

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

RAÍSSA CARVALHO MARTINS

ESTUDO TEÓRICO DA INTERAÇÃO ENTRE A BACTERIOCLOROFILA-C
(BChl-c) E ESTRUTURAS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO PARA APLICAÇÃO EM
CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR CORANTES (DSSC)

RIO DE JANEIRO

2016

Raíssa Carvalho Martins

ESTUDO TEÓRICO DA INTERAÇÃO ENTRE A BACTERIOCLOROFILA-C
(BChl-c) E ESTRUTURAS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO PARA APLICAÇÃO EM
CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR CORANTES (DSSC)

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de
Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do
grau de bacharel em Química com Atribuições Tecnológicas.

Orientador: Marco Antonio Chaer do Nascimento

Rio de Janeiro

2016

Agradecimentos

Ao meu orientador, Marco Antonio Chaer do Nascimento, por sua dedicação e apoio às minhas ideias.

Aos brilhantes Rene Pfeifer, Felipe Fantuzzi e Ricardo Oliveira, pela contribuição inestimável de seus conhecimentos em cada etapa deste trabalho.

À minha família e aos meus amigos, pela compreensão e estímulo contínuos durante toda a realização deste trabalho.

RESUMO

A fim de mitigar os impactos das mudanças climáticas acarretadas pela utilização de combustíveis fósseis, tem-se buscado fontes alternativas de energia renovável e limpa, dentre elas a utilização de células solares fotovoltaicas. Um grande investimento tem sido feito, em especial nas células solares sensibilizadas por corantes (ou DSSC, na sigla em inglês), e em potenciais corantes que aumentem a eficiência das mesmas, como descrito no trabalho de Tsui et al., o qual comprova que moléculas de bacterioclorofila (BChl c) adsorvidas sobre nanotubos de dióxido de titânio (TiO_2) contribuem para o aumento da eficiência das células solares. Baseando-se nessa observação, o presente trabalho investiga, através de cálculos teóricos utilizando a Teoria do Funcional de Densidade Dependente do Tempo (TDDFT), as propriedades de absorção na faixa do ultravioleta e do visível (UV-Vis) resultantes da interação da molécula BChl c com diferentes superfícies de TiO_2 para futuras aplicações desse sistema e/ou de outros similares em células solares. Para tal, foram modeladas as estruturas do corante BChl c e de superfícies de $(\text{TiO}_2)_n$ em forma de anéis e de aglomerados, construídos a partir da forma anatase, para $n=6, 10$ e 12 . Em seguida, as estruturas foram otimizadas e seus espectros teóricos na faixa do UV-Vis foram obtidos a partir de cálculo TD-DFT. A partir das estruturas otimizadas, foram construídos sistemas compostos pelo corante BChl c ancorado às estruturas de TiO_2 em diferentes posições, e seus espectros teóricos foram obtidos utilizando-se o mesmo procedimento anterior. Os resultados provenientes da comparação entre os espectros apontam que a maior eficiência de absorção do sistema na faixa do UV-Vis está conectada a diferentes fatores, como à extensão e à geometria da estrutura de anatase, à posição de ancoragem da molécula BChl c e número de unidades de TiO_2 de cada sistema.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Suprimento energético mundial primário total, de 1971 a 2013, por combustível em Mtoe (milhões de toneladas de equivalente-óleo). A categoria “ <i>others</i> ” (outros) inclui energia geotérmica, solar, eólica, térmica e outras fontes alternativas. Adaptada de IEA, 2015.....	11
Figura 2. Suprimento energético mundial total, em categorias de combustíveis, em 2013. Adaptada de IEA, 2015.	12
Figura 3 Emissão de CO ₂ mundial (em Mt de CO ₂) a partir da queima de combustíveis, de 1971 a 2013, por tipo combustível. Adaptada de IEA, 2015.....	12
Figura 4 Porcentagem de emissão de CO ₂ devido à queima de combustíveis em 2013, por tipo de combustível. A categoria “ <i>others</i> ” (outros) inclui resíduos industriais e resíduos municipais não recicláveis. Adaptada de IEA, 2015.	13
Figura 5 Acima: esquema do funcionamento de uma DSSC. Abaixo: Diagrama simplificado de nível de energia para uma DSSC. Os processos básicos de transferência de elétrons são indicados pelos números 2,3,4,7, enquanto as reações de perda são indicadas por 1, 5 e 6. Os potenciais são baseados no corante N3, TiO ₂ e no par redox I ⁻ /I ₃ ⁻ . Adaptada de Hagfeldt, 2010.	15
Figura 6 Comparação dos caminhos percorridos pelos elétrons através de nanopartículas de TiO ₂ (esquerda) e de estruturas nanotubulares de TiO ₂ (direita). Adaptada de Yan & Zou, 2011.	16
Figura 7 Comparação da eficiência de fotocorrente entre nanotubos e filmes planares de TiO ₂ , com e sem BChl c. Adaptada de Tsui et al., 2014.....	17
Figura 8 Estrutura da BChl c na bactéria <i>Chlorobium tepidum</i> . R ₈ = C ₂ H ₅ , n-C ₃ H ₇ , iso-C ₄ H ₉ , neo-C ₅ H ₁₁ . R ₁₂ =CH ₃ , C ₂ H ₅ . Saga et al., 2008.	18
Figura 9 Espectro de absorção no visível da BChl c em solução de acetona, com bandas de absorção em 433 e 633 nm, características de sua forma monomérica. Saga et al., 2008.	18
Figura 10 Estrutura molecular da BChl c apresentada por Ganapathy <i>et al.</i> (2009). Para o presente trabalho, utilizou-se R ₁ =H, R ₂ =Et e R ₃ =Me. Os sítios A, B e C correspondem às regiões de ancoragem da molécula às superfícies de anatase.	26

Figura 11 Monômeros de BChl c com cauda farnesil (acima) e sem a cauda (abaixo) otimizados em nível DFT com o funcional B3LYP na base 6-31G*. Branco: H; cinza:carbono; vermelho:O, azul:N, verde: Mg.	29
Figura 12 Anel (TiO ₂) ₆ (esquerda) e anel (TiO ₂) ₁₀ (direita) otimizados em nível DFT com o funcional B3LYP na base 6-31G*. Cinza: Ti; vermelho: O.....	30
Figura 13 Anel duplo (TiO ₂) ₁₂ otimizados em nível DFT com o funcional B3LYP na base 6-31G*. Vista frontal (esquerda) e vista lateral (direita). Cinza: Ti; vermelho: O.	30
Figura 14 Estruturas dos aglomerados (TiO ₂) ₆ (esquerda), (TiO ₂) ₁₀ (direita) e (TiO ₂) ₁₂ (centro) otimizadas em nível DFT com o funcional B3LYP na base 6-31G*. Cinza: Ti; vermelho: O.....	31
Figura 15 Monômero BChl c ancorado ao anel (TiO ₂) ₆ pela carbonila (sítio A). Visão frontal (esquerda) e lateral (direita).	32
Figura 16 Monômero BChl c originalmente ancorado ao anel (TiO ₂) ₆ pela hidroxila (sítio B). O anel deslocou-se da posição original e coordenou-se com o Mg e o N (sítio C) presentes no centro do monômero.Visão frontal (esquerda) e lateral (direita).	32
Figura 17 Monômero BChl c ancorado ao anel (TiO ₂) ₁₀ pela carbonila (sítio A). Visão frontal (acima) e lateral (abaixo).	33
Figura 18 Monômero BChl c originalmente ancorado ao anel (TiO ₂) ₁₀ pela hidroxila (sítio B). O anel deslocou-se da posição original e coordenou-se com o Mg e o N (sítio C) presentes no centro do monômero.Visão frontal (esquerda) e lateral (direita).	34
Figura 19 Monômero BChl c ancorado ao aglomerado (TiO ₂) ₆ pela carbonila (sítio A). Visão frontal (esquerda) e lateral (direita).	34
Figura 20 Monômero BChl c originalmente ancorado ao aglomerado (TiO ₂) ₆ pela hidroxila (sítio B). O aglomerado deslocou-se da posição original e coordenou-se com a carbonila do sítio A e com o Mg do sítio C. Visão frontal (esquerda) e lateral (direita).	35
Figura 21 Monômero BChl c ancorado ao aglomerado (TiO ₂) ₁₂ pela carbonila (sítio A). Visão frontal (acima) e lateral (abaixo).	36
Figura 22 Espectros UV-Vis para o monômero de BChl c com (preto) e sem (vermelho) o grupo farnesil obtidos por cálculo TD-DFT com o funcional B3LYP na base 6-31G*, para 50 estados excitados.....	37
Figura 23 Espectros UV-Vis para os anéis (TiO ₂) ₆ , (TiO ₂) ₁₀ e anel duplo (TiO ₂) ₁₂ , obtidos por cálculo TD DFT com o funcional B3LYP na base 6-31G*, para 40 estados excitados para os anéis e 50 estados excitados para o anel duplo. Para melhor clareza, a escala do anel (TiO ₂) ₁₀ foi reduzida 2,5 vezes.	38

Figura 24 Comparação entre os espectros UV-Vis para os aglomerados (TiO ₂) ₆ , (TiO ₂) ₁₀ e (TiO ₂) ₁₂ , obtidos por cálculo TD DFT com o funcional B3LYP na base 6-31G*, para 40 estados excitados.	39
Figura 25 Comparação entre os espectros UV-Vis entre o anel e o aglomerado (TiO ₂) ₆ , obtidos por cálculo TD DFT com o funcional B3LYP na base 6-31G*, para 40 estados excitados.	40
Figura 26 Comparação entre os espectros UV-Vis entre o anel e o aglomerado (TiO ₂) ₁₀ , obtidos por cálculo TD DFT com o funcional B3LYP na base 6-31G*, para 40 estados excitados.	40
Figura 27 Comparação entre os espectros UV-Vis entre o anel duplo e o aglomerado (TiO ₂) ₁₂ , obtidos por cálculo TD DFT com o funcional B3LYP na base 6-31G*, para 40 estados excitados para o aglomerado e 50 para o anel duplo.	41
Figura 28 Acima: espectros UV-Vis para o moômero BChl c. Abaixo: espectros UV-Vis para o monômero BChl c sem o grupo farnesil ancorado a um anel (TiO ₂) ₆ na posição A (laranja) e na posição C (verde), e a um anel (TiO ₂) ₁₀ na posição A (marrom), obtidos por cálculo TD DFT com o funcional B3LYP na base 6-31G*, para 40 estados excitados.....	43
Figura 29 Acima: espectros UV-Vis para o moômero BChl c. Abaixo espectros UV-Vis para o monômero BChl c sem o grupo farnesil ancorado sobre um aglomerado (TiO ₂) ₆ na posição A (vermelho) e na posição C+A (rosa) e sobre um aglomerado (TiO ₂) ₁₀ na posição A (azul), obtidos por cálculo TD DFT com o funcional B3LYP na base 6-31G*, para 40 estados excitados.	44
Figura 30 Acima: espectros UV-Vis para o moômero BChl c. Abaixo: comparação entre os espectros obtidos para ancoragem do monômero BChl c através do sítio A.	46
Figura 31 Comparação entre os espectros obtidos para ancoragem do monômero BChl c através do sítio C (para os anéis) e A+C (para o aglomerado).	47
Figura 32 Correlação entre os resultados obtidos por TD-DFT com o aumento de IPCE numa DSSC para o anel (TiO ₂) ₆ (esquerda) e para o aglomerado (TiO ₂) ₆ (direita), ambos ancorados pelo sítio A. Os gráficos IPCE × λ foram adaptados de Tsui et al. (2014)..	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Comparação dos dois principais $\lambda_{\text{máx}}$ de absorção para o monômero de BChl c.	37
Tabela 2 Resumo dos resultados para as estruturas de TiO_2	41
Tabela 3 Comparação dos $\lambda_{\text{máx}}$ e $\epsilon_{\text{máx}}$ para as diferentes formas de ancoragem do BChl c sem o grupo farnesil.....	45

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

1 hartree = 627.15 kcal/mol = 2625.5 kJ/mol = 27.2116 eV

BChl: bacterioclorofila

CIGS: *Copper-Indium-Gallium-Selenide* (Cobre-Índio-Gálio-Selênio)

DFT : *Density Functional Theory* (Teoria do Funcional da Densidade)

DSSC: *dye-sensitized solar cell* ou célula solar sensibilizada por corante

GHG: sigla em inglês para *greenhouse gases* (gases do efeito estufa)

IEA: *International Energy Agency*

IPCE: incidente photon-to-current conversion efficiency. No artigo de Tsui et al. (2014) é calculado como função do comprimento de onda:

$$IPCE(\lambda) = \text{elétrons cm}^{-2}\text{s}^{-1}(\lambda) / \text{fótons cm}^{-2}\text{s}^{-1}(\lambda)$$

Mt : *million of tonnes* (milhões de toneladas)

Mtoe: *million tonnes of oil equivalente* (milhões de toneladas de óleo-equivalente)

PGTO : *Primitive Gaussian Type Orbital*

STF: *Slater Type Function* (=STO)

STO: *Slater Type Orbital* (=STF)

TD-DFT : Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo

TW: terawatt = 10^{12} watt

UV-Vis: faixa do espectro magnético que abrange os comprimentos de onda do ultravioleta (UV) e do visível (Vis).

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVOS	19
2.1	OBJETIVO GERAL	19
3	METODOLOGIA	20
3.1	TD-DFT	22
3.2	ESCOLHA DO FUNCIONAL DE TROCA-CORRELAÇÃO	24
3.3	DETALHES COMPUTACIONAIS	24
3.4	GERAÇÃO DAS ESTRUTURAS INICIAIS	25
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
4.1	MONÔMERO DE BCHL C COM E SEM A CAUDA FARNESIL	28
4.2	MONÔMEROS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO: ANEL DE (TiO ₂) ₆ E ANEL DE (TiO ₂) ₁₀	30
4.3	DÍMERO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO: ANEL DUPLO DE (TiO ₂) ₁₂	30
4.4	AGLOMERADOS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO: (TiO ₂) ₆ , (TiO ₂) ₁₀ E (TiO ₂) ₁₂	31
4.5	ANCORAGEM DO MONÔMERO BCHL C SEM GRUPO FARNESIL ÀS ESTRUTURAS DE TiO ₂	31
4.5.1	BChl c sem grupo farnesil ancorado ao anel (TiO₂)₆	31
4.5.2	BChl c sem grupo farnesil ancorado ao anel (TiO₂)₁₀	33
4.5.3	BChl c sem grupo farnesil ancorado ao aglomerado (TiO₂)₆	34
4.5.4	BChl c sem grupo farnesil ancorado ao aglomerado (TiO₂)₁₂	35
4.6	ESPECTROS ELETRÔNICOS NA REGIÃO DO UV-VIS	36
4.6.1	Monômeros de BChl c com e sem o grupo farnesil	36
4.6.2	Estruturas de TiO₂	38
4.6.3	Ancoragem do monômero BChl c sem o grupo farnesil	42

5	CONCLUSÕES	50
6	PERSPECTIVAS	52
	REFERÊNCIAS	53

1 INTRODUÇÃO

De acordo com Hook e Xu (2013), a produção de energia é o fator que mais contribui para a emissão humana de gases do efeito estufa (GHG, siga em inglês para *greenhouse gases*) para a atmosfera, especialmente o gás carbônico (CO₂), através da queima de combustíveis fósseis como fator-chave. Conseqüentemente, emissões antropogênicas de GHG e o aquecimento global induzido pela atividade humana estão profundamente conectados no que diz respeito à produção futura de energia.

Como pode ser observado na figura 1, a maior parte da matriz energética mundial baseia-se em combustíveis fósseis. De acordo com a figura 2, mais de 80% da matriz energética primária mundial – avaliada em 13541 milhões de toneladas de equivalente-óleo (Mtoe) - é derivada de combustíveis fósseis, com o petróleo representando 31,1%, seguido do carvão (28,9%) e do gás natural (21,4%). Biocombustíveis e resíduos (10,2%), energia nuclear (4,8%) e hidrelétricas (2,4%) são os maiores contribuintes para a matriz energética total depois dos combustíveis fósseis. Apenas 1,2% da matriz energética mundial derivam de energia geotérmica, solar, eólica e de outras fontes alternativas, e deste percentual apenas 0,1% correspondem ao uso direto de energia solar (SRRN, 2012).

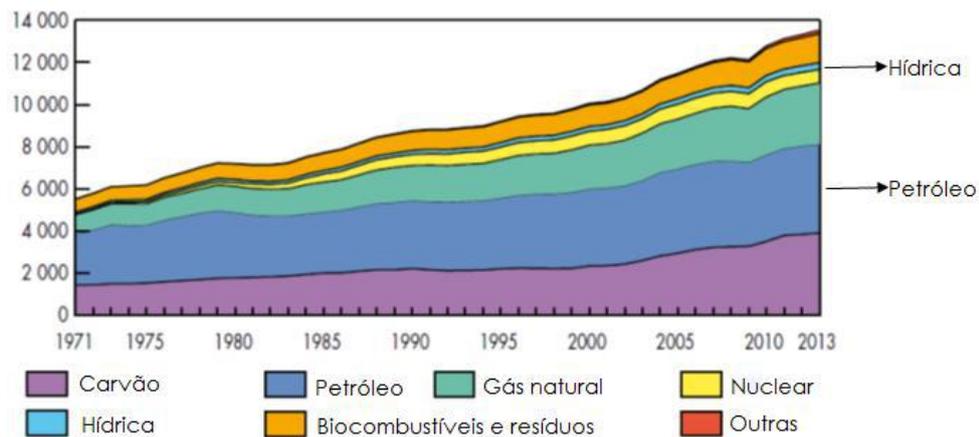


Figura 1. Suprimento energético mundial primário total, de 1971 a 2013, por combustível em Mtoe (milhões de toneladas de equivalente-óleo). A categoria “others” (outros) inclui energia geotérmica, solar, eólica, térmica e outras fontes alternativas. Adaptada de IEA, 2015.

