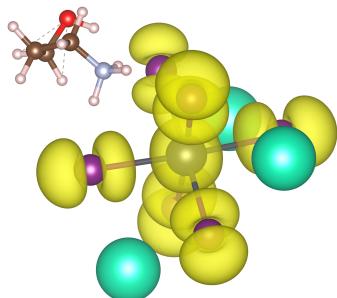


UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS



TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Caracterização Computacional de Passivadores Orgânicos para Perovskitas Inorgânicas

Aluno: Gabriel Chiarini Bueno

Colaboradores: Iván Ornelas-Cruz, Israel C. Ribeiro

Orientador: Juarez L. F. Da Silva

Monografia apresentada por Gabriel Chiarini Bueno como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Bacharel em Química com Atribuições Tecnológicas com enfase em materiais pelo Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, no ano de 2025.

*"It's a dangerous business, Frodo,
going out your door. You step onto
the road, and if you don't keep your
feet, there's no knowing where you
might be swept off to."*

- J.R.R. Tolkien

Agradecimentos

Inicialmente, expresso meu sincero agradecimento ao Prof. Juarez L. F. Da Silva, meu orientador, por sua orientação dedicada, seu apoio contínuo e seu olhar atento ao rigor científico. Mais do que supervisionar o desenvolvimento deste trabalho, o professor exerceu um papel fundamental como mentor, oferecendo conselhos valiosos não apenas no campo da pesquisa, mas também sobre os caminhos a trilhar na vida acadêmica. Sua confiança em meu potencial e sua generosidade ao compartilhar seu conhecimento foram determinantes para minha formação intelectual, e seguirão como referência em minha trajetória futura.

Registro também minha profunda gratidão aos colaboradores Iván Ornelas-Cruz e Israel C. Ribeiro, pelo apoio valioso e suporte técnico oferecidos ao longo deste estudo, bem como ao amigo pesquisador Lucas Freitas, cuja colaboração e incentivo contribuíram significativamente para o avanço deste projeto.

Agradeço ao Grupo QTnano pela estrutura disponibilizada e pelo ambiente de trabalho colaborativo que proporcionou as condições necessárias para o desenvolvimento desta pesquisa.

Expresso igualmente minha gratidão ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo (IQSC-USP), pelo espaço institucional, recursos e ambiente acadêmico que viabilizaram a realização deste trabalho.

Reconheço, ainda, a importância dos amigos que me acompanharam, Ana Elisa, Alexandre Simões, Maria Clara, Raphael Bonaccorsi, Fernanda Nóbrega e Vinicius Correa, oferecendo apoio moral e incentivo constante durante todo o curso.

Em especial, destaco a minha gratidão a Guilherme Ghiraldelli e Ana Paula Bernardo, verdadeiros pilares de apoio incondicional durante toda a minha trajetória acadêmica, sempre presentes nos momentos desafiadores.

Manifesto também meus agradecimentos à banca avaliadora, Prof. Roberto Luiz Haiduke, Prof. Germano Tremiliosi Filho, Rafael Freire e Marionir Castelo Branco, pela disponibilidade em avaliar este trabalho.

Sou grato à minha irmã, Cecília Chiarini Bueno, cuja presença afetuosa e constante representou um alicerce essencial nos momentos em que o cansaço e as incertezas se faziam mais presentes.

Por fim, dedico meus agradecimentos mais profundos e emocionados aos meus pais, Ives Cláudio da Silva Bueno e Márcia Regina Chiarini Bueno, cujo amor, paciência e apoio incondicional constituíram a base que sustentou cada conquista desta caminhada. Sem o incentivo constante e a confiança depositada em mim, este momento não teria sido possível.

A todos, deixo minha gratidão e meu respeito.

