaussian Type Orbitals)

HF, Hartree-Fock

HK, Hohemberg-Kohn

ISC, Cruzamento entre sistemas (Intersystem Crossing)

IUPAC, International Union of Pure and Applied Chemistry

KS, Kohn-Sham

LANL2DZ, Los Alamos National Laboratory 2-double-zeta

LCAO, Combinação Linear de Orbitais Atômicas (Linear Combination of Atomic Orbitals)

LCH, Long-range-corrected hybrid

LDA, Aproximação de densidade local (Local density approximation)

LSDA, Aproximação de densidade spin local (Local spin-density approximation)

NTO, Orbital Natural de transição (Natural Transition Orbital)

QZ, quádruplo zeta

OM, Orbital Molecular

RG, Runge-Gross

SCRF, Campo de Reação Auto Consistente (Self Consistent Reaction Field)

STO, Orbitais do Tipo Slater (Slater Type Orbitals)

TDDFT, Teoria do Funcional de Densidade dependente do tempo (Time-Dependent Density Functional Theory)

TFD, Thomas-Fermi-Dirac

TCLM, Transferência de carga ligante-metal

TCML, Transferência de carga metal-ligante

TZ, triplo zeta

UV, Ultravioleta

VWN, Vosko-Wilk-Nusair

Resumo

Neste trabalho foram investigados aspectos qualitativos e quantitativos de propriedades eletrônicas relativas a diferentes derivados da ftalocianina de rutênio (II) e sua respectiva base livre (**Complexo I** - dipiridina(2-carboxil-16-dietilamino-ftalocianinato-rutênio(II)); **Complexo II** - dipiridina(2-carboxil-9,16-(bis)dietilamino-ftalocianinato-rutênio(II)); **Complexo III** - dipiridina(2,9-dicarboxil-16,26-(bis)dietilamino-ftalocianinato-rutênio(II)); **Complexo IV** - dipiridina(2-carboxil-9,16,26-(tris) dietilamino-ftalocianinato-rutênio(II)); **Complexo IV-BL** - dipiridina(2-carboxil-9,16,26-(tris) dietilamino-ftalocianina), visando avaliar sua aplicabilidade em processos de conversão de energia. Tais propriedades foram avaliadas com o emprego da teoria do funcional de densidade (DFT) e sua abordagem dependente do tempo (TDDFT). Todos os complexos estudados devem absorver luz na região do visível. Dados da análise da estrutura eletrônica como, análise populacional dos orbitais moleculares, densidade de estados e orbitais naturais de transição sugerem que não há deslocamento de carga para a banda de condução da anatase nas transições eletrônicas da primeira banda de absorção. No entanto, um estudo realizado para o **Complexo IV** e o **Complexo IV-BL**, envolvendo o emprego de bases atômicas com correção relativística (DZPDKH), e de um funcional com correção de longo alcance (CAM-B3LYP), mostra a importância do centro metálico (Ru(II)) no processo de transferência de carga fotoinduzido. Enquanto que para o complexo formado pela associação entre a base livre e o cluster de anatase, a densidade eletrônica permanece sobre o macrociclo mesmo após a excitação, para o derivado com Ru(II), constatou-se a ocorrência de transferência de carga fotoinduzida envolvendo a transição $S_0 \rightarrow S_1$, com participação majoritária dos orbitais LUMO e LUMO+1. Além disso, a ocorrência de acoplamento spin-órbita e consequente *intersystem crossing* devido à presença do Ru(II), indica que a rota preferencial de transferência de carga seja a partir do estado tripleto (T_1), que também está deslocado para a região do semicondutor. Parâmetros termodinâmicos relacionados ao funcionamento de uma célula solar sensibilizada por corante mostram que ambos os potenciais de oxidação, do estado fundamental ($-335.13 \text{ kJ mol}^{-1}$) e do excitado ($-488.17 \text{ kJ mol}^{-1}$), são coerentes com o esperado para injeção de carga na banda de condução do semicondutor. O valor expressivo da energia livre de Gibbs de injeção eletrônica sugere que a recombinação dos portadores de carga deve ser pouco provável, e os valores da energia livre de Gibbs de regeneração do corante, considerando os eletrólitos escolhidos neste trabalho, devem assegurar um bom funcionamento de uma hipotética célula solar sensibilizada por corante baseada no sistema que contém o metal.

Palavras-Chave: Teoria do Funcional de Densidade, Ftalocianina de Rutênio (II), Dióxido de Titânio, transferência de carga fotoinduzida, conversão de energia.

Abstract

The present study investigated qualitative and quantitative aspects of electronic properties related to different derivatives of ruthenium (II) phthalocyanine and its respective free base (**Complexo I** - dipyrindine(2-carboxyl-16-diethylamine-phthalocyaninate-ruthenium(II)); **Complexo II** - dipyrindine(2-carboxyl-9,16-(bis)diethylamine-phthalocyaninate-ruthenium(II)); **Complexo III** - dipyrindine(2,9-dicarboxyl-16,26-(bis)diethylamine-phthalocyaninate-ruthenium(II)); **Complexo IV** - dipyrindine(2-carboxyl-9,16,26-(tris)diethylamine-phthalocyaninate-ruthenium(II)); **Complexo IV-BL** - dipyrindine(2-carboxyl-9,16,26-(tris)diethylamine-phthalocyanine), to evaluate its applicability in energy conversion processes. Such properties have been theoretically evaluated with the employ of density functional theory (DFT) methods and its time-dependent approach (TDDFT). All the studied complexes must absorb light in the visible region. Data from the electronic structure analysis, such as population analysis of molecular orbitals, density of states and natural transition orbitals suggest that there is no charge transfer for the conduction band of anatase in the electronic transitions of the first absorption band. However, a study performed for Complex IV and Complex IV-BL, involving the use of atomic bases with relativistic correction (DZPDKH), and a long range corrected functional (CAM-B3LYP), revealed the importance of central metal (Ru (II)) in photoinduced charge transfer (PICT) process. While for the complex formed by the association of the free base and anatase cluster, even after excitation the electronic density remains restricted to the macrocycle, for the Ru(II)-based complex, it was found a PICT involving the $S_0 \rightarrow S_1$ transition, with the majority participation of the LUMO and LUMO+1 orbitals. Moreover, the occurrence of spin-orbit coupling and consequent intersystem crossing due to the presence of Ru (II), suggests that the charge transfer should mainly occur from the triplet state (T_1), which is also shifted to the semiconductor region. Thermodynamic parameters related to the operation of a dye sensitized solar cell show that both the oxidation potential, the ground state ($-335.13 \text{ kJ mol}^{-1}$) and excited ($-488.17 \text{ kJ mol}^{-1}$) are consistent with expectations for conduction band charge injection. The magnitude of the Gibbs free energy of electron injection suggests that of recombination between the injected electrons and the oxidized dye should be unlikely, and the values of Gibbs free energy of the dye regeneration, considering the electrolyte chosen in this work, should ensure a good operation of a hypothetical dye sensitized solar cell based on the system with metal.

Keywords: Density Functional Theory, Ruthenium (II) Phthalocyanine, Titanium dioxide, photoinduced charge transfer, energy conversion.

1 INTRODUÇÃO

1.1 Motivação

Vários compósitos têm sido propostos e amplamente estudados com o intuito de melhorar a atividade fotocatalítica do dióxido de titânio sob luz solar (VALDES et al., 2012; MACHADO et al., 2013; HISATOMI; KUBOTA; DOMEN, 2014). Inúmeras são as possibilidades de aplicação desses materiais. Dentre essas se destacam fortemente a produção fotocatalítica de hidrogênio pela decomposição da água e células solares sensibilizadas por corantes, principalmente pela crescente demanda energética mundial e o apelo ambiental de geração de energia de maneira sustentável (DHOLAM; PATEL; MIOTELLO, 2011; HUANG et al., 2012; JOSHI; DINCER; REDDY, 2012; LIAO; HUANG; WU, 2012; PATEL et al., 2012; HISATOMI; KUBOTA; DOMEN, 2014; GHADIRI et al., 2016). A associação de corantes fotossensibilizadores a semicondutores como o dióxido de titânio (TiO_2) já se mostrou muito promissora para geração de energia por células solares (GRATZEL, 2005).

No presente trabalho foram propostos complexos formados por uma associação química entre um nanocluster de TiO_2 , reproduzindo um fragmento do polimorfo anatase, e derivados da ftalocianina de rutênio (II) com substituintes periféricos em posições diferentes.

A estrutura eletrônica dos complexos propostos foi estudada empregando a DFT no sentido de fornecer subsídios teóricos de discussão para um possível emprego desses sistemas em tecnologias que envolvam processos de conversão de energia utilizando luz solar.

A caracterização teórica de cada complexo foi efetuada por meio de otimizações geométricas seguidas pela estrutura eletrônica. Propriedades como absorção molecular, densidade de estados e orbitais naturais de transição, foram investigadas.

Nas próximas seções serão abordados o estado da arte das ftalocianinas, do dióxido de titânio e aspectos acerca da produção de hidrogênio por *water-splitting* e células solares sensibilizadas por corantes, bem como a fundamentação teórica da Teoria do Funcional de Densidade (DFT e TDDFT).

1.2 Ftalocianinas

As ftalocianinas caracterizam uma classe de compostos macrocíclicos intensamente coloridos, que são amplamente estudados, haja vista suas inúmeras aplicações tecnológicas (LEZNOFF; LEVER, 1989; OWENS; ROBINS, 2001; KOBAYASHI et al., 2002; STILLMAN; MACK; KOBAYASHI, 2002; MORANDEIRA et al., 2007; RAWLING; MCDONAGH, 2007; JIANG, 2010; WALTER; RUDINE; WAMSER, 2010; ADELOYE; AJIBADE, 2014). Seu emprego teve grande repercussão na indústria de tintas, sendo considerado um dos desenvolvimentos mais importantes para esse setor devido sua estabilidade à exposição de luz e alta definição de cores (LEZNOFF; LEVER, 1989). No entanto, as aplicações dessa classe de compostos não se restringe à área de pigmentos. Por apresentarem propriedades fotocondutoras, as ftalocianinas também são empregadas como agente fotossensível em discos CD-R e CD-RW, em impressoras a laser, sensores de gás, fotossensibilizadores em terapias envolvendo laser, entre outras aplicações

tecnológicas (KOBAYASHI et al., 2002; STILLMAN; MACK; KOBAYASHI, 2002; JIANG, 2010; WALTER; RUDINE; WAMSER, 2010; MATTIOLI et al., 2012; UENO et al., 2012).

O registro histórico da síntese da primeira ftalocianina data de 1907 quando Braun e Tcherniac submeteram a 2-cianobenzamida a uma temperatura elevada, obtendo como produto um composto escuro e insolúvel, não recebendo praticamente nenhuma importância na época (BRAUN; TCHERNIAC, 1907). Somente 20 anos após, em 1927, as ftalocianinas foram alvos de estudos sistemáticos quando Diesbach e Von der Weid obtiveram o ftalocianinato de cobre por reação em refluxo do 1,2-dibromobenzeno com o cianeto de cobre em piridina (DE DIESBACH; VON DER WEID, 1927).

O nome ftalocianina foi usado pela primeira vez por Linstead e seus colaboradores, em 1934 (BYRNE; LINSTead; LOWE, 1934; LINSTead, 1934; LINSTead; LOWE, 1934) entre várias outras publicações. A partir dos trabalhos desses autores a produção deste tipo de composto passou a ser generalizada, uma vez que desenvolveram métodos básicos para a sua síntese.

O macrociclo de uma ftalocianina é formado por átomos de carbono e nitrogênio alternados por ligações conjugadas, além de quatro grupos pirrol ligados ao macrociclo. Os hidrogênios internos do macrociclo podem ser substituídos por um metal, obtendo-se as metaloftalocianinas (**Figura 1**).

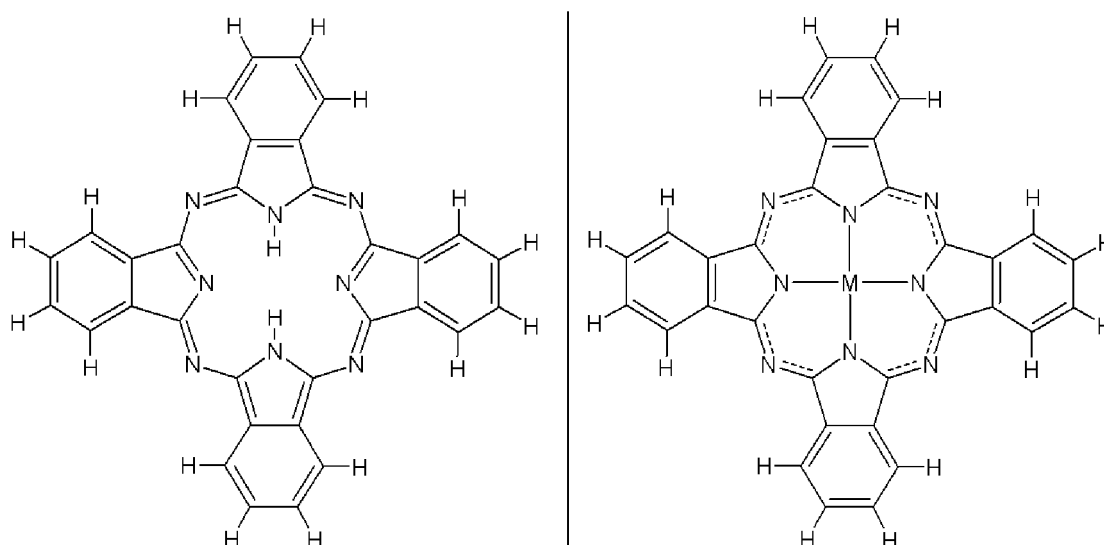


Figura 1. Estrutura da ftalocianina base livre (à esquerda) e da metaloftalocianina (à direita).

Metais com preferência por um número de coordenação elevado favorecem a geometria piramidal, tetraédrica ou octaédrica, com um ou dois ligantes axiais, como é o caso da ftalocianina de rutênio (II).

A numeração usada e recomendada pela IUPAC para este tipo de composto está representada na **Figura 2**. Todos os átomos são numerados, com exceção dos carbonos de fusão entre o anel pirrólico e o anel benzênico.

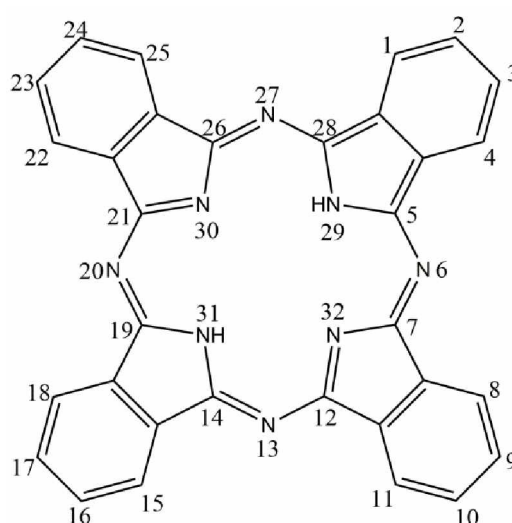


Figura 2. Numeração do macrociclo da ftalocianina segundo a IUPAC.

Em geral, as ftalocianinas são moléculas planares cujo caráter aromático é assegurado por dezoito elétrons π deslocalizados, obedecendo à regra de Hückel. Esta deslocalização eletrônica tão peculiar confere-lhes propriedades eletrônicas únicas. Como consequência, as ftalocianinas apresentam elevada capacidade de absorção nas regiões do ultravioleta-próximo e do visível do espectro eletromagnético. As bandas de absorção de maior intensidade das ftalocianinas estão localizadas na zona do visível.

As transições eletrônicas que caracterizam as ftalocianinas metálicas são do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel macrocíclico. Estas se encontram na região do visível e são designadas como (LEZNOFF; LEVER, 1993):

Banda Q [$a_{1u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$] na região de 600-700 nm;

Banda B ou Soret [$a_{2u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$] na região de 325 – 425 nm;

Além dessas transições, de transferência de carga interna do anel macrocíclico, as ftalocianinas metálicas podem apresentar transições no espectro de absorção devido à transferência de carga metal-ligante (TCML) ou ligante-metal (TCLM). Outro fator que pode afetar diretamente as propriedades físicas, químicas e eletrônicas das ftalocianinas está relacionado à inserção de substituintes nos anéis pirrólicos, dependendo da posição e natureza desses grupos periféricos. Dessa forma, a síntese e a aplicação de ftalocianinas é atualmente uma área muito dinâmica e multidisciplinar.

Como descrito anteriormente, o presente trabalho envolveu investigações teóricas de derivados da ftalocianina de rutênio (II) ligados à anatase. Dessa forma, o próximo tópico enfatiza as propriedades e aplicações do semicondutor utilizado no trabalho, o dióxido de titânio.

1.3 Dióxido de titânio

O dióxido de titânio nanoestruturado tem cada vez mais atraído a atenção de pesquisadores em diversas áreas da ciência dos materiais (DIEBOLD, 2003; ARCHANA et al., 2014; MAITI; MAITI; CHATTOPADHYAY, 2014; NAKAMURA et al., 2014; BORGES et al., 2016), principalmente, por sua versatilidade de aplicações, podendo ser empregado em vários ramos da indústria, ciência e tecnologia. O uso do dióxido de titânio geralmente está relacionado ao emprego em catálise heterogênea, como fotocatalisador em células solares para produção de energia elétrica ou de gás hidrogênio, como sensor de gás, como corante branco em produtos cosméticos, tintas e até mesmo alimentícios, em cerâmica, como revestimento ótico ou proteção contra corrosão (DIEBOLD, 2003; WEIR et al., 2012; KAPILASHRAMI et al., 2014). Todas essas aplicações estão relacionadas às propriedades elétricas e óticas do TiO_2 , que é um semicondutor com *gap* de energia na região ultravioleta. Além disso, é considerado um material transparente e possui elevado índice de refração. Geralmente, os defeitos intrínsecos ligados a deficiência em oxigênio nas nanopartículas possuem um papel importante nas propriedades eletrônicas e óticas do material, dessa maneira, o TiO_2 é melhor descrito na forma TiO_{2-x} . As fases cristalinas mais conhecidas do dióxido de titânio são as fases anatase, rutilo e broquita.

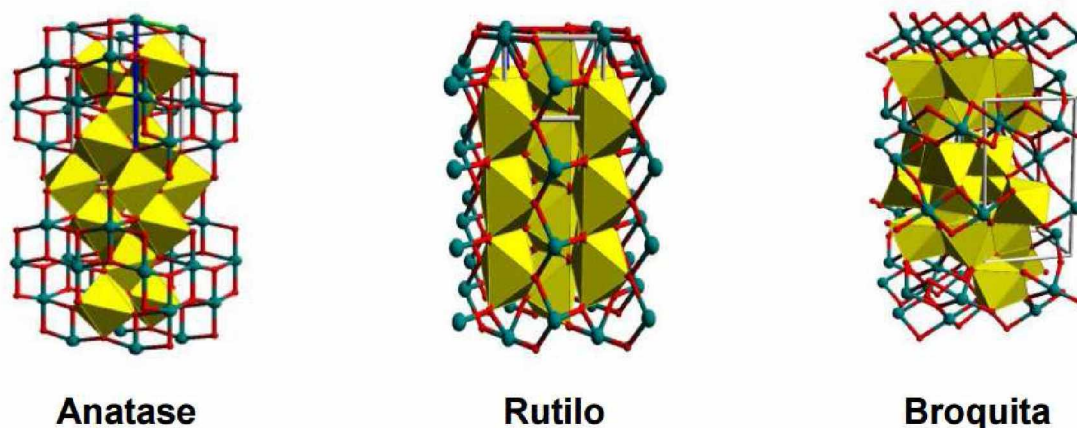


Figura 3. Formas alotrópicas do TiO_2 . Fonte: (BATISTA, 2010)

A fase cristalina rutilo é a que apresenta maior estabilidade termodinâmica em altas temperaturas. Já as fases anatase e broquita podem ser obtidas a temperaturas mais baixas, sendo que a broquita é estável apenas em condições específicas de pressão. A anatase é a fase mais estável em escala nanométrica, sendo esta a fase mais estudada em aplicações nanotecnológicas.

Um melhor entendimento de suas reações catalíticas é um dos principais esforços de investigação dos pesquisadores em relação à superfície do TiO_2 . Em razão da maioria dos processos de catálise heterogênea consistirem de pequenos “cluster” metálicos em um suporte óxido, muitos estudos de metais no TiO_2 foram feitos (CHEN et al., 2014). Geralmente esse sistema (metal/ TiO_2) serve como modelo para outros compósitos formados pela associação metal-óxido.

As propriedades fotoelétricas e fotoquímicas do TiO_2 são os principais focos de pesquisa atualmente. O trabalho inicial realizado por Fujishima e Honda (FUJISHIMA; HONDA, 1972) da fotólise da água em eletrodos de TiO_2 , e o pensamento de que a natureza dos estados pode desempenhar um

importante papel na decomposição da água em H_2 e O_2 , tem estimulado muitos trabalhos sobre o dióxido de titânio (NAKAMURA et al., 2014). No entanto, o TiO_2 apresenta baixo rendimento para conversão fotoquímica de energia solar. Baseado nisso, muitos estudos têm sido feitos no sentido de melhorar sua eficiência sob luz visível e tornar sua aplicação economicamente viável. De longe, a linha de pesquisa mais ativa em TiO_2 é a de sua utilização em degradação foto assistida de moléculas orgânicas (ZHU et al., 2000; KONSTANTINOU; ALBANIS, 2004; AKPAN; HAMEED, 2009). Por ser o TiO_2 um semicondutor, o par elétron-buraco que é gerado sob irradiação solar pode servir como agente redutor e oxidante ao mesmo tempo, para a geração de espécies radicalares. Essas espécies atacam qualquer molécula orgânica da vizinhança e podem, em último caso, levar a uma completa decomposição em CO_2 e H_2O . A principal aplicação desse processo está relacionada ao tratamento de efluentes por processos oxidativos avançados. A desinfecção de ambientes hospitalares baseada nas propriedades bactericidas do TiO_2 também tem sido reportada (MANESS et al., 1999; ZHENG et al., 2000). Nogueira e Jardim estudaram o efeito bactericida do TiO_2 , demonstrando que ele é capaz de reagir com uma variedade de moléculas biológicas, apresentando poder bactericida comprovadamente eficaz na inativação de microorganismos como *S. cerevisiae*, *L. acidophilus* e *E. coli* (NOGUEIRA; JARDIM, 1998). Wiszniowski e colaboradores utilizaram uma suspensão de TiO_2 em um reator de lodos que funciona em processo de batelada para degradação do chorume. Os resultados indicaram que o tratamento fotocatalítico resulta em um aumento gradual da biodegradabilidade do chorume (WISZNIOWSKI et al., 2006).

A despeito de todas essas propriedades, o dióxido de titânio, em suas diferentes formas cristalinas, se apresenta como um material de múltiplas aplicações, sendo, possivelmente, o óxido semicondutor mais estudado da atualidade.

Aplicações em processos que envolvem conversão de energia são mundialmente conhecidas e estudadas em virtude de sua importância ambiental, financeira e social. Na seção seguinte, será abordada uma das principais possibilidades em que processos de transferência de carga podem desencadear a produção de hidrogênio a partir da fotodecomposição da água.

1.4 Produção de Hidrogênio

A produção de gás hidrogênio por diferentes métodos de síntese tem atraído a atenção de pesquisadores do mundo todo, principalmente por ser considerado como o mais favorável para aplicação em células a combustível (HUANG et al., 2012; LIAO; HUANG; WU, 2012; HISATOMI; KUBOTA; DOMEN, 2014). Essas, por sua vez, têm sido reconhecidas como fontes de geração de energia eficientes e ambientalmente corretas.

Especialistas têm apontado três grandes obstáculos para a expansão do consumo de hidrogênio, levando em consideração a tecnologia disponível no momento: produção limpa, baixo custo e o armazenamento e transporte. Como resultado, a maioria dos esforços para expandir o uso de hidrogênio como fonte de energia barata tem sido baseada no desenvolvimento de novos materiais e processos de produção (HUANG et al., 2012; LIAO; HUANG; WU, 2012; MACHADO et al., 2012).

A degradação fotocatalítica de água para produzir hidrogênio, sob a ação de energia solar, oferece um caminho promissor para se obter hidrogênio via processo limpo e barato. Apesar de grandes progressos na fotocatalise utilizando radiação ultravioleta terem ocorrido nas últimas décadas, isso tem sido estendido com alguns obstáculos, considerando o uso de radiação visível como principal foco para processos fotocatalíticos, visto que a luz visível representa uma fração significativa da energia solar utilizável (luz ultravioleta representa apenas 4% da luz solar, enquanto que luz visível representa cerca de 43%) (YANG et al., 2006).

A fotocatalise é definida como uma reação química induzida pela foto-irradiação na presença de um catalisador, mais especificamente, um fotocatalisador. Como descrito anteriormente, o TiO_2 é o fotocatalisador mais estudado por ser estável, de atividade fotocatalítica elevada, ser de baixo custo e facilmente preparado.

Para uma produção eficiente de H_2 , o nível de energia da banda de condução do semicondutor deve ser mais negativo do que o nível de energia da redução do hidrogênio, enquanto que o nível de energia da banda de valência deve ser mais positivo do que o nível de energia da oxidação da água para a formação de O_2 (LIAO; HUANG; WU, 2012).

Resumidamente, o mecanismo envolvido nesse processo de produção de hidrogênio pode ser descrito da seguinte maneira: quando o semicondutor é fotoexcitado, o “buraco” gerado na banda de valência oxida a molécula de água e gera oxigênio molecular e cátions hidrogênio. Esses cátions são reduzidos na banda de condução do semicondutor. Em outras palavras, os elétrons

separados e os buracos agem como redutor e oxidante, respectivamente. A **Figura 4** traz a ilustração desse processo.

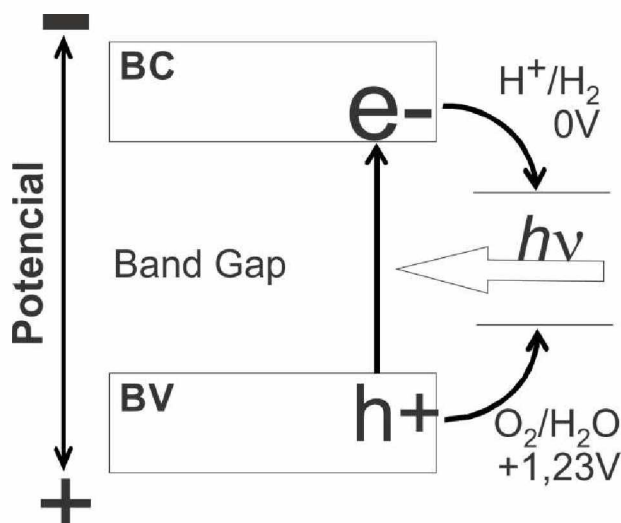


Figura 4. Mecanismo da decomposição da água por fotocatalise (water-splitting).

Em oposição às excelentes vantagens de se usar o TiO_2 , a eficiência fotocatalítica por water-splitting sobre luz solar ainda é muito pequena. Isso está relacionado, principalmente, a três fatores: primeiro, os elétrons fotogerados no TiO_2 podem recombinar com os buracos na banda de valência rapidamente para liberar energia em forma de calor improdutivo ou fótons; segundo, a decomposição da água em hidrogênio e oxigênio é uma reação química com energia livre de Gibbs muito positiva ($\Delta G=237 \text{ kJ/mol}$), dessa maneira a reação inversa (recombinação de hidrogênio e oxigênio em água) facilmente acontece; terceiro, o *band gap* do TiO_2 é em torno de $3,2\text{eV}$, e assim, apenas luz ultravioleta é capaz de ativar sua capacidade fotocalisadora.

Assim, muito esforço tem sido dirigido para diminuir o *band gap* e melhorar seu desempenho sob luz visível. As técnicas que têm sido estudadas envolvem, entre outras, a adição de reagente de sacrifício (sais carbonatos),

ancoramento de metais, sensibilização por corante e íons dopantes (SAMANTA et al., 2012; VALDES et al., 2012). Muitos deles têm se mostrado com excelentes para melhorar a atividade fotocatalítica do TiO_2 . Nesses compósitos as bandas de absorção geralmente são deslocadas para o vermelho quando comparadas às bandas de absorção do semicondutor isolado. Isso é desejável, visto que a intenção é de se buscar compósitos capazes de aumentar a atividade de produção de H_2 apenas com o emprego de luz solar.

A sensibilização por corante é uma técnica extensamente utilizada para conversão de energia assistida por luz visível. Alguns corantes possuem propriedades eletrônicas e fotoquímicas que os possibilitam o emprego em células solares, bem como em processos fotocatalíticos (GURUNATHAN; MARUTHAMUTHU; SASTRI, 1997). Sobre irradiação de luz visível, os corantes podem injetar elétrons na banda de condução do fotocatalisador e, assim, iniciar o processo de reação catalítica (**Figura 5**).

As principais vantagens em se utilizar dessa técnica incluem a inibição da recombinação de carga por uma melhora na separação do par elétron-buraco, maior possibilidade de aproveitamento da luz visível pelo fotocatalisador e mudança na seletividade ou rendimento de um determinado produto.

Com base em vários estudos já realizados, sensibilizadores inorgânicos, corantes orgânicos, e complexos de coordenação são fotossensibilizadores muito eficazes para aplicação em processos de transferência de carga (GRATZEL, 2005; GONCALVES et al., 2008).