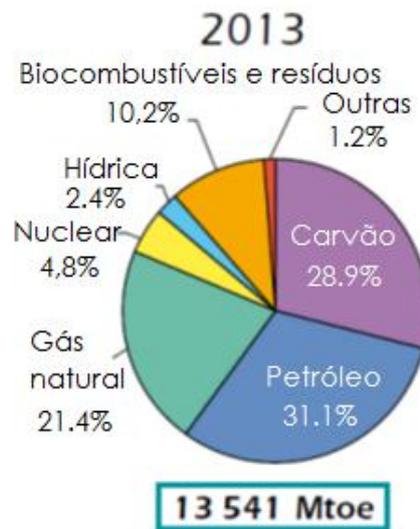


Figura 2. Suprimento energético mundial total, em categorias de combustíveis, em 2013. Adaptada de IEA, 2015.

A figura 3 mostra uma emissão crescente de CO₂ entre 1971 e 2013, que acompanha o crescimento do suprimento de carvão, petróleo e gás natural observado na figura 2. Em 2013, de 32190 Mt de CO₂ (milhões de toneladas de CO₂) emitidas pela queima de combustíveis, 99,4% foram oriundas de combustíveis fósseis, sendo 46,0% originadas da queima de carvão, 33,6% de petróleo e 19,8% de gás natural (figura 4).

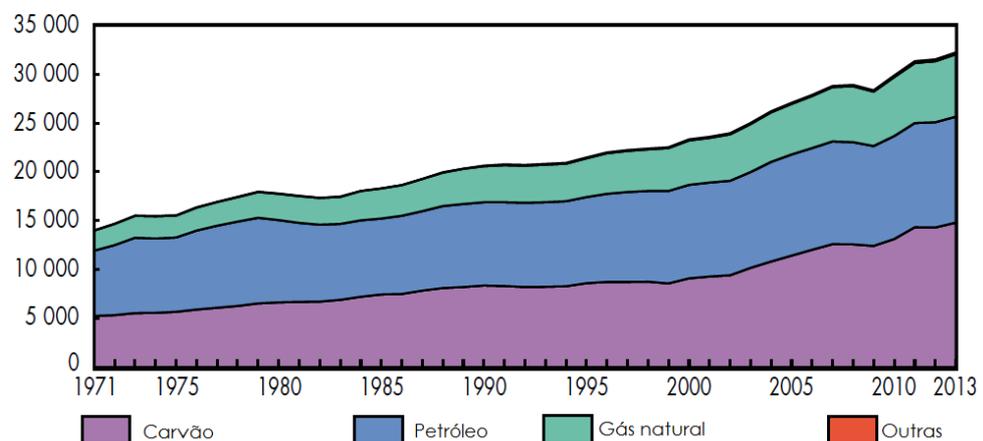


Figura 3 Emissão de CO₂ mundial (em Mt de CO₂) a partir da queima de combustíveis, de 1971 a 2013, por tipo combustível. Adaptada de IEA, 2015.

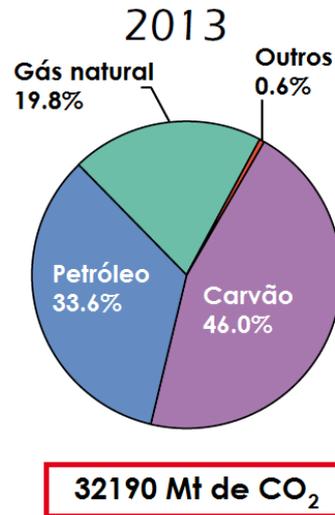


Figura 4 Porcentagem de emissão de CO₂ devido à queima de combustíveis em 2013, por tipo de combustível. A categoria “others” (outros) inclui resíduos industriais e resíduos municipais não recicláveis. Adaptada de IEA, 2015.

Além da grande contribuição dos combustíveis fósseis para o aquecimento global, os depósitos desses combustíveis são limitados, fisicamente ou economicamente, o que os torna recursos naturais finitos e não renováveis, uma vez que a velocidade de consumo desses combustíveis é muito maior do que a sua velocidade de formação, da ordem de milhões de anos (HOOK e XU, 2013). Para Moriarty e Honnery (2009), as energias nuclear, renovável e a derivada de combustíveis fósseis estão todas sujeitas a três categorias de possíveis limitações, interconectadas entre si: 1) limitações físicas, como as limitações geológicas para as reservas de combustíveis fósseis; 2) restrição política, econômica, técnica ou social para sua produção; 3) restrições ambientais para sua produção ou uso.

Devido a esses fatores tem-se buscado, cada vez mais, explorar fontes alternativas e renováveis de energia e desenvolver novas tecnologias para torná-las economicamente viáveis e para aumentar sua eficiência energética. A demanda energética atual é de cerca de 15 a 20 TW por ano, enquanto o planeta recebe, por dia, aproximadamente, $1,2 \times 10^5$ TW do sol. Uma das alternativas que vem sendo profundamente estudada no meio científico é o uso de células solares fotovoltaicas para capturar essa energia solar e produzir eletricidade diretamente a partir dela.

As células solares são classificadas em gerações. A primeira geração, composta de silício cristalino, é a mais encontrada no mercado, presente em telhados de casas e em satélites. São rígidas, possuem alto desempenho, de 15 a 20%, e alta estabilidade. Entretanto, sua produção é bastante cara, uma vez que usam muita quantidade de material e demandam muita energia para o aquecimento dos semicondutores, os quais possuem alto ponto de fusão (da ordem de milhares de graus Celsius).

A segunda geração de células solares é produzida a partir de silício amorfo, CIGS (Cobre-Índio-Gálio-Selênio) e CdTe. A utilização de elementos pouco comuns para sua confecção ainda é um fator que limita seu uso devido ao alto preço. Entretanto, possuem vantagens em relação às células de primeira geração: menor consumo de material; são flexíveis, devido ao seu *design* de filmes finos e demandam menores temperaturas para sua produção (da ordem de centenas de graus Celsius). Sua eficiência é de cerca de 10 a 15%, mas são bastante instáveis e seu desempenho decai ao longo do tempo.

A terceira geração é composta de materiais inorgânicos ou orgânicos, como pequenas moléculas ou polímeros. Células solares poliméricas ou plásticas apresentam diversas vantagens em relação às gerações anteriores por serem produzidas de maneira simples e rápida, além de apresentarem uma produção barata em larga escala, já que usam materiais abundantes e baratos. São ainda mais finas e flexíveis do que as de segunda geração e demandam ainda menos energia para sua produção. Sua eficiência, normalmente, é superior a 10% e, embora possuam grande potencial de desenvolvimento e já sejam comercializadas, possuem baixa estabilidade.

Um dos tipos de células fotovoltaicas da terceira geração bastante estudado atualmente são as células solares sensibilizadas por corantes, ou DSSC (sigla em inglês para *dye-sensitized solar cells*), as quais são baseadas na absorção de luz por moléculas de corantes adsorvidas em uma ampla área de um eletrodo semicondutor contendo nanoporos (geralmente utiliza-se dióxido de titânio, TiO_2), seguida da injeção de elétrons excitados do corante para o óxido. A interface corante/óxido funciona como um separador de cargas positivas e negativas. Os elétrons são então transportados através do eletrodo semicondutor e chegam ao contra-eletrodo, gerando eletricidade. Como o TiO_2 não absorve no visível (em torno de 387,5 nm) e possui uma banda de energia de cerca de 3,2 eV, necessita de luz ultravioleta para gerar pares de buracos e elétrons. Esse processo pode ser facilitado adicionando-se um filme de corante sobre a superfície de TiO_2 que absorve luz numa faixa específica. Sendo assim, os elétrons de valência do corante podem ser excitados e injetados na banda de condução do TiO_2 . A figura 5 apresenta um esquema do funcionamento de uma DSSC. No interior da célula há uma camada porosa de óxido composta por uma rede de partículas de TiO_2 , de cerca de 10 μm de espessura. Essa camada é depositada sobre um óxido condutor transparente, em um substrato de plástico ou de vidro. Uma camada de corante é adsorvida na superfície do filme cristalino. A fotoexcitação do corante resulta na injeção de um elétron na banda de condução do TiO_2 , deixando o corante em seu estado oxidado. O corante então retorna para o estado fundamental através da transferência de elétron do eletrólito, geralmente um solvente orgânico contendo o

sistema redox iodeto (I^-)/ triiodeto (I_3^-). A regeneração do corante pelo iodeto intercepta a recaptura do elétron da banda de condução pelo corante oxidado. Os íons I_3^- formados pela oxidação do I^- se difundem por uma distância curta (menor que $50\ \mu\text{m}$) através do eletrólito para o catodo, o qual é revestido com uma camada fina de catalisador de platina, no qual o ciclo regenerativo é completado pela transferência de elétron para a redução do I_3^- para o I^- (HAGFELDT, 2010).

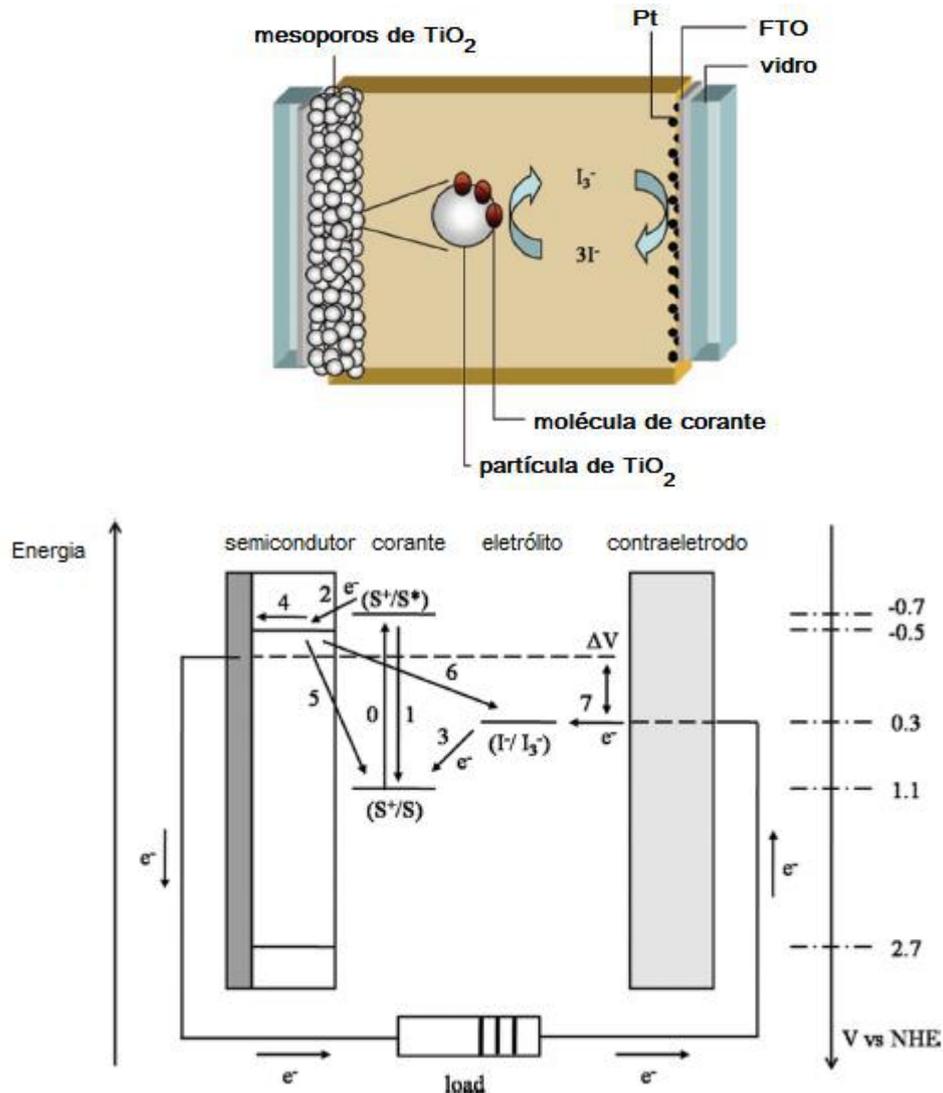


Figura 5 Acima: esquema do funcionamento de uma DSSC. Abaixo: Diagrama simplificado de nível de energia para uma DSSC. Os processos básicos de transferência de elétrons são indicados pelos números 2,3,4,7, enquanto as reações de perda são indicadas por 1, 5 e 6. Os potenciais são baseados no corante N3, TiO_2 e no par redox I^-/I_3^- . Adaptada de Hagfeldt, 2010.

Um dos semicondutores mais comumente empregados, além do silício, é o dióxido de titânio, TiO_2 , na forma anatase. O dióxido de titânio é um óxido de metal de transição com alta estabilidade química, de baixo custo, baixa toxicidade e forte atividade fotocatalítica,

características que o fazem um excelente material para conversão de energia solar em células solares sensibilizadas por corantes (YAN & ZHOU, 2011).

De acordo com Yan e Zhou (2011), o tipo mais comum de fotoeletrodo utilizado em DSSC é o de filmes porosos de TiO_2 feitos de partículas nanocristalinas de TiO_2 , as quais são depositadas em substratos vítreos condutores. Entretanto, uma desvantagem do uso de tais partículas é a competição gerada entre o fluxo de elétrons para o TiO_2 e a recombinação de carga na interface (como esquematizado na figura 6, à esquerda), o que limita a eficiência das células solares, já que nesse tipo de sistema fatores como os sítios “armadilha”, a longa distância de percurso e o contato desordenado de áreas de duas nanopartículas de TiO_2 aumentam o tempo de transporte do elétron, resultando em mais recombinação de carga, aumentando o espalhamento de elétrons livres com mobilidade reduzida.

Os autores também apresentam uma alternativa para a minimização desse problema, a qual consiste na utilização de nanotubos de TiO_2 devido ao seu forte efeito de espalhamento de luz e alta razão superfície/volume, embora estas razões não estejam devidamente esclarecidas. Além disso, sua estrutura tubular, altamente ordenada e orientada verticalmente, é bastante propícia para um alto grau de mobilidade eletrônica ao longo do tubo e perpendicularmente ao substrato, o que reduz muito a recombinação de cargas na interface. Outra forte vantagem diz respeito à maior disponibilidade de área superficial, interna e externa, para a deposição de corante. A figura 6 apresenta os caminhos de transporte de elétrons em um filme de TiO_2 nanocristalino e em um conjunto de nanotubos de TiO_2 ordenados.



Figura 6 Comparação dos caminhos percorridos pelos elétrons através de nanopartículas de TiO_2 (esquerda) e de estruturas nanotubulares de TiO_2 (direita). Adaptada de Yan & Zou, 2011.

Todavia, uma das grandes desvantagens do uso do TiO_2 como anatase é seu alto valor de *band gap*, 3,2 eV, limitando sua absorção de radiação à região do ultravioleta, abaixo de 378 nm, o que corresponde a menos de 10% da radiação solar recebida (TSUI *et al.*, 2014). Em contrapartida, essa característica permite que corantes sejam adicionados à superfície da

anatase de forma a aumentar sua absorção no visível, tornando-a um ótimo material para fotoanodo.

Tsui e colaboradores (2014) conseguiram aumentar a eficiência na absorção de luz solar de uma DSSC sensibilizando-a com bacterioclorofila c (BChl c), extraída da bactéria fotossintética *Chlorobium tepidum*. A figura 7 apresenta o resultado obtido medindo-se a eficiência de fotocorrente incidente (IPCE, na sigla em inglês para *incidente photocurrent efficiency*) como função do comprimento de onda λ . Nela observa-se que a eficiência de fotocorrente é maior para nanotubos de TiO_2 quando comparada à dos filmes de TiO_2 planares, e que também aumenta quando as superfícies de ambos são sensibilizadas com BChl c – especialmente entre 600 e 700 nm. O nanotubo de TiO_2 sensibilizado com BChl c é o que apresenta maior porcentagem de IPCE.

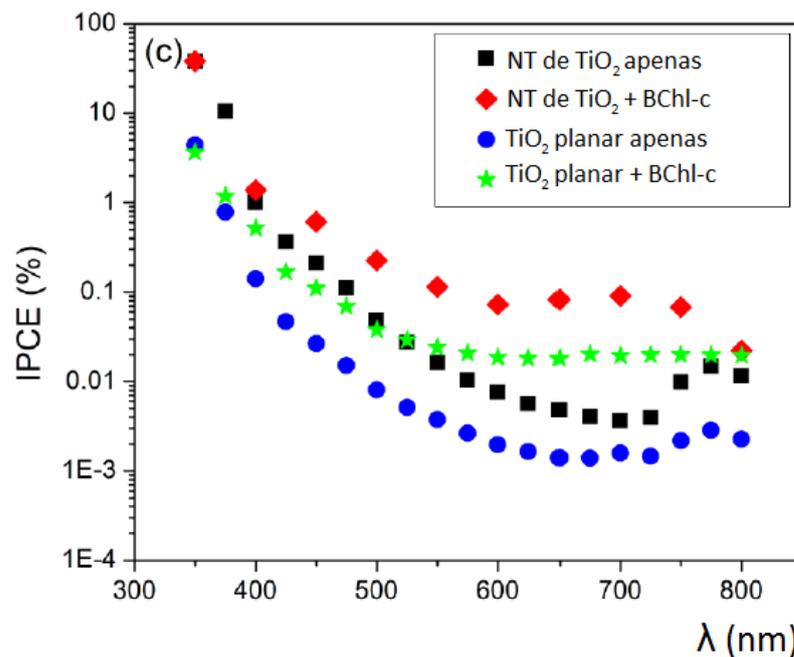


Figura 7 Comparação da eficiência de fotocorrente entre nanotubos e filmes planares de TiO_2 , com e sem BChl c. Adaptada de Tsui et al., 2014.

O mecanismo de utilização de luz pela bacterioclorofila é mais eficiente do que aquele encontrado nas clorofilas presentes em plantas, já que as moléculas de bacterioclorofila se organizam em estruturas que amplificam a absorção de fótons, permitindo que a bactéria execute a fotossíntese com um fluxo de fótons tão baixo quanto de 1 fóton a cada 8h. De acordo com o estudo de Ganapathy e colaboradores (2009), essa característica se dá devido à organização das moléculas de bacterioclorofila em nanotubos helicoidais coaxiais, que permitem a transferência ultrarrápida de energia em centros de reação fotossintéticos.