Gabriel Chiarini Bueno,
8 de setembro de 2025

Resumo

Gabriel Chiarini Bueno, **Caracterização Computacional de Passivadores Orgânicos para Perovskitas Inorgânicas**. 2025. Trabalho de Conclusão de Curso, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

A presente monografia tem por objetivo a caracterização computacional de cátions orgânicos utilizados como passivadores aplicados a perovskitas inorgânicas, com especial atenção às interações estabelecidas entre essas espécies moleculares e o fragmento $\text{Cs}_3[\text{PbI}_6]^{-1}$, representativo de um sistema de dimensionalidade zero (0D). O estudo insere-se no contexto atual da pesquisa em materiais híbridos, especialmente voltada à mitigação de defeitos estruturais que comprometem a estabilidade e a eficiência de dispositivos optoeletrônicos baseados em perovskitas. A motivação científica que impulsiona este trabalho decorre da necessidade de se verificar até que ponto modelos de baixa dimensionalidade, como os sistemas 0D, podem reproduzir de maneira confiável as propriedades físico-químicas observadas em estruturas periódicas mais complexas. Tal abordagem visa à redução do custo computacional envolvido, sem comprometer significativamente a acurácia das previsões teóricas, permitindo, assim, maior viabilidade na triagem e no desenvolvimento de novos materiais.

A questão central abordada neste trabalho refere-se à validade do uso de sistemas 0D como modelos representativos na análise das interações entre cátions orgânicos passivadores e a superfície de perovskitas inorgânicas. Embora apresentem vantagens significativas em termos de economia computacional, tais modelos simplificados suscitam dúvidas quanto à sua capacidade de capturar com fidedignidade as tendências estruturais e eletrônicas presentes em sistemas reais, como monocamadas e bicamadas. Frente a esse cenário, tornou-se essencial conduzir uma investigação detalhada que permitisse avaliar quantitativamente a correspondência entre os resultados extraídos de tais modelos reduzidos e os dados disponíveis na literatura para sistemas periódicos. A comparação foi feita com base em propriedades fundamentais, como a energia de adsorção e o potencial de ionização, a fim de aferir o grau de correlação existente e, com isso, validar ou não o uso de modelos 0D como ferramenta preditiva eficiente.

A partir dessa problemática, delineou-se como proposta de trabalho a modelagem computacional da adsorção de dezessete cátions orgânicos distintos sobre o fragmento $\text{Cs}_3[\text{PbI}_6]^{-1}$, com o intuito de examinar os efeitos da passivação sobre as propriedades eletrônicas e estruturais da perovskita. Para além da simples caracterização dos sistemas híbridos formados, buscou-se investigar a viabilidade de correlação entre o potencial de ionização vertical das moléculas isoladas e suas respectivas energias de adsorção, com o propósito de identificar descritores eletrônicos que possam facilitar a triagem inicial de passivadores. Os resultados obtidos foram, então, confrontados com dados experimentais e teóricos reportados para sistemas periódicos, permitindo avaliar a aplicabilidade e a

limitação dos modelos 0D, sobretudo no que diz respeito à fidelidade com que capturam tendências estruturais e eletrônicas relevantes ao comportamento real das interfaces orgânico-inorgânicas.

A metodologia utilizada neste estudo fundamentou-se em cálculos *ab initio* baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), implementados no pacote computacional FHI-aims e utilizando o funcional de troca e correlação PBE, pertencente à classe dos funcionais de gradiente generalizado (GGA). Inicialmente, todas as moléculas foram otimizadas em seus estados neutros e catiônicos, sendo determinados parâmetros eletrônicos como energia total, níveis dos orbitais HOMO e LUMO, gap eletrônico e potencial de ionização vertical. Em seguida, as moléculas otimizadas foram acopladas ao fragmento $\text{Cs}_3[\text{PbI}_6]^{-1}$, formando os sistemas híbridos que, por sua vez, passaram por novas otimizações geométricas. A partir dessas configurações finais, foram analisadas as energias de adsorção e de interação, além da distribuição da densidade eletrônica nos orbitais de fronteira, de forma a elucidar o papel desempenhado pelos grupos funcionais no processo de passivação.