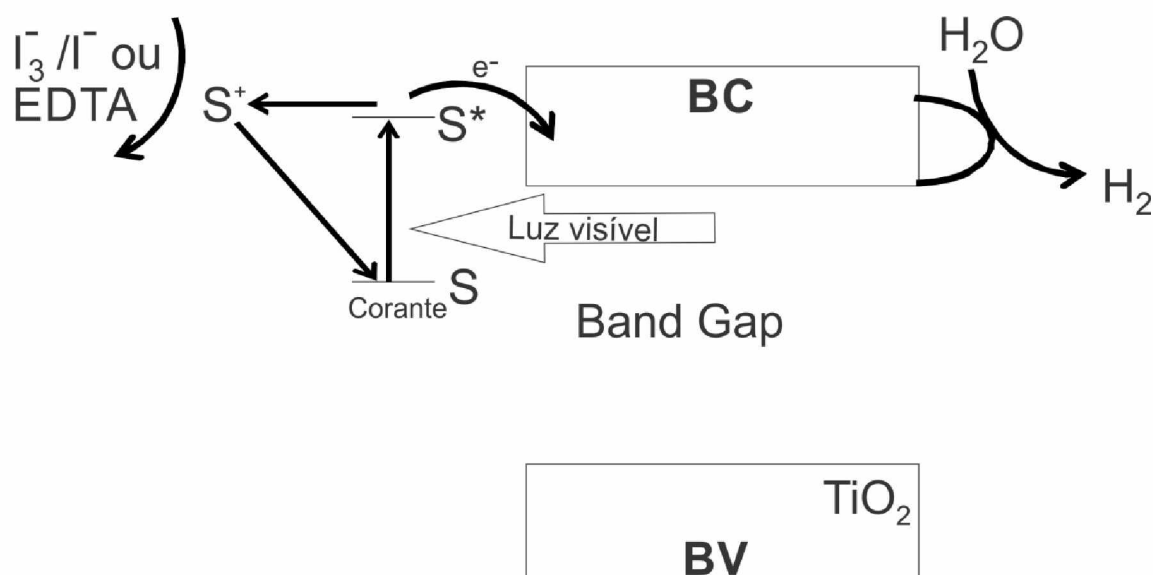


Figura 5. Mecanismo de fotocatalise sensibilizada por corante para producao de hidrogenio sob irradiacao com luz visivel.

Pesquisas recentes mostram que a incorporacao de grupos fotossensibilizadores a superficie do TiO_2 para a criacao de novos compostos e uma opcao interessante para aumentar o rendimento de producao de H_2 (WANG et al., 2005; YANG et al., 2006; BISWAL et al., 2012; YANG et al., 2012). Particularmente, o grupo do LAFOT-CM (Laboratorio de Fotoquimica e Ciencia de Materiais) tem conseguido alguns avancos nesse sentido, envolvendo a associacao entre corante fotossensibilizador e oxido semiconductor (MACHADO et al., 2012; MACHADO et al., 2013; ARAUJO et al., 2015).

1.5 Células Solares Sensibilizadas por Corantes (CSSCs)

Uma célula solar sensibilizada por corante tem sua construção através de um óxido semicondutor (geralmente TiO_2), tendo ancorado a ele uma monocamada de um corante fotossensibilizador, por esse motivo as CSSCs fazem parte da classe de células solares híbridas. O que ocorre é que a fotoexcitação do corante (geralmente por luz visível) 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) muitas das vezes usa-se o pares redox como I^-/I_3^- e $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+/3+}$. Essa regeneração do corante pelo eletrólito impede a recaptura do elétron injetado pelo corante oxidado.

Para que a transferência eletrônica seja espontânea e o processo como um todo seja energeticamente favorável, a energia do HOMO do corante deve estar abaixo do potencial redox do eletrólito e o LUMO deve estar acima da banda de condução do óxido semicondutor.

A composição de uma CSSC, a disposição energética e a cinética média destes dispositivos são mostradas na **Figura 6**.

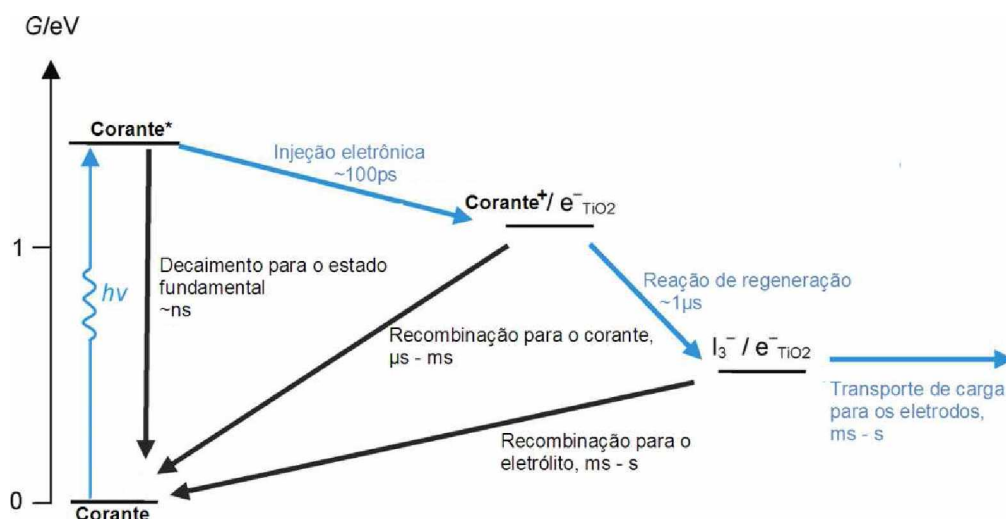


Figura 6. Esquema de funcionamento de uma célula CSSC. Os processos que permitem a geração de energia elétrica estão com flechas azuis. Os processos de competição e perda estão representados pelas flechas pretas. Adaptado de: (LISTORTI; O'REGAN; DURRANT, 2011).

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; DYMOND, 1926; CONDON, 1928). Com base neste princípio podemos supor, aceitando que a injeção eletrônica é da ordem de picossegundos (LISTORTI; O'REGAN; DURRANT, 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 pode ser de até alguns segundos.

Células solares sensibilizadas por corante começaram a ser foco de grande estudo quando O'Regan e Grätzel desenvolveram a primeira CSSC (O'REGAN; GRATZEL, 1991), e hoje já é possível alcançar eficiências de conversão de energia solar superiores a 12% (YELLA 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 semicondutor (LIU et al., 2002). O entendimento da relação entre as energias dos orbitais HOMO e LUMO do corante e a banda de condução do semicondutor nos fornece a possibilidade de entender, prever e aperfeiçoar as propriedades fotoelétricas a fim de potencializar o sistema fotovoltaico.

CSSCs 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 comparadas com células solares com junção p-n (BISQUERT 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; IHA, 2004).

Ftalocianinas derivadas de Rutênio(II) possuem algumas propriedades interessantes. Rutênio(II) com geometria quadrado planar é de difícil acesso. Em vista disso, tem-se focado em ligantes axiais mono e di substituídos, sendo o mais comum com dois ligantes axiais idênticos (CAMMIDGE 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 semicondutor (K. NAZEERUDDIN et al., 1998). Devido à robustez destes derivados de Ru(II), a natural tendência deles sofrerem a agregação do

macrociclo são diminuídas devido aos ligantes axiais, diminuindo a desativação dos estados excitados por meios que não são de interesse nestes processos.

A engenharia molecular da associação corante/semicondutor para aplicação em células solares apresenta uma tarefa difícil, com o intuito de melhorar e conhecer as propriedades essenciais de um sistema ideal, que são muito difíceis de serem encontradas simultaneamente, como descritas acima. É nesse sentido que esse trabalho visa contribuir para o desenvolvimento de sistemas cada vez mais eficazes, de fácil construção, economicamente viáveis e ambientalmente limpos.

No tópico seguinte, a fundamentação teórica da DFT, teoria utilizada nas simulações computacionais, será abordada.

1.6 Teoria do Funcional de Densidade

1.6.1 Introdução e Breve Histórico

A Teoria do Funcional de Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*) tem se tornado uma importante ferramenta para o estudo de estrutura eletrônica tanto de sólidos quanto de moléculas. Muitos dos problemas que anteriormente eram resolvidos apenas com métodos *ab initio* Hartree-Fock e pós-Hartree-Fock, atualmente podem ser tratados com o emprego da DFT. Em casos específicos, pode-se obter, com a DFT, resultados mais próximos com os experimentais do que com métodos mais dispendiosos. Um dos principais atrativos dessa teoria está no fato de que estruturas com um maior número de átomos podem ser simuladas com uma precisão química aceitável, a um custo

computacional muito baixo quando comparado a métodos correlacionados tradicionais (COUTINHO, 2007).

Em meados da década de 20, Drude baseou-se na densidade eletrônica como variável básica na descrição de um sistema eletrônico quando aplicou a teoria dos gases a um metal para desenvolver sua teoria sob condução térmica e elétrica. A partir daí, várias abordagens (Drude, Sommerfeld, Thomas, Fermi, Dirac) foram propostas e aperfeiçoadas. Um desses modelos, o de Thomas-Fermi, baseou-se em argumentos estatísticos para aproximar a distribuição de um gás de elétrons e chegar ao funcional de energia. Posteriormente, esse modelo foi aperfeiçoado para incluir a energia de troca para um gás de elétrons desenvolvido por Dirac (COUTINHO, 2007).

O funcional de energia (E) de Thomas-Fermi-Dirac (TFD) é dado pela equação **(1)**:

$$E_{TFD}[\rho] = C_F \int \rho(r)^{5/3} dr + \int \rho(r)v(r)dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 - C_X \int \rho(r)^{4/3} dr \quad (1)$$

Em que

$$C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \quad \text{e} \quad C_X = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \quad (2)$$

Em **(1)** os termos após a igualdade são, respectivamente, a energia cinética, o potencial externo, o potencial de Coulomb e a energia de troca. ρ e r são a densidade eletrônica e as coordenadas espaciais, respectivamente. No entanto, são elementares demais para reproduzir a estrutura quântica de camadas dos átomos ou ligações químicas.

Em 1964 a publicação de dois teoremas por Hohenberg e Kohn estabeleceu os fundamentos da Teoria do Funcional de Densidade moderna. Já em 1965, Kohn e Sham encontraram uma forma de contornar o problema de se encontrar o funcional de energia cinética exato (métodos KS), permitindo, dessa maneira, realizar cálculos DFT. Nas próximas seções, o embasamento teórico da DFT e seu formalismo matemático serão abordados.

1.6.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

Como os elétrons possuem massa muito menor do que os núcleos, sua velocidade é muito superior (Aproximação de Born-Oppenheimer). Dessa maneira, os elétrons reagem instantaneamente ao menor movimento dos núcleos (BORN; OPPENHEIMER, 1927).

O Hamiltoniano de um sistema com M núcleos e N elétrons, considerando-se a aproximação de Born-Oppenheimer e desprezando-se os efeitos relativísticos, pode ser dado pela equação (3):

$$\hat{H}_{BO} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}_e + \hat{E}_{rep} \quad (3)$$

Os termos à direita da equação são a energia cinética, potencial externo relacionado aos elétrons, energia potencial eletrônica (repulsão elétron-elétron) e energia potencial nuclear (repulsão núcleo-núcleo), respectivamente, onde:

$$\hat{T} = - \sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 \quad (4)$$

$$\hat{U} = - \sum_i^N \sum_A^M \frac{Z_A}{|R_A - r_i|} = \sum_i^N v(r_i) \quad (5)$$

$$\hat{V}_e = \sum_{i < j}^N \sum_i^N \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (6)$$

$$\hat{E}_{rep} = \sum_{B < A}^M \sum_A^M \frac{Z_A Z_B}{|R_A - R_B|} \quad (7)$$

em que i e j representam os elétrons, A e B os núcleos atômicos, e Z o número atômico.

A densidade eletrônica pode ser definida como a probabilidade de encontrar um elétron em um determinado ponto do átomo. Sendo, portanto, igual ao quadrado da função de onda do sistema (equação **(8)**):

$$\rho(r) = \int \dots \int \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) * \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) dr_2 dr_3 \dots dr_N \quad (8)$$

Assumindo que $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ é a solução do Hamiltoniano para o estado fundamental, tem-se que a energia total do sistema, através da aproximação de Born-Oppenheimer, é dada pela equação **(9)**:

$$E_0 = \int \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) * \hat{H}_{BO} \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) dr_2 dr_3 \dots dr_N = \langle \Psi | \hat{H}_{BO} | \Psi \rangle \quad (9)$$

1.6.3 Teoremas de Hohenberg-Kohn

O primeiro teorema de Hohenberg-Kohn (HK) diz que o *potencial externo é funcional único da densidade $\rho(r)$ além de uma constante aditiva* (HOHENBERG; KOHN, 1964). Vide equação **(10)**:

$$E_0 = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_e | \Psi \rangle + \int \rho(r) v(r) dr \quad (10)$$

Esse teorema demonstra que é a densidade eletrônica quem determina o potencial eletrônico, e que essas propriedades têm uma correspondência única. Portanto, o número de elétrons e o Hamiltoniano do sistema também são determinados através da densidade, e por sua vez a energia total do sistema, calculada a partir da solução da equação de Schrödinger, também é determinada pela densidade eletrônica.

$$E = E_v[\rho] \quad (11)$$

O segundo teorema diz que, *havendo qualquer aproximação da densidade eletrônica $\tilde{\rho}(r)$, de modo que essa densidade seja maior ou igual a zero, a energia total obtida a partir da densidade aproximada sempre será maior ou igual à energia exata do sistema* (HOHENBERG; KOHN, 1964).

$$E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho] = E_0 \quad (12)$$

A partir daí pode-se definir um funcional universal, já que os termos de energia cinética e repulsão eletrônica aplicam-se a todos os sistemas.

$$F[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_e | \Psi \rangle \quad (13)$$

A densidade aproximada $\tilde{\rho}(r)$ define seu próprio potencial externo $\tilde{v}(r)$ e, por sua vez, o Hamiltoniano \tilde{H} e a função de onda $\tilde{\Psi}(r_1, r_2, \dots, r_N)$. Nesse caso usa-se o princípio variacional empregando a função $\tilde{\Psi}$ como “chute” para o sistema de potencial externo $\tilde{v}(r)$. Tem-se:

$$E_0 = E_v[\rho] = F[\rho] + \int \rho(r) v(r) dr \leq E_v[\tilde{\rho}] = F[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho}(r) v(r) dr \quad (14)$$

A equação (14) fornece um meio para se encontrar a densidade eletrônica e as propriedades que advém dela. No entanto, deve-se garantir que densidade eletrônica aproximada $\tilde{\rho}(r)$ seja compatível com o potencial externo

exato. Outra condição que essa densidade tentativa deve cumprir diz respeito à N-representatividade. Ao satisfazer as condições propostas por (GILBERT, 1975) a densidade eletrônica tentativa diz-se razoável, quando obedecer:

$$\rho(r) \geq 0$$

$$\int \rho(r) dr = N \quad (15)$$

$$\int |\nabla \rho(r)^{1/2}|^2 dr < \infty$$

São muitas as possíveis densidades eletrônicas, porém esse problema é resolvido por minimização através da formulação de Levy da procura restrita (Levy Constrained Search) (LEVY, 1979).

Assim, a energia exata do sistema pode ser obtida ao encontrar funções de onda que minimizem o funcional universal e que gerem aquela densidade eletrônica.

$$E_0 = \min_{\rho} \left\{ \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_e | \Psi \rangle + \int \rho(r) v(r) dr \right\} = \min_{\rho} E_v[\rho] \quad (16)$$

1.6.4 Equações de Kohn-Sham

Kohn e Sham trataram a expressão da energia proposta no método HK, equação (10), de modo que a repulsão elétron-elétron se torna explícita e define-se um novo funcional universal $G[\rho]$.

$$E_v[\rho] = G[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + \int \rho(r)v(r)dr \quad (17)$$

onde,

$$G[\rho] = T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (18)$$

Sendo que $T_s[\rho]$ representa a energia cinética de elétrons que não interagem, mas possuem a densidade eletrônica igual à de um sistema de elétrons que interagem. Pode-se dizer que a equação de Kohn e Sham é a equação de Schrödinger de um sistema fictício composto por partículas independentes (não interagentes). Assim, o termo $E_{xc}[\rho]$, além de incluir a interação eletrônica não clássica (troca e correlação), inclui a parte residual da energia cinética, $T[\rho] - T_s[\rho]$.

O Hamiltoniano proposto por Kohn-Sham consiste em utilizar um sistema fictício de elétrons não interagentes que tenha um potencial local efetivo $v_{ef}(r)$ (KOHN; SHAM, 1965).

$$H^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}(r) \quad (19)$$

Essa expressão de fato não possui nenhum termo que inclua a interação elétron-elétron.

A função de onda KS, Ψ^{KS} , é obtida através do emprego de método semelhante ao da aproximação HF (Hartree-Fock). O determinante de Slater para essa função é representado por

$$\Psi^{KS} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1^{KS}(r_1) & \psi_2^{KS}(r_1) & \dots & \psi_N^{KS}(r_1) \\ \psi_1^{KS}(r_2) & \psi_2^{KS}(r_2) & \dots & \psi_N^{KS}(r_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1^{KS}(r_N) & \psi_2^{KS}(r_N) & \dots & \psi_N^{KS}(r_N) \end{vmatrix} \quad (20)$$

Para obter os orbitais KS, ψ_i^{KS} , aplica-se a equação de Schrödinger de um elétron.

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}\right)\psi_i^{KS} = \varepsilon_i\psi_i^{KS} \quad (21)$$

A energia cinética é obtida a partir de método autoconsistente, onde:

$$T_S[\rho] = \sum_i^N \left\langle \psi_i^{KS} \left| -\frac{1}{2}\nabla_i^2 \right| \psi_i^{KS} \right\rangle \quad (22)$$

O potencial efetivo é obtido por minimização da expressão da energia descrita na equação (17), obedecendo à restrição de ortonormalidade das funções de um elétron.

$$v_{ef}(r) = v(r) + \int \frac{\rho(r_1)}{|r - r_1|} dr_1 + v_{xc}(r) \quad (23)$$

Onde

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (24)$$

Dessa forma, a expressão para a energia total definida a partir da equação (17) fica da seguinte maneira (equação (25)):

$$E = \sum \varepsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho] - \int \rho(r)v_{xc}(r)dr \quad (25)$$

Em que $\sum \varepsilon_i$ é o somatório dos autovalores obtidos da energia cinética $T_S[\rho]$ e do potencial efetivo $v_{ef}(r)$.

1.6.5 Aproximações e funcionais híbridos

A aproximação mais elementar para o termo da energia de troca e correlação da DFT é a aproximação de densidade local (LDA) que se baseia no fato de que a densidade do sistema não varia muito com a posição.

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) e_{XC}[\rho(r)] dr \quad (26)$$

e_{XC} é a energia de troca e correlação de cada partícula de um gás homogêneo de densidade ρ .

A LSDA (Aproximação de densidade spin local) baseia-se na mesma estratégia utilizada na LDA. No entanto, o integrando do termo de energia de troca e correlação passa a ser funcional de ρ^α e ρ^β . O termo $E_{XC}^{LSDA}[\rho]$ pode ser separado no termo de troca e no termo de troca.

$$E_X^{LSDA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = 2^{1/3} C_X \int [(\rho^\alpha)^{4/3} + (\rho^\beta)^{4/3}] dr \quad (27)$$

O termo de correlação foi proposto no trabalho de Vosko, Wilk e Nusair (VOSKO; WILK; NUSAIR, 1980).

$$E_C^{VWN}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int \rho(r) \varepsilon_C[\rho, \zeta] dr \quad (28)$$

Uma das principais formas de se melhorar a aproximação LSDA é a inserção de gradiente de densidade. Essa aproximação recebe o nome de Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) e leva em consideração a não homogeneidade da densidade.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int f(\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r), \nabla \rho^\alpha(r), \nabla \rho^\beta(r)) dr \quad (29)$$

Sendo f uma função da densidade de spin com seus respectivos gradientes. Comumente os termos de troca e correlação também são separados na aproximação GGA.

$$E_{xc}^{GGA} = E_x^{GGA} + E_c^{GGA} \quad (30)$$

Dentre os funcionais de troca GGA mais populares estão os de Perdew (PERDEW; WANG, 1992) e Becke (BECKE, 1993). Já entre os funcionais de correlação GGA, que seguem forma matemática semelhante, estão os propostos por Lee, Yang e Parr (LYP) (LEE; YANG; PARR, 1988), Perdew (PERDEW; WANG, 1992).

Alguns funcionais são construídos a partir da combinação da energia de troca usando a definição HF e os termos $E_x + E_c$ usando gradiente de correção, são os chamados funcionais híbridos. Um dos funcionais mais utilizados é o B3LYP, que é uma combinação do funcional de Becke com inclusão de três parâmetros empíricos de ajuste, mais os funcionais de Lee, Yang e Parr.

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x)E_x^{LSDA} + a_0E_x^{HF} + a_xE_x^{B88} + (1 - a_c)E_c^{VWN} + a_cE_c^{LYP} \quad (31)$$

Os valores dos parâmetros $a_0 = 0,20$, $a_x = 0,72$, e $a_c = 0,81$ são escolhidos de forma que forneçam uma aproximação razoável para a energia de atomização experimental. Na equação (31), E_x^{LSDA} é o funcional de troca da aproximação da densidade spin local e E_c^{VWN} (VOSKO; WILK; NUSAIR, 1980) é o funcional de troca correspondente enquanto que E_c^{LYP} é o funcional de correlação de Lee-Yang-Parr (LEE; YANG; PARR, 1988).

Apesar da boa aproximação e parametrização utilizadas no funcional B3LYP, este apresenta algumas deficiências em cálculos que envolvem transferência de carga, isso é devido ao comportamento assintótico para distâncias grandes.

Para corrigir esse problema muitos funcionais foram e têm sido propostos com as chamadas correções de longo alcance (YANAI; TEW; HANDY, 2004; VYDROV et al., 2006; VYDROV; SCUSERIA, 2006). Em 2004 Yanai e colaboradores propuseram um novo funcional de troca-correlação chamado de CAM-B3LYP (Coulomb-attenuating method) que se mostrou equivalente ao B3LYP para as propriedades estruturais e com um desempenho superior para excitações que envolvem transferência de carga.

Por se utilizar, em alguns casos, de dados empíricos, a DFT comumente é confundida com métodos semi-empíricos. Há de se lembrar que muitos funcionais são puros (não contém parâmetros empíricos) e, portanto, devem ser considerados como métodos *ab initio*.

1.6.6 Teoria do Funcional de Densidade Dependente do Tempo

A Teoria do Funcional de Densidade Dependente do Tempo (TDDFT) é uma abordagem utilizada para investigar a dinâmica e as propriedades de sistemas de muitos corpos na presença de potenciais dependentes do tempo, tais como campos elétricos ou magnéticos. A partir daí, os efeitos que tais campos provocam em moléculas ou sólidos podem ser estudados para extrair propriedades como energias de excitação e espectros de absorção.

Por ser uma extensão da DFT, as bases conceituais e computacionais são análogas, ou seja, a função de onda (dependente do tempo) é equivalente

à densidade eletrônica (dependente do tempo), para obter um potencial efetivo de um sistema fictício não interagente o qual retorna a mesma densidade de um sistema interagente. O problema na construção de tal sistema é mais complexo para a TDDFT, principalmente porque o potencial efetivo dependente do tempo em qualquer instante depende do valor da densidade em todos os momentos anteriores. Por conseguinte, o desenvolvimento de aproximações para implementação da TDDFT está por trás da DFT, com aplicações rotineiras ignorando essa requisição adicional de memória.

O formalismo da TDDFT é baseado no teorema de Runge-Gross (RG) (RUNGE; GROSS, 1984). O teorema RG mostra que, para uma dada função de onda inicial, existe um mapeamento único entre o potencial externo dependente do tempo de um sistema e sua densidade eletrônica também dependente do tempo. Isso implica que a função de onda de muitos corpos ($3N$ variáveis) é equivalente a densidade eletrônica (3 variáveis), e que todas as propriedades de um sistema podem assim ser determinadas a partir de uma única densidade. Diferente da DFT, não existe um princípio de minimização geral na mecânica quântica dependente do tempo, consequentemente, o formalismo envolvido no teorema RG é mais complicado do que o teorema HK.

A abordagem RG considera um sistema de componente único, na presença de um campo escalar dependente do tempo, para o qual o hamiltoniano eletrônico tem a seguinte forma:

$$\hat{H}(t) = \hat{T} + \hat{V}_e(t) + \hat{E}_{rep} \quad (32)$$

Como visto anteriormente, o potencial externo representa a interação elétron-núcleo de um sistema. Nesse caso, o potencial externo exibe uma dependência do tempo, que pode surgir, por exemplo, a partir de um campo

elétrico ou magnético dependente do tempo. A função de onda de muitos corpos evolui de acordo com a equação de Schrödinger dependente do tempo.

$$\hat{H}(t)|\Psi(t)\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle \quad (33)$$

Empregando a equação de Schrödinger como ponto de partida, o teorema RG mostra que, em qualquer instante, a densidade eletrônica determina um potencial externo único. Isso é feito em dois passos. Primeiro: Assumindo que o potencial externo pode ser expandido numa série de Taylor sobre um determinado instante, isso mostra que dois potenciais externos diferentes por mais de uma constante aditiva geram diferentes densidades naquele instante. Segundo: Empregando a equação de continuidade, isso mostra que diferentes densidades de um dado instante correspondem a diferentes densidades eletrônicas.

De maneira análoga ao construído na abordagem KS temos:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}(r, t)\right)\psi_i^{KS}(r, t) = \varepsilon_i \psi_i^{KS}(r, t), \quad \psi_i^{KS}(r, 0) = \psi_i^{KS}(r) \quad (34)$$

Essa equação gera uma densidade dependente do tempo

$$\rho(r, t) = \sum_{i=1}^N |\psi_i^{KS}(r, t)|^2 \quad (35)$$

O mesmo problema enfrentado na DFT para se obter uma boa aproximação para o potencial efetivo também é encontrado em sua abordagem dependente do tempo. Runge e Gross inicialmente propuseram uma metodologia que aproximava o potencial KS utilizando um argumento baseado na chamada ação de Dirac, tratando a função de onda como um funcional e, posteriormente, esse funcional da função foi tratado como funcional da densidade, isso leva à obtenção do potencial de troca-correlação por um funcional diferencial. Mais tarde, porém, verificou-se que esse tipo de

abordagem produz conclusões paradoxais quando se considera a relação de causalidade entre as funções de resposta que ele gera (ULLRICH; GOSSMANN; GROSS, 1995). Uma abordagem que não sofre com esse problema é baseada no formalismo Keldysh, caminho de integração em tempo complexo.

A aplicação mais popular da TDDFT está no cálculo das energias dos estados excitados de sistemas isolados e, menos comumente, sólidos. Estes cálculos baseiam-se no fato de que a função de resposta linear - isto é, como a densidade eletrônica muda quando há mudança no potencial externo - tem polos com as energias de excitação exatas de um sistema. Tais cálculos requerem, além do potencial de troca-correlação, a troca-correlação de kernel (uma derivada funcional do potencial de troca-correlação em relação à densidade) (PETERSILKA; GOSSMANN; GROSS, 1996).

Dessa maneira, tanto a DFT quanto a TDDFT tem cada vez mais se consolidado no âmbito científico como uma importante ferramenta na predição de propriedades estruturais e eletrônicas de sistemas reais.

1.7 Conjuntos de Bases

Utilizando a aproximação LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*), um orbital molecular pode ser representado da seguinte maneira:

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^K c_{\mu i} f_{\mu} \quad (36)$$

Onde a função ϕ_i é um orbital molecular, f_{μ} são funções de orbitais atômicos, $c_{\mu i}$ são coeficientes e K é o número funções de orbitais atômicos (ou

funções de base). O conjunto de funções atômicas empregado no cálculo é, dessa maneira, um **conjunto de bases**.

Duas classes de funções de orbitais atômicos geralmente são empregadas em cálculo de orbitais moleculares, do tipo Slater STOs (*Slater Type Orbitals*) e do tipo Gaussianas GTOs (*Gaussian Type Orbitals*) (SZABO; OSTLUND, 1996). Um orbital atômico “s” em uma STO tem a seguinte forma:

$$s(r) = N_s e^{-\zeta r} \quad (37)$$

Onde r é a distância radial do núcleo, N_s é uma constante de normalização, e ζ é uma constante conhecida como “expoente orbital”, que é governada pelo tamanho do orbital. Já as funções GTO de um orbital s com o mesmo expoente orbital tem a seguinte forma:

$$g(r) = N_g e^{-\zeta r^2} \quad (37)$$

Para obter funções de bases com momentos angulares maiores, as STO e GTO básicas são multiplicadas por variáveis cartesianas apropriadas para produzir funções do tipo p, d e superiores (JENSEN, 2006). Por exemplo, uma cartesiana GTO tem a forma que se apresenta na equação 39:

$$g(r) = N_g x^a y^b z^c e^{-\zeta r^2} \quad (38)$$

Onde os expoentes a , b e c são um conjunto apropriado do tipo de orbital desejado. Para um orbital do tipo p, por exemplo, tem-se $a=1$, $b=c=0$.

Além da forma a ser adotada para as funções de base, o número total de funções que são empregadas em um cálculo mecânico-quântico deve ser especificado.

Existem conjuntos de bases mais elementares conhecidos como bases mínimas. Conjuntos de bases duplo e triplo zeta ou de valência dividida (split-

valence). Há ainda, alguns adicionais em conjuntos de bases como funções de polarização e funções difusas. Adiante, essas classificações são descritas.

As bases mínimas são concebidas com o intuito de acelerar cálculos, no entanto, são pouco empregadas para fins de estudo. São construídas a partir de funções de bases dos orbitais ocupados de cada átomo separadamente que compreendem uma molécula. Se pelo menos um orbital p ou d está ocupado no átomo, então o conjunto completo (3 orbitais p ou 5 d) de funções deve ser incluído no conjunto de bases .

Levando-se em consideração que a energia eletrônica de uma molécula tende a diminuir e se aproximar da exata à medida que o número de funções de bases é aumentado devido ao princípio variacional, a tendência usual é a construção de conjuntos de bases que empregam um maior número de funções do que as bases mínimas.

Os conjuntos de bases duplo zeta (DZ) e triplo zeta (TZ) possuem uma maior número de funções, pois são empregadas 2 funções (DZ) ou 3 funções (TZ) para cada orbital nos átomos separadamente. Existem, ainda, conjuntos de bases quádruplo zeta (QZ) e superiores. No entanto, um balanço custo computacional *versus* qualidade de resultados comumente é levado em consideração na escolha de um conjunto de bases.