Na bactéria verde *Chlorobium tepidum*, a BChl c corresponde a uma mistura de diferentes formas moleculares que variam de acordo com o grau de metilação dos grupos alquila 8 e 12 e da estereoquímica da posição 3¹ (SAGA et al., 2008). A estrutura da BChl c é apresentada na figura 8, e seu espectro de absorção na faixa do visível, na figura 9.

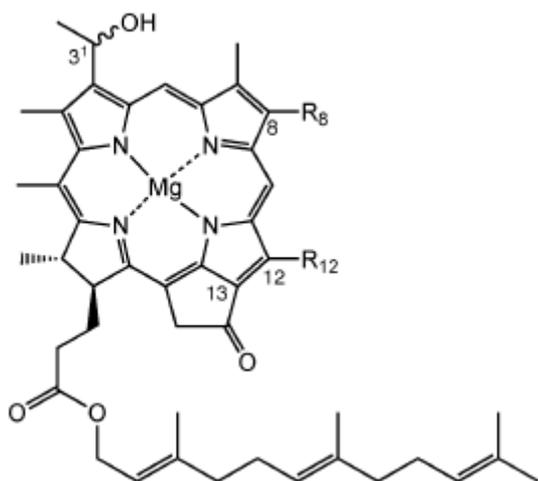


Figura 8 Estrutura da BChl c na bactéria *Chlorobium tepidum*. R₈= C₂H₅, n-C₃H₇, iso-C₄H₉, neo-C₅H₁₁. R₁₂=CH₃, C₂H₅. Saga et al., 2008.

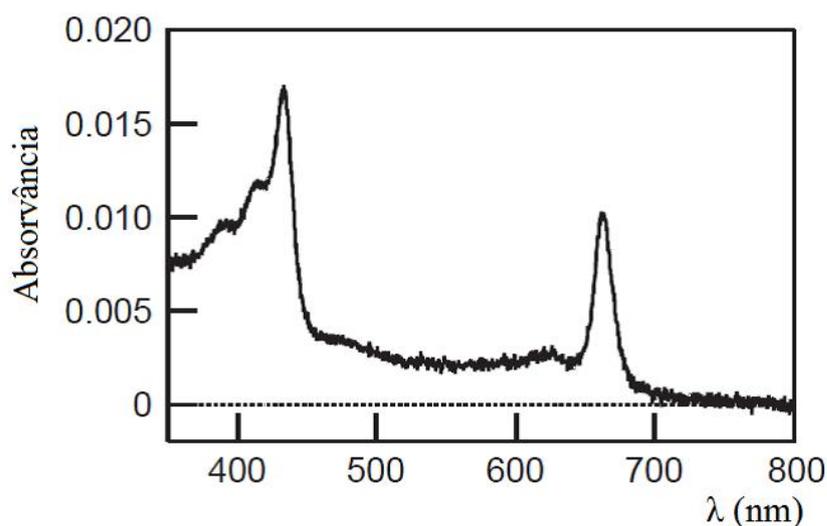


Figura 9 Espectro de absorção no visível da BChl c em solução de acetona, com bandas de absorção em 433 e 633 nm, características de sua forma monomérica. Saga et al., 2008.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo investigar, teoricamente, o espectro de absorção do corante BChl c ancorado em diferentes superfícies, para futuras aplicações desse sistema e/ou de outros similares em células solares, a fim de aumentar a sua eficiência.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Modelagem computacional do monômero de bacterioclorofila-c (BChl c), através de cálculos de otimização e de frequências vibracionais.
- Construção e otimização de anéis e aglomerados de óxido de titânio, variando-se o número de unidades de TiO₂.
- Obtenção dos espectros teóricos UV-Vis de cada estrutura construída (BChl c, anéis e aglomerados) utilizando TD-DFT (Time Dependent Density Functional Theory) e comparação entre suas absorvidades molares.
- Construção e otimização de sistemas compostos pelo monômero BChl c adsorvido sobre as diferentes estruturas de TiO₂.
- Obtenção dos espectros teóricos UV-Vis desses sistemas através de TD-DFT e comparação das propriedades de absorção de cada sistema.

3 METODOLOGIA

Antes dos cálculos serem iniciados, é necessário escolher um método teórico que permita tratar os sistemas de interesse dentro de um tempo compatível ao de um trabalho de conclusão de curso. Os métodos de estrutura eletrônica usam as leis da mecânica quântica, dadas pela equação de Schrödinger, para a base dos cálculos. Dividem-se em três grupos: métodos semi-empíricos, métodos *ab initio* e métodos de funcional de densidade (baseados na Teoria do Funcional de Densidade, DFT).

A possibilidade de determinar a energia do estado fundamental através da densidade eletrônica seria, em princípio, um problema muito mais fácil, já que a mesma é função de três variáveis, as coordenadas espaciais X Y e Z, independente do tamanho do sistema, enquanto a função de onda para um sistema de N elétrons possui $4N$ variáveis, três coordenadas espaciais e uma de spin para cada elétron. O problema de tal teoria é que, apesar de se ter provado que há uma correspondência unívoca entre densidade eletrônica e energia do estado fundamental, não se sabe qual é o funcional exato que correlaciona as duas propriedades.

A DFT, desenvolvida por Hohenberg e Kohn, baseia-se em dois teoremas. Considerando um sistema com N elétrons, o primeiro teorema de Hohenberg-Kohn (HK) diz que o potencial externo, $v(r)$, sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica, $\rho(r)$, do sistema (DUARTE e ROCHA, 2007). O segundo teorema estabelece que o valor do funcional da energia do estado fundamental atinge o valor mínimo apenas quando a densidade do sistema é idêntica à densidade eletrônica real do estado fundamental (OLIVEIRA, 2013). Os dois teoremas mostram que a energia eletrônica do estado fundamental é completamente determinada pela densidade eletrônica como variável básica, o que torna o cálculo muito mais simples do que se fosse utilizada a função de onda de N -elétrons. Isso quer dizer que há uma correspondência entre a densidade eletrônica de um sistema e sua energia e o objetivo dos métodos DFT é de projetar funcionais conectando a densidade eletrônica com a energia. Uma grande vantagem da DFT é incluir efeitos de correlação eletrônica de forma mais econômica, computacionalmente, do que os métodos *ab initio*.

A energia eletrônica total em termos da densidade eletrônica pode ser escrita como:

$$E_{DFT}[\rho] = T[\rho] + E_{ns}[\rho] + U[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (3.1)$$

onde $T[\rho]$, $E_{ne}[\rho]$, $U[\rho]$ e $E_{xc}[\rho]$ correspondem, respectivamente, aos funcionais da energia cinética, atração elétron-núcleo, repulsão eletrônica e de troca-correlação.

Através do formalismo de Hohenberg e Kohn (1964), Kohn e Sham (1965) obtiveram um conjunto de equações autoconsistentes que incluem, de maneira aproximada, efeitos de troca e correlação. Inicialmente, a energia do estado eletrônico foi escrita como (JENSEN, 1999):

$$E_v = G[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + \int \rho(r)v(r) dr \quad (3.2),$$

onde $v(r)$ é o potencial externo.

Os autores então propõem uma aproximação para $G[\rho]$ que leva a um esquema semelhante ao método de Hartree, mas contém a maior parte dos efeitos de troca e correlação e escrevem $G[\rho]$ como:

$$G[\rho] = T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (3.3),$$

onde $T_s[\rho]$ é a energia cinética de um sistema de elétrons não interagente, com densidade $\rho(r)$, e $E_{xc}[\rho]$ é a energia de troca e correlação de um sistema interagente de mesma densidade.

A energia do estado fundamental pode ser obtida aplicando-se o princípio variacional, utilizando a expressão das componentes da energia total em termos da densidade eletrônica. O resultado da aplicação do princípio variacional é que a densidade do estado fundamental, escrita como:

$$\rho(r) = \sum_i |\varphi_i(r)\varphi_i^*(r)| \quad (3.4)$$

deve satisfazer a seguinte equação diferencial, conhecida como equação de Kohn-Sham:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ef} \right) \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (3.5)$$

sendo v_{ef} o potencial local efetivo, resultado da equação:

$$v_{ef}(r) = v(r) + \int \frac{\rho(r_1)}{|r - r_1|} dr_1 + v_{xc}(r) \quad (3.6)$$

na qual

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (3.7)$$

Através de um procedimento autoconsistente é possível calcular a energia de um sistema de N elétrons interagentes. As equações são resolvidas iterativamente: primeiro é preciso escolher a forma do funcional de troca e correlação. Em seguida é preciso fornecer um conjunto inicial de orbitais a partir do qual uma aproximação para a densidade é calculada. A partir da densidade, o potencial Kohn-Sham é construído. Com esse potencial, pode-se gerar um novo conjunto de orbitais. Então uma nova densidade é gerada.

A energia total pode ser determinada pela seguinte equação:

$$E = \sum \varepsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} + E_{xc}[\rho] \int \rho(r)v_{xc}(r) dr \quad (3.8)$$

Se o funcional de troca e correlação fosse conhecido, seria possível determinar os valores exato da energia e da densidade do estado fundamental, assim como de todas as propriedades que têm origem nas interações eletrônicas, resolvendo-se as equações de Kohn-Sham para partículas independentes. No entanto, não existe forma analítica conhecida para o potencial de troca-correlação, necessitando-se de aproximações. Existem algumas aproximações para esse funcional, dentre elas a LDA (Local Density Approximation) e GGA (Generalized Gradient Approximation) (JENSEN, 1999).

3.1 TD-DFT

Vinte anos após o surgimento da Teoria do Funcional da Densidade, Runge e Gross estenderam-na para sistemas dependentes do tempo, mostrando que todas as propriedades observáveis de um sistema de muitos elétrons, a partir de em um estado inicial $\Psi(0)$, podem

ser extraídas apenas da densidade dependente do tempo de um só corpo. Com isso, a densidade de um sistema de muitos elétrons que interagem entre si é obtida como a densidade de um sistema auxiliar de férmions não interativos, em um potencial de um só corpo. O teorema central de TDDFT (ou teorema de Runge-Gross) prova que existe uma correspondência entre o potencial externo (dependente do tempo), $v_{ext}(\mathbf{r}, t)$, e a densidade eletrônica de uma partícula, $n(\mathbf{r}, t)$, para sistemas de muitos corpos que evoluem a partir de um estado inicial fixo, Ψ_0 . A densidade $n(\mathbf{r}, t)$ é a probabilidade (normalizada para o número de partículas N) de encontrar qualquer um elétron, de qualquer spin σ , na posição r (GROSS e MAITA, 2012):

$$n(\mathbf{r}, t) = N \sum_{\sigma, \sigma_2, \dots, \sigma_N} \int d^3r_2 \dots \int d^3r_N |\Psi(r\sigma, r_2\sigma_2 \dots r_N\sigma_N, t)|^2 \quad (3.9)$$

Portanto, conhecendo-se apenas a densidade dependente do tempo de um sistema que evolui a partir de um dado estado inicial, é possível identificar o potencial externo que produziu essa densidade. O potencial externo permite identificar completamente o hamiltoniano e, conseqüentemente, a equação de Schrödinger dependente do tempo pode ser resolvida e todas as propriedades do sistema, obtidas. Isso significa que, para um dado estado inicial, a densidade eletrônica - uma função de apenas três variáveis espaciais e do tempo - determina todas as outras propriedades de um sistema de muitos elétrons que interagem entre si (GROSS e MAITA, 2012).

Em casos em que a parcela do potencial externo dependente do tempo é pequena, ou seja, se a perturbação for fraca, é possível desenvolver uma teoria de resposta linear, similar à TD-HF (Time Dependant Hartree Fock), que permite expressar como a densidade eletrônica varia, linearmente, com o tempo, numa série perturbativa:

$$\eta(\mathbf{r}, t) = \eta^0(\mathbf{r}) + \eta^1(\mathbf{r}, t) + \eta^2(\mathbf{r}, t) + \dots \quad (3.10)$$

onde $\eta^{(1)}(\mathbf{r}, t)$ é a componente de $\eta(\mathbf{r}, t)$ que varia linearmente com a perturbação externa.

Este desenvolvimento está fora do escopo deste trabalho, mas é possível mostrar que a função resposta para a densidade χ pode ser escrita, no domínio das frequências, como:

$$Z(r, r', \omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0} \sum_m \left[\frac{\langle 0 | \hat{\rho}(r) | m \rangle \langle m | \hat{\rho}(r') | 0 \rangle}{\omega - (E_m - E_0) + i\eta} - \frac{\langle 0 | \hat{\rho}(r') | m \rangle \langle m | \hat{\rho}(r) | 0 \rangle}{\omega + (E_m - E_0) + i\eta} \right] \quad (3.11)$$

onde $|m\rangle$ é um conjunto completo de estados com energia E_m . Da expressão acima é evidente que a função resposta tem polos nas frequências que correspondem às energias de excitação do sistema que interage como o potencial externo dependente do tempo. Como a parcela do potencial externo independente do tempo não possui nenhuma estrutura de polos em função da frequência, ω , a equação 3.10 implica em que $\eta^{(1)}(r, \omega)$, a parte que varia linearmente com o tempo, tem polos exatamente nas energias de excitação do sistema.

3.2 ESCOLHA DO FUNCIONAL DE TROCA-CORRELAÇÃO

O funcional de troca-correlação usado em todos os cálculos é o denominado B3LYP (ou Becke3LYP), cuja expressão é dada por:

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - \alpha_0) E_X^{LSDA} + \alpha_0 E_X^{HF} + \alpha_x \Delta E_X^{B88} + \alpha_c E_c^{LYP} + (1 - \alpha_c) \quad (3.12)$$

onde α_0 , α_x e α_c são coeficientes semiempíricos ajustados para reproduzir dados experimentais, ΔE_X^{B88} é a correção de Becke para troca, e E_c^{LYP} a correção da correlação de Lee, Yang e Parr. A escolha deste funcional levou em conta a limitação de tempo, que impedia um estudo sistemático de diferentes funcionais, e o fato de este funcional já ter sido usado pelo grupo e por muitos outros pesquisadores para estudar aglomerados de TiO_2 e sistemas análogos.

Outros funcionais, como BLYP e M06 também foram inicialmente testados. Poucas estruturas puderam ser convergidas através do M06 e, portanto, esse funcional foi descartado. O BLYP possibilitou a otimização de todas as estruturas, porém, como seu uso demandava mais tempo que o do B3LYP, optou-se por utilizar o último.

3.3 DETALHES COMPUTACIONAIS

As estruturas iniciais do corante isolado, dos nanoaglomerados de TiO_2 e do corante ancorado nos nanoaglomerados foram montadas a partir de diferentes programas, descritos a

seguir, e otimizadas usando o programa Gaussian versão 09, com o funcional B3LYP. A base utilizada foi a 6-31G*, pertencente ao conjunto de bases de Pople, nas quais é possível especificar o número de GTO a serem usados para os elétrons do caroço e de valência separadamente. Na base com função de polarização 6-31G*, os orbitais do caroço são uma contração de seis PGTO (funções primitivas que entram em cada GTO), a parte interna dos orbitais de valência é uma contração de três PGTO e a parte externa da valência é representada por um PGTO. O símbolo * indica que funções do tipo d são adicionadas a todos os átomos diferentes do H e que funções do tipo f são adicionadas aos metais de transição.

A limitação de tempo também foi um fator determinante da escolha da base, além do fato de que o estudo visa uma comparação entre o desempenho de diferentes nanoaglomerados de TiO₂, o que, de certa forma, justifica o uso de uma base de qualidade inferior.

Os cálculos de otimização de geometria foram realizados de acordo com os seguintes critérios de convergência:

- *Maximum force*: $4,5 \times 10^{-4}$ Hartrees/Bohr ou Hartrees/Radianos – força máxima remanescente sobre um átomo do sistema.
- *RMS force*: $3,0 \times 10^{-4}$ Hartrees/Bohr ou Hartrees/Radianos – força média (raiz quadrada da média dos quadrados) sobre todos os átomos.
- *Maximum displacement*: $1,8 \times 10^{-3}$ Hartrees/Bohr ou Hartrees/Radianos – variação máxima de uma coordenada.
- *RMS displacement*: $1,2 \times 10^{-3}$ Hartrees/Bohr ou Hartrees/Radianos – mudança média (raiz quadrada da média dos quadrados) sobre todos os parâmetros estruturais nas duas últimas iterações.

Após otimização das geometrias, as frequências vibracionais foram determinadas com o intuito de verificar se elas eram todas reais e que, portanto, as geometrias finais correspondiam a mínimos nas respectivas hipersuperfícies de potencial.

Uma vez caracterizadas as estruturas de mínimo, cálculos do tipo “Time-Dependent DFT (TD-DFT)” foram realizados com a finalidade de obter os espectros eletrônicos das várias espécies estudadas, na região do UV e visível.

3.4 GERAÇÃO DAS ESTRUTURAS INICIAIS

Os seguintes programas foram usados para gerar cada uma das estruturas utilizadas nesse trabalho: Avogadro versão 1.1.1, Virtual Nanolab-Atomistix ToolKit versão 2015.1, ChemCraft versão 1.8.

3.4.1 Monômero de BChl c ($C_{48}H_{58}MgN_4O_4$)

A estrutura da molécula de BChl c foi desenhada utilizando-se o programa de edição e visualização de moléculas Avogadro versão 1.1.1, com base na estrutura

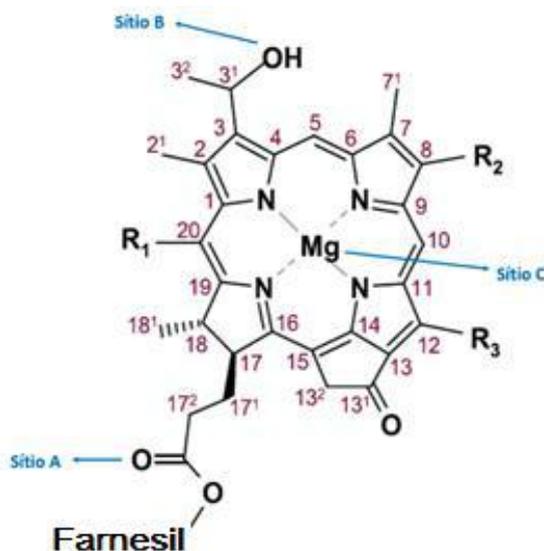


Figura 10 Estrutura molecular da BChl c apresentada por Ganapathy *et al.* (2009). Para o presente trabalho, utilizou-se $R_1=H$, $R_2=Et$ e $R_3=Me$. Os sítios A, B e C correspondem às regiões de ancoragem da molécula às superfícies de anatase.

apresentada por Ganapathy *et al.* (2009).

