

Gabriel M. Zanotto (IC), Paulo F. B. Gonçalves (PQ).

Grupo de Química Teórica, Instituto de Química, UFRGS, Av. Bento Gonçalves 9500, Porto Alegre, RS.
gabriel.zanotto@ufrgs.br

Introdução e Objetivos

A busca por células solares eficientes, de baixo custo e isentas de metais de transição tem despertado interesse dos pesquisadores em células solares sensibilizadas por corantes orgânicos. Uma vez que é no corante que a absorção da luz, geração e transporte de carga é feita, os estudos têm se concentrado em novos corantes orgânicos conjugados¹. Neste trabalho, a classe de corante orgânico C9131 (Figura 1), com variações nos grupos doadores e receptores, foi estudada computacionalmente com o objetivo de estudar a influência do efeito dos solventes e dos diferentes grupos doadores e receptores nas propriedades de interesse.

Corantes: Inorgânicos x Orgânicos

A característica que distingue as células solares sensibilizadas por corantes (DSSC) de sistemas como células solares de silício, é que a absorção de luz, geração e transporte de carga é feito no próprio corante, independente da natureza do semicondutor, cuja principal função é a separação de cargas e transporte de elétrons.¹ Esta característica se deve à estrutura destes corantes orgânicos, que constitui de um grupo de alta densidade eletrônica, um grupo que aceitará esta densidade e também servirá de âncora para se ligar ao semicondutor, e um grupo ligante, que unirá os grupos doador e receptor de elétrons através de uma ponte π -conjugada (Figura 2). A estrutura deve ser analisada de forma a ter o HOMO na parte doadora, e o LUMO na parte receptora da molécula de corante. Esta configuração é importante pois conduz a uma separação de cargas eficiente, levando ao efeito chamado *push-pull*, que estabiliza a molécula e faz com que estes corantes orgânicos tenham uma eficiente transferência de carga.¹ Os corantes mais bem estabelecidos são os complexos de Rutênio. No entanto, estes corantes são caros e de natureza agressiva ao meio ambiente, o que faz com que o foco de pesquisas esteja voltado para tecnologias como as DSSC.