Como os elétrons do núcleo de um átomo são menos importantes, para algumas propriedades, do que os elétrons de valência, esses geralmente são tratados por conjuntos de bases mínimas, enquanto que os elétrons mais externos são tratados por bases maiores. Os conjuntos de bases que utilizam essa técnica são conhecidos como *split-valence* (DAVIDSON; FELLER, 1986). Conjuntos de bases dessa natureza são empregados, geralmente, para

moléculas grandes, porque reduzem significativamente o tempo computacional requerido em um cálculo.

Outra maneira de aumentar o tamanho de um conjunto de bases e se aproximar da energia eletrônica e função de onda exatos é a inclusão de funções de polarização. Uma função de polarização é qualquer momento angular orbital mais elevado usado num conjunto de bases que normalmente não está ocupado no átomo (DAVIDSON; FELLER, 1986). Essas funções são incluídas para melhorar a flexibilidade de um conjunto de bases, particularmente para melhorar a representação da densidade eletrônica das ligações químicas.

As bases difusas são funções de bases extras (normalmente do tipo s ou p) que são adicionadas ao conjunto para melhorar a representação de distribuições eletrônicas mais amplas. Os expoentes dessas funções são muito pequenos. As funções difusas são especialmente importantes para representar a densidade eletrônica em ânions ou em complexos intermoleculares (onde pode haver ligações químicas longas com propagação de densidade eletrônica sobre uma grande região).

No presente trabalho algumas metodologias DFT e TDDFT foram empregadas na predição de propriedades geométricas e espectroscópicas de derivados da ftalocianina de rutênio (II) adsorvidos quimicamente a um nanocluster de dióxido de titânio. O intuito é que esses complexos possam ser utilizados em inúmeras aplicações tecnológicas e científicas que envolvem transferência de carga e conversão de energia.

2 OBJETIVO

2.1 Objetivo geral

Proposição de diferentes complexos formados por associação química entre um nanocluster de anatase e derivados da ftalocianina de rutênio (II) di, tri e tetrassubstituídos e um derivado de base livre.

2.2 Objetivos específicos

Analisar a estrutura eletrônica de cada complexo no sentido de investigar se as transições eletrônicas que ocorrem na região do visível são de transferência de carga do corante para o semicondutor.

Fornecer subsídios teóricos suficientes para uma possível aplicação desses sistemas em processos fotocatalíticos.

Avaliar a aplicabilidade dos sistemas propostos em uma hipotética célula solar sensibilizada por corante a partir de dados termodinâmicos obtidos teoricamente.

3 METODOLOGIA

3.1 Otimização estrutural

As geometrias de todos os derivados foram obtidas a partir de cálculos de otimização empregando métodos da DFT. O funcional B3LYP foi utilizado em todos os casos por ser considerado um funcional universal e apresentar excelente desempenho quando aplicado a uma variedade de sistemas a um custo computacional relativamente baixo. Como descrito na **seção 1.6.5** esse funcional é uma combinação do funcional de troca de Becke com a inclusão de três parâmetros empíricos, mais os funcionais de correlação de Lee, Yang e Parr.

Para a descrição dos orbitais moleculares foi empregada uma metodologia que envolve dois conjuntos de bases diferentes, LANL2DZ (Los Alamos National Laboratory 2-double-zeta) (HAY; WADT, 1985b; a; WADT; HAY, 1985) e Def2-TZVP (Default 2 Triple Zeta Valence Plus Polarization) (RAPPOPORT; FURCHE, 2010). Esse processo foi permitido pelo uso da palavra-chave GEN disponível nas opções de criação dos arquivos de entrada do programa Gaussian (FRISCH et al., 2013).

O conjunto LANL2DZ e seus respectivos pseudo-potenciais foram utilizados para descrever as propriedades do rutênio (Ru) e do titânio (Ti). Enquanto que o conjunto Def2-TZVP foi empregado para os demais elementos (hidrogênio (H), nitrogênio (N), carbono (C) e oxigênio (O)).

O nanocluster de anatase empregado nos cálculos (para simular o semicondutor) baseou-se em estrutura descrita por Jono e colaboradores em

um de seus trabalhos (JONO et al., 2011), sendo mantido congelado durante todos os cálculos.

Os cálculos das frequências vibracionais foram realizados concomitantes aos cálculos de otimização sempre empregando metodologia idêntica.

Em um segundo momento do trabalho, procedeu-se a análise de um dos complexos mais profundamente. Nessa fase, usou-se um conjunto de bases que inclui efeitos relativísticos para todos os átomos, DZP-DKH (JORGE et al., 2009; BARROS et al., 2010; DE BERRÊDO; JORGE, 2010; CANAL NETO; JORGE, 2013).

3.2 Espectro de absorção

Para a simulação dos espectros de absorção de cada estrutura obtida das otimizações da **seção 3.1** foram empregadas abordagens da teoria do funcional de densidade dependente do tempo (TDDFT).

As construções de cada espectro foram possíveis a partir da previsão dos 60 (sessenta) primeiros estados singletos excitados. Os mesmos conjuntos de bases utilizados nos cálculos de otimização foram empregados, porém o funcional CAM-B3LYP foi empregado nesse caso.

O funcional CAM-B3LYP foi utilizado nas abordagens TDDFT por ser um funcional do tipo LCH (*Long-range-corrected hybrid*) que é utilizado para uma melhor descrição das propriedades de transferência de carga. Ao contrário dos funcionais híbridos globais, funcionais do tipo LCH apresentam uma porcentagem do potencial de troca dependente da distância intereletrônica, permitindo um comportamento assintótico quando dois elétrons estão separados (JACQUEMIN et al., 2009).

Todas as simulações foram feitas utilizando o pacote computacional Gaussian 09 Revision D. 01. (FRISCH et al., 2013).

Em todos os casos, tanto nos cálculos DFT quanto nos TDDFT, a acetonitrila foi simulada como solvente pelo emprego do método implícito, SCRF (*Self Consistent Reaction Field*), de contínuo dielétrico CPCM (*Polarizable Conductor Calculation Model*) (COSSI et al., 2003).

3.3 Análise populacional dos OMs do fragmentos

A análise populacional de cada fragmento foi calculada a partir dos arquivos de saída de cálculos *single point* com o auxílio do programa Chemissian (SKRIPNIKOV, 2014). O método empregado foi o proposto por Mülliken em que se distribuem os n-elétrons de uma molécula em uma malha populacional, n_r , na função de base, χ_r , e na população de *overlap*, n_{r-s} , para todos possíveis pares de função de base, como segue (MÜLLIKEN, 1955):

Para uma função de base, $\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_b$, cada orbital molecular Φ_i tem a seguinte forma:

$$\Phi_i = \sum_s c_{si} \chi_s \quad (40)$$

A probabilidade de um determinado elétron em Φ_i é dada por:

$$|\Phi_i|^2 = c_{1i}^2 \chi_1^2 + \dots + 2c_{1i}c_{2i} \chi_1 \chi_2 + \dots \quad (41)$$

Integrando a equação 41, assumindo que c e χ são normalizados, e S_{ij} é a integral de *overlap* ($S_{ij} = \int \chi_i \chi_j dv_i dv_j$).

$$1 = c_{1i}^2 + \dots + 2c_{1i}c_{2i}S_{12} + \dots \quad (42)$$

Então, um elétron em um orbital molecular Φ_i contribui c_{1i}^2 para a população em χ_1 , e $2c_{1i}c_{2i}S_{12}$ para a população de *overlap* entre χ_1 e χ_2 .

3.4 Análise dos orbitais naturais de transição (NTOs)

A análise dos orbitais naturais de transição (NTOs) foi feita empregando a abordagem proposta por Martin para uma representação compacta e simples da densidade de uma determinada transição eletrônica (MARTIN, 2003). Ao aplicar uma transformação unitária separada para os orbitais virtuais e ocupados é possível obter uma correspondência entre o “elétron” excitado e o “buraco” gerado, sem alterar de maneira significativa a densidade de transição. Martin se baseou em uma transformação correspondente a de Amos e Hall (AMOS; HALL, 1961).

3.5 Diagrama de densidade de estados (DOS)

Através de cálculo *single-point* que envolveu uma análise populacional completa de cada derivado foram construídos os diagramas de densidade de estados (DOS, do inglês *Density of States*).

O programa GaussSum (O'BOYLE; TENDERHOLT; LANGNER, 2008) foi utilizado na previsão das densidades totais e parciais a partir dos arquivos de saída dos cálculos realizados com o programa Gaussian 09.

3.6 Parâmetros termodinâmicos

Alguns parâmetros associados ao funcionamento de uma CSSC, tais como o Potencial de Oxidação do Estado Fundamental (E_{OX}^{dye}) e do Estado Excitado (E_{OX}^{dye*}), a diferença de energia para injeção eletrônica, ΔG^{inj} , e de regeneração, ΔG^{reg} (PASTORE; FANTACCI; DE ANGELIS, 2010), bem como a eficiência de captação de luz (LHE, *Light Harvesting Efficiency*) (SANG-

AROON; SAEKOW; AMORNKITBAMRUNG, 2012), foram calculados para o **Complexo IV** e seu similar de base livre.

O E_{OX}^{dye} foi estimado calculando a diferença de energia livre de Gibbs entre as espécies neutra e oxidada,

$$\Delta G_{OX} = G_{0(GS)} - G_{GS}^+ = E_{OX}^{dye} \quad (43)$$

Por sua vez, o valor exato de E_{OX}^{dye*} , é a diferença de energia livre de Gibbs entre as espécies neutra e oxidada no estado excitado, considerando suas respectivas geometrias em equilíbrio. Em outras palavras, E_{OX}^{dye*} é o potencial de oxidação do corante no estado excitado,

$$\Delta G_{OX}^{ES} = G_{0(ES)} - G_{ES}^+ = E_{OX}^{dye*} \quad (44)$$

que pode ser aproximado pela seguinte expressão (PASTORE; FANTACCI; DE ANGELIS, 2010),

$$\Delta G_{OX}^{ES} = E_{OX}^{dye} - E_{0-0} \quad (45)$$

onde E_{0-0} é a diferença de energia entre os estados fundamental e excitado em suas geometrias de equilíbrio, incluindo correções energéticas de ponto zero.

LHE foi calculado usando a seguinte expressão,

$$LHE(\lambda) = 1 - 10^{-A} \cong 1 - 10^{-f} \quad (46)$$

onde $LHE(\lambda)$ é a eficiência de captação de luz em um dado comprimento de onda; A é a absorbância do corante no comprimento de onda λ ; f é a força de oscilador em λ . O λ escolhido para o cálculo de LHE é aquele que corresponde a transição $S_0 \rightarrow S_1$.

Finalmente, a energia livre de injeção eletrônica foi estimada através da seguinte equação (SANG-AROON; SAEKOW; AMORNKITBAMRUNG, 2012; CHEN; YANG; LI, 2013):

$$\Delta G^{inj} = E_{OX}^{dye*} - E_{CB}^{SC} \quad (47)$$

Na qual, o segundo termo à direita é o potencial de redução da banda de condução do semicondutor, TiO_2 no caso, e a energia livre de regeneração, ΔG^{reg} , foi estimada através de,

$$\Delta G^{reg} = E_{redox}^{electrolyte} - E_{OX}^{dye} \quad (48)$$

onde $E_{redox}^{electrolyte}$ é o potencial redox do eletrólito. Para o par redox I^-/I_3^- , $E_{redox}^{electrolyte} = -4,8 \text{ eV}$ (-463,10 kJ/mol); e para $[Co(bpy)_3]^{2+/3+}$, $E_{redox}^{electrolyte} = -4,96 \text{ eV}$ (-478,57 kJ/mol).

Como a banda de condução (BC) do semicondutor é muito sensível ao ambiente e de difícil estimativa com precisão, o valor do potencial de redução da BC do TiO_2 no vácuo (-4.0 eV; -385.94 kJ/mol) adotada por outros pesquisadores (DING et al., 2013; WANG et al., 2013; XIE et al., 2015), também foi usada nesse estudo.

Toda a sequência de cálculos realizada nesse trabalho, desde a primeira otimização até o último cálculo *single-point*, foi possível utilizando-se da infraestrutura computacional disponível no Laboratório de Fotoquímica e Ciência de Materiais (LAFOT-CM) – Uberlândia-MG e no Laboratório de Computação Científica Avançada e Tecnologia de Informação (LCCATI) – Ituiutaba – MG, ambos da Universidade Federal de Uberlândia.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Geometrias

Primeiramente se procedeu ao cálculo das otimizações estruturais dos **Complexos I** ao **IV**. O **Complexo I** possui duas substituições, sendo uma com um grupo doador (dietilamina) e outra com um grupo aceptor de elétrons (caboxilato) que é o responsável por ligar a ftalocianina à superfície do nanocluster de anatase. A **Figura 7** traz uma representação esquemática do **Complexo I** e sua geometria otimizada, tanto na visão frontal quanto na visão lateral.

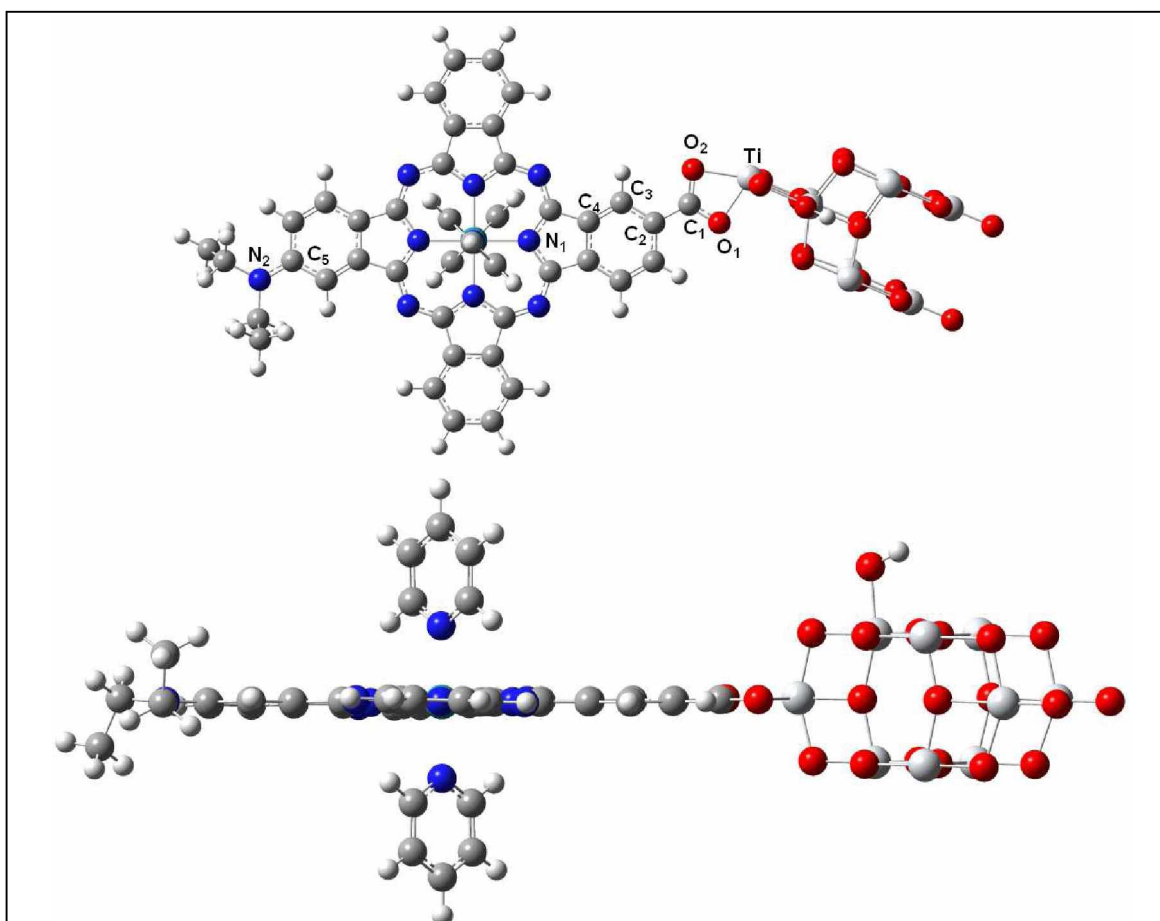


Figura 7. Estrutura do **Complexo I** otimizada por cálculo DFT. Acima: visão frontal. Abaixo: visão lateral.

O cálculo das frequências vibracionais desse derivado não apresentou nenhum valor imaginário. Indicando que o ponto estacionário encontrado na otimização corresponde a um mínimo na superfície de energia potencial para o **Complexo I**. Importante ressaltar que o mesmo ocorreu para os outros complexos (**II ao IV**).

Além disso, pode-se observar, na **Figura 7**, que a planaridade da ftalocianina é preservada mesmo com a inserção do nanocluster de anatase. Sabe-se que, uma distorção na planaridade provoca influência, ainda que pequena, nas propriedades eletrônicas de complexos desse tipo (LIAO et al., 2004). O fato de não haver perda de planaridade pode estar relacionado à presença das piridinas coordenadas axialmente ao rutênio (II). Em relação às piridinas axiais, essas possuem função estrutural importante no impedimento de formação de agregados que as ftalocianinas tendem a apresentar (JIANG, 2010).

O segundo complexo se diferencia do primeiro apenas em relação ao número de grupos doadores, no **Complexo II** são dois grupos doadores (dietilamino) substituídos no macrociclo da ftalocianina. Essa proposta visa avaliar se o número de doadores interfere na geometria ou, principalmente, na estrutura eletrônica do derivado, aumentando ou suprimindo as propriedades de interesse. A otimização da geometria envolveu metodologia idêntica à aplicada no primeiro complexo.

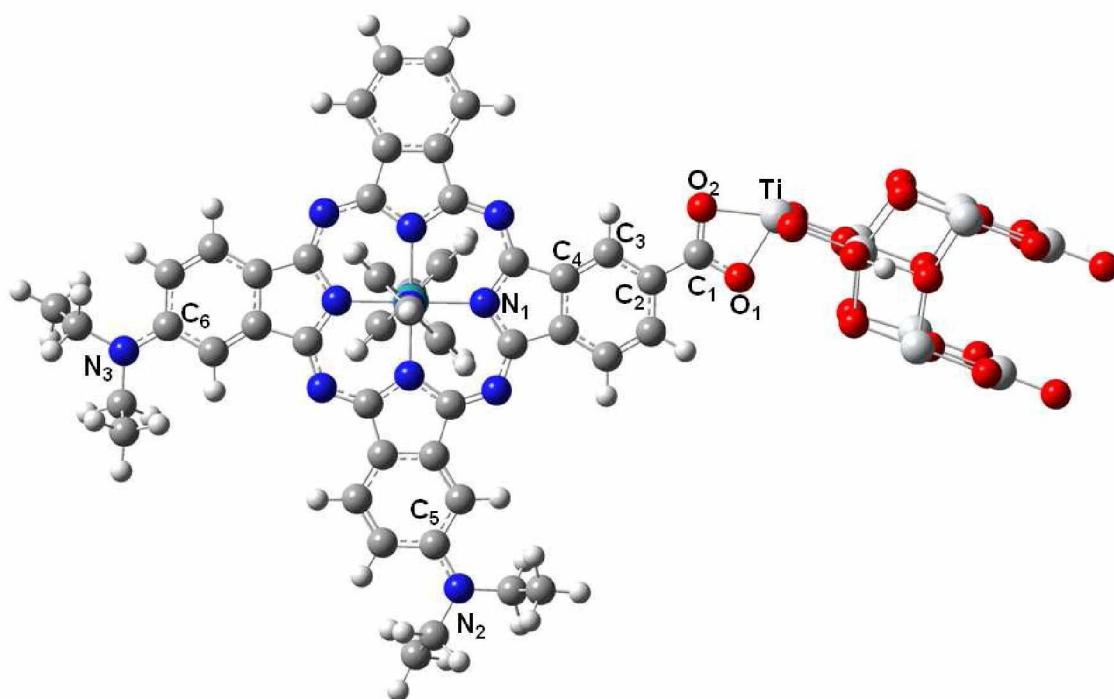


Figura 8. Estrutura do **Complexo II** otimizada por cálculo DFT.

A planaridade do macrociclo da ftalocianina de rutênio (II) é mantida e a estrutura, de uma maneira geral, não sofre distorções significativas quando comparada à estrutura do **Complexo I**. Pressupõe-se que a substituição por mais um grupo doador no macrociclo da ftalocianina não altera significativamente a geometria de complexos dessa natureza. O mesmo arranjo para as piridinas axiais ainda é observado, indicando que no **Complexo II** essas piridinas continuam com o mesmo papel estrutural comentado para o **Complexo I**.

O terceiro complexo proposto possui quatro substituições periféricas na ftalocianina, sendo duas com grupos doadores de elétrons (dietilamino) e duas com grupos aceptores de elétrons (carboxilato). A otimização da geometria de menor energia do **Complexo III** forneceu resultados muito similares aos reportados para os dois primeiros complexos. As grandes similaridades entre os derivados e a manutenção da metodologia empregada ajudam a explicar a

pequena diferença encontrada nas otimizações desses complexos. A associação entre o nanocluster e o corante ocorre através de uma ligação química entre um átomo de titânio ligado de forma bidentada aos dois oxigênios de um dos grupos carboxílicos substituídos no macrociclo da ftalocianina. De fato, essa disposição é uma das possíveis formas de ligação entre o TiO_2 e corantes com grupos carboxílicos, como descrito por Thomas e Syres (THOMAS; SYRES, 2012). A geometria obtida a partir da otimização do **Complexo III** pode ser visualizada na **Figura 9**.

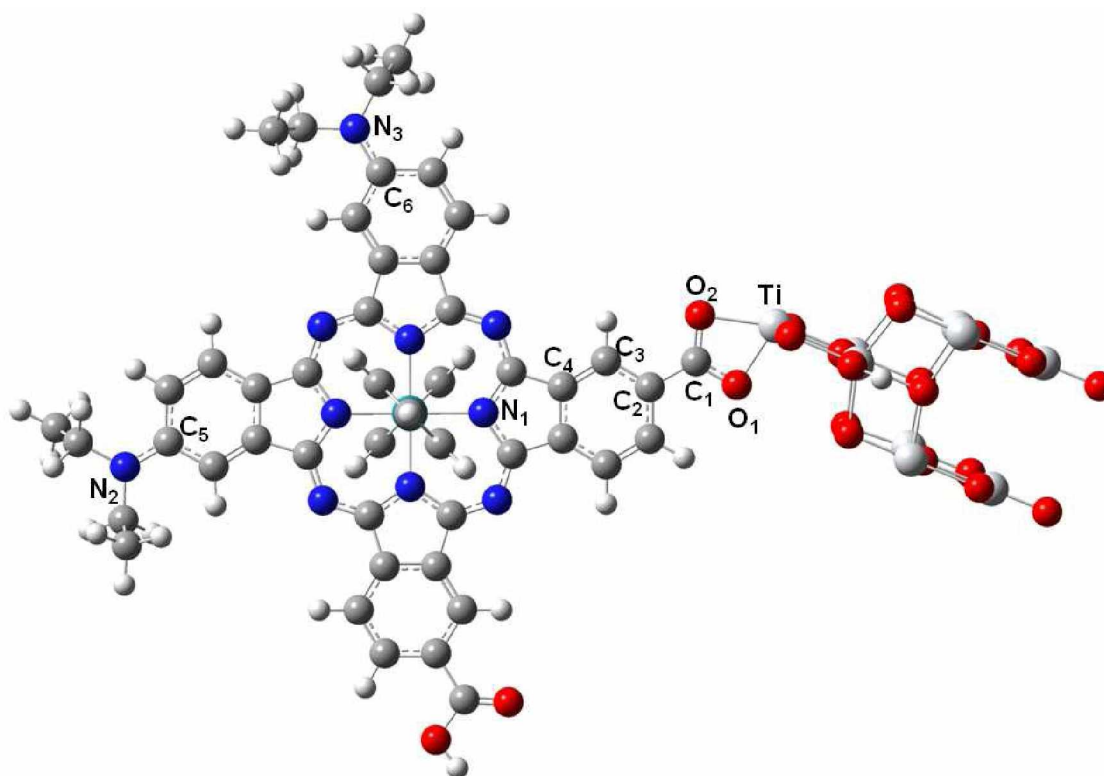


Figura 9. Estrutura do **Complexo III** otimizada por cálculo DFT.

Nas simulações envolvendo o **Complexo III** um dos grupos aceptores de elétrons não se encontra ligado ao nanocluster de anatase. Isso visa verificar se a carboxila livre tende a favorecer um caminho alternativo de deslocalização de carga e, dessa maneira, suprimir a transferência eletrônica para o

semicondutor. Isso será discutido na seção que trata da estrutura eletrônica desse complexo.

O quarto e último complexo proposto possui em sua estrutura três grupos doadores (dietilamino) e um grupo aceptor (carboxilato) responsável pela ligação ao nanocluster de anatase. Esse é o derivado de maior peso molecular entre os estudados nessa tese. Por sua geometria mais complexa, demandou um maior esforço computacional em relação aos outros.

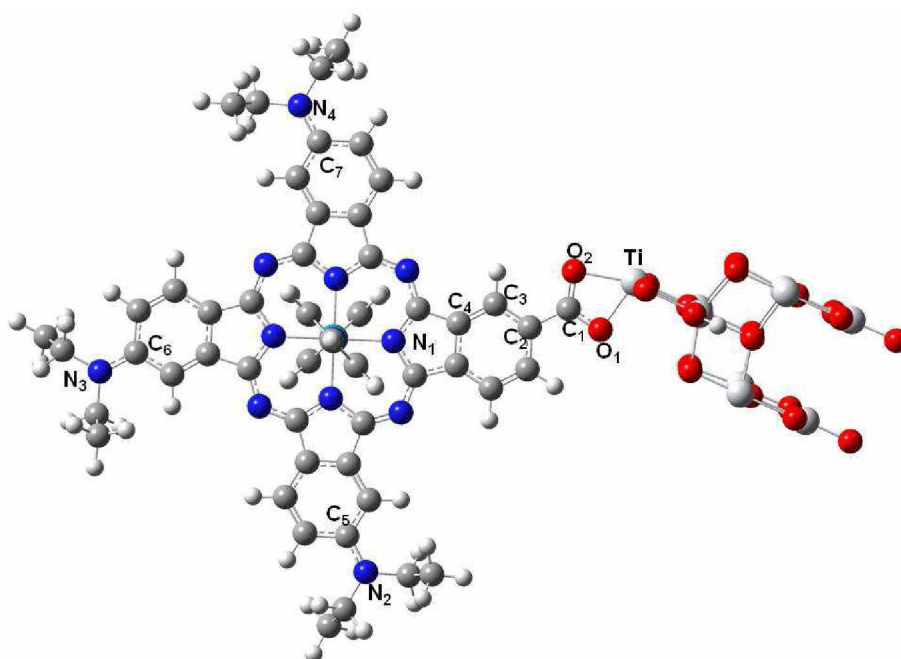


Figura 10. Estrutura do **Complexo IV** otimizada por cálculo DFT.

A estrutura otimizada do **Complexo IV** não apresenta grandes distorções quando comparada às outras estruturas (**Complexos I** ao **III**). O macrociclo da ftalocianina permanece praticamente plano e as duas piridinas axiais não se distanciam ou aproximam do rutênio (II), evidenciando que a similaridade entre os derivados estudados é preponderante para definir o caráter geométrico entre eles. A associação entre o corante fotossensibilizador e o semicondutor é semelhante à observada nos outros três casos. Um átomo de titânio se liga de forma bidentada aos dois oxigênios do grupo carboxílico.

A **Tabela 1** mostra os parâmetros geométricos obtidos para todos os complexos em estudo fazendo uma comparação com dados já reportados na literatura.

Tabela 1. Parâmetros geométricos obtidos das otimizações dos **Complexos I ao IV.**

Parâmetro							
Distância (Å)		Exp.	Teor.	Ângulo (°)		Exp.	Teor.
I	Ti-O ₁	1,9793	-	2,0 ¹	Ti-O ₁ -C ₁	92,68	90 ³
	O ₁ -C ₁	1,2870	-	-	O ₁ -C ₁ -O ₂	115,46	-
	C ₁ -O ₂	1,2769	-	-	O ₁ -C ₁ -C ₂	120,60	-
	C ₁ -C ₂	1,4584	-	-	O ₂ -C ₁ -C ₂	123,94	-
	C ₂ -C ₃	1,3994	1,3880 ²	1,396 ⁴	C ₂ -C ₃ -C ₄	118,02	117,20 ²
	C ₃ -C ₄	1,3853	1,3915 ²	1,396 ⁴			117,9 ⁴
	Ru-N ₁	2,0183	1,9933 ²	2,001 ⁴			
	C ₅ -N ₂	1,3733	-	-			
II	Ti-O ₁	1,9733	-	2,0 ¹	Ti-O ₁ -C ₁	92,32	90 ³
	O ₁ -C ₁	1,2881	-	-	O ₁ -C ₁ -O ₂	115,28	-
	C ₁ -O ₂	1,2787	-	-	O ₁ -C ₁ -C ₂	121,69	-
	C ₁ -C ₂	1,4560	-	-	O ₂ -C ₁ -C ₂	123,03	-
	C ₂ -C ₃	1,3991	1,3880 ²	1,396 ⁴	C ₂ -C ₃ -C ₄	118,15	117,20 ²
	C ₃ -C ₄	1,3833	1,3915 ²	1,396 ⁴			117,9 ⁴
	Ru-N ₁	2,0185	1,9933 ²	2,001 ⁴			
	C ₅ -N ₂	1,3742	-	-			
III	Ti-O ₁	1,9793	-	2,0 ¹	Ti-O ₁ -C ₁	93,32	90 ³
	O ₁ -C ₁	1,2911	-	-	O ₁ -C ₁ -O ₂	115,10	-
	C ₁ -O ₂	1,2756	-	-	O ₁ -C ₁ -C ₂	120,97	-
	C ₁ -C ₂	1,4561	-	-	O ₂ -C ₁ -C ₂	123,93	-
	C ₂ -C ₃	1,3997	1,3880 ²	1,396 ⁴	C ₂ -C ₃ -C ₄	118,02	117,20 ²
	C ₃ -C ₄	1,3839	1,3915 ²	1,396 ⁴			117,9 ⁴
	Ru-N ₁	2,0196	1,9933 ²	2,001 ⁴			
	C ₅ -N ₂	1,3734	-	-			
IV	Ti-O ₁	1,9830	-	2,0 ¹	Ti-O ₁ -C ₁	92,26	90 ³
	O ₁ -C ₁	1,2874	-	-	O ₁ -C ₁ -O ₂	115,23	-
	C ₁ -O ₂	1,2797	-	-	O ₁ -C ₁ -C ₂	120,88	-
	C ₁ -C ₂	1,4555	-	-	O ₂ -C ₁ -C ₂	123,89	-
	C ₂ -C ₃	1,3997	1,3880 ²	1,396 ⁴	C ₂ -C ₃ -C ₄	118,13	117,20 ²
	C ₃ -C ₄	1,3850	1,3915 ²	1,396 ⁴			117,9 ⁴
	Ru-N ₁	2,0199	1,9933 ²	2,001 ⁴			
	C ₅ -N ₂	1,3751	-	-			
	C ₆ -N ₃	1,3744	-	-			
	C ₇ -N ₄	1,3751	-	-			

¹ (KOPPEN; LANGE, 2008)

² (ENAKIEVA et al., 2004)

³ (GUO; COCKS; WILLIAMS, 1997)

⁴ (UENO; MACHADO; MACHADO, 2009)

Na **Tabela 1**, corroborando discussão anterior, é possível perceber que alguns dos principais pontos de cada estrutura apresentam parâmetros geométricos semelhantes entre eles e em boa concordância com resultados experimentais e teóricos já reportados para estruturas que são similares aos complexos estudados nessa tese (GUO; COCKS; WILLIAMS, 1997; ENAKIEVA et al., 2004; KOPPEN; LANGEL, 2008; UENO; MACHADO; MACHADO, 2009). Essa similaridade mostra que a geometria otimizada tende a descrever as propriedades desses complexos de maneira satisfatória.