Os resultados obtidos a partir dos cálculos computacionais demonstraram que a natureza química do passivador orgânico exerce influência direta sobre a estabilidade eletrônica do sistema híbrido, refletida em variações consideráveis tanto nas energias de adsorção quanto no gap eletrônico dos compostos simulados. Observou-se, ainda, uma correlação moderada entre o potencial de ionização vertical das moléculas isoladas e a energia de adsorção correspondente, o que sugere que esse parâmetro pode vir a constituir um descritor útil e de baixo custo para a seleção preliminar de candidatos promissores à passivação. Além disso, a comparação com dados referentes a sistemas periódicos revelou boa concordância em termos de tendência, com discrepâncias absolutas relativamente pequenas, o que indica que os sistemas 0D utilizados foram capazes de captar, com razoável fidelidade, os principais aspectos estruturais e eletrônicos do fenômeno de adsorção em perovskitas.

A relevância deste trabalho reside na demonstração de que modelos computacionais simplificados, baseados em fragmentos de baixa dimensionalidade, podem ser utilizados com sucesso na investigação preliminar de mecanismos de passivação em perovskitas inorgânicas, oferecendo uma alternativa robusta e menos custosa em termos de recursos computacionais. Essa constatação representa uma importante contribuição para a área de ciência de materiais, na medida em que fornece fundamentos metodológicos para a racionalização do processo de triagem de compostos orgânicos aplicáveis a sistemas híbridos. Ademais, os resultados aqui apresentados oferecem subsídios relevantes para estudos subsequentes, tanto em termos de escolha criteriosa de passivadores quanto na aplicação de estratégias computacionais mais eficientes, colaborando, assim, para o avanço do conhecimento teórico e para o desenvolvimento de novas soluções tecnológicas no campo dos materiais optoeletrônicos baseados em perovskitas.

Palavras-chave: Perovskitas inorgânicas, Passivação orgânica, Teoria do Funcional da Densidade, Energia de adsorção, Potencial de ionização, 0 dimensional.

Conteúdo

Lista de Figuras	viii
1 Introdução: Perovskitas orgânicas	1
1.1 Perovskitas: Estrutura e Aplicações	1
1.2 Agentes Passivadores Orgânicos	2
1.3 Problemas em Aberto	4
1.4 Objetivos	4
2 Metodologia	5
2.1 Introdução à Teoria do Funcional da Densidade	5
2.1.1 Equação de Schrödinger e o Problema de Muitos Corpos	5
2.1.2 Teoremas de Hohenberg–Kohn	6
2.1.3 Equações de Kohn–Sham	6
2.1.4 Funcionais de Troca e Correlação	7
2.2 Implementação Computacional e Procedimentos	7
2.2.1 Softwares Utilizados	7
2.2.2 Parâmetros Adotados para os Cálculos de Otimização	8
2.2.3 Testes de Otimização Utilizando Diferentes Funções de Base	8
2.2.4 Otimização Estrutural e Eletrônica	10
3 Resultados e Discussões	13
3.1 Escolha das Moléculas Orgânicas	13
3.2 Testes de Otimização Utilizando Diferentes Funções de Base	13
3.3 Otimização Estrutural e Eletrônica	15
3.3.1 Moléculas Orgânicas	15
3.3.2 Perovskitas Compostas de $\text{MCs}_3[\text{PbI}_6]$	18
4 Conclusões e Novos Focos de Pesquisa	25
4.1 Conclusões	25