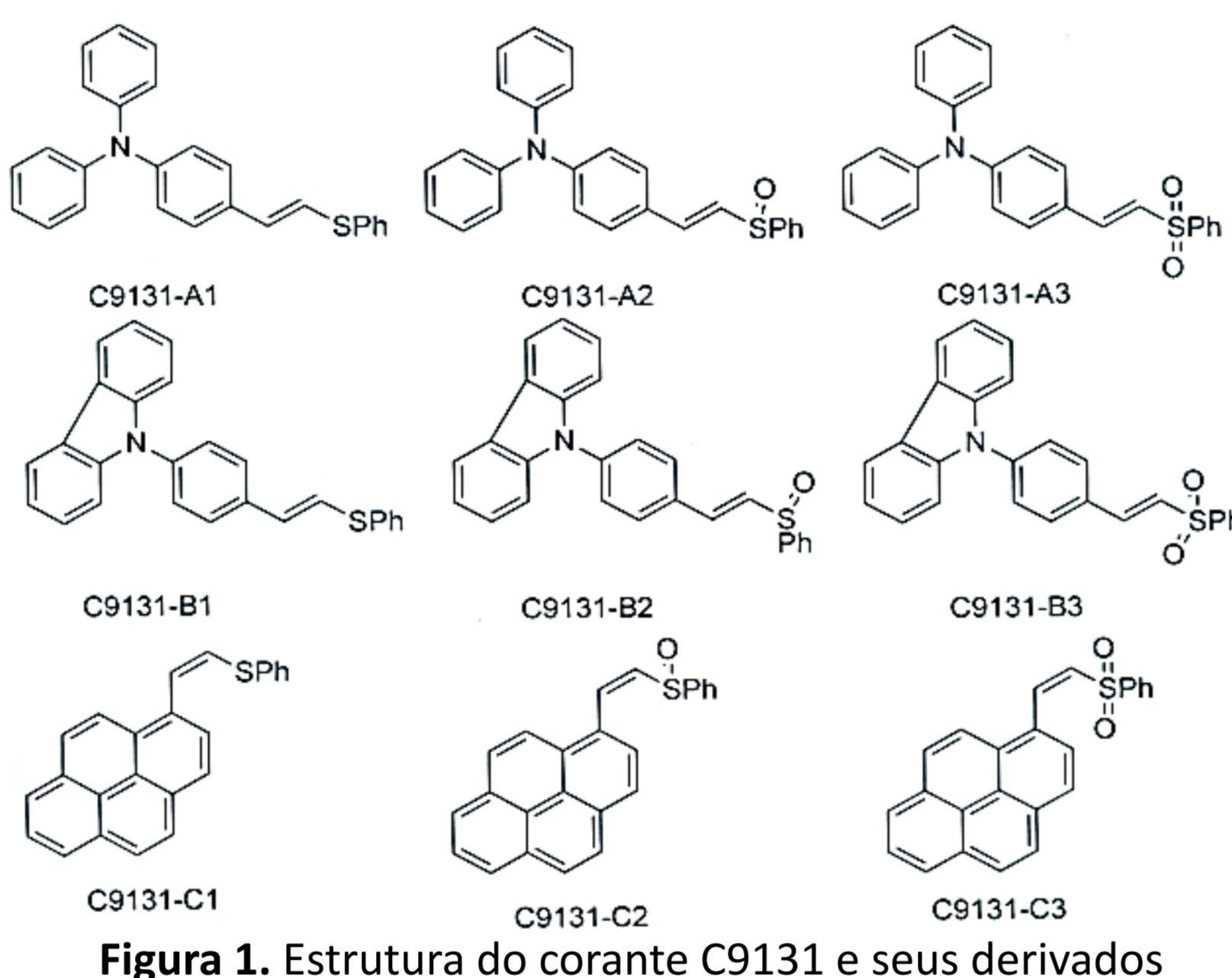


Figura 1. Estrutura do corante C9131 e seus derivados

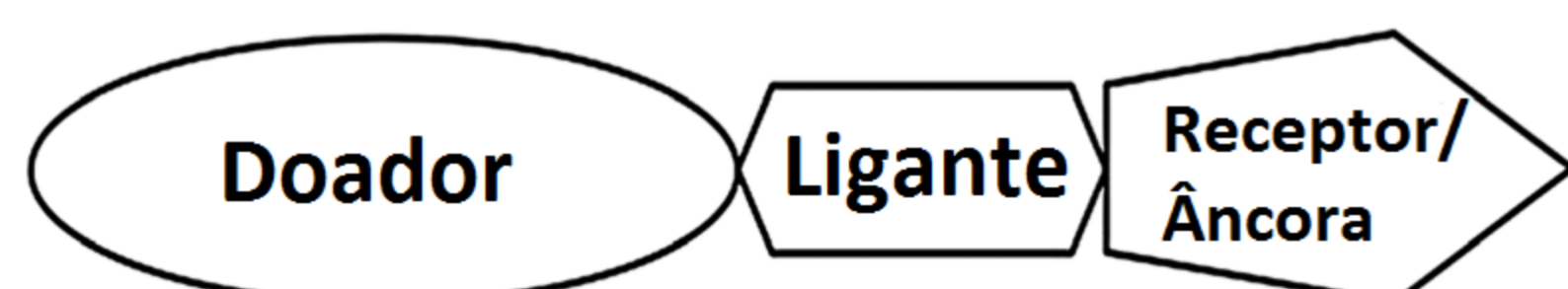


Figura 2. Estrutura de um corante orgânico.