O próximo passo da análise foi avaliar a estrutura eletrônica de cada um dos complexos estudados.

4.2 Estrutura eletrônica do Complexo I

Em cálculo que envolveu a estimativa dos sessenta primeiros estados excitados do **Complexo I** estimou-se o espectro de excitação da molécula solvatada em acetonitrila, **Figura 11**. O espectro está representado por bandas de absorção e linhas espectrais.

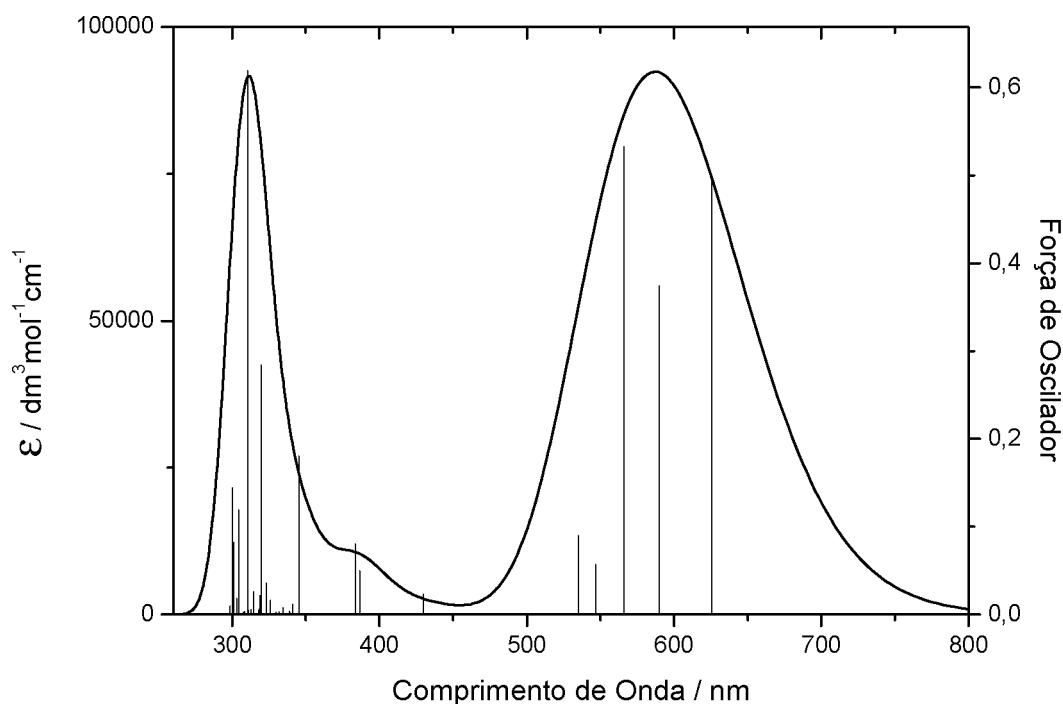


Figura 11. Espectro de absorção teórico do **Complexo I** em acetonitrila, representado por bandas e por linhas espectrais correspondentes às transições eletrônicas.

Levando-se em consideração parâmetros qualitativos, o espectro simulado para esse complexo exibe duas bandas de absorção características de moléculas como a ftalocianina (KOBAYASHI et al., 2002; GOMES, 2012). Isso indica que as propriedades de absorção de luz da ftalocianina de rutênio (II) isoladas são somadas ao complexo formado por sua associação com o dióxido de titânio. A manutenção dessa propriedade pode representar uma vantagem relevante do ponto de vista do aproveitamento da luz solar para aplicações diversas (GRATZEL, 2005; YANG et al., 2006; GONCALVES et al., 2008; SIMON et al., 2009; WEI, 2010; NGOH; NJOMO, 2012).

Ademais, as magnitudes de forças de oscilador observadas para as transições entre 540nm e 560nm sugerem uma grande probabilidade de

absorção de luz visível nessa região. Esse efeito indica que tais transições podem representar uma possível injeção de carga no semiconductor utilizando-se apenas de luz solar.

Nessa estimativa, a transição eletrônica que apresenta maior força de oscilador ($f=0,533$) é a S_3 e ocorre em 566,29 nm, sendo essa transição a de maior probabilidade na primeira banda de absorção. Estão envolvidos majoritariamente nessa transição os orbitais ocupados HOMO-1 e HOMO, e os virtuais LUMO+1 e LUMO+2, como observado na **Tabela 2**.

Tabela 2. Principais estados excitados presentes nas duas bandas de absorção do **Complexo I** e respectivos comprimentos de onda, forças de oscilador e contribuições dos orbitais.

Estado Excitado	λ (nm)	f	Contribuição
S_1	625,53	0,498	HOMO \rightarrow L+1 (63%); H-1 \rightarrow L+1 (14%)
S_2	590,06	0,374	HOMO \rightarrow L+2 (53%); H-2 \rightarrow L+2(14%)
S_3	566,29	0,533	H-1 \rightarrow L+1 (32%); HOMO \rightarrow L+2 (17%)
S_4	546,82	0,057	H-2 \rightarrow L+2 (59%); H-1 \rightarrow L+1 (16%)
S_5	535,20	0,090	H-1 \rightarrow L+2 (38%); H-2 \rightarrow L+1 (33%)
S_{47}	310,50	0,620	H-5 \rightarrow L+1 (57%); HOMO \rightarrow L+2 (2%)
S_{53}	304,46	0,119	H-1 \rightarrow L+25 (12%); H-4 \rightarrow L+2 (8%)
S_{59}	299,88	0,144	H-2 \rightarrow L+25 (28%); H-2 \rightarrow L+24 (12%)

Em uma interpretação simplória de uma excitação eletrônica de uma molécula, pode-se considerar que há uma transição eletrônica de um elétron de um orbital ocupado para um orbital desocupado. Porém, em sistemas mais complexos, isso não é verdade. Por se tratar de natureza quântica, as leis que regem a formação dos estados excitados mostram que muitas vezes um dado estado excitado é formado por múltiplas transições (excitações e/ou de-

excitações), de forma que cada excitação contribui com um peso diferente para o estado excitado. A **Tabela 2** retrata esse fenômeno que ocorre no complexo em estudo. Uma análise das superfícies dos principais orbitais de fronteira envolvidos nessas transições é capaz de fornecer uma ilustração qualitativa, e mostrar se há deslocalização eletrônica da ftalocianina para a superfície do semiconductor. Portanto, as superfícies dos orbitais moleculares que possuem participação majoritária em cada transição na primeira banda de absorção foram geradas e podem ser visualizadas na **Figura 12**.

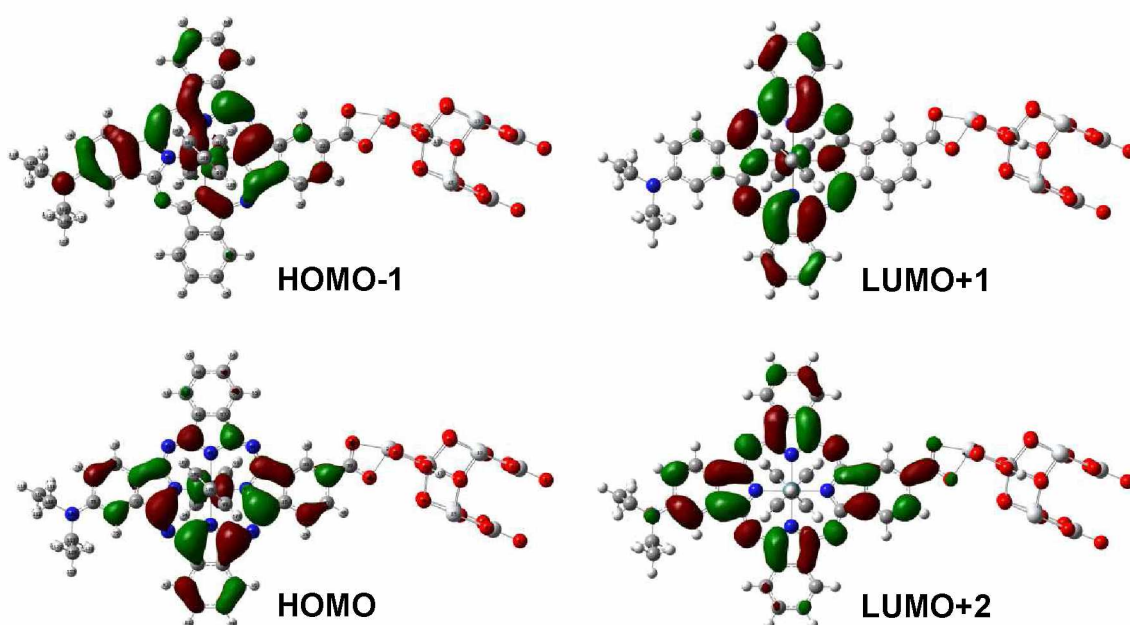


Figura 12. Orbitais de fronteira HOMO-1, HOMO, LUMO+1 e LUMO+2 do **Complexo I**.

O orbital HOMO apresenta uma distribuição quase que total da população eletrônica ao longo da superfície que envolve o macrociclo da ftalocianina, esse orbital é de maior caráter π e conta também com um caráter d, de orbitais atômicos do rutênio (II). No orbital HOMO-1, a maior parte da carga se encontra sobre o macrociclo e aparece uma pequena participação do grupo dietilamina, nesse orbital a densidade geral do macrociclo tende para a

região norte da estrutura (como disposto na **Figura 12**), sugerindo que até a posição em que o grupo doador é inserido na ftalocianina pode interferir nos processos de transferência eletrônica. Isso sugere, acima de tudo, que o caráter “push-pull” da molécula é importante para a deslocalização eletrônica, já que o substituinte doador tem participação nos orbitais ocupados. Destaca-se também que, assim como no orbital HOMO, no HOMO-1 há uma densidade de carga significativa sobre o rutênio (II), sugerindo uma contribuição de orbitais d desse metal nessas transições.

Por outro lado, a característica mais relevante desse complexo se encontra na natureza dos orbitais virtuais que estão presente nas transições de menor energia. Para auxiliar essa discussão, a estrutura foi dividida em grupos para estimar a participação dos mesmos em cada orbital.

A **Tabela 3** mostra as participações de cada grupo nos principais orbitais moleculares do **Complexo I**. **Ru** representa o rutênio (II), **Anatase** representa toda a porção do nanocluster de TiO_2 usado nas simulações, **Macrociclo** representa a estrutura tetrapirrólica conjugada por nitrogênios típica da ftalocianina de base livre, **Dietilamina** representa o grupo doador substituído no macrociclo e **Piridinas** representa as duas piridinas axiais ao macrociclo de cada complexo.

Tabela 3. Contribuição dos grupos nos orbitais moleculares que participam das principais transições eletrônicas do **Complexo I**.

Orbital	Contribuição (%)				
	Ru	Anatase	Macrociclo	Dietilamina	Piridinas
HOMO-5	2	-	94	-	4
HOMO-4	78	-	21	-	-
HOMO-3	31	-	45	22	3
HOMO-2	55	-	41	-	4
HOMO-1	27	-	56	15	2
HOMO	2	-	92	6	2
LUMO	-	100	-	-	-
LUMO+1	6	5	88	-	1
LUMO+2	7	-	92	-	1
LUMO+3	-	99	1	-	-
LUMO+4	1	97	2	-	-
LUMO+5	-	97	2	-	-
LUMO+24	8	6	83	-	3
LUMO+25	4	1	1	-	94
LUMO+28	-	7	91	-	2

Nota-se uma participação quase que total do nanocluster do TiO₂ em muitos dos orbitais virtuais do complexo, o problema é que esses não participam das transições de menor energia que estão envolvidas na primeira banda de absorção. No caso, apenas os orbitais LUMO+1 e LUMO+2 possuem participações significativas, e a análise desses mostra que a carga se concentra, principalmente sobre o macrociclo da ftalocianina sugerindo que transições entre estados singlete desse derivado não provocam uma efetiva transferência eletrônica intramolecular com injeção de carga na superfície da anatase a partir do macrociclo da ftalocianina. Nota-se que apenas uma pequena porcentagem da carga é injetada na banda de condução do semiconductor se concentrando majoritariamente sobre o próprio macrociclo da ftalocianina. Esse resultado não exclui o fato de que uma associação química entre a ftalocianina de rutênio (II) e o TiO₂ possa gerar um complexo com propriedades eletrônicas melhoradas em relação ao dióxido de titânio puro, já

que o semicondutor (TiO_2) isolado quase não apresenta foto atividade em regiões que abrangem o espectro visível.

Outros orbitais virtuais mais elevados que estão presentes nas transições eletrônicas da segunda banda de absorção apresentam uma maior porcentagem da carga sobre o dióxido de titânio. Sugerindo que na região de maiores energias (300 nm a 320 nm), a deslocalização de carga que ocorre na estrutura tende a injetar elétrons na banda de condução do semicondutor.

Na transição de maior probabilidade de ocorrência na primeira banda de absorção do **Complexo I** ($\lambda=566,29$ nm e $f=0,553$) há a participação de orbitais d do rutênio (II) com orbitais π do macrociclo além de uma pequena participação de orbitais do grupo dietilamina. Nessa transição, assim como para as outras transições da primeira banda, não é observada uma deslocalização de carga da ftalocianina para o TiO_2 .

A **Figura 13** traz o diagrama das densidades de estados (DOS) desse derivado, é possível perceber de maneira mais clara a disposição dos grupos da estrutura nos estados que se encontram disponíveis, tanto virtuais como ocupados.

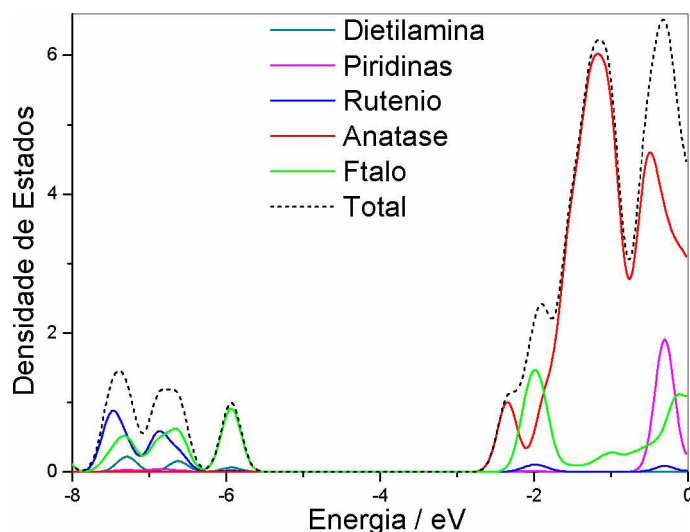


Figura 13. Densidade de estados total e parciais para o **Complexo I**.

A densidade de estados de um sistema pode ser definida como o número de estados, por intervalo de energia, que estão disponíveis para serem ocupados. Ou seja, um alto valor de DOS em um nível específico de energia, significa que há muitos estados disponíveis para ocupação, enquanto que DOS igual a zero significa dizer que não há nenhum estado disponível.

A anatase não apresenta qualquer densidade de estados nos níveis energéticos dos orbitais HOMO e HOMO-1, corroborando discussões anteriores que, no estado fundamental, a carga do complexo está sobre o macrociclo da ftalocianina com parcelas de contribuição das piridinas, do rutênio (II) e do grupo doador. Já para os níveis energéticos em que se encontram os orbitais virtuais envolvidos na transição de maior intensidade ($\lambda=566,29$ nm e $f=0,553$) a densidade total de estados do complexo é praticamente a densidade parcial do macrociclo, seguida de densidades menores para a anatase e o rutênio (II), respectivamente, corroborando os dados da análise do orbitais moleculares mostrada anteriormente, nota-se que a densidade da anatase passa a ser predominante em energias acima de -2 eV.

Os orbitais naturais de transição (NTOs) estimados para os principais estados excitados do **Complexo I** foram obtidos pelo funcional CAM-B3LYP. O cálculo das energias dos 60 primeiros estados excitados estimados por esse funcional forneceu o arquivo “*checkpoint*” para a rotina dos cálculos dos NTOs.

Nas transições eletrônicas que formam a primeira banda de absorção do **Complexo I**, se destacam as três primeiras transições com altos valores de força de oscilador para cada uma. O par de orbitais naturais de transição do

terceiro estado excitado do **Complexo I** estado está representado na **Figura 14**.

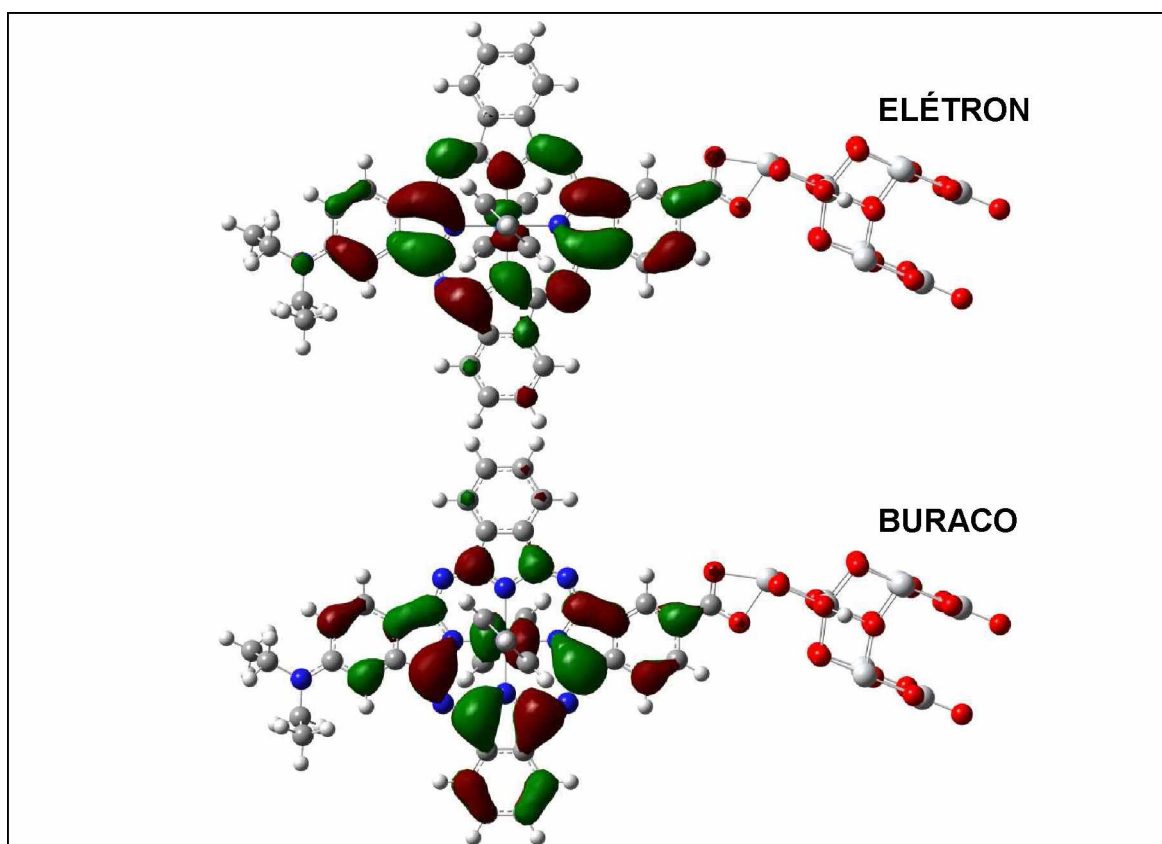


Figura 14. Par elétron-buraco dos orbitais naturais de transição dominantes para o estado excitado de maior força de oscilador na primeira banda de absorção.

Para cada transição analisada por NTO existe um autovalor associado, nesse caso o autovalor obtido é em torno de 0,78. Isso significa que, mesmo com a participação de outras transições, o par elétron-buraco descrito pelos NTOs representa mais ou menos 78% da transição. Isso mostra que a maior parte da carga excitada tende a ficar sobre o macrociclo da ftalocianina para essa transição, no entanto, os outros 22% podem apresentar transferência intramolecular de carga do corante fotossensibilizador para o semiconductor.

A mesma análise foi feita para outras transições, que são reportadas na **Tabela 4**.

Tabela 4. Orbitais naturais de transição representados pelo par elétron-buraco dominante das principais transições eletrônicas do **Complexo I** na região do visível.

λ (nm)	Buraco	Elétron	Autovalor NTO
625			0,947
590			0,845
310			0,650
			0,212

As principais transições eletrônicas que devem ocorrer na primeira banda de absorção desse complexo não apresentam uma eficiente transferência de carga que parte do macrociclo da ftalocianina, do rutênio (II) e do grupo doador em deslocamento para a banda de condução do semiconductor. No entanto, nota-se que em algumas transições, o autovalor de NTO não é expressivo, indicando que para aquela dada transição, o NTO não é totalmente representativo, isso pode ser observado, por exemplo, na transição que ocorre em 310 nm, com uma força de oscilador muito expressiva ($f=0,6$),

em que a maior parte da carga permanece sobre o macrociclo, mas 20% dessa transição indica que há uma deslocalização de carga para o dióxido de titânio. Ainda assim, os dados obtidos nesse estudo, não são conclusivos no sentido de apontar que para o **Complexo I**, a associação entre a ftalocianina de rutênio (II) e o TiO_2 tende a apresentar fotoatividade na região do visível.

4.3 Estrutura eletrônica do Complexo II

O **Complexo II** também teve sua estrutura eletrônica estimada por metodologia TD-DFT juntamente com as análises dos orbitais moleculares, diagrama de densidade de estados e orbitais naturais de transição. Todos esses dados foram utilizados para traçar um perfil desse derivado e concluir se as alterações estruturais surtem ou não efeitos positivos e negativos nas transferências de carga do corante para o dióxido de titânio.

O cálculo dos sessenta primeiros estados excitados desse complexo foi utilizado na construção do espectro teórico de absorção. A metodologia se manteve a mesma, sempre simulando acetonitrila como solvente.

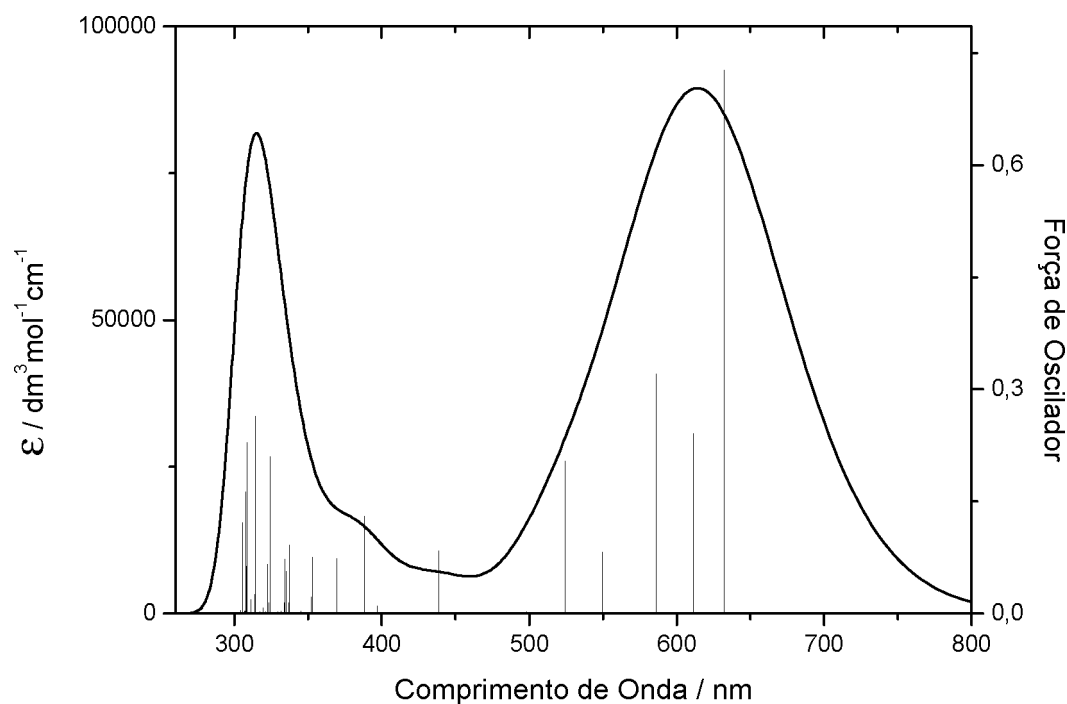


Figura 15. Espectro de absorção teórico do **Complexo II** em acetonitrila, representado por bandas e por linhas espectrais correspondentes às transições eletrônicas.

Qualitativamente observa-se que o **Complexo II** apresenta o mesmo comportamento para o espectro de absorção, quando comparado ao **Complexo I**. Notam-se as duas bandas de absorção características de ftalocianinas bem separadas, e em regiões muito próximas a que esse tipo de molécula tende a absorver luz. A intensidade das bandas é compatível com o esperado e é similar à intensidade observada para o **Complexo I**, isso sugere, em primeiro instante, que uma pequena alteração estrutural como a inserção de mais um grupo doador, não afeta significativamente às propriedades eletrônicas.

As primeiras transições eletrônicas observadas para o **Complexo II** apresentam valores significativos de força de oscilador, sugerindo alta probabilidade de absorção de luz na região entre 500nm e 700nm. O valor

máximo de absorção observado ($f=0,7$) ocorre por volta de 632 nm, mais deslocada para o vermelho em relação ao primeiro complexo que apresenta máximo de absorção por volta 570nm.

A primeira banda de absorção envolve cinco transições eletrônicas e, como descrito anteriormente, cada um desses estados excitados representa uma junção de várias transições eletrônicas que ocorrem. Nesse sentido, a **Tabela 5** mostra o peso das principais transições eletrônicas dos estados excitados envolvidos nas bandas B e Q do espectro simulado.

Tabela 5. Estados excitados presentes nas duas bandas de absorção do **Complexo II** e respectivos comprimentos de onda, forças de oscilador e contribuições dos orbitais.

Estado Excitado	λ (nm)	f	Contribuição
S₁	632,25	0,728	HOMO→L+1 (81%); H-1→L+1 (8%)
S₂	611,75	0,241	HOMO→L+3 (44%); H-1→L+1 (17%)
S₃	586,51	0,321	H-1→L+1 (38%); HOMO→L+3 (31%)
S₄	524,35	0,082	H-2→L+1 (40%); H-1→L+3 (30%)
S₅	557,30	0,204	H-2→L+3 (60%); HOMO→L+3 (14%)
S₁₂	388,18	0,130	H-3→L+1 (41%); H-4→L+1 (16%)
S₃₈	324,22	0,210	H-6→L+1 (11%); H-1→L+1 (5%)
S₅₀	314,35	0,263	H-6→L+1 (11%); H-2→L+6 (5%)
S₅₃	308,52	0,229	H-6→L+1 (19%); H-1→L+26 (12%)
S₅₅	307,79	0,163	H-1→L+25 (30%); H-3→L+25 (11%)
S₅₉	305,52	0,122	H-1→L+26 (32%); H-2→L+26 (15%)

As participações majoritárias nas principais transições eletrônicas são dos orbitais ocupados HOMO-2, HOMO-1 e HOMO e dos virtuais LUMO+1 e LUMO+3 na primeira banda de absorção. Enquanto que na banda de Soret há participações dos orbitais ocupados HOMO-6 e HOMO-3 e dos virtuais LUMO+25 e LUMO+26. Conhecer a natureza desses orbitais é essencial para indicar se há a possibilidade de deslocalização eletrônica ocorrer nesse

complexo. Por isso, o perfil de cada um desses orbitais foi traçado no sentido de estabelecer as participações dos grupos que formam o complexo, assim como efetuado para o primeiro derivado. Esses dados são apresentados na

Tabela 6.

Tabela 6. Contribuição dos grupos nos orbitais moleculares que participam das principais transições eletrônicas do **Complexo II**.