3.4.2 Monômero de BChl c sem a cauda farnesil ($C_{34}H_{36}MgN_4O_4$)

Por motivo de economia computacional, a estrutura no monômero de BChl c sem a cauda farnesil também foi gerada através do programa Avogadro versão 1.1.1. Nesse caso, substituiu-se o grupo farnesil por uma metila, enquanto os grupos R_1 , R_2 e R_3 mantiveram-se os mesmos.

3.4.3 Monômeros de dióxido de titânio: anel de $(TiO_2)_6$, anel de $(TiO_2)_{10}$

As estruturas dos anéis de $(TiO_2)_6$ e de $(TiO_2)_{10}$ foram criadas no Virtual Nanolab-Atomistix ToolKit, versão 2015.1, a partir de uma célula de anatase com corte 100 e ajustadas nos programas Avogadro versão 1.1.1 e ChemCraft versão 1.8.

3.4.4 Dímero de dióxido de titânio: anel duplo de $(TiO_2)_{12}$

A partir da estrutura otimizada do anel de $(TiO_2)_6$, utilizou-se o programa Avogadro versão 1.1.1 para duplicar a estrutura de forma a posicionar os dois anéis paralelamente e bastante próximos um do outro.

3.4.5 Aglomerados de dióxido de titânio: $(\text{TiO}_2)_6$, $(\text{TiO}_2)_{10}$ e $(\text{TiO}_2)_{12}$

As estruturas dos aglomerados de $(\text{TiO}_2)_6$, $(\text{TiO}_2)_{10}$ e $(\text{TiO}_2)_{12}$ foram desenhadas no Avogadro versão 1.1.1 com base nas estruturas propostas por Lundqvist (2006), para os dois primeiros, e por Chen (2013) para a última.

3.4.6 Monômero de BChl c ancorado sobre as diferentes superfícies de TiO_2

A partir das estruturas otimizadas dos aglomerados obtidas nos itens 3.4.2 a 3.4.5, utilizou-se o programa Avogadro versão 1.1.1 para montar a estrutura da molécula otimizada de BChl c (obtida no item 3.4.2) adsorvida na superfície dos anéis de $(\text{TiO}_2)_6$ e de $(\text{TiO}_2)_{10}$, do anel duplo de $(\text{TiO}_2)_{12}$ e dos aglomerados de $(\text{TiO}_2)_6$, $(\text{TiO}_2)_{10}$ e $(\text{TiO}_2)_{12}$. Para tal, foram utilizados três sítios de ancoragem: sítio A, correspondente ao átomo de oxigênio da carbonila mais próxima ao grupo farnesil; sítio B, correspondente ao átomo de oxigênio da hidroxila ligada ao carbono 3¹ e sítio C, correspondente aos átomos de Mg e de N do centro do monômero (ver figura 10).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As figuras 11 a 19, a seguir, apresentam as estruturas resultantes das otimizações do monômero de BChl c (com e sem o grupo farnesil), anéis e aglomerados de $(\text{TiO}_2)_n$, para $n=6, 10$ e 12 e dos sistemas de BChl c (sem farnesil) ancorado nos anéis e aglomerados de $(\text{TiO}_2)_6$. Como os sistemas são muito grandes e complexos e, portanto, muito dispendiosos computacionalmente, não foi possível obter, até a conclusão deste trabalho, todas as estruturas otimizadas dos demais sistemas, como o BChl c adsorvido nos anéis e aglomerados de $(\text{TiO}_2)_{10}$ e $(\text{TiO}_2)_{12}$ através dos sítios A e B. Apenas a ancoragem ao anel $(\text{TiO}_2)_{10}$ e ao aglomerado $(\text{TiO}_2)_{12}$ no sítio A tiveram suas etapas de otimização e cálculo TD-DFT concluídas.

4.1 MONÔMERO DE BChl c COM E SEM A CAUDA FARNESIL

A fim de tornar o cálculo mais rápido e mais econômico computacionalmente, duas estruturas de monômero BChl c foram geradas para comparação: uma com e a outra sem o grupo farnesil. Como os espectros teóricos na região do UV-Vis apresentaram-se idênticos, optou-se por utilizar a estrutura contendo o menor número de átomos, substituindo-se o grupo farnesil por um grupo metila.

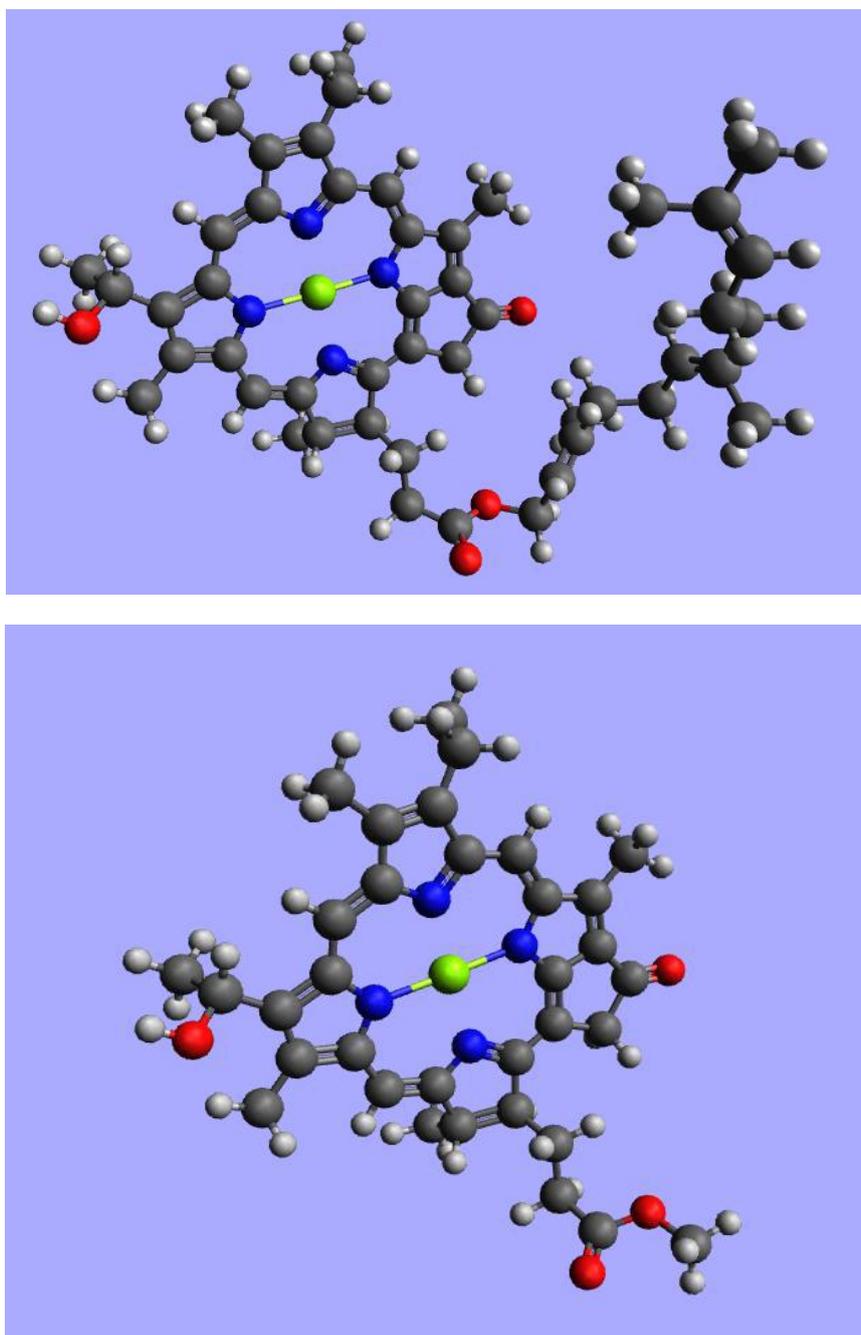


Figura 11 Monômeros de BChl c com cauda farnesil (acima) e sem a cauda (abaixo) otimizados em nível DFT com o funcional B3LYP na base 6-31G*. Branco: H; cinza: carbono; vermelho: O, azul: N, verde: Mg.

4.2 MONÔMEROS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO: ANEL DE $(\text{TiO}_2)_6$ E ANEL DE $(\text{TiO}_2)_{10}$

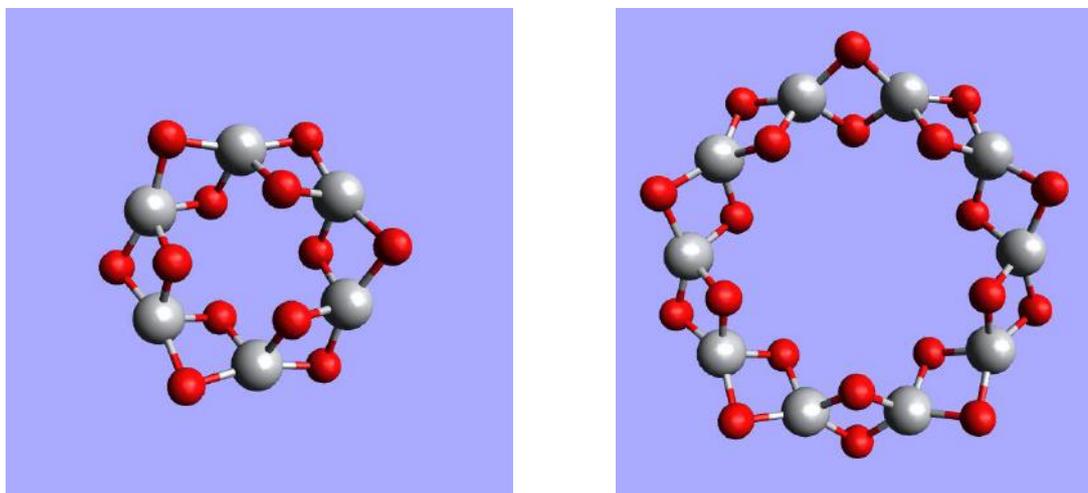


Figura 12 Anel $(\text{TiO}_2)_6$ (esquerda) e anel $(\text{TiO}_2)_{10}$ (direita) otimizados em nível DFT com o funcional B3LYP na base 6-31G*. Cinza: Ti; vermelho: O.

4.3 DÍMERO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO: ANEL DUPLO DE $(\text{TiO}_2)_{12}$

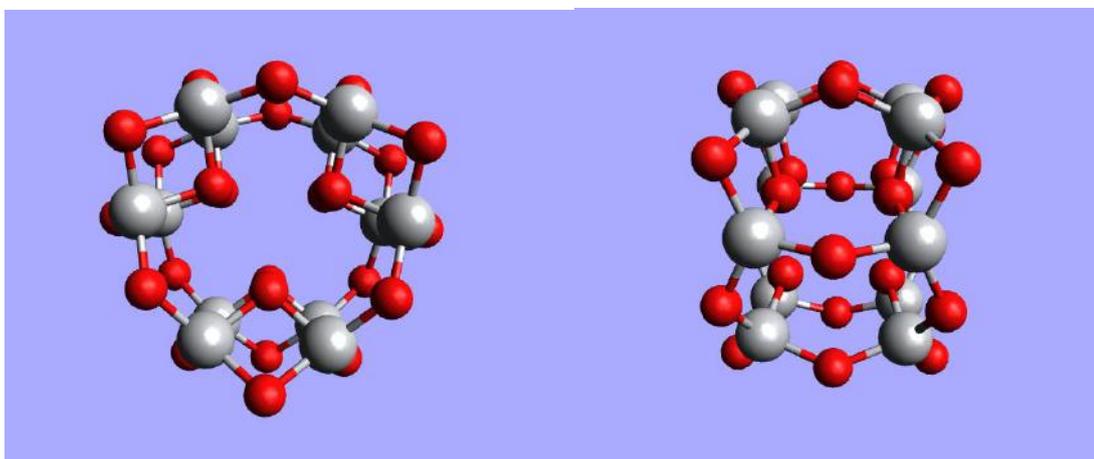


Figura 13 Anel duplo $(\text{TiO}_2)_{12}$ otimizados em nível DFT com o funcional B3LYP na base 6-31G*. Vista frontal (esquerda) e vista lateral (direita). Cinza: Ti; vermelho: O.

4.4 AGLOMERADOS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO: $(\text{TiO}_2)_6$, $(\text{TiO}_2)_{10}$ E $(\text{TiO}_2)_{12}$

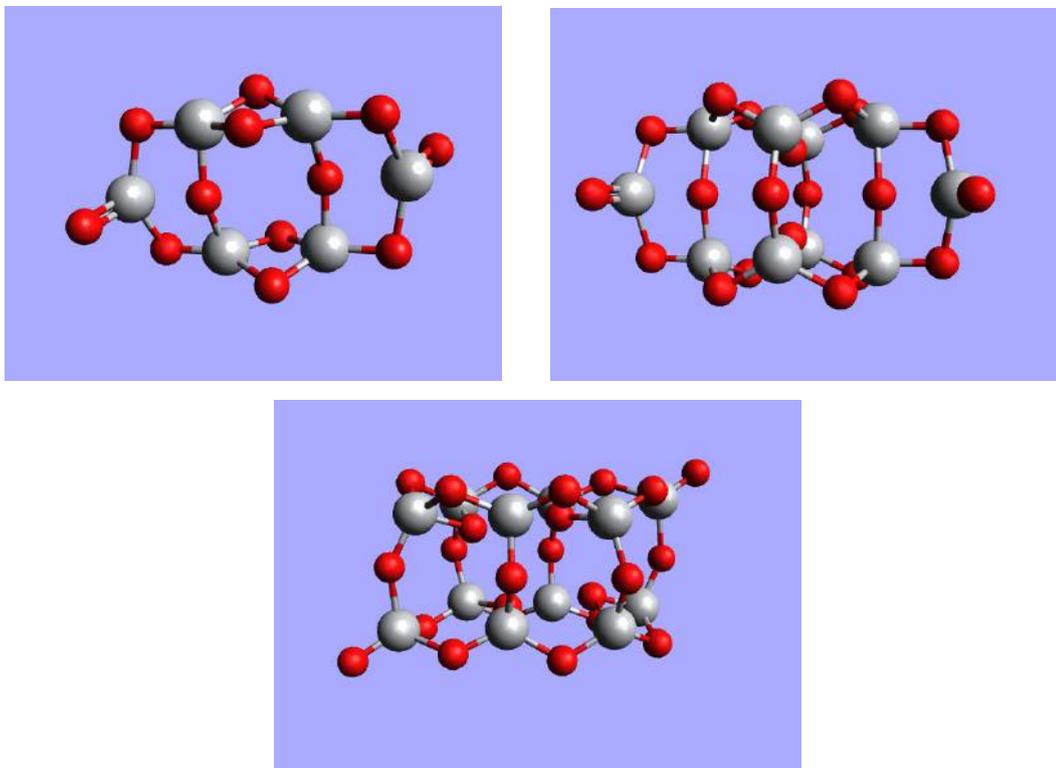


Figura 14 Estruturas dos aglomerados $(\text{TiO}_2)_6$ (esquerda), $(\text{TiO}_2)_{10}$ (direita) e $(\text{TiO}_2)_{12}$ (centro) otimizadas em nível DFT com o funcional B3LYP na base 6-31G*. Cinza: Ti; vermelho: O.

4.5 ANCORAGEM DO MONÔMERO BChl c SEM GRUPO FARNESIL ÀS ESTRUTURAS DE TiO_2

A partir das estruturas otimizadas do anel $(\text{TiO}_2)_6$, aglomerado $(\text{TiO}_2)_6$ e monômero BChl c (sem o grupo farnesil), procedeu-se à ancoragem do monômero ao anel e ao aglomerado através de dois sítios distintos em sua molécula: sítio A, correspondente ao átomo de oxigênio da carbonila ligada ao carbono 17², e sítio B, relativo ao átomo de oxigênio da hidroxila do carbono 3¹ (ver figura 10). As geometrias resultantes dos cálculos de otimização são apresentadas a seguir.

4.5.1 BChl c sem grupo farnesil ancorado ao anel $(\text{TiO}_2)_6$

A figura 15 apresenta a geometria final da molécula de BChl c ligada ao anel $(\text{TiO}_2)_6$. A estrutura sugere a existência de uma ligação dativa entre um dos átomos de Ti do anel com o oxigênio da carbonila do monômero, muito provavelmente através de um de seus orbitais *d*

vazios. O anel não se superpõe ao plano constituído pelos anéis porfirínicos; ele se posiciona em diagonal em relação ao plano do monômero.

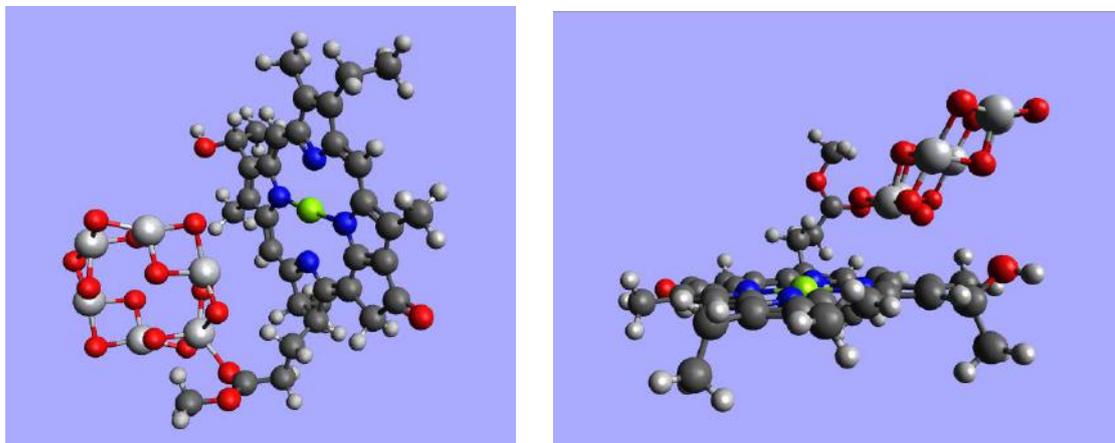


Figura 15 Monômero BChl c ancorado ao anel $(\text{TiO}_2)_6$ pela carbonila (sítio A). Visão frontal (esquerda) e lateral (direita).