Metodologia

❖ Software: Gaussian 09

❖ Método: TD-DFT

(Teoria do Funcional da Densidade - Dependente do Tempo)

❖ Otimização da geometria usando bases 6-31G(d)

❖ Análise vibracional dos estados S_0 e S_1 com conjunto de base : cc-pVDZ

❖ Transições verticais no nível: jun-cc-pVTZ

❖ Efeito do Solvente: PCM (diclorometano, 1,4 dioxano, etanol e acetonitrila)

Resultados e Discussões

Os comprimentos de onda de absorção e emissão obtidos na pesquisa com os funcionais PBE1PBE e CAM-B3LYP são apresentados na Tabela 1. Ambos funcionais obtiveram resultados próximos aos dados experimentais, no entanto, o funcional híbrido PBE1PBE, apresentou maiores erros relativos nas determinações de comprimento de onda tanto de absorção quanto emissão. A melhor descrição do funcional CAM-B3LYP pode ser explicada por este ser um funcional com correções de longo alcance². Ao comparar a diferença entre os comprimentos de onda da mesma molécula, é possível verificar o efeito do solvente. Desvios para o azul na absorção e desvios para o vermelho na emissão são observados em todas as moléculas, conforme é aumentada a

polaridade do solvente, alterando a constante dielétrica. Efeitos semelhantes podem ser observados quando os grupos doador e receptor são alterados. Comparando as mudanças de grupo doador, desvios para o vermelho podem ser observados conforme o grupo torna-se mais rígido. A adição de átomos de oxigênio no grupo receptor provoca desvios para o vermelho no comprimento de onda de absorção e para o azul na emissão. Estes comportamentos podem ser explicados pois estas mudanças alteram a localização do HOMO e do LUMO (figura 3), que influenciam diretamente sobre o momento de dipolo da molécula.

Tabela 1. Comprimentos de onda de emissão e absorção obtidos para os dois funcionais e dados experimentais.

Corante	Solvente	Dados Experimentais		PBE1PBE		CAM-B3LYP	
		λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)
A1	DIO	352	416	368,38	450,76	329,48	412,13
	DCM	354	437	368,47	464,20	329,55	427,03
	MeCN	348	452	367,41	469,38	328,67	432,10
	EtOH	350	434	367,65	468,46	328,86	431,32
B1	DIO	329	382	339,62	461,00	301,73	406,35
	DCM	329	404	335,90	447,86	300,13	415,85
	MeCN	326	427	334,15	450,50	298,94	419,84
	EtOH	327	383	334,46	450,05	299,17	419,20
C1	DIO	371	428	395,99	484,75	353,89	447,20
	DCM	370	435	396,96	509,93	354,26	471,19
	MeCN	368	441	395,49	518,34	352,99	479,90
	EtOH	367	433	395,83	517,05	353,27	478,55
A2	DIO	359	450	373,62	485,68	331,40	385,44
	DCM	364	483	374,82	483,18	332,02	406,52
	MeCN	359	501	373,92	480,81	331,22	413,55
	EtOH	365	506	374,15	481,95	331,41	412,41
B2	DIO	340	364	357,71	456,06	302,38	502,00
	DCM	340	459	352,96	599,44	299,44	383,68
	MeCN	334	479	350,88	577,34	298,10	387,92
	EtOH	339	484	351,23	580,70	298,33	387,25
C2	DIO	362	417	384,42	443,92	350,03	420,35
	DCM	369	432	384,81	468,42	350,23	445,13
	MeCN	360	433	383,54	477,21	349,04	453,96
	EtOH	369	444	383,83	475,80	349,31	452,56
A3	DIO	376	469	395,01	531,38	343,22	399,18
	DCM	382	508	400,10	513,92	346,09	419,16
	MeCN	375	535	400,21	521,62	345,86	426,51
	EtOH	378	524	400,12	512,54	345,73	425,34
B3	DIO	343	440	387,71	480,78	317,48	370,21
	DCM	344	481	385,47	472,86	315,55	387,30
	MeCN	342	509	383,88	464,17	314,24	393,26
	EtOH	342	503	384,17	465,08	314,49	392,30
C3	DIO	371	430	402,93	451,92	362,32	428,24
	DCM	372	449	406,21	468,06	364,70	458,29
	MeCN	370	455	405,41	492,18	363,74	469,48
	EtOH	370	455	405,65	490,49	363,99	467,70