Orbital	Contribuição (%)				
	Ru	Anatase	Macro ciclo	Dietilamina	Piridinas
HOMO-6	2	-	93	1	4
HOMO-5	78	-	22	-	-
HOMO-4	25	-	48	25	2
HOMO-3	33	-	43	21	3
HOMO-2	31	-	56	10	3
HOMO-1	26	-	50	22	2
HOMO	2	-	88	9	2
LUMO	-	100	-	-	-
LUMO+1	6	5	87	-	1
LUMO+2	-	99	1	-	-
LUMO+3	7	-	91	1	1
LUMO+4	-	98	2	-	-
LUMO+5	-	98	-	-	-
LUMO+6	-	96	4	-	-
LUMO+25	4	1	1	-	94
LUMO+26	4	1	1	-	94

Os orbitais ocupados que participam das transições eletrônicas das duas bandas de absorção não possuem densidade de carga sobre a superfície do nanocluster de anatase, enquanto que nos orbitais virtuais a carga fica praticamente deslocalizada nessa região do complexo, com exceção dos orbitais LUMO+1 e LUMO+3. Semelhante ao que ocorre no **Complexo I**, o rutênio (II) possui participação significativa em vários orbitais ocupados que estão presentes nas primeiras transições eletrônicas, isso sugere que há uma maior probabilidade de ocorrência de cruzamento entre sistemas (ISC, do inglês inter system crossing) devido a presença desse metal. Outro dado

interessante mostrado na **Tabela 6** é a participação dos radicais dietilamino, que em comparação com o **Complexo I** (possui apenas um grupo doador), tendem a participar mais efetivamente nas transições eletrônicas de menor energia, visto que a maior população eletrônica provocada pela inserção de mais um grupo doador sugere maior facilidade de transferência intramolecular de carga. Isso corrobora a informação de que moléculas de maior caráter “push-pull” tendem a injetar carga mais efetivamente na banda de condução do semicondutor (MENGEL et al., 2015; SWIERK et al., 2015).

O diagrama das densidades de estados do **Complexo II** também foi traçado para indicar os estados disponíveis desse complexo. Vide **Figura 16**.

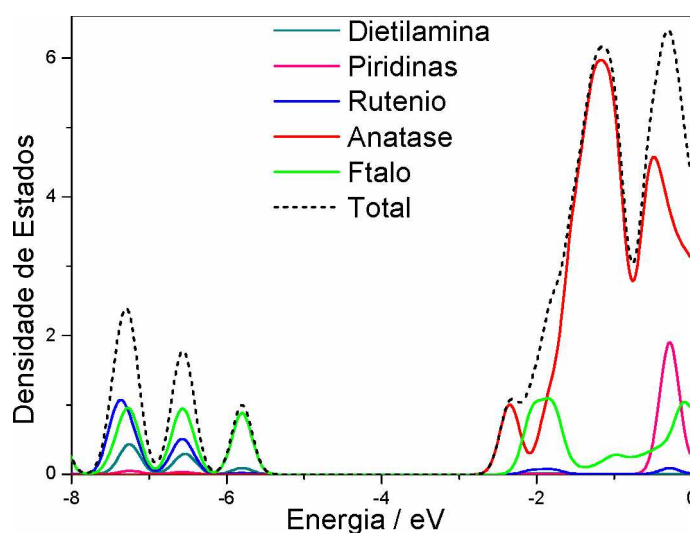


Figura 16. Densidade de estados total e parciais para o **Complexo II**.

Geralmente alguns estados específicos são permitidos. Em alguns sistemas, o espaço entre os átomos e a carga atômica do material são os responsáveis pela existência ou não de um elétron em um determinado comprimento de onda. Dessa maneira, pode acontecer de muitos estados serem disponíveis em um determinado comprimento de onda, e, portanto relacionado à sua energia, enquanto que nenhum estado esteja disponível em

outro nível de energia (HARRISON, 1989). Na **Figura 16** observa-se que a densidade total de estados para as energias dos orbitais ocupados está relacionada principalmente ao macrociclo da ftalocianina e ao átomo de rutênio. Indicando que os estados disponíveis desse complexo no estado fundamental são característicos da ftalocianina de rutênio (II). Observa-se ainda, dois picos de baixa densidade parcial relacionados aos grupos dietilamino, evidenciando o importante papel que os grupos doadores possuem em sistemas desse arquétipo. Já em regiões de energia onde se encontram os orbitais virtuais, a densidade total de estados está praticamente relacionada ao nanocluster de anatase. Em outras palavras, isso significa que em algumas excitações eletrônicas que ocorrem nesse complexo, a disponibilidade de estados permitidos se encontra principalmente na região do semicondutor, indicando uma possível transferência intramolecular de carga do corante para o dióxido.

Seguindo a mesma análise efetuada no primeiro complexo, foram calculados os NTOs dos comprimentos de onda que apresentam maior força de oscilador, ou seja, maior probabilidade de ocorrer. O **Complexo II** apresenta elevado valor de força de oscilador para a transição S_0 - S_1 em torno de 632 nm. Os NTOs para esse comprimento de onda foram calculados e são apresentados na **Figura 17**.

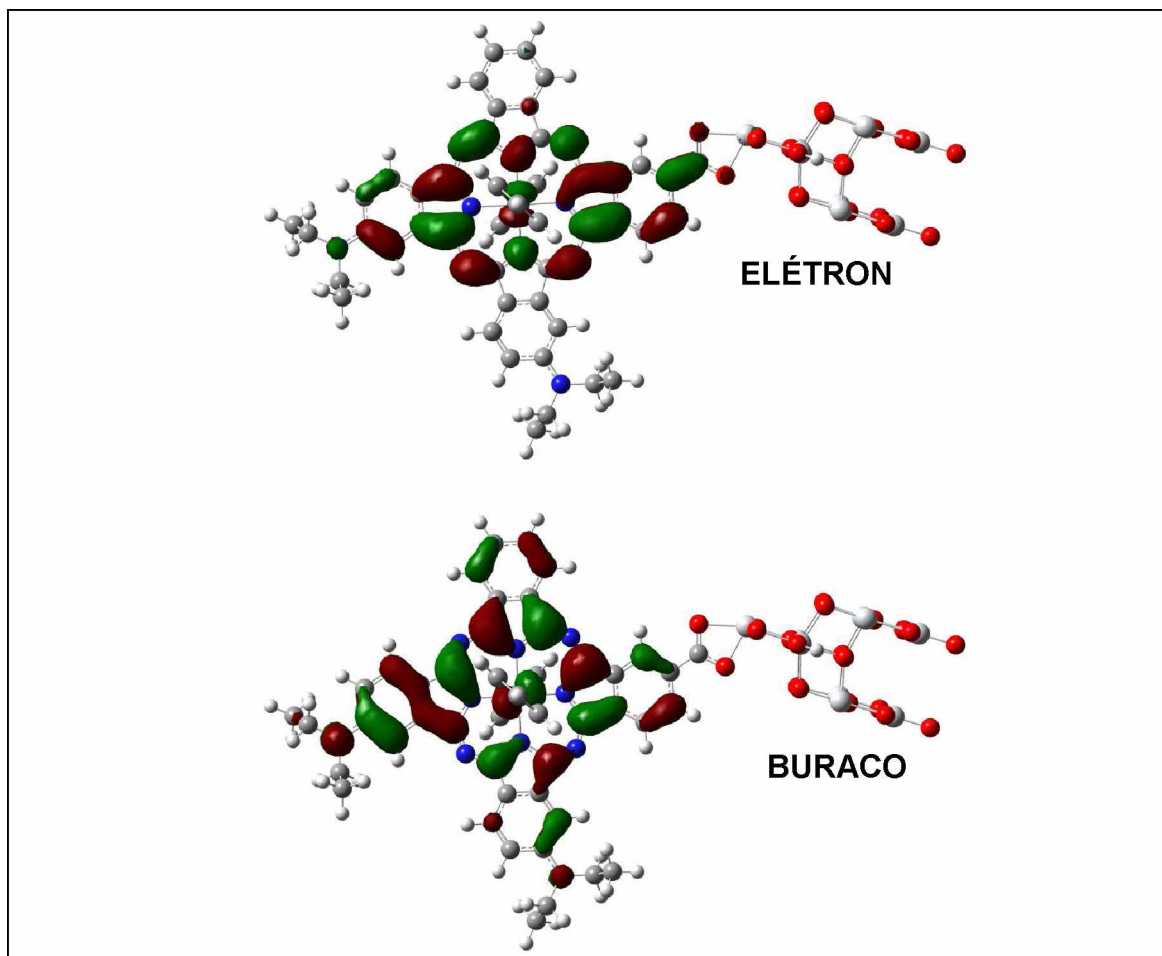
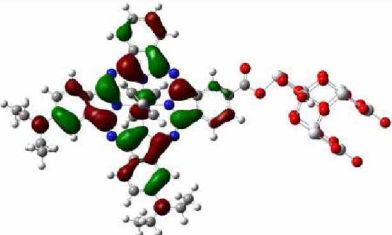
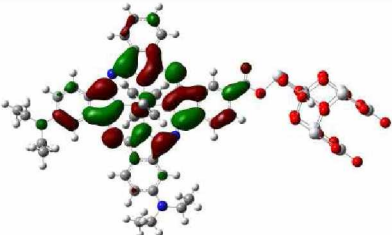
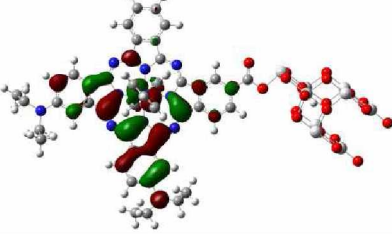
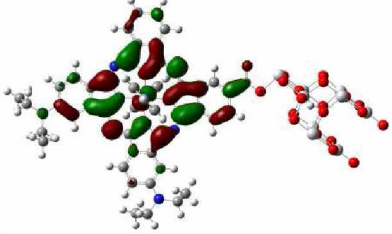
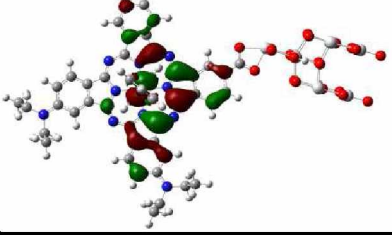
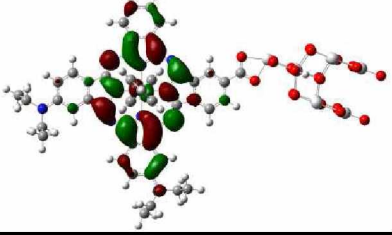
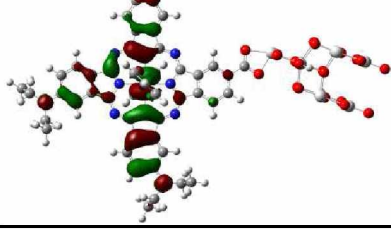
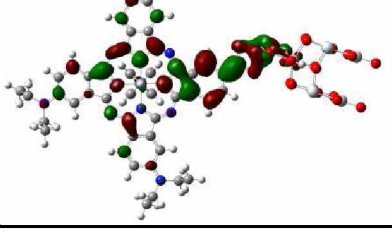


Figura 17. Par elétron-buraco dos orbitais naturais de transição dominantes para o estado excitado de maior força de oscilador na primeira banda de absorção.

O autovalor para esse orbital natural de transição é superior a 0,96, isso significa que a imagem mostrada na **Figura 17** representa em mais de 96% a transição eletrônica desse complexo em 632 nm. Observa-se que a transição eletrônica em questão não é de transferência intramolecular de carga do corante para o semiconductor. Assim como observado para o primeiro complexo, a maior parte da carga tende a permanecer sobre o macrociclo da ftalocianina nas transições eletrônicas entre estados singletos da primeira banda de absorção. Outros comprimentos de onda foram explorados e exibem comportamento muito similar ao observado anteriormente, exceto a transição que ocorre em 314 nm, na qual se nota uma maior deslocalização de carga no

sentido do nanocluster de anatase. Alguns desses NTOs gerados a partir de outros comprimentos de onda são apresentados na **Tabela 7**.

Tabela 7. Orbitais naturais de transição representados pelo par elétron-buraco dominante das principais transições eletrônicas do **Complexo II**.

λ (nm)	Buraco	Elétron	Autovalor NTO
612			0,904
587			0,772
557			0,922
314			0,521

4.4 Estrutura eletrônica do Complexo III

Seguindo a análise proposta para cada complexo em estudo, procedeu-se a simulação dos sessenta primeiros estados excitados e posterior construção do espectro de absorção teórico do **Complexo III (Figura 18)**.

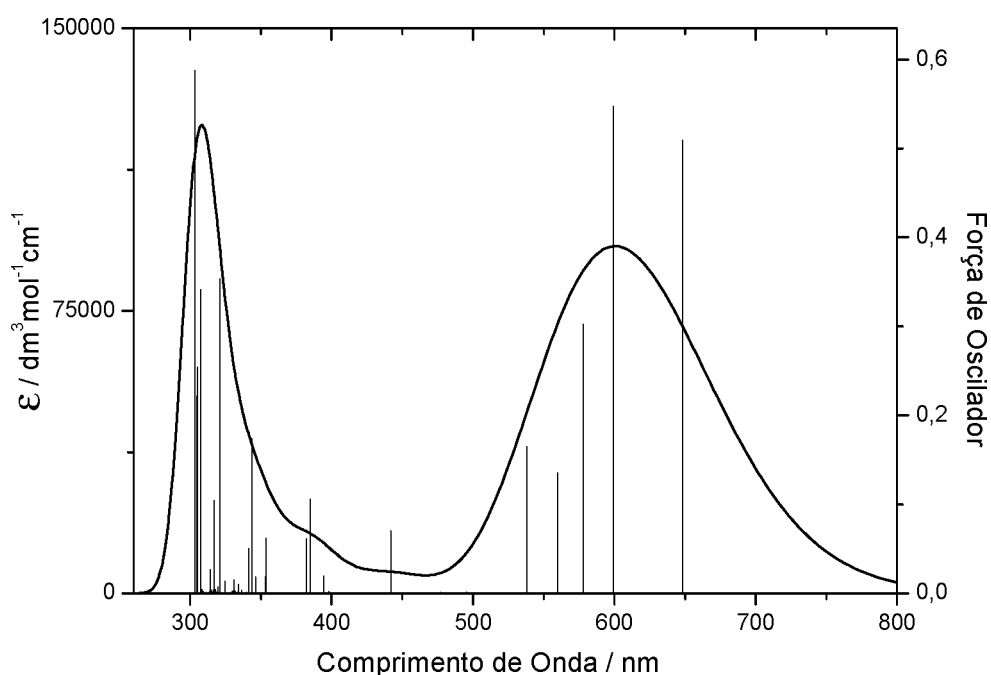


Figura 18. Espectro de absorção teórico do **Complexo III** em acetonitrila, representado por bandas e por linhas espectrais correspondentes às transições eletrônicas.

Os resultados mostram que existem duas bandas de absorção na região do UV-Visível assim como observado para os complexos anteriores e esperado para estruturas dessa natureza. O máximo de absorção na banda Q ocorre entre 500nm e 700nm com alta probabilidade de transição eletrônica, isso devido aos altos valores de forças de oscilador obtidos na simulação. A presença dessa banda indica possibilidade do aproveitamento de luz solar para utilização em processos de conversão de energia.

Existe ainda, a presença da banda de Soret, que apresenta máximo de absorção entre 250nm e 350nm, região muito similar à observada para os **Complexos I e II**, sugerindo que as transições eletrônicas dessa região sofrem menos interferências relacionadas à natureza e disposição dos substituintes.

As principais transições das duas bandas de absorção e as contribuições majoritárias dos orbitais moleculares são apresentadas na **Tabela 8**.

Tabela 8. Estados excitados presentes nas duas bandas de absorção do **Complexo III** e respectivos comprimentos de onda, forças de oscilador e contribuições dos orbitais.

Estado Excitado	λ (nm)	f	Contribuição
S ₁	648,24	0,509	HOMO→L+1 (69%); H-2→L+1 (8%)
S ₂	599,27	0,547	HOMO→L+2 (69%); HOMO→L+1 (8%)
S ₃	577,87	0,303	H-1→L+2 (25%); HOMO→L+2 (18%)
S ₄	559,95	0,135	H-1→L+2 (29%); H-2→L+1 (27%)
S ₅	538,10	0,165	H-2→L+1 (19%); H-2→L+2 (29%)
S ₁₂	384,97	0,106	H-3→L+1 (36%); H-3→L+2 (15%)
S ₂₂	343,42	0,174	H-4→L+1 (22%); H-1→LUMO (18%)
S ₄₀	320,97	0,354	H-6→L+1 (10%); HOMO→L+29 (22%)
S ₅₆	307,07	0,341	H-1→L+25 (26%); H-6→L+1 (18%)
S ₆₀	303,27	0,588	H-6→L+2 (34%)

Na primeira banda de absorção são observadas cinco transições que apresentam valores de força de oscilador expressivos. Nessas transições, os orbitais ocupados HOMO, HOMO-1 e HOMO-2 e os virtuais LUMO+1 e LUMO+2 são os de maior participação. O orbital HOMO está praticamente localizado sobre o macrociclo da ftalocianina, com uma participação razoável dos dois grupos dietilamina. O átomo de rutênio possui uma discreta participação nesse orbital, 2%. As piridinas axiais não apresentam qualquer contribuição e a região onde se encontra o semiconductor também não possui qualquer tipo de participação nesse orbital.

Os orbitais HOMO-1 e HOMO-2 têm pouco mais da metade de sua carga distribuída sobre o macrociclo e uma participação muito expressiva do rutênio (II), 24% e 35%, respectivamente. Isso reforça o importante papel que o

centro metálico deve exercer nas transições eletrônicas em complexos candidatos à aplicação em processos de conversão de energia através de luz solar. Os orbitais virtuais LUMO+1 e LUMO+2 têm a maioria de sua carga localizada sobre o macrociclo, indicando que as transições eletrônicas que ocorrem na primeira banda de absorção não são de transferência intramolecular de carga do fotossensibilizador para o TiO₂, assim como observado para os derivados anteriores.

Tabela 9. Contribuição dos grupos nos orbitais moleculares que participam das principais transições eletrônicas do **Complexo III**.

Orbital	Contribuição (%)				
	Ru	Anatase	Macrociclo	Dietilamina	Piridinas
HOMO-6	2	-	93	-	4
HOMO-5	78	-	21	-	-
HOMO-4	27	-	46	24	3
HOMO-3	34	-	42	20	4
HOMO-2	30	-	56	11	2
HOMO-1	24	-	51	23	2
HOMO	2	-	88	10	-
LUMO	-	100	-	-	-
LUMO+1	6	4	87	1	1
LUMO+2	6	1	89	1	1
LUMO+3	-	99	1	-	-
LUMO+25	4	2	1	-	93
LUMO+29	-	5	91	1	2

A banda B possui várias transições de alta probabilidade que ocorrem entre 300 nm e 340 nm. Nessas transições eletrônicas o orbital ocupado que possui participação majoritária é o HOMO-6. Esse orbital possui quase que a totalidade de sua superfície sobre o macrociclo da ftalocianina, com pequenas participações do rutênio (II) e das duas piridinas axiais. Isso corrobora a

informação discutida anteriormente de que as transições eletrônicas da banda de Soret não sofrem grande interferência em função da natureza e do número de substituintes na ftalocianina.

De maneira semelhante ao que foi feito para os outros dois derivados, o diagrama de densidade de estados do **Complexo III** também foi construído para verificar a participação dos principais grupos nos diferentes níveis de energia.

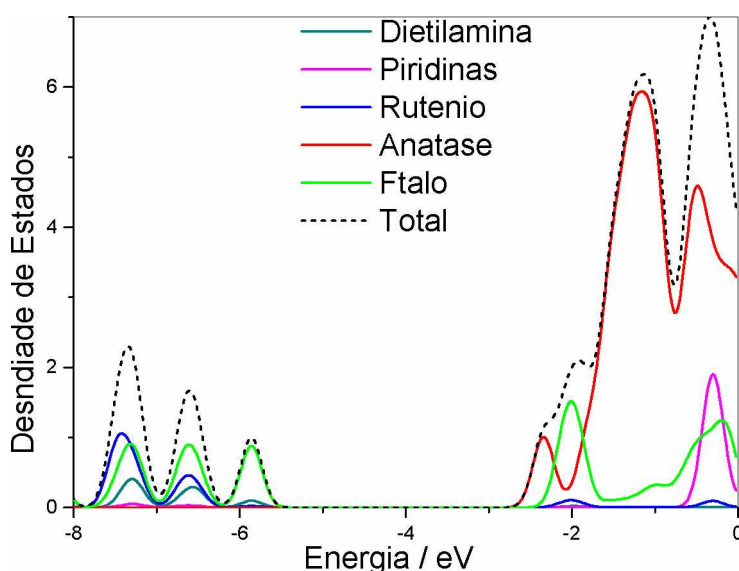


Figura 19. Densidade de estados total e parciais para o **Complexo III**.

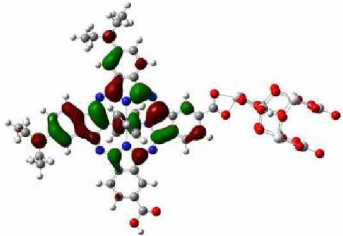
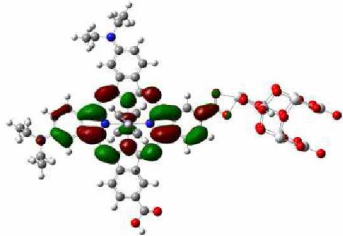
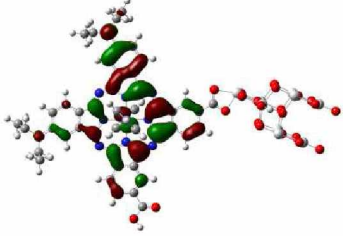
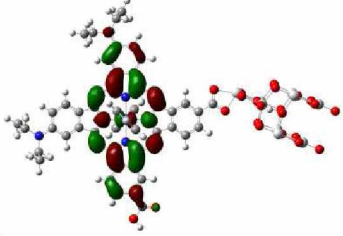
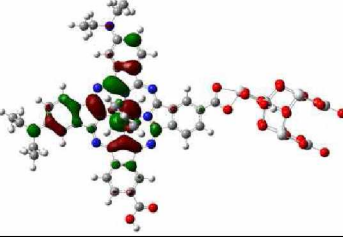
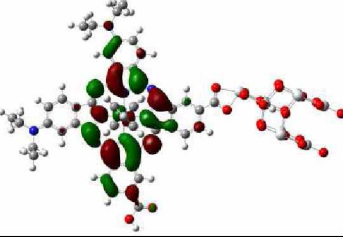
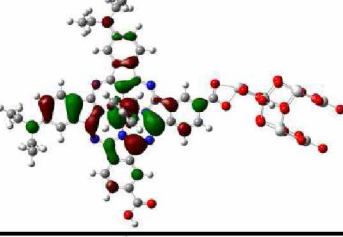
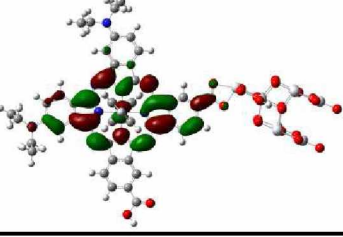
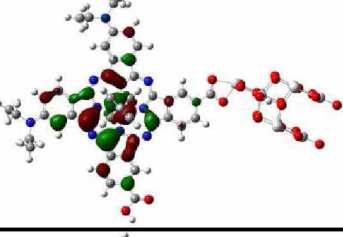
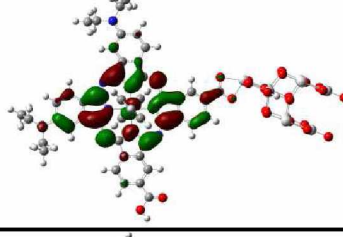
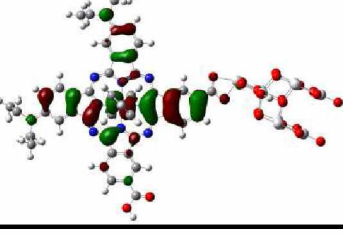
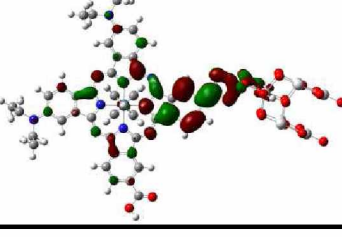
Como já havia sido observado para os outros derivados anteriormente, a maior densidade de estados disponíveis nas regiões de energias dos orbitais ocupados, está relacionada, em sua maioria, ao centro metálico representado pelo rutênio (II) e ao macrociclo da ftalocianina. No caso do **Complexo III**, assim como para o **Complexo II**, uma participação sutil dos grupos dietilamina é observada em um pico de densidade parcial abaixo de -6,5 eV e outro pico ainda mais proeminente próximo a -7,5 eV. Essa semelhança está diretamente

relacionada às estruturas desses derivados, pois tanto o **Complexo II** quanto o **Complexo III** possuem dois grupos doadores cada.

Na faixa de energia entre -3 eV e -2 eV, a densidade de estados do complexo está dividida entre o macrociclo da ftalocianina e o nanocluster de anatase. Em princípio, infere-se que mudanças estruturais relacionadas ao número de substituições efetuadas no macrociclo da ftalocianina não interferem nos níveis virtuais de energia desses derivados. Mas podem exercer papel fundamental na eficiência da injeção de carga na banda de condução do TiO_2 , visto que alguns picos de densidade parcial são notados à medida em que se aumenta o número de grupos doadores. Ademais, dependendo da natureza da substituição, a absorção de luz visível pode ser favorecida levando-se em consideração efeitos indutivos e ressonantes.

Para completar a caracterização teórica proposta para o **Complexo III**, foram realizados cálculos de NTO, com o objetivo de analisar e entender a natureza das principais transições eletrônicas que ocorrem na primeira banda de absorção. Para o **Complexo III** as cinco primeiras transições eletrônicas apresentam valores significativos de força de oscilador. A **Tabela 10** mostra os pares “elétron-buraco” gerados dos cálculos de NTO para as cinco transições eletrônicas da primeira banda de absorção e uma absorção da banda de Soret.

Tabela 10. Orbitais naturais de transição representados pelo par elétron-buraco dominante das principais transições eletrônicas do **Complexo III** na região do visível.

λ (nm)	Buraco	Elétron	Autovalor NTO
648			0,954
599			0,915
578			0,680
560			0,500
538			0,765
321			0,469

O **Complexo III** apresenta sua maior força de oscilador em 599 nm na transição do S_0 - S_2 . O que se nota através da análise dos orbitais naturais de transição, é que não há uma efetiva deslocalização de carga no sentido do nanocluster, bem como já observado para os outros derivados. No entanto, a transferência de carga passa a ser mais evidente para uma transição eletrônica que ocorre em 321 nm.

Apesar de possuir quatro substituintes, esse complexo possui um radical aceptor de elétrons a mais em relação aos outros derivados propostos, trata-se de uma carboxila livre que não está ligada a anatase. Isso pode influenciar negativamente nos processos de injeção de carga no semicondutor, já que a carboxila livre tende a oferecer um segundo caminho de deslocalização eletrônica. De fato, em duas das transições apresentadas na **Tabela 10** nota-se que uma pequena porcentagem da carga deslocada da excitação está sobre a carboxila livre.

Do ponto de vista prático, isso não pode ser tomado como uma desvantagem, pois na investigação teórica realizada considerou-se que esse grupo carboxílico não está ligado ao semicondutor. Por se tratar de um substrato mesoporoso, o TiO_2 oferece vários pontos de ancoragem, podendo uma molécula de ftalocianina dissubstituída com dois grupos carboxílicos, como é o caso do **Complexo III**, estar duplamente associada a esse semicondutor.

4.5 Estrutura eletrônica do Complexo IV

A análise da estrutura eletrônica desse complexo começou pela simulação do espectro de absorção. Assim como efetuado para os complexos

anteriores, foram calculados os sessenta primeiros estados singleto excitados, o que possibilitou a construção do espectro teórico de absorção.

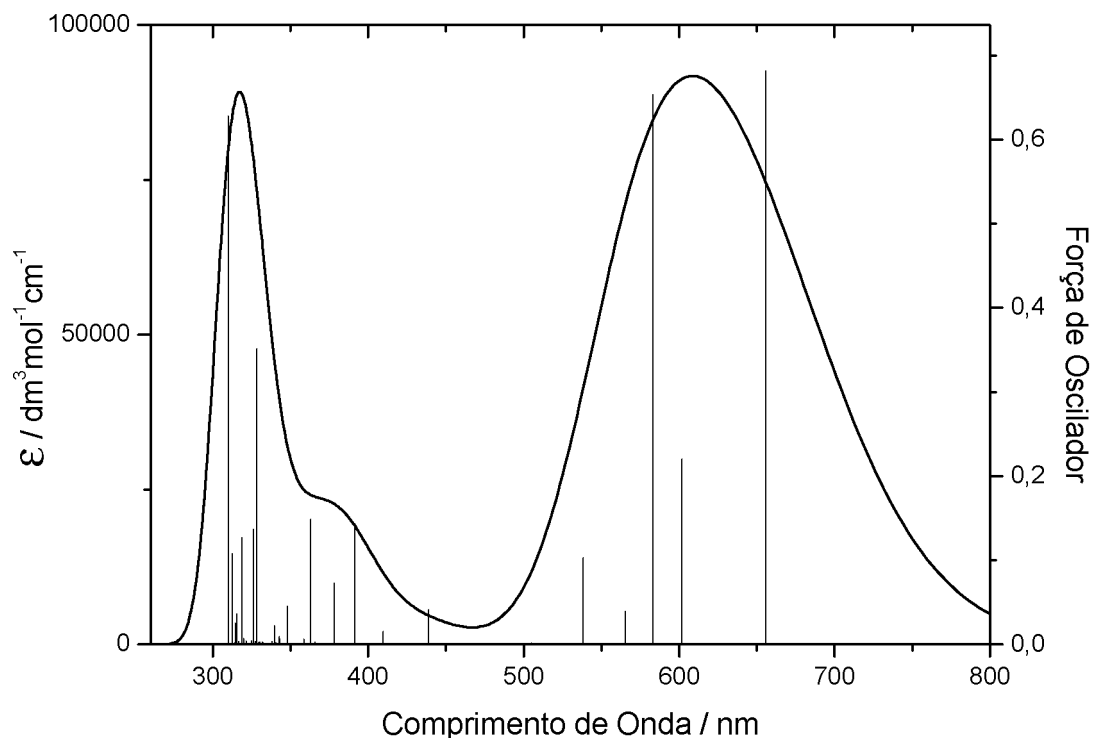


Figura 20. Espectro de absorção teórico do **Complexo IV** em acetonitrila, representado por bandas e por linhas espectrais correspondentes às transições eletrônicas.