Já a figura 16 apresenta um resultado intrigante. Originalmente posicionado no oxigênio da hidroxila (sítio B), o anel migra para uma posição mais favorável energeticamente, rompendo uma ligação $\text{Ti}-\text{O}$ e coordenando-se com o Mg através de um dos átomos de oxigênio do anel e com o átomo de N através de um átomo de Ti.

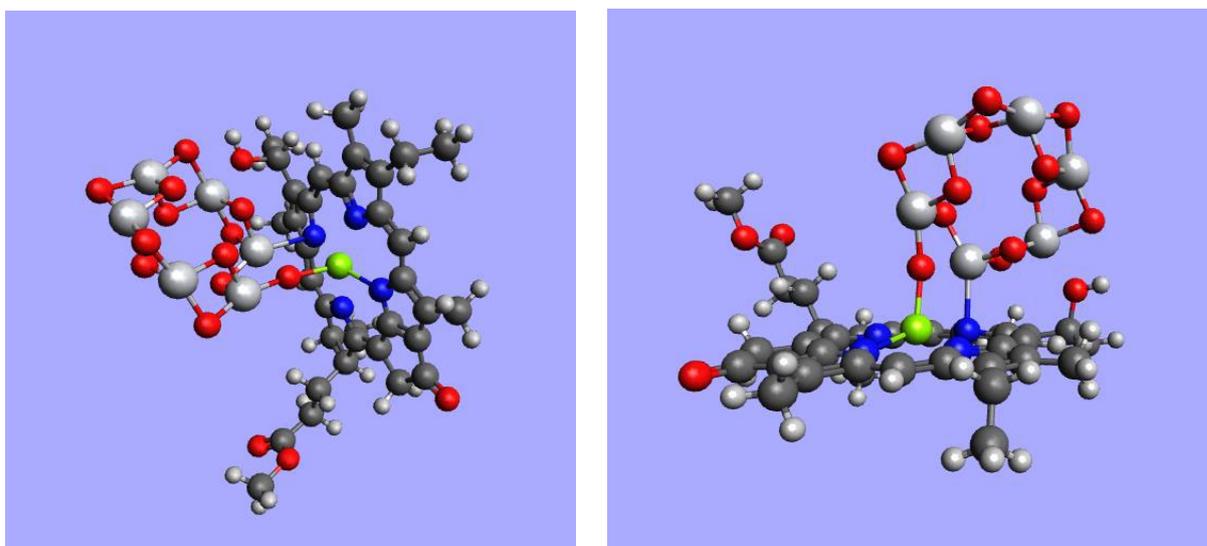


Figura 16 Monômero BChl c originalmente ancorado ao anel $(\text{TiO}_2)_6$ pela hidroxila (sítio B). O anel deslocou-se da posição original e coordenou-se com o Mg e o N (sítio C) presentes no centro do monômero. Visão frontal (esquerda) e lateral (direita).

4.5.2 BChl c sem grupo farnesil ancorado ao anel $(\text{TiO}_2)_{10}$

Como mostrado na figura 17, o anel $(\text{TiO}_2)_{10}$ comporta-se de forma semelhante ao da figura 15, posicionando-se em diagonal para fora do plano do monômero BChl c, sem se sobrepor a ele. A estrutura final apresentada na figura 18 mostra comportamento semelhante ao da figura 16: o anel originalmente ancorado ao sítio B migra para o centro do anel, rompendo uma ligação Ti–O e coordenando-se como Mg através de um dos átomos de oxigênio do anel e com o átomo de nitrogênio através de um dos átomos de Ti.

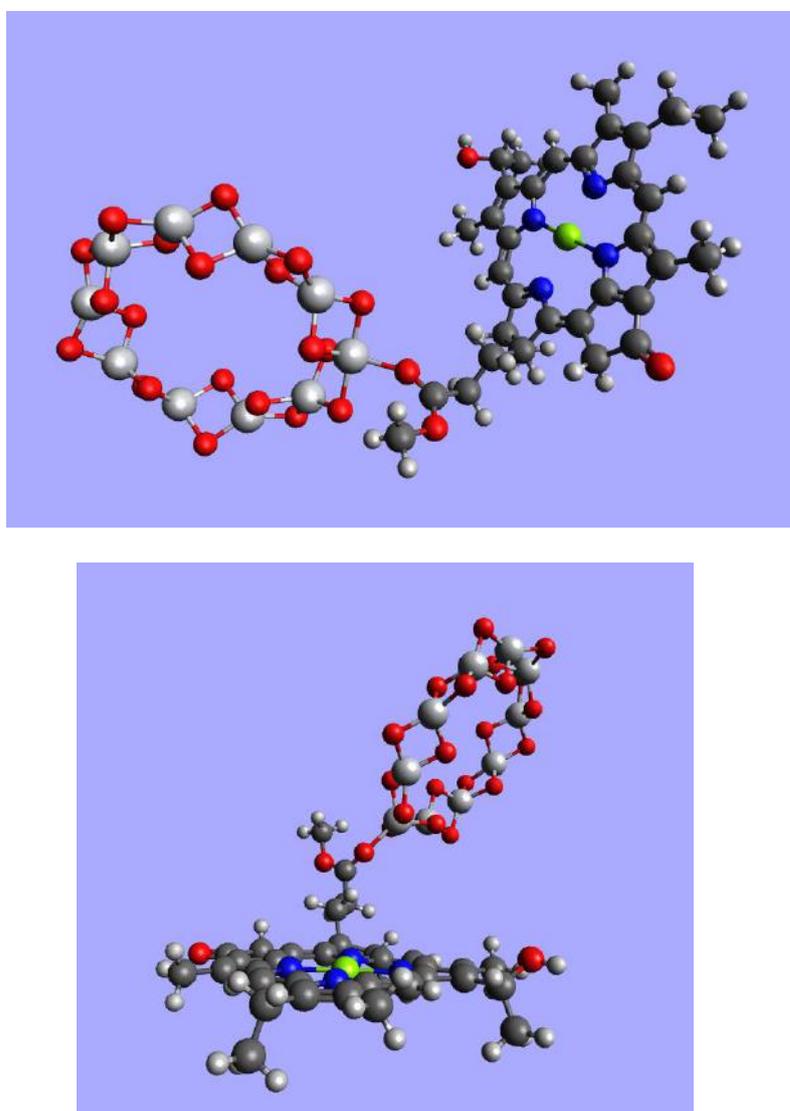


Figura 17 Monômero BChl c ancorado ao anel $(\text{TiO}_2)_{10}$ pela carbonila (sítio A). Visão frontal (acima) e lateral (abaixo).

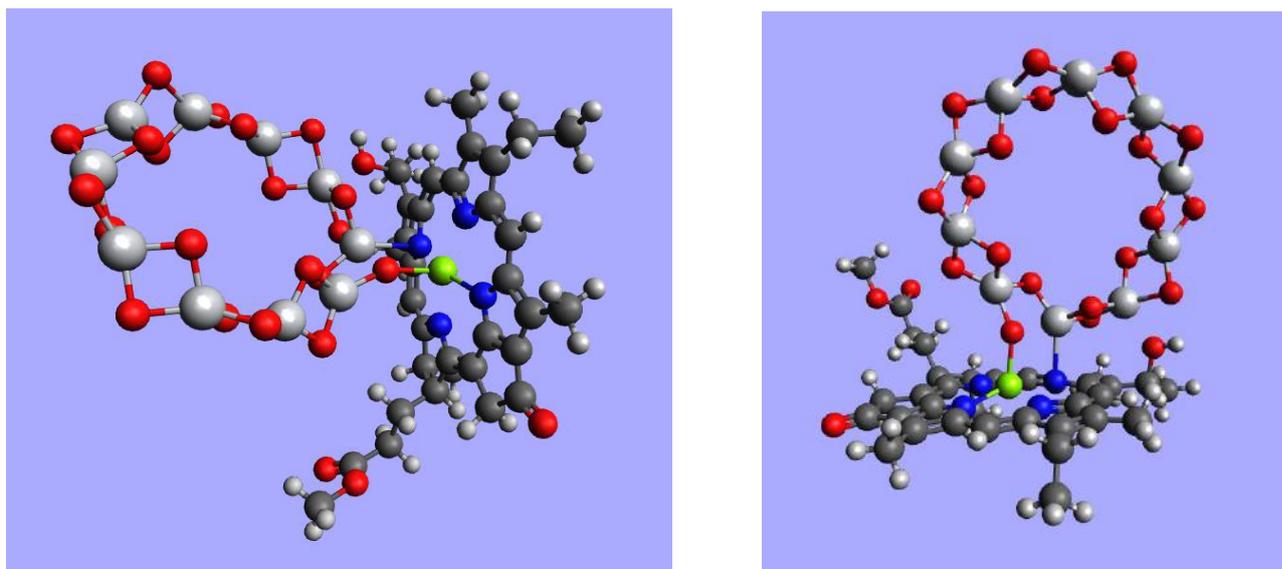


Figura 18 Monômero BChl c originalmente ancorado ao anel $(\text{TiO}_2)_{10}$ pela hidroxila (sítio B). O anel deslocou-se da posição original e coordenou-se com o Mg e o N (sítio C) presentes no centro do monômero. Visão frontal (esquerda) e lateral (direita).

4.5.3 BChl c sem grupo farnesil ancorado ao aglomerado $(\text{TiO}_2)_6$

A ancoragem do monômero com o aglomerado no sítio A apresenta comportamento semelhante à do anel. O aglomerado posiciona-se em diagonal em relação ao plano paralelo ao plano do monômero, conforme apresentado na figura 19.

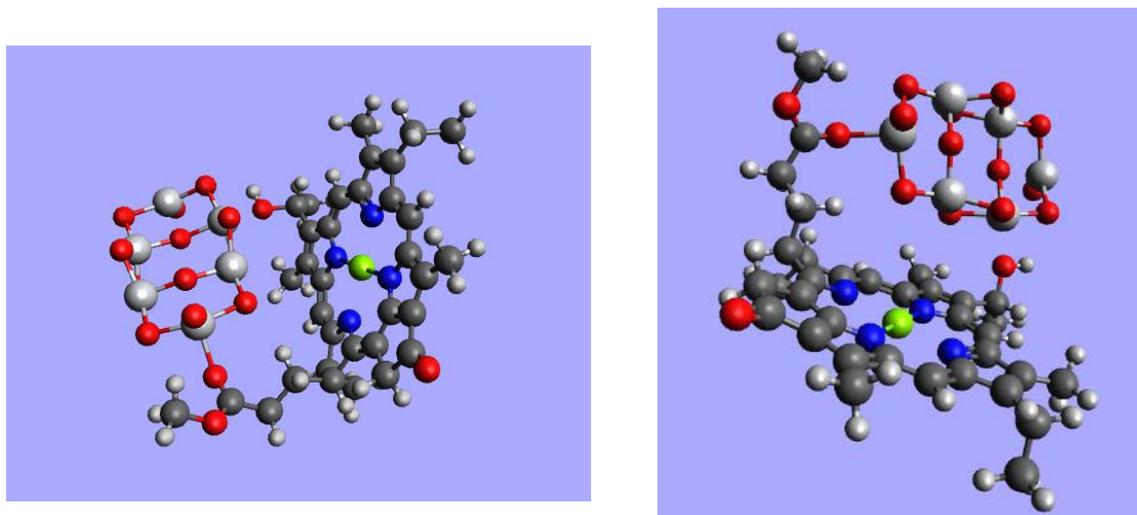


Figura 19 Monômero BChl c ancorado ao aglomerado $(\text{TiO}_2)_6$ pela carbonila (sítio A). Visão frontal (esquerda) e lateral (direita).

Posicionando-se o aglomerado na hidroxila (sítio B), novamente observa-se uma migração, como apresentado na figura 18. Dessa vez, o aglomerado, mais extenso longitudinalmente que o anel, superpõe-se parcialmente ao plano do monômero, rompendo

sua ligação com a hidroxila e, no lugar dela, formando uma nova ligação entre um átomo de Ti e o átomo de oxigênio da carbonila do sítio A. É possível que a proximidade entre um dos átomos de oxigênio do anel e o átomo de Mg (2,108 Å), inferior à distância de uma ligação típica Mg-O, de aproximadamente 1,75 Å (MACLAGAN, 1981) - no sítio C (ver figura 10) permita uma coordenação que estabilize essa geometria.

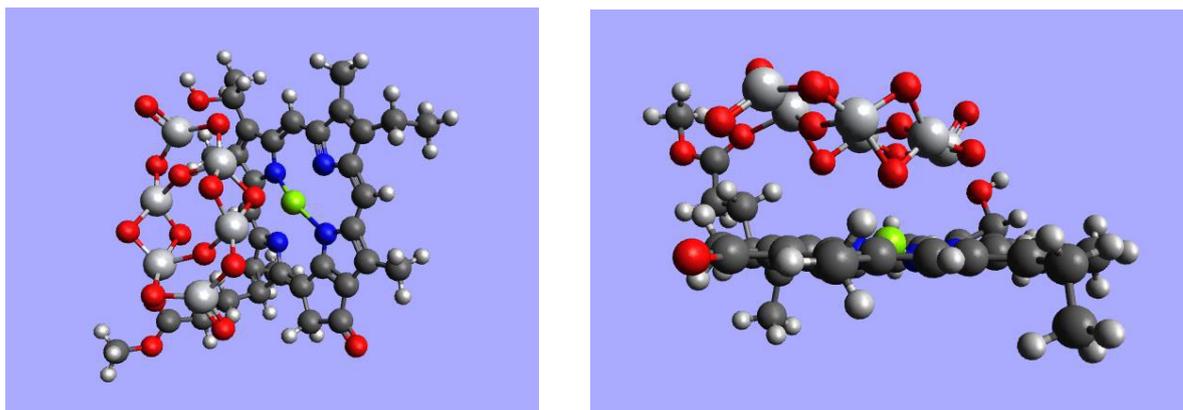


Figura 20 Monômero BChl c originalmente ancorado ao aglomerado $(\text{TiO}_2)_6$ pela hidroxila (sítio B). O aglomerado deslocou-se da posição original e coordenou-se com a carbonila do sítio A e com o Mg do sítio C. Visão frontal (esquerda) e lateral (direita).

4.5.4 BChl c sem grupo farnesil ancorado ao aglomerado $(\text{TiO}_2)_{12}$

A figura 21 mostra o resultado da otimização de geometria da molécula BChl c ancorada pela carbonila (sítio A) ao aglomerado de $(\text{TiO}_2)_{12}$, o qual posiciona-se diagonalmente para fora do plano do monômero, como nos casos das figuras 15 e 17.

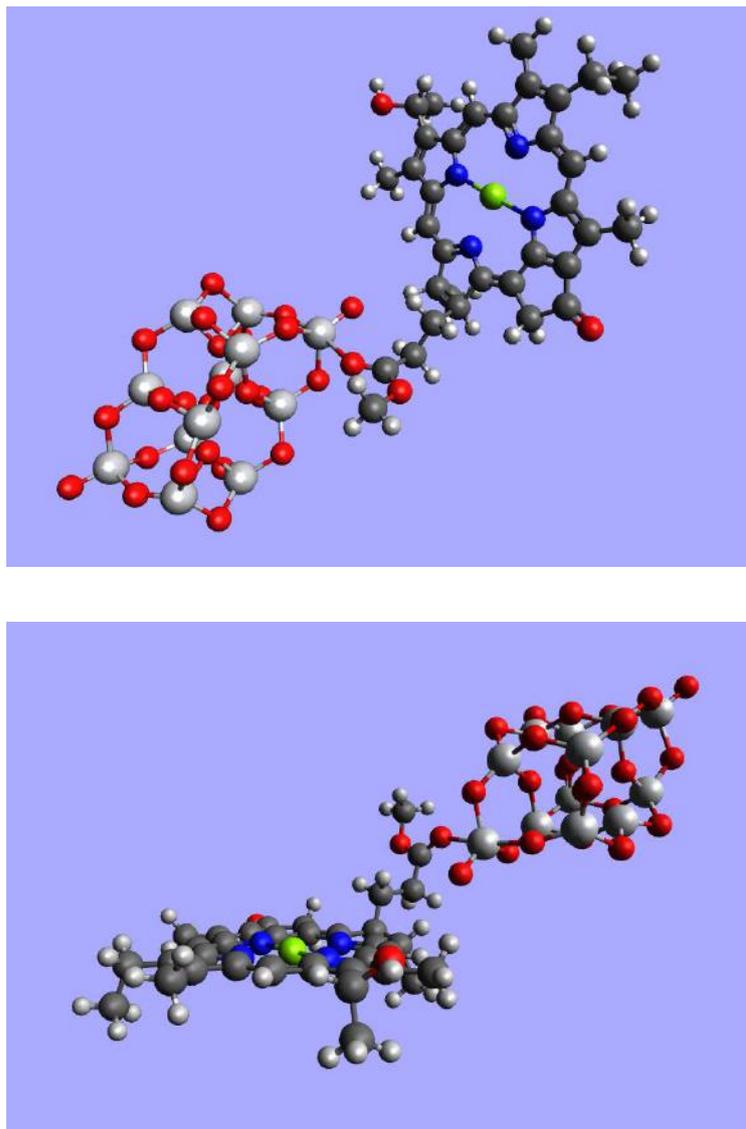


Figura 21 Monômero BChl c ancorado ao aglomerado $(\text{TiO}_2)_{12}$ pela carbonila (sítio A). Visão frontal (acima) e lateral (abaixo).