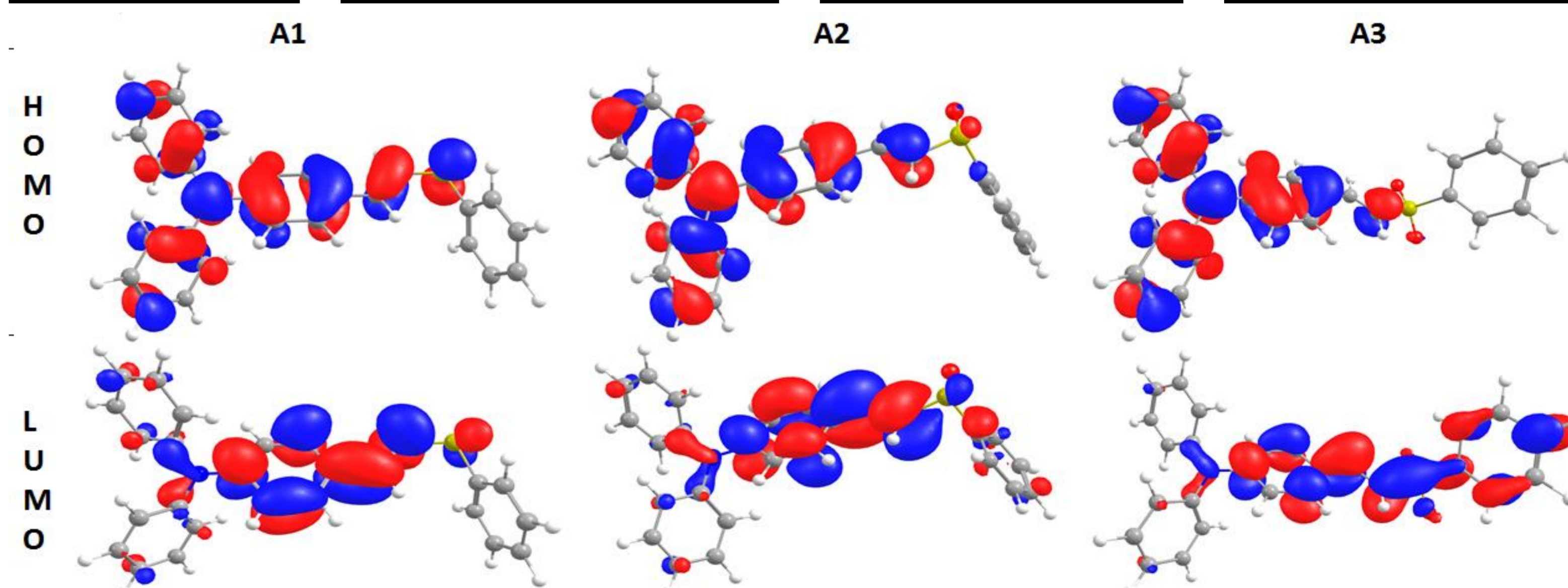


Figura 3. Alteração de grupos receptores deslocando HOMO e LUMO das estruturas A1, A2 e A3. A adição de grupos mais polares auxilia a separação espacial dos orbitais.

Conclusões

A variação do momento de dipolo demonstra a possibilidade de transferência de carga e a posição dos orbitais é necessária para que a molécula obtenha um eficiente efeito *push-pull*, colocando o corante C9131 e seus derivados como possíveis candidatos como sensibilizadores para células solares.

Referências

- Saurabh Agrawal, Niall J. English, K. Ravindranathan Thampi. J. M. D. MacElroy; - *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, 14, 12044–12056
- Takeshi Yanai a,*, David P. Tew b, Nicholas C.; - *Chemical Physics Letters* 393, **2004**, 51–57

Agradecimentos