4.2 Possibilidades de Novos Focos de Pesquisa	26
Bibliografia	27

Lista de Figuras

1.1	Moléculas candidatas a possíveis passivadores orgânicos utilizadas no artigo de referência [1]. Contendo o conjunto de moléculas composto por: 5AVA ($C_5H_{12}O_2N$), 5Fbz ($C_7H_5F_5N$), AMeA ($C_{11}H_{20}N$), An (C_6H_8N), BtA ($C_4H_{12}N$), C3cyc (C_3H_8N), EtA (C_2H_8N), EtOH (C_2H_8ON), FPEA ($C_8H_{11}FN$), GABA ($C_4H_{10}O_2N$), IBtA ($C_4H_{12}N$), MeA (CH_6N), PEA ($C_8H_{12}N$), PMA ($C_7H_{10}N$), PrA ($C_3H_{10}N$), PrOH ($C_3H_{10}ON$) e ThMA (C_5H_8SN).	3
2.1	Arquivo <i>control.in</i> empregado como referência padrão para a execução dos cálculos computacionais apresentados.	9
3.1	Potenciais de ionização vertical (IP_v) dado em eV para as moléculas candidatas a passivadores orgânicos.	16
3.2	Orbitais moleculares de fronteira (LUMO e HOMO) para os passivadores orgânicos otimizados com carga positiva, com representações das densidades eletrônicas isossuperficiais (em amarelo) e os respectivos valores de energia (em eV).	17
3.3	Duas estruturas distintas (a e b) otimizadas, contendo suas respectivas propriedades, energia total relativa (ΔE_{tot}), energia dos orbitais de fronteira (E_{HOMO} e E_{LUMO}) e energia do gap eletrônico. Todos os valores dados em eV.	18
3.4	Orbitais moleculares de fronteira (LUMO e HOMO) para as perovskitas orgânicas otimizados com carga neutra, com representações das densidades eletrônicas isossuperficiais (em amarelo) e os respectivos valores de energia (em eV).	20
3.5	Energia de adsorção (E_{ad}) e potencial de ionização verical das moléculas orgânicas (IP_v) para os 17 sistemas de perovskitas orgânicas estudadas. Contendo E_{ad} e IP_v dados em eV.	21

- 3.6 a) Comparação dos valores de energia de adsorção (E_{ad}), em eV, obtidos neste trabalho para perovskitas orgânicas 0D, em relação aos valores reportados na literatura para monocamadas e bicamadas.[1] b) Comparação dos valores de energia de interação (E_{int}), em eV, obtidos neste trabalho para perovskitas orgânicas 0D, em relação aos valores de energia de adsorção (E_{ad}), em eV, reportados na literatura para monocamadas e bicamadas.[1] c) Comparação dos valores de energia de interação (E_{int}), em eV, obtidos neste trabalho para perovskitas orgânicas 0D, em relação aos valores reportados na literatura para monocamadas e bicamadas.[1] . . 23

Introdução: Perovskitas orgânicas

1.1 Perovskitas: Estrutura e Aplicações

As perovskitas constituem uma classe de materiais com estrutura cristalina altamente versátil, tipicamente descrita pela fórmula geral ABX_3 . Nessa configuração, o cátion monovalente A ocupa o centro da célula unitária cúbica, enquanto o cátion bivalente B localiza-se nos vértices do cubo e os ânions X situam-se nas faces, formando uma rede tridimensional coordenada. Essa arquitetura estrutural permite ampla substituição iônica nos sítios A , B e X , conferindo aos compostos resultantes uma variedade expressiva de propriedades físicas e químicas. Essa flexibilidade torna as perovskitas materiais extremamente promissores para diversas aplicações tecnológicas, especialmente na área da optoeletrônica, incluindo células solares, emissores e detectores de luz, LEDs, lasers e sensores [2].

A atratividade desses materiais decorre de suas notáveis propriedades ópticas e eletrônicas, como altos coeficientes de absorção, elevada mobilidade de portadores de carga, gaps de energia sintonizáveis e intensa luminescência. Tais características têm impulsionado avanços significativos na pesquisa e no desenvolvimento de dispositivos fotovoltaicos baseados em perovskitas, cuja eficiência na conversão de energia já ultrapassa 25,4 % em configurações laboratoriais [3, 4]. Além disso, nanocristais coloidais de perovskita apresentam propriedades optoeletrônicas altamente ajustáveis por meio da modulação do tamanho das partículas e da passivação de suas superfícies, o que os torna particularmente adequados para aplicações em LEDs e lasers. Por outro lado, materiais como o CaTiO_3 têm encontrado aplicações consolidadas em capacitores e dispositivos dielétricos, devido às suas elevadas constantes dielétricas [5].

Apesar do desempenho promissor, a estabilidade química e estrutural das perovskitas continua a ser um desafio crítico para sua aplicação em dispositivos comerciais. Fatores como umidade, oxigênio e degradação térmica comprometem a integridade do material e sua performance ao longo do tempo. Um dos principais entraves está associado aos defeitos de superfície, que atuam como centros de recombinação não radiativa, reduzindo a eficiência dos dispositivos. Nesse cenário, estratégias de engenharia de materiais têm sido amplamente empregadas, incluindo a modificação da composição

química, a introdução de copolímeros e, sobretudo, a passivação da superfície. Abordagens baseadas em simulações computacionais, notadamente aquelas fundamentadas na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), têm sido decisivas para compreender os mecanismos de interação entre ligantes orgânicos e superfícies de perovskitas. Como evidenciado por Ribeiro et al. [1], grupos funcionais como aminas e carboxilas podem promover alterações significativas no gap de energia e na estabilidade estrutural de nanocristais de MAPbI_3 , evidenciando o papel central das abordagens teóricas no desenho racional de materiais mais estáveis.