4.6 ESPECTROS ELETRÔNICOS NA REGIÃO DO UV-VIS

4.6.1 Monômeros de BChl c com e sem o grupo farnesil

A figura 22 mostra os espectros obtidos para o monômero de BChl c com e sem o grupo farnesil usando TD-DFT. Observa-se nesses espectros que o formato das bandas na região de $\lambda < 500$ nm aproxima-se do apresentado no espectro experimental na figura 9, com uma banda principal bastante intensa entre 300 – 400 nm com ombros e bandas sobrepostas à sua esquerda, na região de 200 – 300 nm. No gráfico experimental, esses valores encontram-se deslocados (~ 100 nm) para comprimentos de onda maiores. Esse deslocamento se deve, muito provavelmente, ao efeito do solvente, já que nos espectros experimentais o monômero

de BChl c está solubilizado em solução de acetona ou metanol, enquanto nos espectros teóricos não foi considerado o efeito da solvatação e utilizou-se a molécula na fase gás para simplificação dos cálculos.

Os dois picos de maior intensidade ($\epsilon_{\text{máx}}$) de absorção obtidos foram comparados com resultados experimentais da literatura, conforme apresentado na tabela 1.

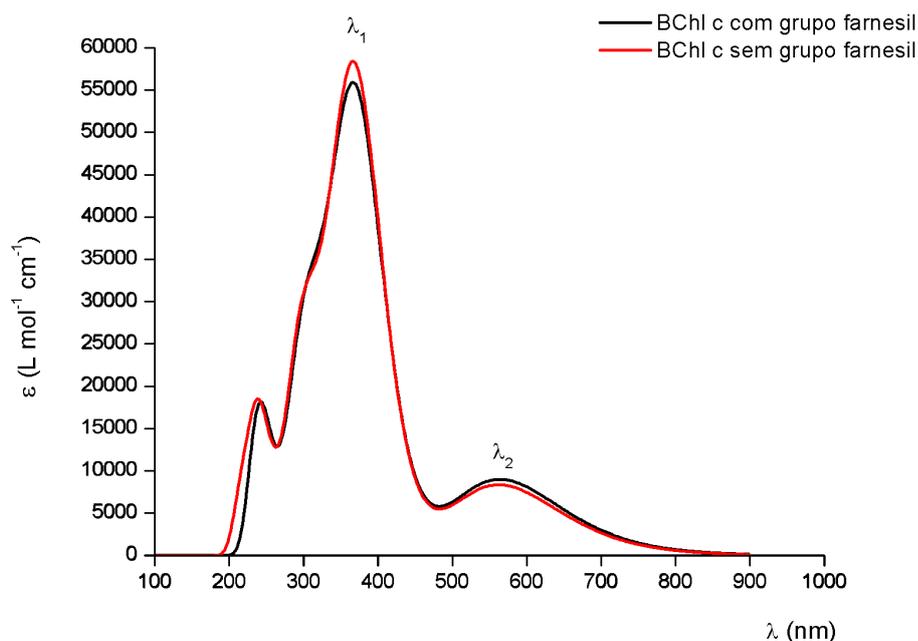


Figura 22 Espectros UV-Vis para o monômero de BChl c com (preto) e sem (vermelho) o grupo farnesil obtidos por cálculo TD-DFT com o funcional B3LYP na base 6-31G*, para 50 estados excitados.

Tabela 1 Comparação dos dois principais $\lambda_{\text{máx}}$ de absorção para o monômero de BChl c.

Autores	λ_1 (nm)	λ_2 (nm)	Solvente utilizado
Presente trabalho			
BChl c com farnesil	368	574	-
BChl c sem farnesil	368	572	-
Myiataki e Tamiaki (2010)	436	667	metanol
Tsui et al. (2014)	400	675	metanol
Saga et al. (2008)	433	633	acetona

Todos os espectros obtidos experimentalmente pelos autores citados acima apresentaram bandas bastante intensas na faixa do visível, em torno de 600-700 nm. Entretanto, tal intensidade não foi observada no espectro teórico, embora seja possível observar uma banda larga e pouco intensa na região de 500-600 nm. Essa banda não apresentou alterações em função do número de estados excitados considerados (fez-se uma

varredura até 200 estados excitados), indicando que o tipo de funcional pode ter interferência nessa característica do espectro. Como o espectro do monômero BChl c sem a cauda farnesil mostrou-se idêntico ao espectro do monômero com a cauda, optou-se por utilizar o primeiro, por ser mais simples e mais econômico computacionalmente.

4.6.2 Estruturas de TiO₂

A figura 23 apresenta uma comparação entre os espectros de UV-Vis para as estruturas anelares de TiO₂: anéis de (TiO₂)₆, (TiO₂)₁₀ e anel duplo (TiO₂)₁₂. É possível notar que as três estruturas apresentam $\lambda_{\text{máx}}$ bastante próximos, embora a absorptividade molar máxima seja significativamente diferente para cada uma. O anel contendo 10 átomos de titânio é o que apresenta maior absorptividade (20712 L mol⁻¹ cm⁻¹), seguido do anel contendo 6 átomos de titânio (6712 L mol⁻¹ cm⁻¹) e do anel duplo de 12 átomos de Ti (4954 L mol⁻¹ cm⁻¹), este último apresentando diâmetro 0,57 Å maior que o seu monômero correspondente. Para maior clareza na visualização do gráfico, a escala do anel (TiO₂)₁₀ foi reduzida 2,5 vezes. Em uma primeira análise, essas observações permitem relacionar o maior diâmetro do anel a uma maior absorptividade molar.

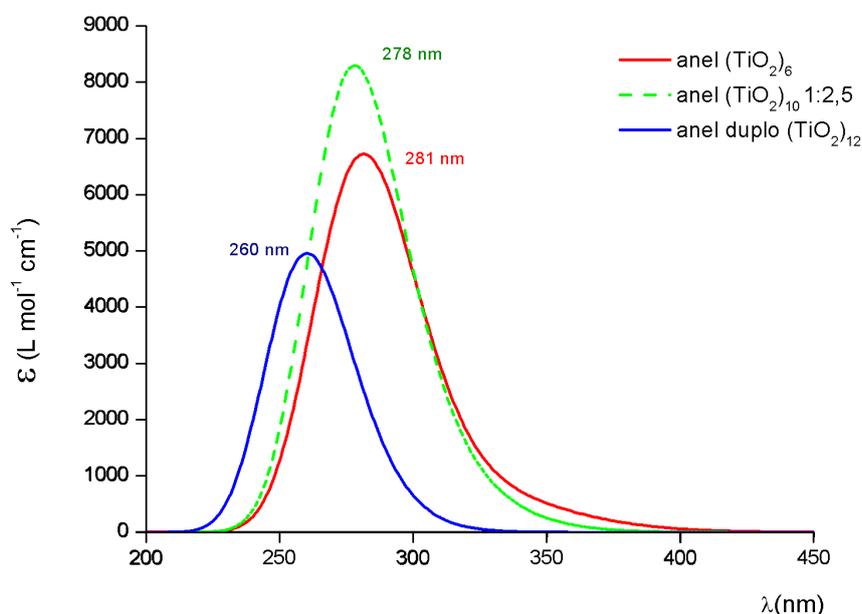


Figura 23 Espectros UV-Vis para os anéis (TiO₂)₆, (TiO₂)₁₀ e anel duplo (TiO₂)₁₂, obtidos por cálculo TD DFT com o funcional B3LYP na base 6-31G*, para 40 estados excitados para os anéis e 50 estados excitados para o anel duplo. Para melhor clareza, a escala do anel (TiO₂)₁₀ foi reduzida 2,5 vezes.

Os resultados obtidos para os aglomerados $(\text{TiO}_2)_6$, $(\text{TiO}_2)_{10}$ e $(\text{TiO}_2)_{12}$ são encontrados na Figura 24. Observou-se um menor $\lambda_{\text{máx}}$ para o aglomerado contendo 6 Ti (274 nm), enquanto aqueles contendo 10 e 12 Ti apresentaram $\lambda_{\text{máx}}$ idênticos (276 e 277 nm, respectivamente). O crescimento do sistema mostra um aumento na absortividade molar até 10 unidades de TiO_2 seguido de um declínio para 12 unidades de TiO_2 .

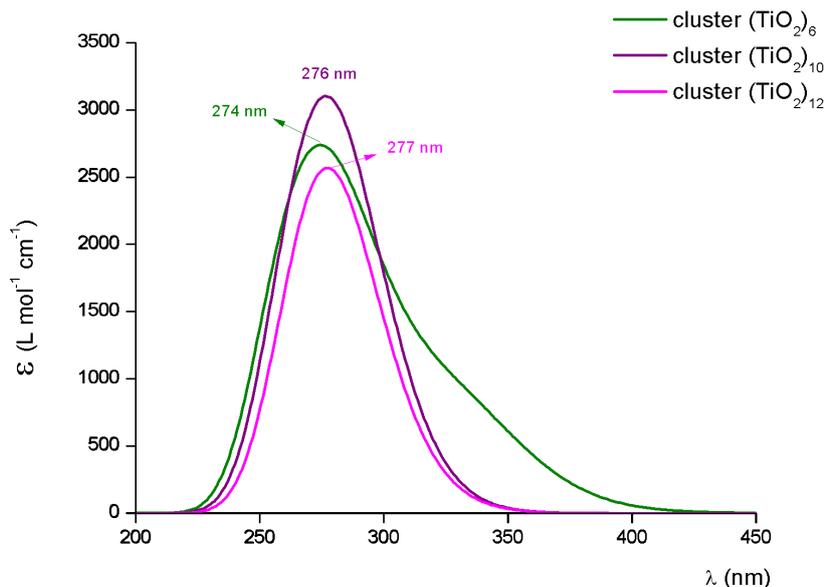


Figura 24 Comparação entre os espectros UV-Vis para os aglomerados $(\text{TiO}_2)_6$, $(\text{TiO}_2)_{10}$ e $(\text{TiO}_2)_{12}$, obtidos por cálculo TD DFT com o funcional B3LYP na base 6-31G*, para 40 estados excitados.

Estruturas anelares e aglomerados contendo o mesmo número de unidades TiO_2 são comparadas nas figuras 25, 26 e 27 a seguir. Em todos os três casos, as estruturas anelares apresentaram uma absortividade molar muito superior (de duas a três vezes) às dos aglomerados. Essas observações estão de acordo com os resultados experimentais obtidos por Tsui *et al.* (figura 7), nos quais as estruturas planares de TiO_2 apresentam IPCE menor do que os nanotubos de TiO_2 , o que está diretamente ligado à menor absortividade das estruturas planares em relação às de nanotubo. Com relação ao comprimento de onda de máxima absorção, somente para o caso do anel duplo $(\text{TiO}_2)_{12}$ a estrutura de anel (figura 27) apresentou comprimento de onda máximo inferior ao do seu aglomerado correspondente (260 nm do anel contra 277 nm do aglomerado). Nas figuras 25 e 26 observa-se a tendência de os aglomerados absorverem em comprimentos de onda menores (menores que 300 nm) do que as estruturas anelares.

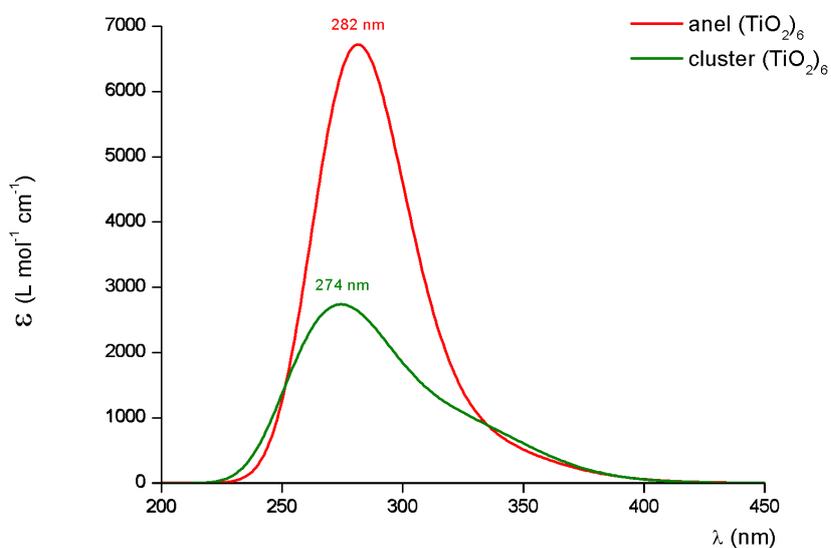


Figura 25 Comparação entre os espectros UV-Vis entre o anel e o aglomerado $(\text{TiO}_2)_6$, obtidos por cálculo TD DFT com o funcional B3LYP na base 6-31G*, para 40 estados excitados.

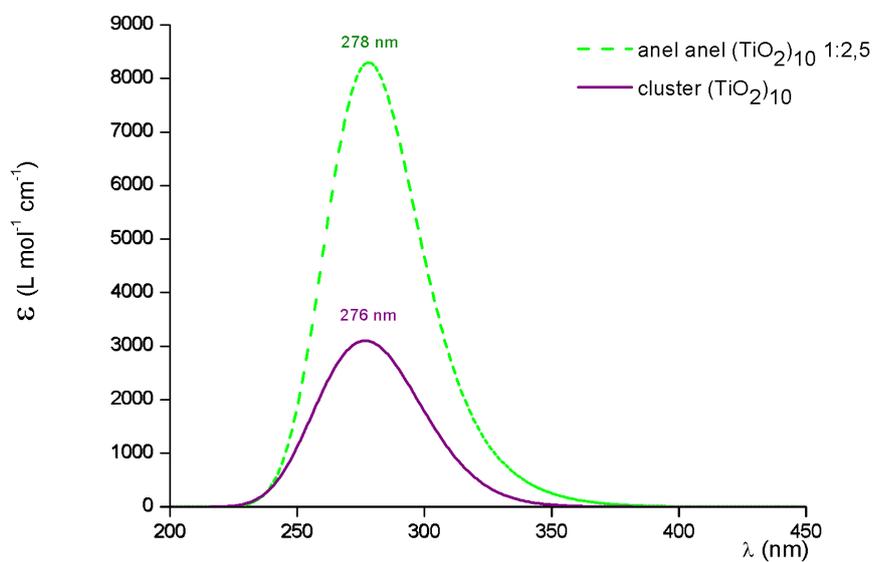


Figura 26 Comparação entre os espectros UV-Vis entre o anel e o aglomerado $(\text{TiO}_2)_{10}$, obtidos por cálculo TD DFT com o funcional B3LYP na base 6-31G*, para 40 estados excitados.

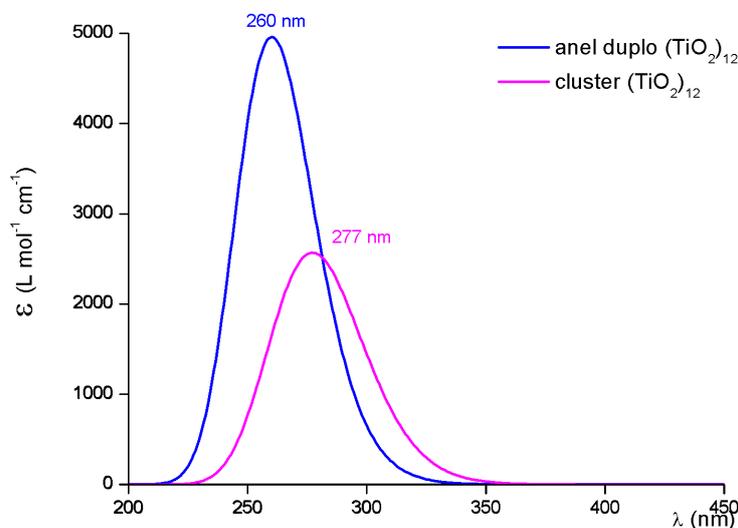


Figura 27 Comparação entre os espectros UV-Vis entre o anel duplo e o aglomerado $(\text{TiO}_2)_{12}$, obtidos por cálculo TD DFT com o funcional B3LYP na base 6-31G*, para 40 estados excitados para o aglomerado e 50 para o anel duplo.

A tabela 2 apresenta um resumo dos resultados obtidos graficamente através dos espectros UV-Vis das estruturas de TiO_2 . É possível notar que os valores encontrados para as ligações Ti–O estão de acordo com os presentes na literatura para cálculos teóricos, embora seus $\lambda_{\text{máx}}$ de absorção estejam deslocados para o UV em cerca de 105,5 a 127,5 nm. O funcional utilizado e o tipo de superfície (aglomerados e anéis ao invés de anatase) possuem grande influência no deslocamento das bandas para esses casos.

Tabela 2 Resumo dos resultados para as estruturas de TiO_2

Estrutura	λ (nm)	$\epsilon_{\text{máx}}$ ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	Diâmetro (Å)	Distância da ligação Ti–O (Å)
anatase	387,5 ^a	-	-	1,80 a 2,06 ^b
anel $(\text{TiO}_2)_6$	282	6721	5,35	1,81 a 1,88
anel $(\text{TiO}_2)_{10}$	278	20712	8,68	1,81 a 1,85
anel duplo $(\text{TiO}_2)_{12}$	260	4959	5,92	1,78 a 1,85
aglomerado $(\text{TiO}_2)_6$	274	2737	-	1,78 a 1,93
aglomerado $(\text{TiO}_2)_{10}$	276	3102	-	1,82 a 1,93
aglomerado $(\text{TiO}_2)_{12}$	277	2569	-	1,78 a 1,96

^a Yan e Zhou (2011).

^b Bandura e Evarestov (2009)

4.6.3 Ancoragem do monômero BChl c sem o grupo farnesil

Os espectros UV-Vis apresentados a seguir mostram a variação da absorvidade molar e do comprimento de onda máximo de absorção ($\lambda_{\text{máx}}$) para os sistemas ancorados. Na figura 28 observa-se que a ancoragem do monômero ao anel $(\text{TiO}_2)_6$ através do sítio A resulta numa maior absorvidade molar para ambas as faixas UV e visível, além de apresentar os picos de absorção máxima para maiores valores de λ em relação à ancoragem ao anel pelo sítio C.