O perfil do espectro do **Complexo IV** é semelhante ao observado nos casos anteriores, e as duas bandas de absorção estão em concordância com o esperado para sistemas desse arquétipo. A primeira banda de absorção (banda Q) ocorre numa extensa faixa entre 800nm e 500nm e a banda B começa em torno de 400nm e termina abaixo dos 300nm.

Assim como observado para o **Complexo II**, o máximo de absorção na banda Q está mais deslocado para o vermelho em comparação com os **Complexos I e III**. Muito provavelmente isso esteja relacionado ao fato de que tanto o **II** quanto o **IV** possuem mais de um grupo doador. A inserção de grupos

doadores tende a aumentar a deslocalização eletrônica ao longo do sistema π conjugado e, por consequência, diminuir as energias de excitação.

Tabela 11. Estados excitados presentes nas duas bandas de absorção do **Complexo IV** e respectivos comprimentos de onda, forças de oscilador e contribuições dos orbitais.

Estado Excitado	λ (nm)	f	Contribuição
S ₁	655,78	0,682	H-2→L+1 (9%), HOMO→L+1 (77%)
S ₂	601,60	0,220	H-2→L+1 (27%), H-1→L+1 (21%)
S ₃	582,98	0,653	H-1→L+1(5%), HOMO→L+3 (82%)
S ₄	565,49	0,039	H-2→L+1 (28%), H-1→L+3 (38%)
S ₅	538,24	0,103	H-1→L+3 (24%), H-1→L+1 (23%)
S ₁₂	391,50	0,144	H-4→L+1 (34%), H-3→L+1 (31%)
S ₁₉	362,93	0,149	H-3→L+1 (31%), H-4→L+1 (29%)
S ₄₃	328,12	0,351	H-4→L+3 (22%), H-7→L+1 (9%)
S ₄₅	326,01	0,136	HOMO→L+29 (49%), H-4→L+3 (14%)
S ₅₁	318,58	0,127	HOMO→L+29 (9%), H-4→L+3 (11%)
S ₆₀	310,07	0,628	H-7→L+1 (53%), H-1→L+4 (4%)

A primeira banda de absorção é composta pelos cinco primeiros estados excitados e todas as transições, excetuando-se a quarta, são de alta probabilidade de ocorrência, semelhante ao observado nos casos anteriores. Os orbitais virtuais, LUMO+1 e LUMO+3, possuem participações majoritárias, bem como, os orbitais ocupados, HOMO-2, HOMO-1 e HOMO, são os principais responsáveis pelas primeiras transições eletrônicas que ocorrem nesse complexo.

Na banda de Soret, um número maior de transições verticais de alta probabilidade é observado, indicando que há um maior número de orbitais moleculares envolvidos nessas transições. Observa-se que os orbitais moleculares ocupados com participação majoritária são o HOMO-7, HOMO-4,

HOMO-2 e HOMO-1 enquanto que os virtuais são LUMO+1, LUMO+3, LUMO+4 e LUMO+29.

Na **Tabela 12** encontram-se os principais orbitais moleculares que participam das transições eletrônicas das duas bandas de absorção com as respectivas contribuições dos principais grupos do complexo.

Tabela 12. Contribuição dos grupos nos orbitais moleculares que participam das principais transições eletrônicas do **Complexo IV**.

Orbital	Contribuição (%)				
	Ru	Anatase	Macrociclo	Dietilamina	Piridinas
HOMO-7	2	-	93	-	4
HOMO-4	24	-	49	25	2
HOMO-3	8	-	61	31	-
HOMO-2	28	-	51	20	2
HOMO-1	28	-	50	20	2
HOMO	1	-	88	11	-
LUMO	-	100	-	-	-
LUMO+1	6	6	86	1	1
LUMO+2	-	99	1	-	-
LUMO+3	6	-	90	3	1
LUMO+4	-	97	2	-	1
LUMO+29	-	10	87	1	2

Nem todos os orbitais virtuais estão totalmente deslocados para o nanocluster de anatase, um comportamento muito semelhante ao observado para os outros complexos. Dentre os orbitais virtuais que possuem participação significativa nas transições eletrônicas de alta probabilidade nas bandas B e Q, apenas o orbital LUMO+1 tem carga sobre a anatase, cerca de 6% apenas. Isso demonstra que as excitações eletrônicas entre estados singletos que ocorrem nesse sistema não são, em sua maioria, de injeção de carga na banda de condução do TiO₂. O macrociclo da ftalocianina tem participação majoritária

nos orbitais ocupados e virtuais, indicando que a maioria da carga excitada permanece sobre essa região do complexo. O rutênio (II) tem participação significativa na maioria dos orbitais ocupados, sugerindo que as transições eletrônicas sofrem interferência devido à presença do metal no centro do macrociclo.

Outro dado para avaliar uma possível transferência intramolecular de carga, é o diagrama de densidade de estados. As importâncias de cada fragmento, em termos de densidade de estados, são mostradas na **Figura 21**.

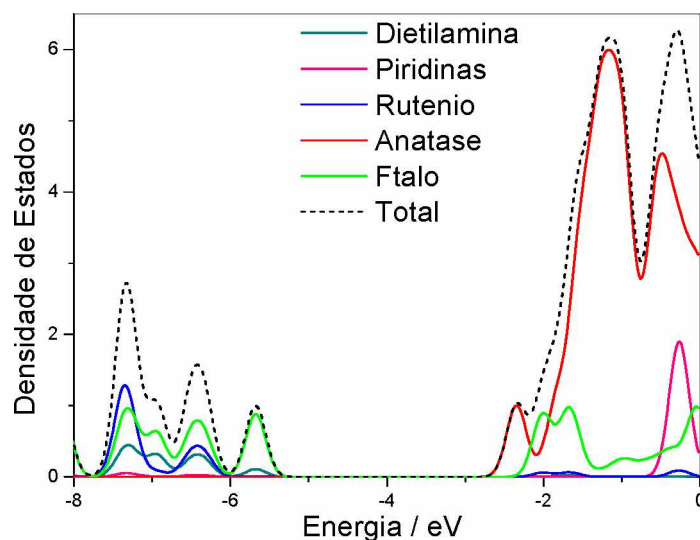


Figura 21. Densidade de estados total e parciais para o **Complexo IV**.

Em comparação com os outros derivados, o **Complexo IV** apresenta uma menor diferença de energia entre os dois picos que separam os estados ocupados dos virtuais. Isso significa que o gap HOMO-LUMO desse complexo é o menor entre os derivados investigados neste trabalho, corroborando os dados que apontam para um deslocamento batocrômico na primeira banda de absorção. Esse fenômeno sugere que a absorção, e consequente transferência de carga intramolecular possam ser facilitadas no **Complexo IV** quando

comparado aos outros três. Muito provavelmente a explicação mais viável para esse comportamento esteja relacionada à existência dos três grupos doadores. De fato, essa efetiva participação dos grupos dietilamino nas transições eletrônicas já foi mencionada anteriormente e pode ser comprovada pelos três picos mais acentuados de densidades parciais relativos aos três dietilamino, reforçando a hipótese de que a presença desses grupos no macrociclo da ftalocianina deve interferir positivamente na injeção de carga no semicondutor.

De maneira análoga às análises efetuadas para os três primeiros complexos, os orbitais naturais de transição do **Complexo IV** foram calculados para os comprimentos de onda que possuem maior probabilidade de ocorrência de transição eletrônica, no intuito de verificar o comportamento da deslocalização eletrônica proveniente de uma excitação.

Na primeira banda de absorção há uma transição eletrônica de alto valor de força de oscilador em torno de 655 nm, considera-se que o máximo de absorção na banda Q desse complexo deve ocorrer próximo desse comprimento de onda. O NTO dessa transição eletrônica foi traçado e está representado na **Figura 22**.

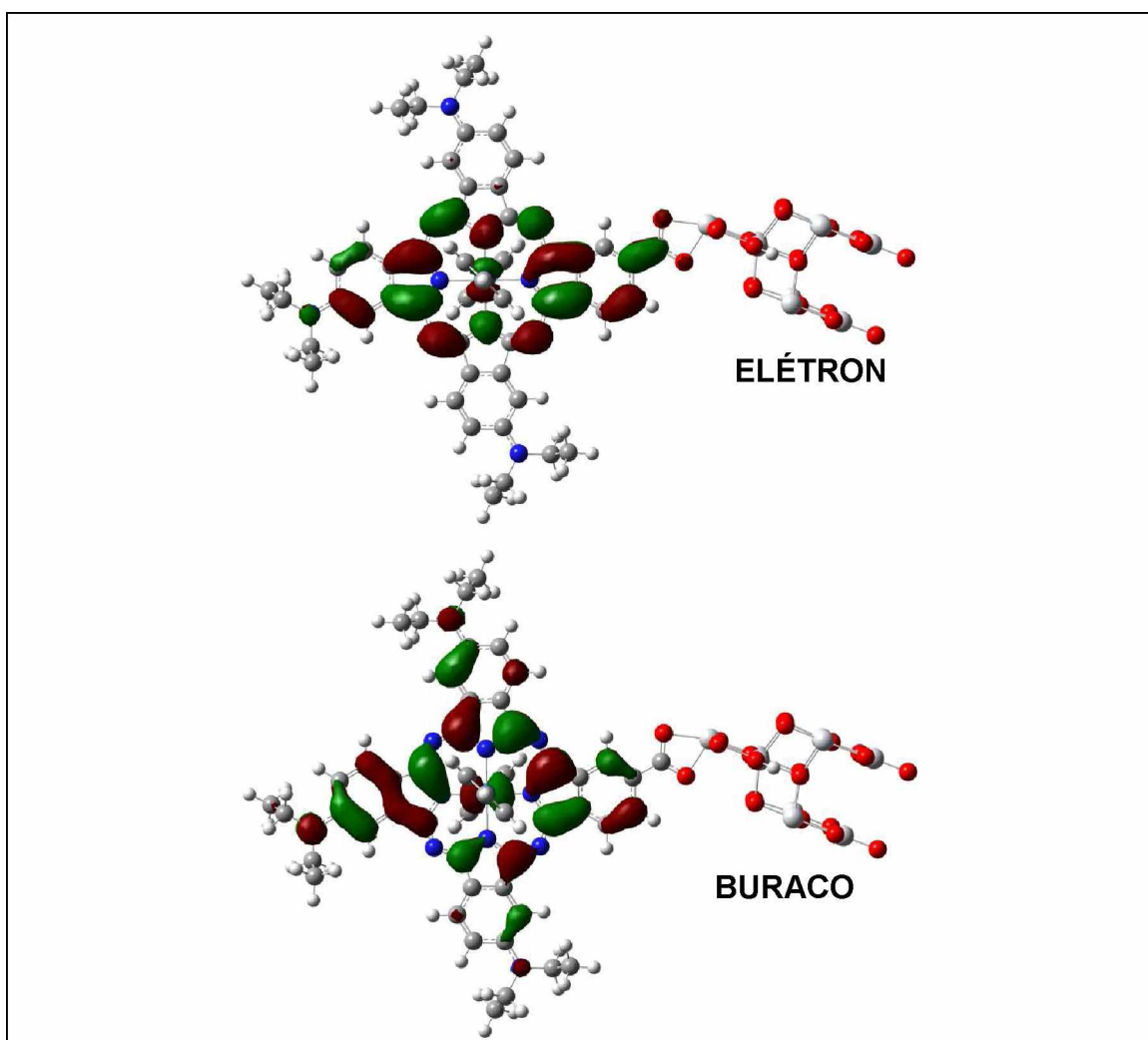
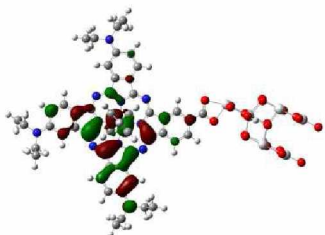
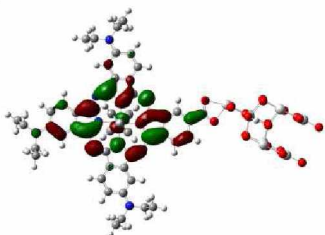
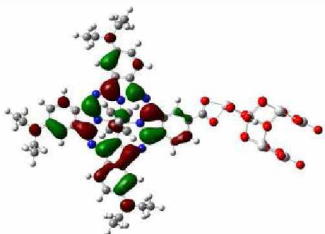
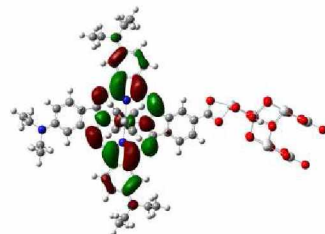
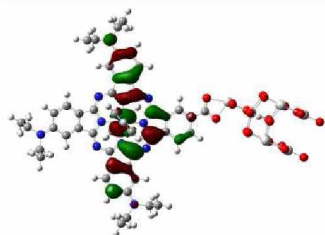
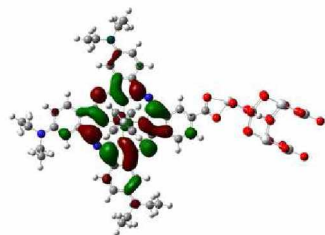
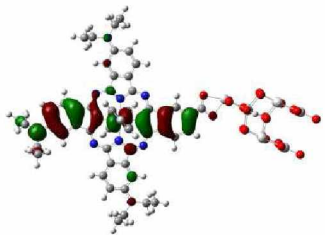
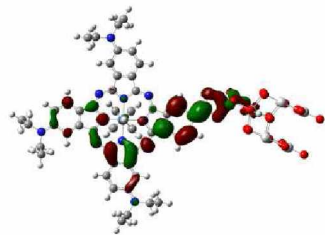
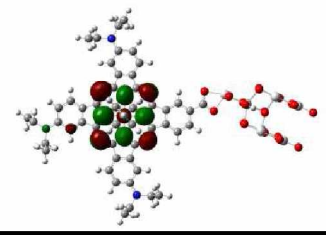
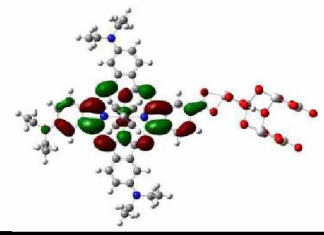


Figura 22. Par elétron-buraco dos orbitais naturais de transição dominantes para o estado excitado de maior força de oscilador na primeira banda de absorção.

O autovalor associado a esse NTO é superior a 0,96 e, portanto, o par elétron-buraco exibido na **Figura 22** representa em mais de 96% a deslocalização eletrônica da transição que ocorre em torno de 656 nm. A análise de uma transição via NTO, possibilita correlacionar a estrutura eletrônica dos estados, fundamental e excitado, pela diagonalização da matriz densidade da transição. Através dessa análise, os pares “elétron-buraco” gerados são capazes de mostrar com maior precisão de onde saem e para onde vão os elétrons excitados em uma determinada transição. O par elétron-buraco da transição em 655 nm mostra que, nesse caso, não há uma efetiva

participação de estados virtuais do TiO₂ na deslocalização eletrônica. Ademais, outras transições eletrônicas na primeira banda possuem valores significativos de forças de oscilador e, portanto, também foram exploradas e são mostradas na **Tabela 13**.

Tabela 13. Orbitais naturais de transição representados pelo par elétron-buraco dominante das principais transições eletrônicas do **Complexo IV** na região do visível.

λ (nm)	Buraco	Elétron	Autovalor NTO
601			0,895
582			0,898
538			0,904
328			0,413
310			0,629

As transições que ocorrem dentro da faixa da banda Q de absorção não envolvem uma transferência de carga efetiva para o semicondutor. No entanto, outras transições que ocorrem em torno de 320nm apresentam um maior caráter de transferência intramolecular de carga do fotossensibilizador para o semicondutor.

Todos esses dados sugerem que, dentre os complexos estudados, o **Complexo IV** se apresenta como o mais promissor para as aplicações que se tem interesse, haja vista seu deslocamento batocrômico da banda Q, menor gap HOMO-LUMO, maior participação dos grupos doadores nas transições eletrônicas de menor energia e transferências intramolecular de carga para o TiO_2 observadas nos dados de NTOs para comprimentos de ondas na região da banda B. Provavelmente, tudo isso esteja intimamente relacionado ao maior número de grupos doadores presentes na estrutura, que tendem a garantir absorção de luz em regiões mais próximas do vermelho e que sejam de injeção eletrônica na banda de condução da anatase. Isso não exclui o fato de que os outros derivados possuem comportamento similar, e que em uma possível síntese desses complexos o mais provável de se obter é uma mistura de complexos di, tri ou tetrassubstituídos e, portanto, um possível processo de separação/isolamento (por cromatografia, por exemplo) dos derivados pode ser evitado.

A despeito de todos esses dados, procedeu-se a uma análise posterior para verificar de maneira mais aprofundada a importância que o rutênio (II) exerce nas transferências eletrônicas desse complexo. Para isso, uma comparação entre o **Complexo IV** e seu derivado similar não metalado foi

realizada, avaliando-se outros aspectos qualitativos e quantitativos da estrutura eletrônica de cada um deles.

4.6 Avaliação do papel da presença do Ru(II) no centro do macrociclo

Até agora o trabalho esteve focado em fazer um comparativo entre quatro derivados da ftalocianina de rutênio ligados a um nanocluster de anatase. No entanto, não se avaliou precisamente qual a importância que o rutênio exerce nos processos de transferência eletrônicas desses materiais. Para isso, o derivado com quatro substituições (**Complexo IV**), que apresentou os melhores resultados, em termos de estrutura eletrônica, foi submetido a um estudo comparativo entre a ftalocianina de base livre e a derivada de Ru(II).

Partindo-se das estruturas otimizadas, procedeu-se às caracterizações teórico-espectroscópicas e parâmetros termodinâmicos dos complexos envolvidos nessa fase do trabalho. Ressalta-se que, nessa etapa, as metodologias DFT/TDDFT empregadas foram mais refinadas no intuito de prever com maior precisão as propriedades investigadas. Por exemplo, as bases utilizadas para essa fase de cálculo incluem em sua construção efeitos relativísticos.

Para facilitar a leitura, desse ponto em diante, o complexo com a ftalocianina base livre será denotado por **Complexo IV-BL** e o complexo com a ftalocianina de rutênio ainda será denotado por **Complexo IV**. O cálculo dos sessenta primeiros estados excitados foi feito utilizando nível de teoria CAM-B3LYP/DZPDKH. Esses mostram que o formato do espectro, com duas bandas de absorção, é preservado. Nota-se ainda, expressiva absorção na banda Q e forças de oscilador típicas de transições π, π^* intensas.

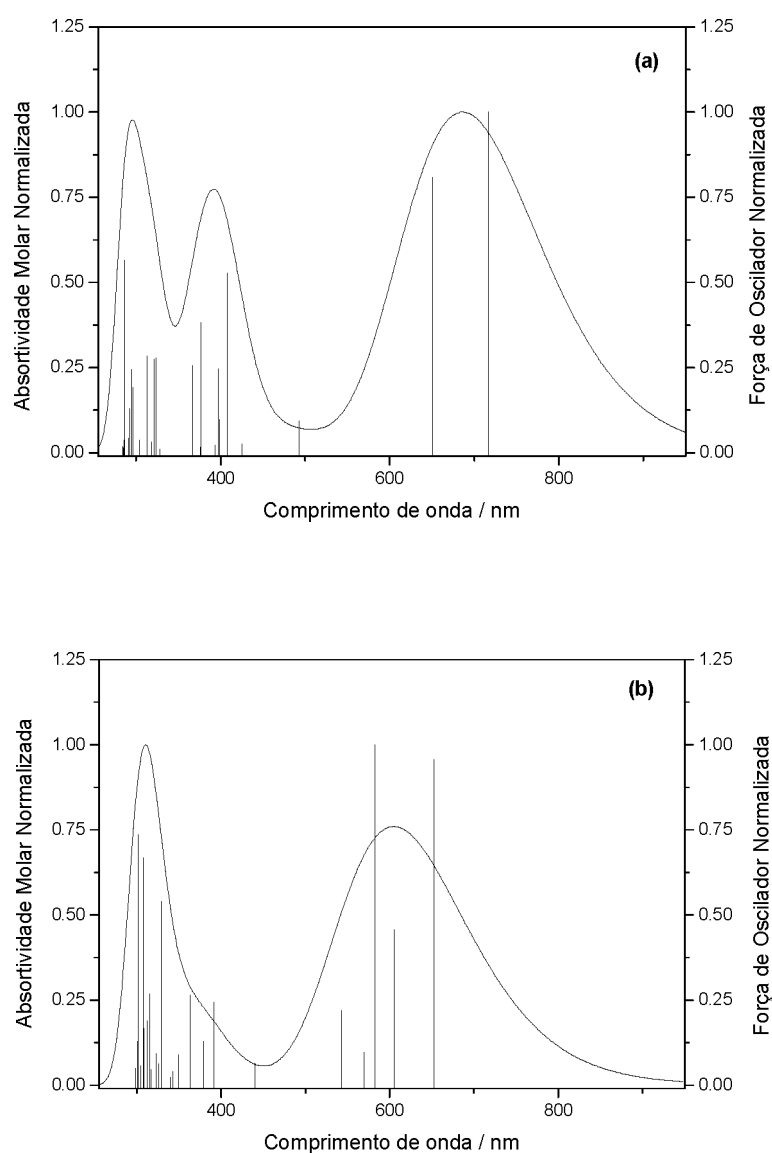


Figure 23. Espectros de absorção do **Complexo IV-BL (a)** e **Complexo IV (b)** simulados a partir de suas geometrias otimizadas em nível de teoria CAM-B3LYP/DZPDKH. Acetonitrila foi simulado como solvente.

É possível observar que o formato dos dois espectros, apesar de semelhantes, apresentam características cruciais que os diferenciam. Isso mostra que a inserção do metal no centro do macrociclo provoca uma mudança na estrutura eletrônica (STILLMAN; NYOKONG, 1989; RAWLING; MCDONAGH, 2007; CLAESSENS; HAHN; TORRES, 2008). Sabe-se que íons metálicos com camada aberta que interagem fortemente com o anel

macrocíclico da ftalocianina tais como Fe(II), Co(II) e o próprio Ru(II) apresentam deslocamento batocrômico na banda Q, com máximos de absorção entre 630 e 650 nm (CLAESSENS; HAHN; TORRES, 2008; NAS et al., 2014). Os espectros simulados para as espécies investigadas nesse trabalho evidenciam um deslocamento batocrômico no **Complexo IV-BL** em comparação ao **Complexo IV-BL**.

Tabela 14. Estados excitados presentes nas duas bandas de absorção do **Complexo IV-BL** e respectivos comprimentos de onda, forças de oscilador e contribuições dos orbitais.

Estado	λ (nm)	E (eV)	f	Principais configurações e seus respectivos pesos	Configuração da transição
S₁	717	1,73	0,9257	H → L (100%)	$\pi(\text{Mc})+n(\text{Dn}) \rightarrow \pi^*(\text{Mc})$
S₂	651	1,91	0,7489	H → L+1 (98%) H → 4 → L (2%)	$\pi(\text{Mc})+n(\text{Dn}) \rightarrow \pi^*(\text{Mc})$
S₃	493	2,52	0,0868	H → 1 → L (96%)	$n(\text{Dn})+\pi(\text{Mc}) \rightarrow \pi^*(\text{Mc})$
S₄	426	2,91	0,0246	H → 2 → L (63%) H → 2 → L+1 (20%)	$\pi(\text{Mc})+n(\text{Dn}) \rightarrow \pi^*(\text{Mc})$
S₅	408	3,04	0,4873	H → 3 → L (44%) H → 2 → L+1 (32%)	$\pi(\text{Mc})+n(\text{Dn}) \rightarrow \pi^*(\text{Mc})$
S₆	399	3,11	0,0905	H → L+2 (79%)	$\pi(\text{Mc})+n(\text{Dn}) \rightarrow d^*(\text{Ti})$
S₇	397	3,12	0,2294	H → 3 → L (16%) H → L+2 (31%) H → L+4 (15%)	$\pi(\text{Mc})+n(\text{Dn}) \rightarrow$ $\pi^*(\text{Mc})+d^*(\text{Ti})$
S₈	394	3,15	0,0199	H → 2 → L (16%) H → 1 → L+1 (67%)	$\pi(\text{Mc})+n(\text{Dn}) \rightarrow \pi^*(\text{Mc})$
S₉	377	3,29	0,3537	H → 3 → L (25%) H → 2 → L (10%) H → 2 → L+1 (45%)	$\pi(\text{Mc})+n(\text{Dn}) \rightarrow \pi^*(\text{Mc})$
S₁₀	376	3,30	0,0144	H → L+3 (98%)	$\pi(\text{Mc})+n(\text{Dn}) \rightarrow d^*(\text{Ti})$
S₁₁	367	3,38	0,2376	H → 3 → L+1 (76%) H → 1 → L+1 (17%)	$\pi(\text{Mc})+n(\text{Dn}) \rightarrow \pi^*(\text{Mc})$
S₁₇	328	3,78	0,0101	H → L+4 (38%) H → L+5 (17%) H → L+12 (20%)	$\pi(\text{Mc})+n(\text{Dn}) \rightarrow$ $\pi^*(\text{Mc})+d^*(\text{Ti})$
S₂₁	323	3,83	0,2578	H → 4 → L (50%) H → L+23 (14%) H → L+24 (21%)	$\pi(\text{Mc})+n(\text{Dn}) \rightarrow$ $\pi^*(\text{Mc})+d^*(\text{Ti})$
S₂₂	322	3,85	0,0174	H → 28 → L+3 (15%) H → 25 → L+3 (24%) H → 22 → L+3 (31%) H → 15 → L+3 (17%)	$d(\text{Ti}) \rightarrow d^*(\text{Ti})$
S₂₄	321	3,86	0,2538	H → 7 → L (13%) H → 4 → L (28%) H → L+6 (16%) H → L+23 (12%) H → L+24 (15%)	$\pi(\text{Mc})+n(\text{Dn}) \rightarrow$ $\pi^*(\text{Mc})+d^*(\text{Ti})$

S₂₈	319	3,89	0,0295	H → L+6 (74%)	$\pi(\text{Mc})+n(\text{Dn}) \rightarrow d^*(\text{Ti})$
S₂₉	313	3,97	0,2634	H – 7 → L (64%) H – 4 → L (15%)	$\pi(\text{Mc}) \rightarrow \pi^*(\text{Mc})+d^*(\text{Ti})$
S₃₄	304	4,08	0,0347	H – 15 → L+2 (29%) H – 6 → L+10 (17%) H – 6 → L+20 (11%) H – 5 → L+6 (19%)	$d(\text{Ti}) \rightarrow d^*(\text{Ti})$
S₄₁	296	4,18	0,1790	H – 9 → L (37%) H – 7 → L (9%) H → L+28 (28%)	$d(\text{Ti})+\pi(\text{Mc})+n(\text{Dn}) \rightarrow \pi^*(\text{Mc})+d^*(\text{Ti})$
S₄₃	295	4,21	0,2275	H – 9 → L (20%) H → L+11 (27%) H → L+28 (24%)	$d(\text{Ti})+\pi(\text{Mc})+n(\text{Dn}) \rightarrow \pi^*(\text{Mc})+d^*(\text{Ti})$
S₄₈	293	4,24	0,1200	H – 4 → L+1 (11%) H → L+18 (13%) H → L+28 (17%) H → L+30 (30%)	$\pi(\text{Mc})+n(\text{Dn}) \rightarrow \pi^*(\text{Mc})+d^*(\text{Ti})$
S₅₁	291	4,26	0,0400	H → L+13 (20%) H → L+16 (13%) H → L+18 (22%) H → L+30 (13%)	$\pi(\text{Mc})+n(\text{Dn}) \rightarrow d^*(\text{Ti})$
S₅₆	287	4,32	0,5228	H – 14 → L+1 (12%) H – 9 → L+1 (10%) H – 4 → L+1 (50%)	$d(\text{Ti})+\pi(\text{Mc})+n(\text{Dn}) \rightarrow \pi^*(\text{Mc})$
S₅₈	285	4,35	0,0340	H – 1 → L+2 (24%) H → L+13 (45%) H → L+14 (10%)	$\pi(\text{Mc})+n(\text{Dn}) \rightarrow d^*(\text{Ti})$
S₅₉	285	4,36	0,0140	H – 20 → L+4 (9%) H – 20 → L+5 (17%) H – 12 → L+14 (14%) H – 11 → L+10 (14%) H – 11 → L+20 (18%) H – 9 → L+6 (13%)	$d(\text{Ti})+\pi(\text{Mc}) \rightarrow d^*(\text{Ti})$
S₆₀	284	4,37	0,0173	H – 20 → L+4 (27%) H – 20 → L+5 (14%) H – 20 → L+6 (12%) H – 14 → L+4 (10%) H – 12 → L+6 (26%) H – 11 → L+20 (12%)	$d(\text{Ti})+\pi(\text{Mc}) \rightarrow d^*(\text{Ti})$

Ru – Ru(II); Mc – Macrociclo; Dn – Grupos doadores; Ti – Titânio;
d* refere-se aos orbitais moleculares com maior caráter de orbitais d, para as contribuições de, no mínimo, 10% de orbitais d do Ti.

A banda Q do **Complexo IV-BL** é caracterizada por duas transições intensas: $S_0 \rightarrow S_1$ em 717 nm, sendo essa uma transição HOMO-LUMO, e $S_0 \rightarrow S_2$ em 661 nm, da qual 98% é HOMO → LUMO+1. No entanto, essas duas transições não são de transferência de carga da ftalocianina para o semicondutor. O que sugere que processos de transferência de carga

fotoinduzida não ocorram a partir de absorções eletrônicas na banda Q do **Complexo IV-BL**. É importante ressaltar, que outras transições a partir do estado S_6 , e muitas delas com expressivos valores de força de oscilador, apresentam um deslocamento da densidade eletrônica do macrociclo para o nanocluster de dióxido de titânio. Além disso, outras transições possuem a densidade eletrônica concentrada principalmente sobre a anatase, como é o caso dos estados S_{22} , S_{34} , S_{59} e S_{60} , por exemplo.