Em síntese, a combinação singular entre estrutura cristalina flexível e propriedades eletrônicas ajustáveis posiciona as perovskitas como plataformas versáteis para aplicações que abrangem desde a conversão de energia solar até o desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos de última geração. Ainda assim, a busca por soluções que ampliem a estabilidade e o desempenho desses materiais continua sendo um dos principais focos da pesquisa contemporânea, especialmente por meio da engenharia de superfícies, controle de defeitos estruturais e incorporação de ligantes orgânicos funcionais [2].

1.2 Agentes Passivadores Orgânicos

A estabilidade e a eficiência dos materiais baseados em perovskitas híbridas podem ser substancialmente aprimoradas por meio da passivação da superfície com moléculas orgânicas apropriadas. Esses agentes passivadores atuam reduzindo a densidade de defeitos estruturais, minimizando a recombinação de cargas e conferindo proteção contra fatores ambientais adversos, como umidade, oxigênio e degradação térmica [6]. A seleção adequada do passivador é essencial, uma vez que sua interação com a superfície da perovskita influencia diretamente as propriedades eletrônicas, estruturais e a estabilidade do material. Assim, a escolha racional de tais compostos constitui um elemento estratégico no desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos e fotovoltaicos de alta performance baseados em perovskitas [3].

Do ponto de vista químico, os agentes passivadores podem ser classificados de acordo com os grupos funcionais que apresentam afinidade específica com defeitos da rede perovskítica. Grupos como amina ($-\text{NH}_2$), ácido carboxílico ($-\text{COOH}$) e halogénios ($-\text{X}$) têm se mostrado eficazes na estabilização de sítios catiônicos e aniónicos, preenchendo vacâncias e neutralizando cargas localizadas [3, 7]. Além disso, estruturas contendo sistemas π -conjugados oferecem vantagens adicionais, como a facilitação da transferência de carga, o que pode ser explorado para otimizar o desempenho eletrônico global do dispositivo [1].

Entre os compostos mais investigados destacam-se as aminas, tanto alifáticas quanto aromáticas, que interagem diretamente com os íons de chumbo presentes na rede perovskítica, mitigando defeitos associados a esses centros metálicos. Ácidos carboxílicos também desempenham papel relevante, uma vez que formam ligações fortes e estáveis com os cátions metálicos, contribuindo para a consolidação da estrutura do material e redução da instabilidade química [1]. Essas interações são fundamentais para prolongar a vida útil dos dispositivos e preservar sua eficiência ao longo do tempo.