Já a ancoragem pelo anel $(\text{TiO}_2)_{10}$ apresenta comportamento contrário: quando ancorado pelo sítio A não há quase nenhuma contribuição na faixa do UV, com uma única banda esparsa abrangendo toda a região do visível. Quando ancorado pelo sítio C, apresenta espectro semelhante aos dos anéis de $(\text{TiO}_2)_6$, porém com menor intensidade que ambos.

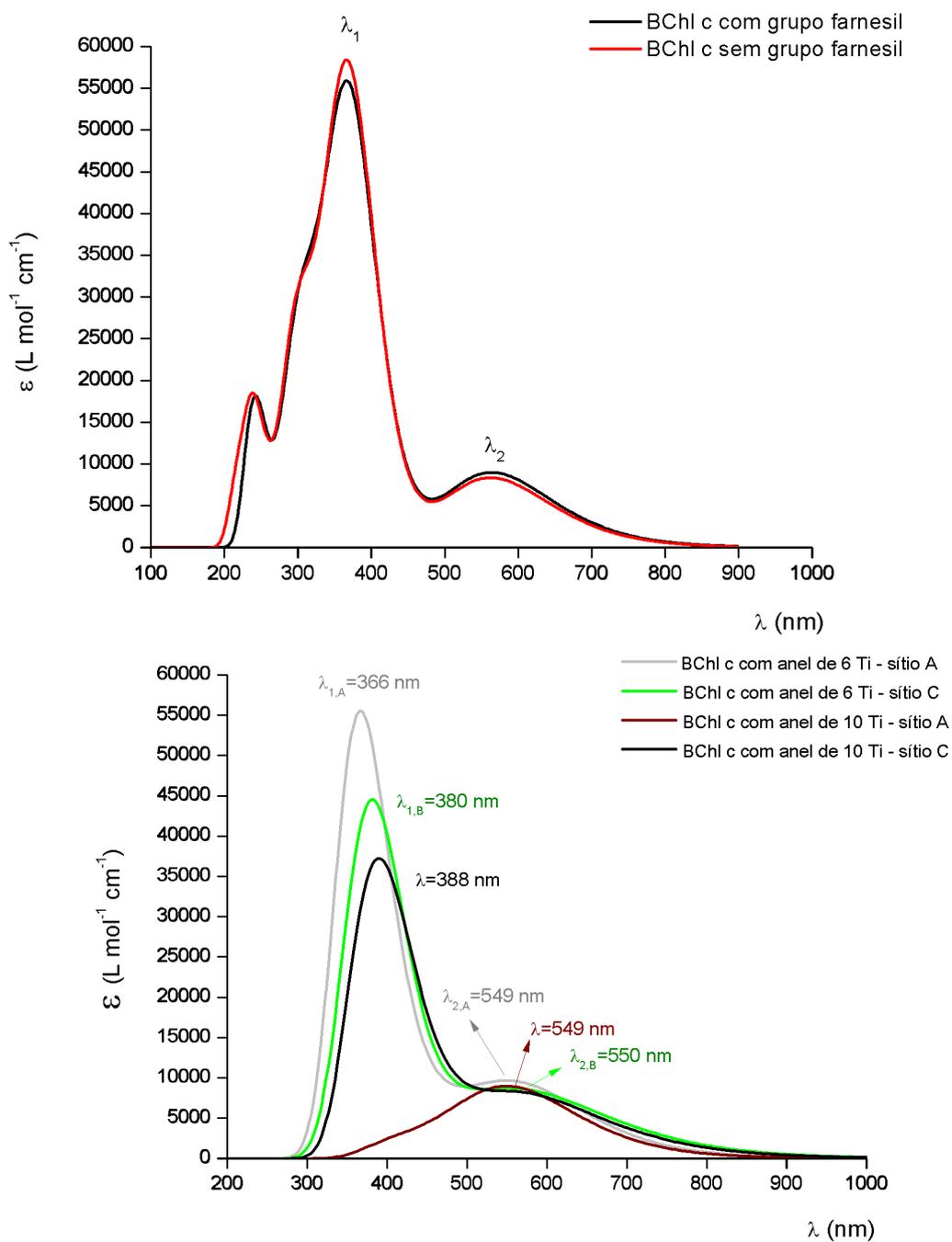


Figura 28 Acima: espectros UV-Vis para o moômero BChl c. Abaixo: espectros UV-Vis para o monômero BChl c sem o grupo farnesil ancorado a um anel $(\text{TiO}_2)_6$ na posição A (laranja) e na posição C (verde), e a um anel $(\text{TiO}_2)_{10}$ na posição A (marrom), obtidos por cálculo TD DFT com o funcional B3LYP na base 6-31G*, para 40 estados excitados.

A figura 29 mostra a grande discrepância entre as absorptividades dos sistemas quando da ancoragem ao aglomerado $(\text{TiO}_2)_6$ pelos sítios A e A+C, assim como a ancoragem ao aglomerado $(\text{TiO}_2)_{12}$. Para o aglomerado $(\text{TiO}_2)_6$ ancorado ao sítio A+C, $\epsilon_{\text{máx},1}$ chega a ser cerca de três vezes inferior ao do aglomerado $(\text{TiO}_2)_6$ ancorado ao sítio A, e os $\lambda_{\text{máx}}$ são deslocados para comprimentos de onda maiores, mais próximos do visível. Para a ancoragem ao aglomerado $(\text{TiO}_2)_{12}$, há uma única banda que abrange toda a região do visível, com uma ínfima contribuição na região do UV. A absorptividade molar máxima nesse caso é cerca de 6,5 vezes menor que no primeiro sistema e 2 vezes menor que no segundo, coincidindo em intensidade apenas com os $\lambda_{\text{máx}}$ secundários de ambos os sistemas.

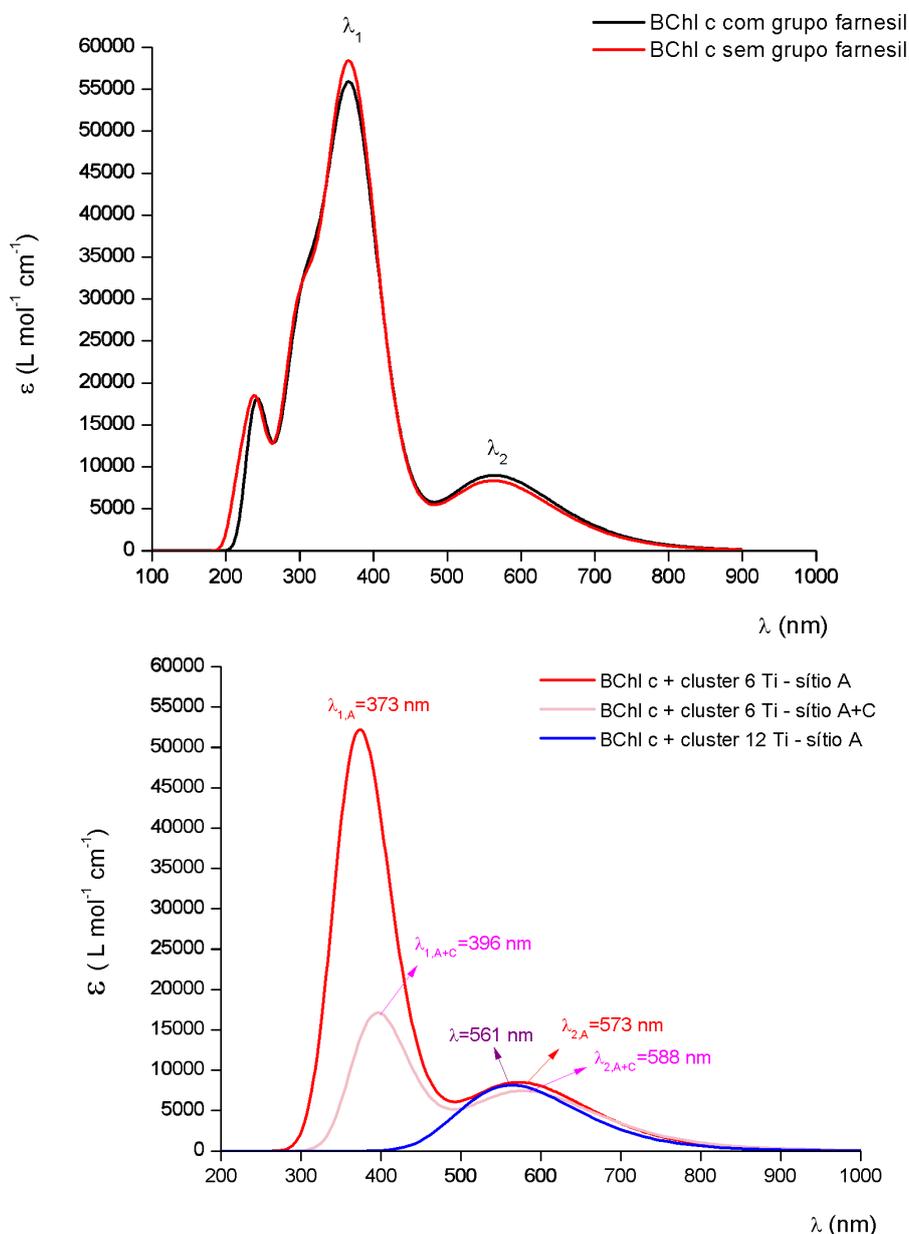


Figura 29 Acima: espectros UV-Vis para o monômero BChl c. Abaixo espectros UV-Vis para o monômero BChl c sem o grupo farnesil ancorado sobre um aglomerado $(\text{TiO}_2)_6$ na posição A (vermelho) e na posição C+A (rosa) e sobre um aglomerado $(\text{TiO}_2)_{10}$ na posição A (azul), obtidos por cálculo TD DFT com o funcional B3LYP na base 6-31G*, para 40 estados

A tabela 3 e as figuras 30 e 31 resumem os dados obtidos nas figuras 28 e 29. Através da tabela observa-se claramente que a ancoragem ao anel produz estruturas com maior absorvidade do que quando a ancoragem se dá no aglomerado, para sistemas de mesmo tamanho. Além disso, com exceção do anel (TiO₂)₁₀, a adsorção pelo sítio A mostra-se mais eficiente em termos de absorção do que os sítios C ou da combinação dos sítios A e C. Ao aumentar-se o diâmetro do anel - no caso do anel (TiO₂)₁₀, sítio A - ou a extensão do aglomerado - para o aglomerado (TiO₂)₁₂, sítio A - perde-se a contribuição na faixa do UV e, em ambos os casos, a banda de absorção apresenta-se abrangendo toda a região do visível, mas com baixa absorvidade molar em relação aos sistemas menores. Para investigar o motivo do desaparecimento dessa banda na região do UV, faz-se necessário estudar os orbitais moleculares envolvidos na ligação entre a carbonila do sítio A e o titânio do anel. Em virtude da limitação de tempo, esse estudo não pode ser realizado.

Tabela 3 Comparação dos $\lambda_{\text{máx}}$ e $\epsilon_{\text{máx}}$ para as diferentes formas de ancoragem do BChl c sem o grupo farnesil

Sistema	Sítio	λ_1 (nm)	$\epsilon_{\text{máx},1}$ (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)	λ_2 (nm)	$\epsilon_{\text{máx},2}$ (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)
anel (TiO ₂) ₆	A	366	55530	549	9668
	C	380	44534	550	8730
anel (TiO ₂) ₁₀	A	549	8895	-	-
	C	388	37225	-	-
aglomerado (TiO ₂) ₆	A	373	52198	573	8511
	A+C	396	17139	588	7419
aglomerado (TiO ₂) ₁₂	A	561	8147	-	-

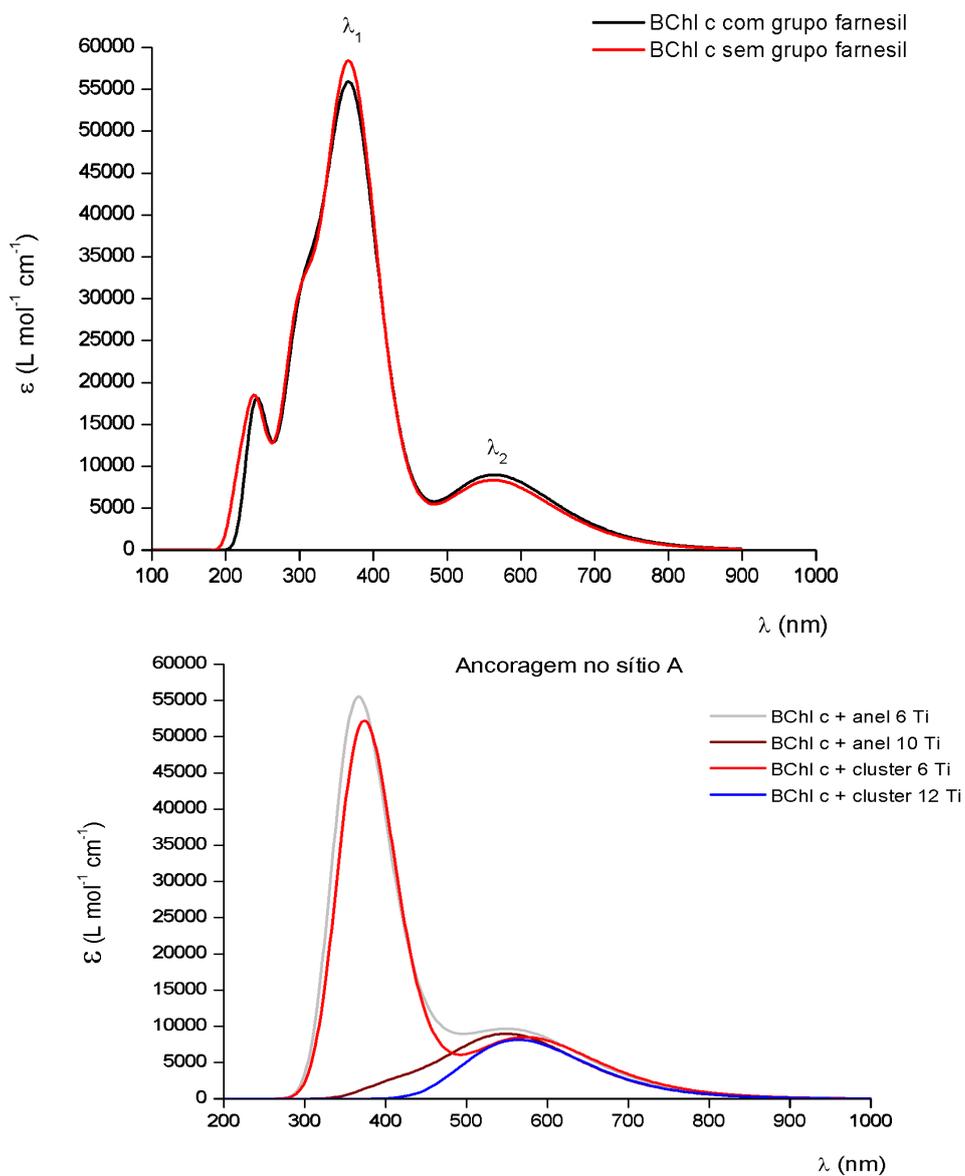


Figura 30 Acima: espectros UV-Vis para o monômero BChl c. Abaixo: comparação entre os espectros obtidos para ancoragem do monômero BChl c através do sítio A.

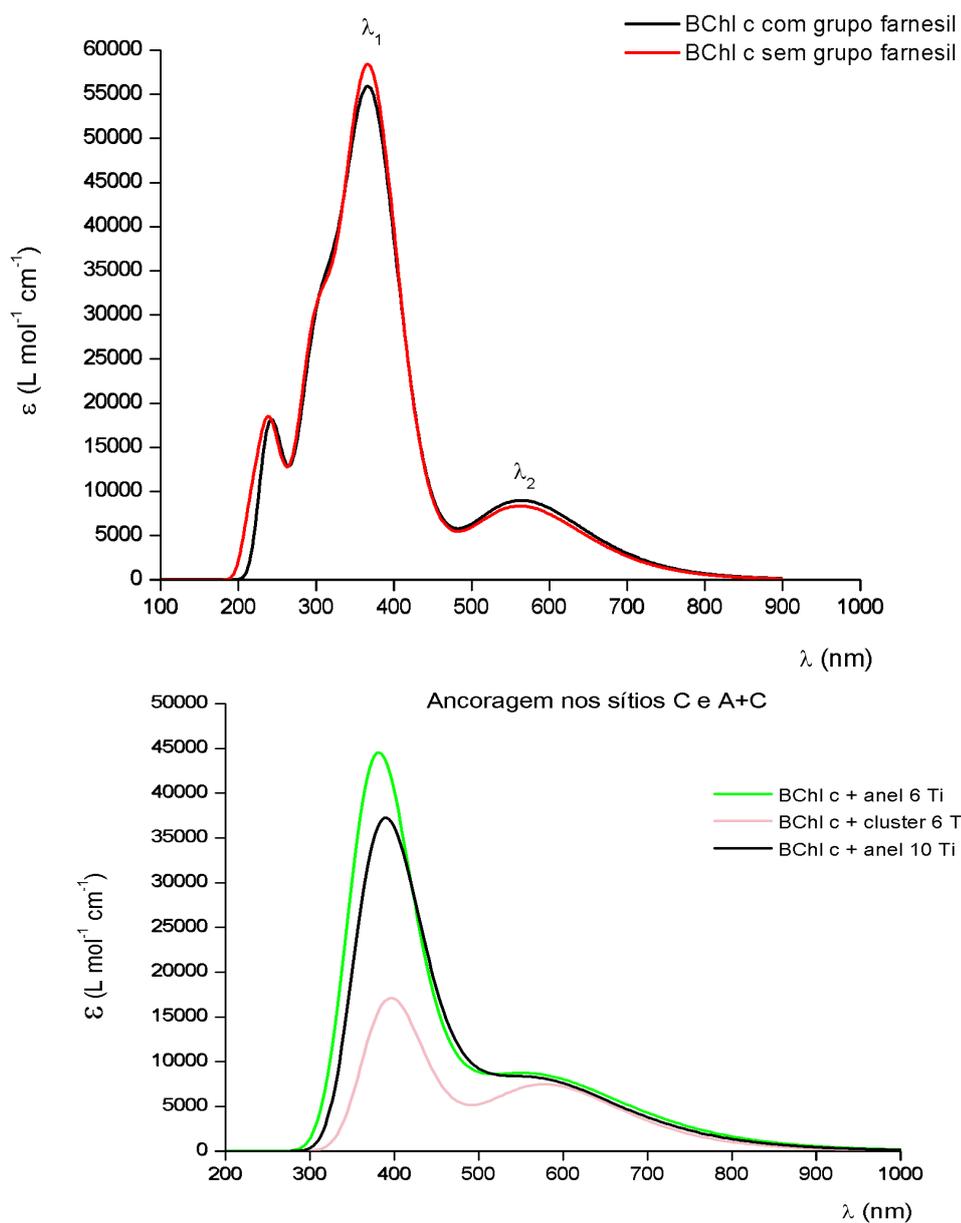


Figura 31 Comparação entre os espectros obtidos para ancoragem do monômero BChl c através do sítio C (para os anéis) e A+C (para o aglomerado).