A **Tabela 15** mostra a configuração de cada um dos orbitais moleculares envolvidos nas principais transições eletrônicas dos dois complexos estudados nessa fase do trabalho.

Tabela 15. Contribuição dos fragmentos nos orbitais moleculares que participam das principais transições eletrônicas do **Complexo IV-BL** e **Complexo IV**.

Orbital Molecular	Contribuição (%)				
	Ru(II) ^(a)	TiO ₂ ^(b)	Mciclo ^(c)	Doador ^(d)	Pi ^(e)
Complexo IV-BL	HOMO-9	3	96	1	
	HOMO-7	12	87	1	
	HOMO-4	2	95	3	
	HOMO-3	-	68	32	
	HOMO-2	-	57	43	
	HOMO-1	-	59	41	
	HOMO	-	88	11	
	LUMO	1	97	2	
	LUMO+1	-	97	3	
	LUMO+2	100	-	-	
	LUMO+3	98	2	-	
	LUMO+4	89	11	-	
	LUMO+5	95	5	-	
	LUMO+6	94	6	-	
	LUMO+8	87	13	-	
	LUMO+10	100	-	-	
	LUMO+11	95	5	-	
	LUMO+12	80	20	-	
	LUMO+13	100	-	-	
	LUMO+14	100	-	-	
	LUMO+16	99	1	-	
	LUMO+18	87	13	-	
	LUMO+20	100	-	-	
	LUMO+23	67	32	1	
	LUMO+24	44	56	-	
	LUMO+25	100	-	-	
	LUMO+27	99	1	-	

Complexo IV	HOMO-7	1	-	95	-	4
	HOMO-4	23	-	46	26	2
	HOMO-3	8	-	60	31	1
	HOMO-2	28	-	50	20	2
	HOMO-1	28	-	50	21	2
	HOMO	1	-	87	11	-
	LUMO	2	71	26	-	-
	LUMO+1	5	32	62	1	-
	LUMO+2	7	-	90	3	-
	LUMO+3	-	99	1	-	-
	LUMO+4	-	94	6	-	-
	LUMO+5	-	95	5	-	-
	LUMO+6	-	94	6	-	-
	LUMO+21	3	5	1	-	91
	LUMO+22	3	-	1	-	96
	LUMO+23	3	-	1	-	96
	LUMO+26	-	7	89	1	2

^aRu(II); ^bcluster de Anatase; ^cmacrociclo; ^dgrupos dietilamino; ^epiridinas axiais.

Quando comparado ao **Complexo IV-BL**, a presença do Ru(II) no **Complexo IV**, introduz uma certa complexidade na estrutura eletrônica do sistema, o que pode ser facilmente observado pela forma da banda Q no espectro de absorção, que envolve os cinco primeiros estados excitados (**Figura 23(b)**). Esses estados são formados por uma combinação variada de transições entre os orbitais moleculares HOMO-5 até HOMO, e LUMO até LUMO+2 (**Tabela 16**).

Tabela 16. Estados excitados presentes nas duas bandas de absorção do **Complexo IV** e respectivos comprimentos de onda, forças de oscilador e contribuições dos orbitais.

Estado	λ (nm)	E (eV)	f	Principais configurações e seus respectivos pesos	Configuração da transição
S₁	652	1,90	0,5874	H - 4 → L+1 (3%) H - 2 → L+1 (10%) H - 1 → L+1 (3%) H - 2 → L (4%) H → L (24%) H → L+1 (56%)	$\pi(\text{Mc})+n(\text{Dn})$ $\rightarrow \pi^*(\text{Mc})+d^*(\text{Ti})$
S₂	605	2,05	0,2805	H - 2 → L+1 (18%) H - 1 → L+1 (17%) H - 1 → L+2 (15%) H → L+1 (17%)	$\pi(\text{Mc})+n(\text{Dn})+d(\text{Ru})$ $\rightarrow \pi^*(\text{Mc})+d^*(\text{Ti})$
S₃	583	2,13	0,6146	H → L+2 (87%)	$\pi(\text{Mc})+n(\text{Dn}) \rightarrow \pi^*(\text{Mc})$
S₄	569	2,18	0,0596	H - 2 → L (11%) H - 2 → L+1 (25%) H - 1 → L+2 (42%)	$\pi(\text{Mc})+n(\text{Dn})+d(\text{Ru})$ $\rightarrow \pi^*(\text{Mc})+d^*(\text{Ti})$

S₅	542	2,29	0,1347	H – 2 → L+2 (23%) H – 1 → L+1 (17%) H – 1 → L+2 (24%) H → L+2 (14%)	$\pi(\text{Mc})+n(\text{Dn})+d(\text{Ru})$ $\rightarrow \pi^*(\text{Mc})+d^*(\text{Ti})$
S₈	440	2,82	0,0394	H – 2 → L+2 (56%) H – 1 → L+1 (17%)	$\pi(\text{Mc})+n(\text{Dn})+d(\text{Ru})$ $\rightarrow \pi^*(\text{Mc})+d^*(\text{Ti})$
S₁₁	391	3,17	0,1494	H – 4 → L (13%) H – 4 → L+1 (30%) H – 3 → L (12%) H – 3 → L+1 (27%) H – 2 → L+1 (13%)	$\pi(\text{Mc})+n(\text{Dn})+d(\text{Ru})$ $\rightarrow \pi^*(\text{Mc})+d^*(\text{Ti})$
S₁₃	379	3,27	0,0795	H – 3 → L+2 (85%)	$\pi(\text{Mc})+n(\text{Dn}) \rightarrow \pi^*(\text{Mc})$
S₁₅	363	3,41	0,1622	H – 5 → L+2 (21%) H – 4 → L (11%) H – 4 → L+1 (25%) H – 3 → L (12%) H – 3 → L+1 (27%)	$\pi(\text{Mc})+n(\text{Dn})+d(\text{Ru})$ $\rightarrow \pi^*(\text{Mc})+d^*(\text{Ti})$
S₁₇	349	3,55	0,0551	H – 5 → L (11%) H – 5 → L+1 (26%) H – 5 → L+2 (27%) H – 3 → L+1 (9%)	$\pi(\text{Mc})+n(\text{Dn})+d(\text{Ru})$ $\rightarrow \pi^*(\text{Mc})+d^*(\text{Ti})$
S₂₉	329	3,77	0,3310	H – 4 → L+2 (67%) H – 4 → L+2 (11%)	$\pi(\text{Mc})+n(\text{Dn})+d(\text{Ru})$ $\rightarrow \pi^*(\text{Mc})$
S₃₅	322	3,85	0,0567	H – 7 → L+1 (17%) H – 4 → L+2 (12%) H – 1 → L+12 (10%)	$\pi(\text{Mc})+n(\text{Dn})+d(\text{Ru})$ $\rightarrow \pi^*(\text{Mc})+d^*(\text{Ti})$
S₄₂	316	3,93	0,1643	H – 7 → L+1 (8%) H – 4 → L+2 (8%) H – 2 → L+1 (8%) H – 1 → L+22 (10%) H → L+32 (8%)	$\pi(\text{Mc})+n(\text{Dn})+d(\text{Ru})$ $\rightarrow \pi^*(\text{Mc})+d^*(\text{Ti})+\pi^*(\text{py})$
S₄₃	313	3,97	0,1162	H – 5 → L+21 (13%) H – 2 → L+22 (16%) H – 1 → L+21 (63%)	$\pi(\text{Mc})+n(\text{Dn})+d(\text{Ru})$ $\rightarrow \pi^*(\text{py})$
S₄₆	308	4,02	0,1016	H – 4 → L+21 (13%) H – 3 → L+21 (10%) H – 2 → L+21 (66%)	$\pi(\text{Mc})+n(\text{Dn})+d(\text{Ru})$ $\rightarrow \pi^*(\text{py})$
S₄₇	307	4,03	0,4103	H – 18 → L (10%) H – 7 → L (18%) H – 7 → L+1 (42%) H – 2 → L+21 (10%)	$\pi(\text{Mc}) \rightarrow \pi^*(\text{Mc})+d^*(\text{Ti})$
S₅₅	302	4,11	0,4520	H – 2 → L+22 (17%) H – 1 → L+26 (16%) H – 1 → L+32 (10%) H → L+37 (19%)	$\pi(\text{Mc})+n(\text{Dn})+d(\text{Ru})$ $\rightarrow \pi^*(\text{Mc})+d^*(\text{Ti}) + \pi^*(\text{py})$
S₅₇	301	4,13	0,0222	H – 2 → L+3 (75%) H – 2 → L+22 (8%)	$\pi(\text{Mc})+n(\text{Dn})+d(\text{Ru})$ $\rightarrow d^*(\text{Ti})+\pi^*(\text{py})$
S₆₀	298	4,16	0,0309	H – 12 → L+8 (10%) H – 12 → L+11 (16%) H – 11 → L+11 (12%) H – 8 → L+11 (11%)	$\pi(\text{Mc})+d(\text{Ti}) \rightarrow d^*(\text{Ti})$

Ru – Ru(II); Mc – Macrocielo; Dn – Grupos doadores; Ti – Titânio;
d* refere-se aos orbitais moleculares com maior caráter de orbitais d, para as contribuições de, no mínimo, 10% de orbitais d do Ti e Ru.

Diferente do observado no **Complexo IV-BL**, a ocorrência de transferência de carga fotoinduzida entre estados singletos a partir do macrociclo para a Anatase no **Complexo IV** é evidente. Esses resultados sugerem que esses processos devam ocorrer a partir de estados excitados presentes na banda Q, principalmente o S_1 .

A **Figura 24** representa os principais orbitais de fronteira que participam da transição $S_0 \rightarrow S_1$ no **Complexo IV**.

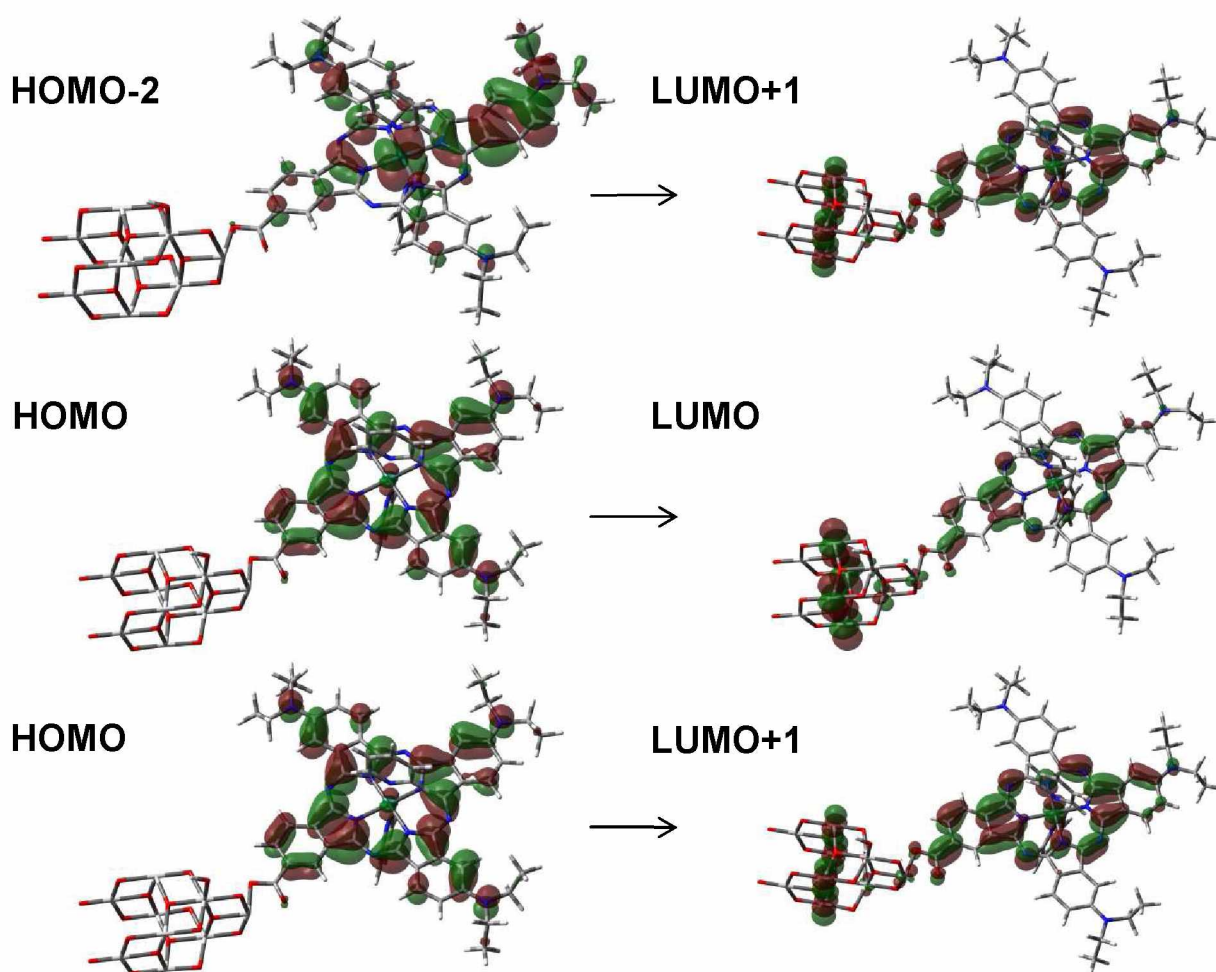


Figura 24. Principais configurações relacionadas a transição $S_0 \rightarrow S_1$, mostrando a representação de cada orbital molecular envolvido. A soma dos pesos dessas configurações corresponde a 90% do total.

Os dados na **Tabela 16** e na **Figura 24** sugerem que, para o **Complexo IV**, há transferência de carga interfacial entre o macrociclo da ftalocianina de rutênio(II) e o nanocluster de anatase. A **Tabela 15** mostra que os orbitais

LUMO e LUMO+1, presentes na transição S_0-S_1 , são responsáveis pela injeção de, respectivamente, 71% e 32% de densidade eletrônica do macrociclo no óxido semiconductor. As configurações contendo o LUMO representam apenas 28% do peso total da transição S_0-S_1 , **Tabela 16**, sua influência ponderada é de 55%, enquanto que o LUMO+1 tem uma influência ponderada de 45%, Esses valores podem ser obtidos da seguinte forma:

$$[P_{C1} + P_{C2} + P_{C3} + P_{C6}] \times 0,32 + [P_{C4} + P_{C5}] \times 0,71 = [0,03 + 0,10 + 0,03 + 0,56] \times 0,04 + [0,04 + 0,24] \times 0,99 = 0,2304 + 0,2772 = 0,5076,$$

Outro fator que merece especial atenção é que, sob excitação eletrônica, certos íons metálicos coordenados ao centro do macrociclo de ftalocianinas tendem a induzir uma redistribuição na densidade eletrônica, concentrando-a em uma direção (UENO et al., 2012; SAMANTA; DAS, 2015; BABA; SUZUKI; OKU, 2016). Assim, ao introduzir assimetria na estrutura de metaloftalocianinas, com formação de sistemas “push-pull”, deve favorecer a transferência eletrônica do sensibilizador no estado excitado para a banda de condução do semiconductor pelo acoplamento eletrônico entre o LUMO do corante e orbitais 3d do titânio (REDDY et al., 2007).

A ocorrência de transferência de carga fotoinduzida se torna ainda mais evidente para o **Complexo IV**, do ponto de vista de parâmetros espectroscópicos e termodinâmicos relacionados ao funcionamento de dispositivos baseados em DSCs, **Tabela 17** e **Figura 25**.

Tabela 17. Parâmetros termodinâmicos e espectroscópicos relacionados ao funcionamento de uma hipotética DSC baseada nos complexos estudados.

Complexo	LHE/ %	E_{OX}^{dye} / kJ mol ⁻¹	E_{OX}^{dye*} / kJ mol ⁻¹	ΔG^{inj} / kJ mol ⁻¹	ΔG^{reg} / kJ mol ⁻¹	E_{0-0} /eV (kJ/mol)
Complexo IV-BL	88	+27,34	-102,14	+287,86	-490,44 ^a -505,91 ^b	1,3420 (129,483)
Complexo IV	74	-335,13	-488,17	-98,17	-127,97 ^a -143,44 ^b	1,5862 (153,045)

^a Para o par redox I^-/I_3^- ; ^b Para o par redox $[Co(bpy)_3]^{2+/3+}$

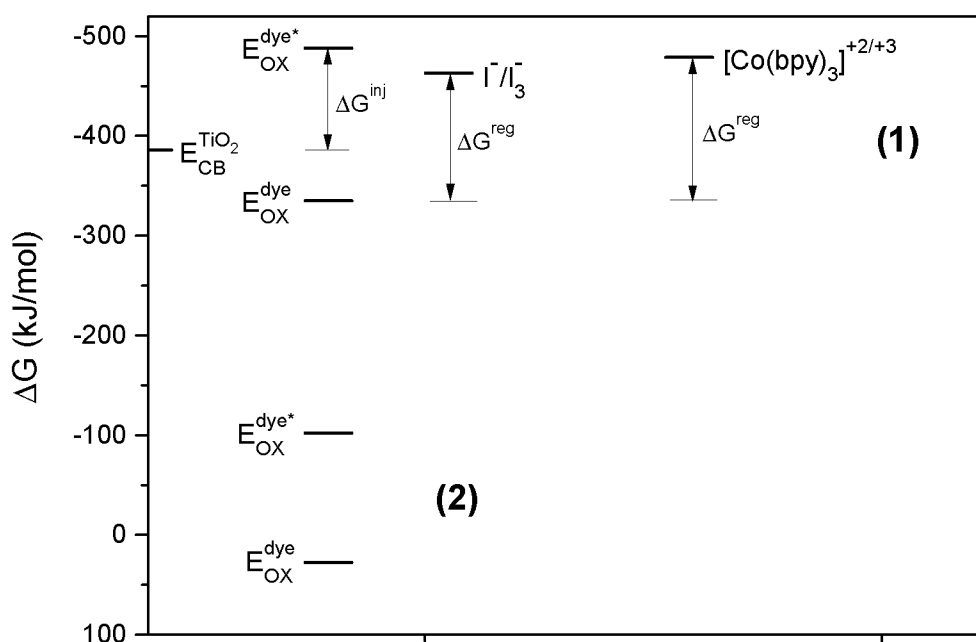


Figure 25. Parâmetros termodinâmicos relacionados ao funcionamento hipotético de uma célula solar sensibilizada por corante baseada nos compostos explorados nesse trabalho, **(1), Complexo IV; (2), Complexo IV-BL.**

Como sugerem os dados da **Tabela 17** e **Figura 25**, ambos os complexos devem apresentar boas propriedades relacionadas à captação de luz, haja vista os expressivos valores de LHE. Entretanto, apesar do **Complexo IV-BL** apresentar um alto valor de LHE e potencial de oxidação do estado fundamental (E_{OX}^{dye}) favorável quando comparado aos eletrólitos considerados

nesse estudo, o potencial de oxidação da espécie no estado excitado, quando comparado ao nível de energia da banda de condução do dióxido de titânio, mostra que a injeção eletrônica fotoinduzida no **Complexo IV-BL** não é viável. Por outro lado, os valores calculados para o **Complexo IV** mostram que ambos os potenciais de oxidação, do estado fundamental (E_{OX}^{dye}) e excitado (E_{OX}^{dye*}) são favoráveis. Isso é provavelmente uma consequência do bom acoplamento eletrônico entre a ftalocianina de rutênio (II) assimétrica e a anatase (GIRIBABU et al., 2011). Ademais, o expressivo valor de ΔG^{inj} desse complexo deve ser um limitante para que o elétron retorne para sua origem, reduzindo a possibilidade de ocorrência de processos de recombinação eletrônica. Isso, combinado a ação do eletrólito adequado (nesse caso foram considerados os pares redox bem conhecidos (I^-/I_3^- e $[Co(bpy)_3]^{2+/3+}$) deve assegurar um alto IPCE (Incident Photon Current Efficiency).

A ocorrência de ligação química entre a ftalocianina de rutênio (II) e o semicondutor favorece o acoplamento eletrônico entre o sensibilizador e orbitais 3d do titânio, o que pode ser verificado pelo formato dos orbitais LUMO e LUMO+1 dos estados S_1 e T_1 . Além disso, a presença do íon metálico no centro do macrociclo deve levar a uma competição entre o S_1 e o T_1 como rotas de transferência de carga interfacial (MORANDEIRA et al., 2007; PREZHDO; DUNCAN; PREZHDO, 2008; MARTIN-GOMIS; FERNÁNDEZ-LÁZARO; SASTRE-SANTOS, 2014).

É sabido que o rutênio, bem como outros átomos pesados tende a favorecer a ocorrência de ISC em complexos ou outros sistemas moleculares, devido a sua capacidade de induzir o acoplamento spin-órbita (TURRO; RAMAMURTHY; SCAIANO, 2010; FANTACCI; RONCA; DE ANGELIS, 2014).

Por exemplo, a presença do Ru(II) favorece a supressão de fluorescência, fazendo do ISC a principal rota de desativação de estados excitados em compostos de coordenação (RODRÍGUEZ-MORGADE et al., 2006; KOOPS et al., 2009). As diferentes simetrias dos orbitais entre o S_1 e o estado tripleto adjacente (T_5), é consistente com essa tendência (EL-SAYED, 1963), como mostra a **Figure 26**.

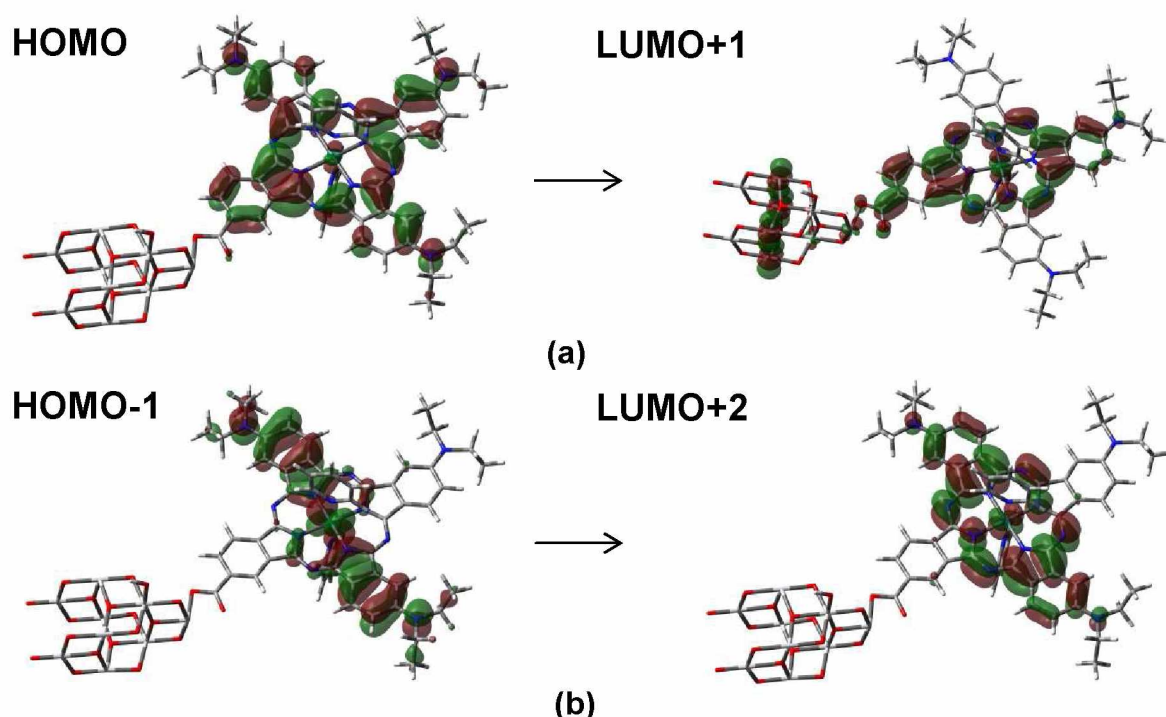


Figure 26. Representação da principal configuração para o S_1 e o T_5 do **Complexo IV**: Enquanto que a simetria orbital do S_1 **(a)** é 56%, devido a transição HOMO→LUMO+1, em T_5 **(b)** a simetria orbital é 66%, devido a HOMO-1→LUMO+2.

Ademais, o pequeno gap de energia entre esses dois estados, em torno de 0,021 eV, sugere um eficiente ISC para o **Complexo IV** seguido por uma rápida conversão interna com população do estado T_1 (ZHANG et al., 2014).

O estado T_1 envolve majoritariamente as transições HOMO-LUMO, com 27% e HOMO-LUMO+1, com 64% do peso total, um comportamento similar ao

observado para o S_1 . Considerando que, assim como sugerido pelos resultados, o ISC é um processo bastante favorável e que os OMs envolvidos nesse estado são similares aos do S_1 , é muito plausível que a injeção eletrônica possa ocorrer de ambos estados. No entanto, como sugerem os dados teóricos, o acoplamento spin-órbita é muito eficiente. Assim, a rota preferencial de injeção deve ser a partir do T_1 . Estudos experimentais baseados em medidas resolvidas no tempo, envolvendo metalofthalocianinas associadas ao semicondutor (não ligadas quimicamente), sugerem que a transferência de carga ocorre em intervalos de tempo muito curtos, envolvendo preferencialmente estados tripleto.

Importante ressaltar que, independente de qual rota (tripleto ou singleto) seja a preferencial para a ocorrência da transferência de carga fotoinduzida, o comportamento dos dois estados (S_1 e T_1) são muito similares e ambos tendem a apresentar deslocamento de carga para a banda de condução do semicondutor, o que confirma o importante papel do rutênio (II) em sistemas como esses.

5 CONCLUSÕES

Neste estudo, empregando metodologias da Teoria do Funcional de Densidade e sua abordagem Dependente do Tempo, foram avaliados aspectos eletrônicos de quatro derivados formados a partir da associação química entre a ftalocianina de rutênio (II) e o dióxido de titânio, anatase, com foco na possibilidade de ocorrência de transferência de carga fotoinduzida (TCFI) do corante para o semicondutor.

O funcional CAM-B3LYP se mostrou, conforme esperado, adequado na estimativa das propriedades espectroscópicas desses compostos, assim como na avaliação da possibilidade de TCFI, tendo em vista o fato de que este funcional tem sido sugerido para a descrição de sistemas tipo “push-pull”. Todos os derivados estudados apresentaram expressiva capacidade de absorver radiação na região do visível.

Os resultados obtidos nas análises feitas para os quatro derivados, sugerem que o **Complexo IV** é o mais promissor para aplicações em dispositivos fotônicos de conversão de energia. O deslocamento batocrômico da banda Q, menor gap HOMO-LUMO, maior participação dos grupos doadores nas transições eletrônicas, são indicativos disso. Nesse sentido, utilizando um conjunto de bases atômicas mais apropriado, as propriedades eletrônicas do **Complexo IV** e de seu análogo sem metal, o complexo base livre **Complexo IV-BL**, foram analisados com mais detalhe.

Apesar do **complexo IV-BL** apresentar elevada capacidade de captação de luz, o que representaria uma vantagem do ponto de vista econômico e ambiental (devido à ausência de metal pesado), este não

apresenta capacidade de promover TCFI, já que a densidade eletrônica tende a permanecer sobre o macrociclo. Isso se torna ainda mais evidente quando os dados termodinâmicos relacionados ao funcionamento de uma CSSC hipotética são analisados.

No caso do **Complexo IV**, os resultados mostram-se promissores, pois com a excitação eletrônica da banda Q, a injeção eletrônica em direção a anatase é evidente, envolvendo os orbitais LUMO e LUMO+1. O formato dos orbitais envolvidos nos estados S_1 e T_1 sugere que a ligação química entre ftalocianina de Ru(II) e o dióxido de titânio, através do grupo carboxilato, favorece o acoplamento eletrônico entre orbitais virtuais do corante e orbitais 3d do titânio. Os resultados ainda sugerem que os estados S_1 e T_1 são rotas viáveis para a ocorrência de transferência de carga fotoinduzida, embora o caminho via T_1 seja preferencial, em concordância com evidências experimentais, devido à elevada probabilidade de acoplamento spin-órbita, induzido pela presença do rutênio.

Os mesmos parâmetros termodinâmicos calculados para o **Complexo V-BL**, sugerem que o derivado metalado é plenamente viável para aplicação na construção de dispositivos de conversão de energia solar em elétrica.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O trabalho efetuado até o momento abre um horizonte promissor na área de processos de conversão de energia solar. Trabalhos futuros poderão envolver o emprego das metodologias utilizadas nessa tese, no estudo de outros sistemas. A quantificação de outros parâmetros, importantes para a definição da eficiência de células solares de corante, é outro caminho que deve ser trilhado. Alternativas ao uso do metal rutênio é um caminho a ser considerado, tendo em vista as restrições ambientais que o uso deste metal pode causar. Analisar grupos doadores e aceptores mais eficientes, além das posições em que o corante se ancora na superfície do TiO_2 , são linhas passíveis de serem seguidas adiante.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADELOYE, A. O.; AJIBADE, P. A. Synthesis, Characterization, Electrochemistry, and Spectroscopic Properties of Some Anthracenyl Functionalized Phthalocyanine Complexes of Ruthenium(II). **Journal of Chemistry**, v. 2014, p. 8, 2014.

AKPAN, U. G.; HAMEED, B. H. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, n. 2–3, p. 520-529, 2009.

AMOS, A. T.; HALL, G. G. Single Determinant Wave Functions. **Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences**, v. 263, n. 1312, p. 483-493, 1961.

ARAÚJO, D. M. S.; UENO, L. T.; PATROCINIO, A. O. T.; MACHADO, A. E. H. Evaluation of the Photophysics of Four Ru(II) Phthalocyanine/TiO₂(Anatase) Complexes Using DFT Methods. **Revista Processos Químicos**, v. 9, n. 18, p. 73-77, 2015.

ARCHANA, P. S.; GUPTA, A.; YUSOFF, M. M.; JOSE, R. Tungsten doped titanium dioxide nanowires for high efficiency dye-sensitized solar cells. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 16, p. 7448-7454, 2014.