Gebauer e Angelis (2011) investigaram as propriedades óticas através do espectro de absorção gerado por TD-DFT da combinação corante-nanofio de TiO_2 , utilizando como corante a molécula de catecol. Foram realizados cálculos periódicos considerando o nanofio infinito e finito, obtendo-se resultados muito similares para o os dois casos. Os autores sugerem que o aumento da fotoabsorção na faixa do visível observado em ambos, de forma tão parecida, seja devido principalmente às interações locais entre o corante e o fio, sem haver conexão com a natureza periódica do sistema. Essa conclusão reforça a utilização de TD-DFT para cálculos não periódicos para sistemas análogos não muito grandes, isto é, menores que 200 átomos, como realizado no presente trabalho.

Embora, por limitações computacionais, não se tenha trabalhado com nanotubos nem com superfícies de anatase, pode-se fazer uma analogia entre os resultados teóricos obtidos com os anéis e aglomerados em relação aos resultados de Tsui e colaboradores, conforme apresentado na figura 32. Nela é possível perceber a contribuição de cada sistema para o aumento do IPCE da DSSC, maior quando da adsorção sobre nanotubos (correspondentes, nesse caso, às estruturas anelares) e menor para a adsorção sobre superfícies de anatase (equivalentes, aqui, aos aglomerados). É importante notar que os espectros teóricos estão ligeiramente deslocados para a esquerda em relação aos experimentais, e que o espectro experimental da molécula de BChl c apresenta uma banda muito mais proeminente entre 600-700 nm do que a obtida por TD-DFT.

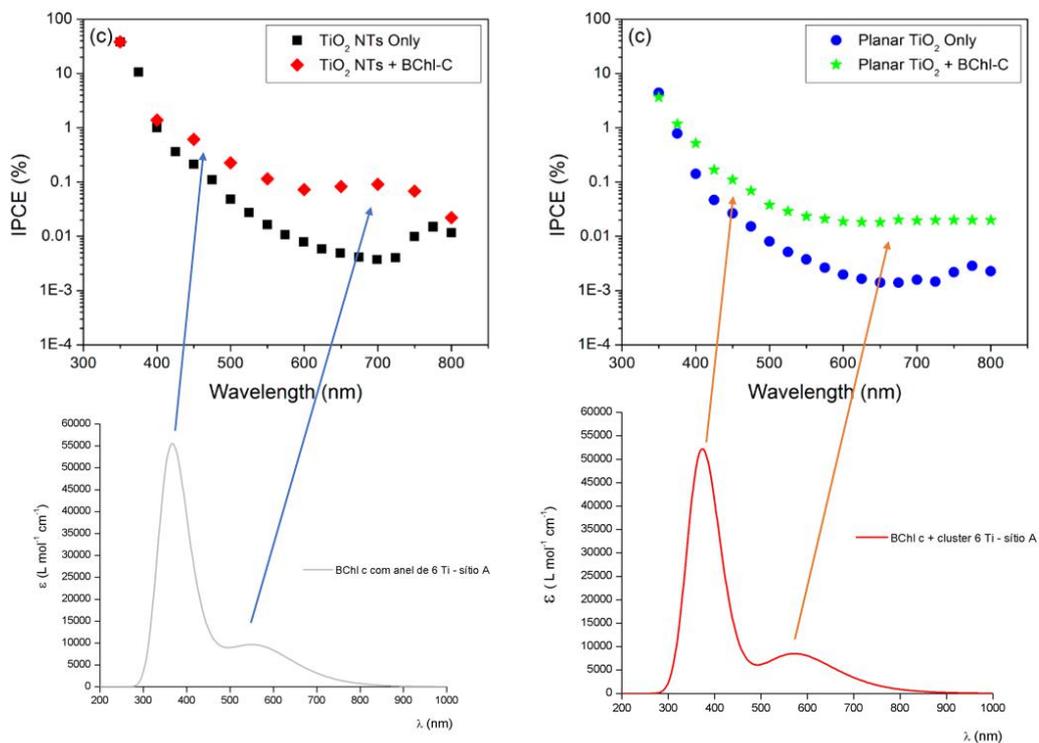


Figura 32 Correlação entre os resultados obtidos por TD-DFT com o aumento de IPCE numa DSSC para o anel (TiO₂)₆ (esquerda) e para o aglomerado (TiO₂)₆ (direita), ambos ancorados pelo sítio A. Os gráficos IPCE × λ foram adaptados de Tsui et al. (2014).

5 CONCLUSÕES

A estrutura otimizada da bacterioclorofila c com o grupamento farnesil, como descrita por Ganapathy *et al.* (2009) revelou possuir espectro UV-Vis teórico com características bastante semelhantes às da literatura, embora as bandas de absorção apresentem-se deslocadas para a faixa do UV - devido, entre outros fatores, à influência do solvente nos espectros experimentais, o que foi desconsiderado no cálculo teórico, para simplificação. Além disso, há uma notável diferença no que diz respeito à ausência de uma banda fina e intensa na região de 600-700 nm, observada no espectro experimental, enquanto o espectro teórico apresenta uma banda larga e pouco intensa na região entre 500-600 nm.

As estruturas otimizadas de anatase apresentaram distâncias de ligação Ti–O correspondentes às encontradas na literatura, embora seus $\lambda_{\text{máx}}$ de absorção estejam deslocados para o UV em cerca de 105,5 a 127,5 nm.

Os espectros teóricos obtidos por TD-DFT apresentam uma correlação ótima entre absortividade molar e diâmetro do anel: ao se aumentar o diâmetro do anel de 5,35 Å (no caso do anel $(\text{TiO}_2)_6$) para 8,68 Å (anel $(\text{TiO}_2)_{10}$), a absortividade aumenta cerca de 3 vezes enquanto que, aumentando-se o sistema para um anel duplo $(\text{TiO}_2)_{12}$ com menor diâmetro (5,92 Å), a absortividade é reduzida em cerca de 4 vezes.

Para os aglomerados (ou *clusters*), o tamanho do sistema também parece apresentar uma relação ótima com a absortividade. Seguindo o mesmo comportamento dos anéis, o aglomerado $(\text{TiO}_2)_{10}$ foi o que apresentou maior absortividade molar, seguido do aglomerado $(\text{TiO}_2)_6$ e, por último, do $(\text{TiO}_2)_{12}$. Para os aglomerados, a diferença de absortividade foi muito menos discrepante que para os anéis correspondentes, de cerca de 12% do primeiro para o segundo e de 17% do primeiro para o terceiro.

De forma geral, a absortividade molar dos anéis é muito superior às dos aglomerados de mesmo número de unidades de TiO_2 . Para as estruturas $(\text{TiO}_2)_6$, a absortividade dos anéis é cerca de 2,5 vezes maior que a dos aglomerados, enquanto para as estruturas $(\text{TiO}_2)_{10}$ os anéis apresentam absortividade cerca de 6,7 superior em relação aos aglomerados correspondentes e, para o caso de $(\text{TiO}_2)_{12}$, a absortividade do anel é quase 2 vezes maior que a do aglomerado. Além disso, a geometria anelar ainda apresenta uma grande vantagem em relação aos aglomerados: mesmo o anel de menor absortividade (anel duplo $(\text{TiO}_2)_{12}$) apresenta absortividade superior ao aglomerado de maior absortividade, $(\text{TiO}_2)_{10}$.

Diferente do esperado, observou-se que foram os sistemas ancorados pelo sítio A ao anel e ao aglomerado $(\text{TiO}_2)_6$ que apresentaram os maiores coeficientes de absorvidade molar e bandas bastante proeminentes nas regiões do UV e do visível. Em ambos os casos, as estruturas de anatase posicionam-se em diagonal em relação ao plano do monômero BChl c, apontando para o seu exterior. O mesmo comportamento aparece para o anel $(\text{TiO}_2)_{10}$ e para o aglomerado $(\text{TiO}_2)_{12}$, embora seus espectros sejam bastante distintos dos dois primeiros, apresentando bandas largas de baixa intensidade que cobrem toda a região do visível, sem contribuição relevante na região do UV.

Para todas as tentativas de ancoragem no sítio B houve migração do anel para o centro do corante BChl c, coordenando-se com os átomos de Mg e N (sítio C). No caso do aglomerado $(\text{TiO}_2)_6$, por ser mais extenso que o anel correspondente, acredita-se, além da coordenação com o centro metálico, também ocorreu a formação da ligação dativa entre o átomo de Ti e o de oxigênio do monômero.

Comparando-se anel e aglomerado $(\text{TiO}_2)_6$, percebe-se uma sensível diminuição do $\epsilon_{\text{máx},1}$ quando ocorre coordenação com o sítio C. Para o anel, esse valor diminui cerca de 1,2 vezes, enquanto que, para o aglomerado, diminui cerca de 3 vezes.

Baseando-se nesses resultados, pode-se perceber que o espectro final UV-Vis de absorção da BChl c ancorada a uma estrutura do tipo anatase não trata somente da soma das contribuições das espécies isoladas, mas sim de uma interação mais complexa entre as moléculas, dependente da extensão do sistema (ou do diâmetro, no caso dos anéis), posição de ancoragem e número de unidades de TiO_2 . De acordo com este trabalho, o sistema que melhor responde ao aumento de intensidade de absorção corresponde ao monômero BChl c ancorado ao anel $(\text{TiO}_2)_6$, contrariando as expectativas em relação ao anel $(\text{TiO}_2)_{10}$, que apresentou maior coeficiente de absorvidade molar individual.

Através dos resultados obtidos, o cálculo de TD-DFT mostra-se uma poderosa ferramenta para a previsão de espectros UV-Vis de moléculas ou sistemas mais complexos que podem ser utilizados futuramente como corantes em DSSC, levando a uma compreensão mais sistemática do funcionamento dessas células solares em escala atômica.

6 PERSPECTIVAS

Embora cálculos de estrutura eletrônica usando DFT e espectroscópicos usando TD-DFT, geralmente forneçam resultados de boa qualidade, os sistemas em estudo são demasiadamente grandes e complexos, acarretando alto custo computacional, tanto em relação ao tempo de cálculo (algumas das estruturas mais complexas demoraram semanas para serem otimizadas, e outras sequer conseguiram ser convergidas) quanto em relação ao número de processadores utilizados, já que cada um desses cálculos necessitou de pelo menos 8 processadores. Uma das alternativas que vêm sendo analisada para contornar tal problema é a substituição do Gaussian 09 pelo TURBOMOLE 7.1, um pacote de programas de Química Quântica ainda mais poderoso. Testes preliminares com alguns dos sistemas utilizados nesse trabalho mostraram que o tempo de cálculo é reduzido de dias (quando realizados no Gaussian 09) para horas (quando realizados no TURBOMOLE 7.1). Para tal, é necessário ainda avaliar a qualidade das bases utilizadas assim como as diferenças de deslocamentos das bandas entre um programa e outro.

Informações mais completas para sistemas maiores podem ser obtidas através de cálculos periódicos e de dinâmica molecular, incluindo, por exemplo, o efeito de solvatação. De Angelis et al. (2011) realizaram cálculos *ab initio* utilizando simulação de dinâmica molecular para uma heterointerface de TiO₂ imersa em água e sensibilizada por um corante orgânico, além de cálculos TDDFT para o sistema corante-semicondutor-solvente. Gebauer e Angelis (2011) estudaram o efeito do solvente nas propriedades óticas do corante orgânico *squaraine* ancorado a uma superfície de TiO₂, utilizando dinâmica molecular e TDDFT, e concluíram que a inclusão do solvente muda consideravelmente o espectro de absorção do sistema, tornando-o mais próximo do experimental. Sendo assim, esse tipo de cálculo pode ser empregado futuramente neste trabalho, levando a resultados mais precisos e completos para os sistemas estudados.

REFERÊNCIAS

- Absorption Spectra, Energy Levels, and Dye Desorption. **J. Phys. Chem. Lett.**, n. 2, p. 813–817, 2011.
- BANDURA, A. V. e EVAROSTOV, R. A. From anatase (101) surface to TiO₂ nanotubes: Rolling procedure and first principles LCAO calculations. *Surface Science Letters*, n. 603, p.117-120, 2009.
- BECKE, A. D. Density-fnctional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Physical Review A**, v. 38, n. 6, p. 3098-3100, 1988.
- CHEN, M ; DIXON, D.A. Tree Growth-Hybrid Genetic Algorithm for Predicting the Structure of Small (TiO₂)_n, n = 2–13, Nanoclusters. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 106, p. 3214–3234, 2006.
- DE ANGELIS, F et al. Simulating Dye-Sensitized TiO₂ Heterointerfaces in Explicit Solvent:Direct Solar Energy, 2011. IPCC Special Report on Renewable Energy Sources and Climate Change Mitigation. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Direct Solar Energy, 2011. IPCC Special Report on Renewable Energy Sources and Climate Change Mitigation. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- DOUMA, D. H. E GEBAUER, R. Optical properties of dye sensitized TiO₂ nanowires from time-dependent density functional theory. **Phys. Status Solidi RRL** **5**, n. 8, p. 259–261, 2011
- DUARTE, H.A. e ROCHA, W. R., Teoria do Funcional da Densidade. *In*: MORGON, M. H e COUTINHO, K. **Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular**. São Paulo: Livraria da Física, 2007. p. 75-77.
- GANAPATHY, S. et al. Alternating *syn-anti* bacteriochlorophylls form concentric helical nanotubes in chlorosomes. **PNAS**, vol.106, n.21, p.8525-8530, 2009.
- GEBAUER, R. e. DE ANGELIS, F. A combined molecular dynamics and computational spectroscopy study of a dye-sensitized solar cell. **New Journal of Physics**, n.13, 085013 (10pp), 2011.
- GROSS, E.K.U e MAITRA, N. T. Introduction to TDDFT. *In*: **Fundamentals of Time-Dependent Density Functional Theory**. Berlin: Springer, 2012. p. 53-99.
- HAGFELDT et al. Dye Sensitised Solar Cells. **Chem. Rev.**, n. 110, p. 6595–6663, 2010.
- HOOK, M. ; XU, T. Depletion of fossil fuels and anthropogenic climate change—A review. **Energy Policy**, n.52, p. 797–809, 2013.
- IEA, 2015. Key World Energy Statistics. Disponível em: www.iea.org. Acessado em 02/9/2015.
- JENSEN, Frank. Introduction to Computational Chemistry. Reino Unido : Wiley, 1999.

LUNDQVIST, M. J. et al. DFT Study of Bare and Dye-Sensitized TiO₂ Clusters and Nanocrystals. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 106, p. 3214–3234, 2006.

MACLAGAN, R. G. A. R. Valence-bond studies of alkaline earth oxides: BeO and MgO. **Chemical Physics Letters**, v.82, n.3, p.501-504, 1981.

MADSEN, M. V. Solar Cells – The Three Generations. Disponível em: <http://plasticphotovoltaics.org/lc/lc-solarcells/lc-introduction.html>. Acessado em 06/10/2016.

MADSEN, M. V. Solar Energy. Disponível em: <http://plasticphotovoltaics.org/lc/lc-solarcells.html>. Acessado em 06/10/2016.

MIYATAKE, T. e TAMIYAKI, H. Self-aggregates of natural chlorophylls and their synthetic analogues in aqueous media for making light-harvesting systems. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 254, p. 2593–2602, 2010.

MORIATY, P.; HONNERY, D. What energy levels can the Earth sustain? *Energy Policy*, n. 37, p. 2469–2474, 2009.

OLIVEIRA, R. R. O. **Estudo teórico da incorporação de hidrogênio em carbeto de molibdênio**. Rio de Janeiro: UFRJ/ IQ, 2013.

SAGA, Y. et al. Spectroscopic properties and bacteriochlorophyll *c* isomer composition of extramembranous light-harvesting complexes in the green sulfur photosynthetic bacterium *Chlorobium tepidum* and its CT0388-deleted mutant under vitamin B12-limited conditions. **Photochem. Photobiol. Sci.**, n.7, p.1210–1215, 2008.

SRREN, 2012. Special Report on Renewable Energy Sources and Climate Change Mitigation - Special Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC).

STEPHENS, P. J. et al. *Ab Initio* Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 98, n. 45, p.11623-11627, 1994.

TOMBERG, Anna. Gaussian 09w tutorial - An introduction to Computational Chemistry using G09w and Avogadro Software. McGill University.

TSUI, L. et al. Visible Light Sensitization of TiO₂ Nanotubes by Bacteriochlorophyll-C Dyes for Photoelectrochemical Solar Cells. **ACS Sustainable Chem. Eng.**, n.2, p.2097-2101, 2014.

YAN, J. e ZHOU, F. TiO₂ nanotubes : Structure optimization for solar cells. **J. Mater. Chem.**, n.21, p. 9406-9418, 2011.