BABA, S.; SUZUKI, A.; OKU, T. Electronic structures and magnetic/optical properties of metal phthalocyanine complexes. **AIP Conference Proceedings**, v. 1709, p. 020012, 2016.

BARROS, C. L.; DE OLIVEIRA, P. J. P.; JORGE, F. E.; CANAL NETO, A.; CAMPOS, M. Gaussian basis set of double zeta quality for atoms Rb through Xe: application in non-relativistic and relativistic calculations of atomic and molecular properties. **Molecular Physics**, v. 108, n. 15, p. 1965-1972, 2010.

BATISTA, P. S. **Propriedades morfológicas e estruturais e rendimento quântico de geração de radicais hidroxila em amostras sintetizadas de dióxido de titânio**. Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2010.

BECKE, A. D. Density-Functional Thermochemistry .3. The Role of Exact Exchange. **Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 7, p. 5648-5652, 1993.

BISQUERT, J.; CAHEN, D.; HODES, G.; RUHLE, S.; ZABAN, A. 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, 2004.

BISWAL, N.; DAS, D. P.; MARTHA, S.; PARIDA, K. M. Efficient hydrogen production by composite photocatalyst CdS-ZnS/zirconium-titanium phosphate (ZTP) under visible light illumination (vol 36, pg 13452, 2011). **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 7, p. 6118-6118, 2012.

BORGES, K. A.; SANTOS, L. M.; PANIAGO, R. M.; BARBOSA NETO, N. M.; SCHNEIDER, J.; BAHNEMANN, D. W.; PATROCINIO, A. O. T.; MACHADO, A. E. H. Characterization of a highly efficient N-doped TiO₂ photocatalyst prepared via factorial design. **New Journal of Chemistry**, v. 40, n. 9, p. 7846-7855, 2016.

BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur Quantentheorie der Molekeln. **Annalen der Physik**, v. 389, n. 20, p. 457-484, 1927.

BRAUN, A.; TCHERNIAC, J. Über die Produkte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid. **Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft**, v. 40, n. 2, p. 2709-2714, 1907.

BYRNE, G. T.; LINSTED, R. P.; LOWE, A. R. 213. Phthalocyanines. Part II. The preparation of phthalocyanine and some metallic derivatives from o-cyanobenzamide and phthalimide. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, p. 1017-1022, 1934.

CAMMIDGE, A. N.; BERBER, G.; CHAMBRIER, I.; HOUGH, P. W.; COOK, M. J. Octaalkylphthalocyaninato ruthenium(II) complexes with mixed axial ligands and supramolecular porphyrin:phthalocyanine structures derived from them. **Tetrahedron**, v. 61, n. 16, p. 4067-4074, 2005.

CANAL NETO, A.; JORGE, F. E. All-electron double zeta basis sets for the most fifth-row atoms: Application in DFT spectroscopic constant calculations. **Chemical Physics Letters**, v. 582, p. 158-162, 2013.

CHEN, S.-L.; YANG, L.-N.; LI, Z.-S. How to design more efficient organic dyes for dye-sensitized solar cells? Adding more sp²-hybridized nitrogen in the triphenylamine donor. **Journal of Power Sources**, v. 223, p. 86-93, 2013.

CHEN, Z.; ZHONG, W.; LIANG, Z.; LI, W.; HE, G.; WANG, Y.; LI, W.; XIE, Y.; HE, Q. Photocatalytic Activity Enhancement of Anatase TiO₂ by Using TiO. **Journal of Nanomaterials**, v. 2014, p. 9, 2014.

CLAESSENS, C. G.; HAHN, U.; TORRES, T. Phthalocyanines: From outstanding electronic properties to emerging applications. **The Chemical Record**, v. 8, n. 2, p. 75-97, 2008.

CONDON, E. A Theory of Intensity Distribution in Band Systems. **Physical Review**, v. 28, n. 6, p. 1182-1201, 1926.

CONDON, E. U. Nuclear Motions Associated with Electron Transitions in Diatomic Molecules. **Physical Review**, v. 32, n. 6, p. 858-872, 1928.

COSSI, M.; REGA, N.; SCALMANI, G.; BARONE, V. Energies, structures, and electronic properties of molecules in solution with the C-PCM solvation model. **Journal of Computational Chemistry**, v. 24, n. 6, p. 669-681, 2003.

COUTINHO, N. H. M. K. **Métodos de Química Teórica E Modelagem Molecular**: Editora Livraria da Física, 2007

DAVIDSON, E. R.; FELLER, D. Basis set selection for molecular calculations. **Chemical Reviews**, v. 86, n. 4, p. 681-696, 1986.

DE BERRÊDO, R. C.; JORGE, F. E. All-electron double zeta basis sets for platinum: Estimating scalar relativistic effects on platinum(II) anticancer drugs. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 961, n. 1-3, p. 107-112, 2010.

DE DIESBACH, H.; VON DER WEID, E. Quelques sels complexes des o-dinitriles avec le cuivre et la pyridine. **Helvetica Chimica Acta**, v. 10, n. 1, p. 886-888, 1927.

DHOLAM, R.; PATEL, N.; MIOTELLO, A. Efficient H₂ production by water-splitting using indium-tin-oxide/V-doped TiO₂ multilayer thin film photocatalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 11, p. 6519-6528, 2011.

DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. **Surface Science Reports**, v. 48, n. 5-8, p. 53-229, 2003.

DING, W.-L.; WANG, D.-M.; GENG, Z.-Y.; ZHAO, X.-L.; XU, W.-B. Density functional theory characterization and verification of high-performance indoline dyes with D-A- π -A architecture for dye-sensitized solar cells. **Dyes and Pigments**, v. 98, n. 1, p. 125-135, 2013.

EL-SAYED, M. A. Spin—Orbit Coupling and the Radiationless Processes in Nitrogen Heterocyclics. **The Journal of Chemical Physics**, v. 38, n. 12, p. 2834-2838, 1963.

ENAKIEVA, Y. Y.; GORBUNOVA, Y. G.; NEFEDOV, S. E.; TSIVADZE, A. Y. Synthesis and structure of the (R₄Pc)Ru(TED)₂ complex, where R₄Pc²⁻ is the tetra-15-crown-5-phthalocyaninate dianion and TED is triethylenediamine. **Mendeleev Communications**, v. 14, n. 5, p. 193-194, 2004.

FANTACCI, S.; RONCA, E.; DE ANGELIS, F. Impact of Spin—Orbit Coupling on Photocurrent Generation in Ruthenium Dye-Sensitized Solar Cells. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 5, n. 2, p. 375-380, 2014.

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

FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; SCALMANI, G.; BARONE, V.; MENNUCCI, B.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; CARICATO, M.; LI, X.; HRATCHIAN, H. P.; IZMAYLOV, A. F.; BLOINO, J.; ZHENG, G.; SONNENBERG, J. L.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K.; FUKUDA, R.; HASEGAWA, J.; ISHIDA, M.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; KITAO, O.; NAKAI, H.; VREVEN, T.; MONTGOMERY JR., J. A.; PERALTA, J. E.; OGILIO, F.; BEARPARK, M. J.; HEYD, J.; BROTHERS, E. N.; KUDIN, K. N.; STAROVEROV, V. N.; KOBAYASHI, R.; NORMAND, J.; RAGHAVACHARI, K.; RENDELL, A. P.; BURANT, J. C.; IYENGAR, S. S.; TOMASI, J.; COSSI, M.; REGA, N.; MILLAM, N. J.; KLENE, M.; KNOX, J. E.; CROSS, J. B.; BAKKEN, V.; ADAMO, C.; JARAMILLO, J.; GOMPERTS, R.; STRATMANN, R. E.; YAZYEV, O.; AUSTIN, A. J.; CAMMI, R.; POMELLI, C.; OCHTERSKI, J. W.; MARTIN, R. L.; MOROKUMA, K.; ZAKRZEWSKI, V. G.; VOTH, G. A.; SALVADOR, P.; DANNENBERG, J. J.; DAPPRICH, S.; DANIELS, A. D.; FARKAS, Ö.; FORESMAN, J. B.; ORTIZ, J. V.; CIOŚLOWSKI, J.; FOX, D. J. **Gaussian 09**. 2013. www.gaussian.com

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, v. 238, n. 5358, p. 37-38, 1972.

GHADIRI, E.; ZAKEERUDDIN, S. M.; HAGFELDT, A.; GRÄTZEL, M.; MOSER, J.-E. Ultrafast charge separation dynamics in opaque, operational dye-sensitized solar cells revealed by femtosecond diffuse reflectance spectroscopy. **Scientific Reports**, v. 6, p. 24465, 2016.

GILBERT, T. L. Hohenberg-Kohn theorem for nonlocal external potentials. **Physical Review B**, v. 12, n. 6, p. 2111-2120, 1975.

GIRIBABU, L.; BESSHO, T.; SRINIVASU, M.; VIJAYKUMAR, C.; SOUJANYA, Y.; REDDY, V. G.; REDDY, P. Y.; YUM, J.-H.; GRATZEL, M.; NAZEERUDDIN, M. K. A new family of heteroleptic ruthenium(ii) polypyridyl complexes for sensitization of nanocrystalline TiO₂ films. **Dalton Transactions**, v. 40, n. 17, p. 4497-4504, 2011.

GOMES, W. R. **Estudo sobre a estrutura eletrônica de ftalocianinas metaladas para aplicação em células solares sensibilizadas por corante**. Instituto de Química - UFU, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2012.

GONCALVES, L. M.; BERMUDEZ, V. D.; RIBEIRO, H. A.; MENDES, A. M. Dye-sensitized solar cells: A safe bet for the future. **Energy & Environmental Science**, v. 1, n. 6, p. 655-667, 2008.

GRATZEL, M. Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells. **Inorganic Chemistry**, v. 44, n. 20, p. 6841-6851, 2005.

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

GUO, Q.; COCKS, I.; WILLIAMS, E. M. The adsorption of benzoic acid on a TiO₂(110) surface studied using STM, ESDIAD and LEED. **Surface Science**, v. 393, n. 1–3, p. 1-11, 1997.

GURUNATHAN, K.; MARUTHAMUTHU, P.; SASTRI, M. V. C. Photocatalytic hydrogen production by dye-sensitized Pt/SnO₂ and Pt/SnO₂/RuO₂ in aqueous methyl viologen solution. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 22, n. 1, p. 57-62, 1997.

HARRISON, W. A. **Electronic Structure and the Properties of Solids - The Physics of the Chemical Bond**: secondary title: Dover Publications, 1989.

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, 1985a.

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, 1985b.

HISATOMI, T.; KUBOTA, J.; DOMEN, K. Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 22, p. 7520-7535, 2014.

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

HUANG, C. W.; LIAO, C. H.; WU, C. H.; WU, J. C. S. Photocatalytic water splitting to produce hydrogen using multi-junction solar cell with different deposited thin films. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 107, n., p. 322-328, 2012.

JACQUEMIN, D.; WATHELET, V.; PERPETE, E. A.; ADAMO, C. Extensive TD-DFT Benchmark: Singlet-Excited States of Organic Molecules. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 5, n. 9, p. 2420-2435, 2009.

JENSEN, F. **Introduction to Computational Chemistry**: John Wiley & Sons, 2006

JIANG, J. **Functional phthalocyanine molecular materials**. Berlin; Heidelberg: Springer, 2010, v.135 (Structure and Bonding)

JONO, R.; FUJISAWA, J.; SEGAWA, H.; YAMASHITA, K. Theoretical Study of the Surface Complex between TiO₂ and TCNQ Showing Interfacial Charge-Transfer Transitions. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 2, n. 10, p. 1167-1170, 2011.

JORGE, F. E.; CANAL NETO, A.; CAMILETTI, G. G.; MACHADO, S. F. Contracted Gaussian basis sets for Douglas–Kroll–Hess calculations: Estimating scalar relativistic effects of some atomic and molecular properties. **The Journal of Chemical Physics**, v. 130, n. 6, p. 064108, 2009.

JOSHI, A. S.; DINCER, I.; REDDY, B. V. Solar hydrogen production: A comparative performance assessment (vol 36, pg 11246, 2011). **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 2, p. 1852-1852, 2012.

K. NAZEERUDDIN, M.; HUMPHRY-BAKER, R.; GRATZEL, M.; A. MURRER, B. Efficient near IR sensitization of nanocrystalline TiO₂ films by ruthenium phthalocyanines. **Chemical Communications**, n. 6, p. 719-720, 1998.

KAPILASHRAMI, M.; ZHANG, Y.; LIU, Y.-S.; HAGFELDT, A.; GUO, J. Probing the Optical Property and Electronic Structure of TiO₂ Nanomaterials for Renewable Energy Applications. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 19, p. 9662-9707, 2014.

KOBAYASHI, N.; MACK, J.; ISHII, K.; STILLMAN, M. J. Electronic structure of reduced symmetry peripheral fused-ring-substituted phthalocyanines. **Inorganic Chemistry**, v. 41, n. 21, p. 5350-5363, 2002.

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

KONSTANTINOU, I. K.; ALBANIS, T. A. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 49, n. 1, p. 1-14, 2004.

KOOPS, S. E.; O'REGAN, B. C.; BARNES, P. R. F.; DURRANT, J. R. Parameters Influencing the Efficiency of Electron Injection in Dye-Sensitized Solar Cells. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 13, p. 4808-4818, 2009.

KOPPEN, S.; LANGEL, W. Adsorption of small organic molecules on anatase and rutile surfaces: a theoretical study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 10, n. 14, p. 1907-1915, 2008.

LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B**, v. 37, n. 2, p. 785-789, 1988.

LEVY, M. Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 76, n. 12, p. 6062-6065, 1979.

LEZNOFF, C. C.; LEVER, A. B. P. **Phthalocyanines: properties and applications**: VCH, 1989

LEZNOFF, C. C.; LEVER, A. B. P. **Phthalocyanines – Properties and Applications**. New York, 1993, v.01

LIAO, C. H.; HUANG, C. W.; WU, J. C. S. Hydrogen Production from Semiconductor-based Photocatalysis via Water Splitting **Catalysts**, v. 2, n. 4, p. 490-516, 2012.

LIAO, M. S.; KAR, T.; GORUN, S. M.; SCHEINER, S. Effects of peripheral substituents and axial ligands on the electronic structure and properties of iron phthalocyanine. **Inorganic Chemistry**, v. 43, n. 22, p. 7151-7161, 2004.

LINSTEAD, R. P. 212. Phthalocyanines. Part I. A new type of synthetic colouring matters. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, v., n. 0, p. 1016-1017, 1934.

LINSTEAD, R. P.; LOWE, A. R. 214. Phthalocyanines. Part III. Preliminary experiments on the preparation of phthalocyanines from phthalonitrile. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, n. 0, p. 1022-1027, 1934.

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, 2011.

LIU, G. M.; JAEGERMANN, W.; HE, J. J.; SUNDSTROM, V.; SUN, L. C. 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, 2002.

MACHADO, A. E. H.; SANTOS, L. M.; BORGES, K. A.; BATISTA, P. S.; DE PAIVA, V. A. B.; S., M. J. P.; OLIVEIRA, D. F. M.; FRANÇA, M. D. Potential Applications for Solar Photocatalysis: From Environmental Remediation to Energy Conversion. In: (Ed.). **Solar Radiation**, 2012.

MACHADO, A. E. H.; PATROCINIO, A. O. T.; FRANÇA, M. D.; SANTOS, L. M.; BORGES, K. A.; PAULA, L. F. Metal oxides for photoinduced hydrogen production and dye-sensitized solar cell applications. In: Méndez-Vilas, A. (Ed.). **Materials and processes for energy: communicating current research and technological developments**: Formatex, 2013.

MAITI, S.; MAITI, U. N.; CHATTOPADHYAY, K. K. Hierarchical TiO₂ Nanowire Over Pabric Platform: Potential Candidate for Wearable Field Emitter and Photocatalyst. **Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry**, v. 44, n. 9, p. 1255-1260, 2014.

MANESS, P. C.; SMOLINSKI, S.; BLAKE, D. M.; HUANG, Z.; WOLFRUM, E. J.; JACOBY, W. A. Bactericidal activity of photocatalytic TiO₂ reaction: Toward an understanding of its killing mechanism. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 65, n. 9, p. 4094-4098, 1999.

MARTIN-GOMIS, L.; FERNÁNDEZ-LÁZARO, F.; SASTRE-SANTOS, A. Advances in phthalocyanine-sensitized solar cells (PcSSCs). **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 38, p. 15672-15682, 2014.

MARTIN, R. L. Natural transition orbitals. **The Journal of Chemical Physics**, v. 118, n. 11, p. 4775-4777, 2003.

MATTIOLI, G.; FILIPPONE, F.; ALIPPI, P.; GIANNOZZI, P.; BONAPASTA, A. A hybrid zinc phthalocyanine/zinc oxide system for photovoltaic devices: a DFT and TDDFT theoretical investigation. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 2, p. 440-446, 2012.

MENGEL, A. K. C.; FORSTER, C.; BREIVOGEL, A.; MACK, K.; OCHSMANN, J. R.; LAQUAI, F.; KSENOFONTOV, V.; HEINZE, K. A Heteroleptic Push-Pull Substituted Iron(II) Bis(tridentate) Complex with Low-Energy Charge-Transfer States. **Chemistry-a European Journal**, v. 21, n. 2, p. 704-714, 2015.

MORANDEIRA, A.; LÓPEZ-DUARTE, I.; MARTÍNEZ-DÍAZ, M. V.; O'REGAN, B.; SHUTTLE, C.; HAJI-ZAINULABIDIN, N. A.; TORRES, T.; PALOMARES, E.; DURRANT, J. R. Slow Electron Injection on Ru-Phthalocyanine Sensitized TiO₂. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 30, p. 9250-9251, 2007.

MÜLLIKEN, R. S. Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. I. **The Journal of Chemical Physics**, v. 23, n. 10, p. 1833-1840, 1955.

NAKAMURA, E.; KOGO, A.; SAKAI, N.; TATSUMA, T. Gold cluster/titanium dioxide heterojunction photovoltaic cell. **Applied Physics Letters**, v. 105, n. 8, p. 083113, 2014.

NAS, A.; DEMIRBAŞ, Ü.; PIŞKIN, M.; DURMUŞ, M.; KANTEKIN, H. The photophysical and photochemical properties of new unmetallated and metallated phthalocyanines bearing four 5-chloroquinolin-8-yloxy substituents on peripheral sites. **Journal of Luminescence**, v. 145, n., p. 635-642, 2014.

NGOH, S. K.; NJOMO, D. An overview of hydrogen gas production from solar energy. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 9, p. 6782-6792, 2012.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A Fotocatálise Heterogênea e sua Aplicação Ambiental. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 69-72, 1998.

O'BOYLE, N. M.; TENDERHOLT, A. L.; LANGNER, K. M. cclib: A library for package-independent computational chemistry algorithms. **Journal of Computational Chemistry**, v. 29, n. 5, p. 839-845, 2008.

O'REGAN, 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, 1991.

OWENS, J. W.; ROBINS, M. Phthalocyanine photophysics and photosensitizer efficiency on human embryonic lung fibroblasts. **Journal of Porphyrins and Phthalocyanines**, v. 05, n. 05, p. 460-464, 2001.

PASTORE, M.; FANTACCI, S.; DE ANGELIS, F. Ab Initio Determination of Ground and Excited State Oxidation Potentials of Organic Chromophores for Dye-Sensitized Solar Cells. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 51, p. 22742-22750, 2010.

PATEL, M.; MALLIA, G.; LIBORIO, L.; HARRISON, N. M. Water adsorption on rutile $\text{TiO}_2(110)$ for applications in solar hydrogen production: A systematic hybrid-exchange density functional study. **Physical Review B**, v. 86, n. 4, p., 2012.

PERDEW, J. P.; WANG, Y. Accurate and Simple Analytic Representation of the Electron-Gas Correlation-Energy. **Physical Review B**, v. 45, n. 23, p. 13244-13249, 1992.

PETERSILKA, M.; GOSSMANN, U. J.; GROSS, E. K. U. Excitation Energies from Time-Dependent Density-Functional Theory. **Physical Review Letters**, v. 76, n. 8, p. 1212-1215, 1996.

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, 2004.

PREZHDO, O. V.; DUNCAN, W. R.; PREZHDO, V. V. Dynamics of the Photoexcited Electron at the Chromophore–Semiconductor Interface. **Accounts of Chemical Research**, v. 41, n. 2, p. 339-348, 2008.

RAPPOPORT, D.; FURCHE, F. Property-optimized Gaussian basis sets for molecular response calculations. **Journal of Chemical Physics**, v. 133, n. 13, p., 2010.

RAWLING, T.; MCDONAGH, A. Ruthenium phthalocyanine and naphthalocyanine complexes: Synthesis, properties and applications. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 251, n. 9–10, p. 1128-1157, 2007.

REDDY, P. Y.; GIRIBABU, L.; LYNESS, C.; SNAITH, H. J.; VIJAYKUMAR, C.; CHANDRASEKHARAM, M.; LAKSHMIKANTAM, M.; YUM, J.-H.; KALYANASUNDARAM, K.; GRÄTZEL, M.; NAZEERUDDIN, M. K. Efficient Sensitization of Nanocrystalline TiO_2 Films by a Near-IR-Absorbing Unsymmetrical Zinc Phthalocyanine. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, n. 3, p. 373-376, 2007.

RODRÍGUEZ-MORGADE, M. S.; TORRES, T.; ATIENZA-CASTELLANOS, C.; GULDI, D. M. Supramolecular Bis(rutheniumphthalocyanine)–Perylenediimide Ensembles: Simple Complexation as a Powerful Tool toward Long-Lived Radical Ion Pair States. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 47, p. 15145-15154, 2006.

RUNGE, E.; GROSS, E. K. U. Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems. **Physical Review Letters**, v. 52, n. 12, p. 997-1000, 1984.

SAMANTA, P. N.; DAS, K. K. Structural and electronic properties of covalently functionalized 2-aminoethoxy-metallophthalocyanine-graphene hybrid materials: a computational study. **RSC Advances**, v. 5, n. 104, p. 85730-85740, 2015.

SAMANTA, S.; KUMAR, A.; SINGH, A.; DEBNATH, A. K.; VEERENDER, P.; BASU, S.; PRASAD, R.; ASWAL, D. K.; GUPTA, S. K. Metal-semiconductor transition in ultrathin cobalt-phthalocyanine films grown on SrTiO₃ single crystal substrates. **Applied Physics Letters**, v. 100, n. 16, p., 2012.

SANG-AROON, W.; SAEKOW, S.; AMORNKITBAMRUNG, V. Density functional theory study on the electronic structure of Monascus dyes as photosensitizer for dye-sensitized solar cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 236, p. 35-40, 2012.

SIMON, J. J.; ESCOUBAS, L.; MONESTIER, F.; TORCHIO, P.; FLORY, F. Optical properties engineering for Organic Solar Cells. **International Journal of Materials & Product Technology**, v. 34, n. 4, p. 469-487, 2009.

SKRIPNIKOV, L. **Chemissian: A Computer Program to Analyse and Visualise Quantum-Chemical Calculations**. 2014. www.chemissian.com

STILLMAN, M.; MACK, J.; KOBAYASHI, N. Theoretical aspects of the spectroscopy of porphyrins and phthalocyanines. **Journal of Porphyrins and Phthalocyanines**, v. 6, n. 4, p. 296-300, 2002.

STILLMAN, M. J.; NYOKONG, T. In: (Ed.). **Phthalocyanines: Properties and Applications**. New York: VCH Publishers, 1989.

SWIERK, J. R.; MÉNDEZ-HERNÁNDEZ, D. D.; MCCOOL, N. S.; LIDDELL, P.; TERAZONO, Y.; PAHK, I.; TOMLIN, J. J.; OSTER, N. V.; MOORE, T. A.; MOORE, A. L.; GUST, D.; MALLOUK, T. E. Metal-free organic sensitizers for use in water-splitting dye-sensitized photoelectrochemical cells. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 112, n. 6, p. 1681-1686, 2015.

SZABO, A.; OSTLUND, N. S. **Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory**. Mineola: Dover Publications, Inc., 1996

THOMAS, A. G.; SYRES, K. L. Adsorption of organic molecules on rutile TiO₂ and anatase TiO₂ single crystal surfaces. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 11, p. 4207-4217, 2012.

TURRO, N. J.; RAMAMURTHY, V.; SCAIANO, J. C. In: (Ed.). **Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules**. California, USA: University Science Books, 2010.

UENO, L. T.; MACHADO, A. E. H.; MACHADO, F. B. C. Theoretical studies of zinc phthalocyanine monomer, dimer and trimer forms. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 899, n. 1–3, p. 71-78, 2009.

UENO, L. T.; JAYME, C. C.; SILVA, L. R.; PEREIRA, E. B.; DE OLIVEIRA, S. M.; MACHADO, A. E. H. Photophysics and Spectroscopic Properties of Zinc Phthalocyanine Revisited using Quantum Chemistry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 12, p. 2237-2247, 2012.

ULLRICH, C. A.; GOSSMANN, U. J.; GROSS, E. K. U. Time-Dependent Optimized Effective Potential. **Physical Review Letters**, v. 74, n. 6, p. 872-875, 1995.

VALDES, A.; BRILLET, J.; GRATZEL, M.; GUDMUNDSDOTTIR, H.; HANSEN, H. A.; JONSSON, H.; KLUPFEL, P.; KROES, G. J.; LE FORMAL, F.; MAN, I. C.; MARTINS, R. S.; NORSKOV, J. K.; ROSSMEISL, J.; SIVULA, K.; VOJVODIC, A.; ZACH, M. Solar hydrogen production with semiconductor metal oxides: new directions in experiment and theory. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, n. 1, p. 49-70, 2012.

VOSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M. Accurate Spin-Dependent Electron Liquid Correlation Energies for Local Spin-Density Calculations - a Critical Analysis. **Canadian Journal of Physics**, v. 58, n. 8, p. 1200-1211, 1980.

VYDROV, O. A.; SCUSERIA, G. E. Assessment of a long-range corrected hybrid functional. **Journal of Chemical Physics**, v. 125, n. 23, p. 1-9, 2006.

VYDROV, O. A.; HEYD, J.; KRUKAU, A. V.; SCUSERIA, G. E. Importance of short-range versus long-range Hartree-Fock exchange for the performance of hybrid density functionals. **Journal of Chemical Physics**, v. 125, n. 7, p. 1-9, 2006.

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.

WALTER, M. G.; RUDINE, A. B.; WAMSER, C. C. Porphyrins and phthalocyanines in solar photovoltaic cells. **Journal of Porphyrins and Phthalocyanines**, v. 14, n. 9, p. 759-792, 2010.

WANG, G. Y.; WANG, Y. J.; ZHAO, X. Q.; ZHANG, H. T. Preparation of CoO/CaTiO₃ and its photocatalytic performance for water decomposition. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 26, n. 2, p. 138-142, 2005.

WANG, J.; LI, H.; MA, N.-N.; YAN, L.-K.; SU, Z.-M. Theoretical studies on organoimido-substituted hexamolybdates dyes for dye-sensitized solar cells (DSSC). **Dyes and Pigments**, v. 99, n. 2, p. 440-446, 2013.

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

WEIR, A.; WESTERHOFF, P.; FABRICIUS, L.; HRISTOVSKI, K.; VON GOETZ, N. Titanium Dioxide Nanoparticles in Food and Personal Care Products. **Environmental Science & Technology**, v. 46, n. 4, p. 2242-2250, 2012.

WISZNIOWSKI, J.; ROBERT, D.; SURMACZ-GORSKA, J.; MIKSCH, K.; WEBER, J.-V. Leachate detoxification by combination of biological and TiO₂-photocatalytic processes. **Water Science and Technology**, v. 53, n. 3, p. 181-190, 2006.

XIE, M.; WANG, J.; XIA, H.-Q.; BAI, F.-Q.; JIA, R.; RIM, J.-G.; ZHANG, H.-X. Theoretical studies on the spectroscopic properties of porphyrin derivatives for dye-sensitized solar cell application. **RSC Advances**, v. 5, n. 42, p. 33653-33665, 2015.

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

YANAI, T.; TEW, D. P.; HANDY, N. C. A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). **Chemical Physics Letters**, v. 393, n. 1-3, p. 51-57, 2004.

YANG, H. H.; GUO, L. J.; YAN, W.; LIU, H. T. A novel composite photocatalyst for water splitting hydrogen production. **Journal of Power Sources**, v. 159, n. 2, p. 1305-1309, 2006.

YANG, M.; MEN, Y.; LI, S. L.; CHEN, G. W. Enhancement of catalytic activity over TiO₂-modified Al₂O₃ and ZnO-Cr₂O₃ composite catalyst for hydrogen production via dimethyl ether steam reforming. **Applied Catalysis a-General**, v. 433, p. 26-34, 2012.

YELLA, A.; LEE, H. W.; TSAO, H. N.; YI, C. Y.; CHANDIRAN, A. K.; NAZEERUDDIN, M. K.; DIAU, E. W. G.; YEH, C. Y.; ZAKEERUDDIN, S. M.; GRATZEL, M. Porphyrin-Sensitized Solar Cells with Cobalt (II/III)-Based Redox Electrolyte Exceed 12 Percent Efficiency. **Science**, v. 334, n. 6056, p. 629-634, 2011.

ZHANG, L. Q.; TIAN, L.; LI, M.; HE, R. X.; SHEN, W. A theoretical study on tuning the electronic structures and photophysical properties of newly designed platinum(II) complexes by adding substituents on functionalized ligands as highly efficient OLED emitters. **Dalton Transactions**, v. 43, n. 17, p. 6500-6512, 2014.

ZHENG, H.; MANESS, P. C.; BLAKE, D. M.; WOLFRUM, E. J.; SMOLINSKI, S. L.; JACOBY, W. A. Bactericidal mode of titanium dioxide photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry**, v. 130, n. 2-3, p. 163-170, 2000.

ZHU, C. M.; WANG, L. Y.; KONG, L. R.; YANG, X.; WANG, L. S.; ZHENG, S. J.; CHEN, F. L.; FENG, M. Z.; ZONG, H. Photocatalytic degradation of AZO dyes by supported TiO₂ + UV in aqueous solution. **Chemosphere**, v. 41, n. 3, p. 303-309, 2000.