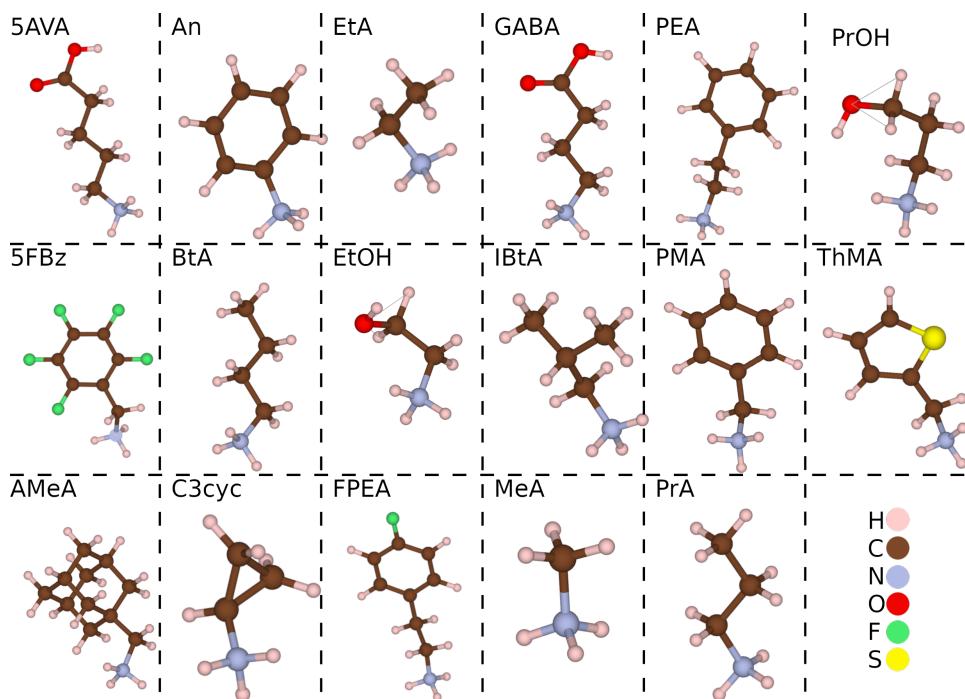


Figura 1.1: Moléculas candidatas a possíveis passivadores orgânicos utilizadas no artigo de referência [1]. Contendo o conjunto de moléculas composto por: 5AVA ($C_5H_{12}O_2N$), 5FBz ($C_7H_5F_5N$), AMeA ($C_{11}H_{20}N$), An (C_6H_8N), BtA ($C_4H_{12}N$), C3cyc (C_3H_8N), EtA (C_2H_8N), EtOH (C_2H_8ON), FPEA ($C_8H_{11}FN$), GABA ($C_4H_{10}O_2N$), IBtA ($C_4H_{12}N$), MeA (CH_6N), PEA ($C_8H_{12}N$), PMA ($C_7H_{10}N$), PrA ($C_3H_{10}N$), PrOH ($C_3H_{10}ON$) e ThMA (C_5H_8SN).

A engenharia molecular aplicada aos agentes passivadores surge, assim, como uma abordagem promissora para o aprimoramento de dispositivos baseados em perovskitas. Modificações químicas precisas permitem ajustes finos nas propriedades eletrônicas, estruturais e ambientais, possibilitando ganhos significativos em desempenho e durabilidade. O avanço contínuo nessa área pode viabilizar a aplicação comercial em larga escala de dispositivos fotovoltaicos e optoeletrônicos, tornando as perovskitas ainda mais competitivas frente a outras tecnologias emergentes.

Como representado na Figura 1.1, as 17 moléculas orgânicas analisadas neste trabalho, previamente reportadas por Ribeiro et al. [1], apresentam uma diversidade de grupos funcionais com distintas propriedades eletrônicas. A presença de substituintes doadores ou retiradores de elétrons afeta a densidade eletrônica local e a afinidade com os centros reativos da superfície perovskítica, modulando diretamente a eficácia da passivação. Tais características justificam a escolha dessas moléculas como ponto de partida para as análises computacionais realizadas no presente estudo.

1.3 Problemas em Aberto

Um dos principais desafios ainda em aberto reside na avaliação da capacidade dos sistemas de dimensionalidade zero (0D), como nanocristais isolados, em reproduzir tendências físico-químicas que sejam coerentes com aquelas observadas em sistemas periódicos. A identificação de correlações robustas entre esses dois regimes permitiria a utilização de modelos computacionalmente mais econômicos, preservando, contudo, a acurácia nas previsões estruturais e eletrônicas. Nesse contexto, a validação da representatividade dos sistemas 0D configura-se como uma questão de grande relevância para a caracterização teórica de materiais passivados, especialmente no que tange à compreensão das interações entre ligantes orgânicos e superfícies de perovskitas.

1.4 Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo investigar a interação de diferentes moléculas orgânicas com uma perovskita de dimensão zero (0D) do tipo $\text{Cs}_4[\text{PbI}_6]$. A análise será conduzida por meio de cálculos de otimização estrutural, com o propósito de se obter as geometrias de equilíbrio dos sistemas analisados, bem como as energias associadas às configurações mais estáveis. Com base nesses resultados, busca-se compreender o impacto da passivação orgânica nas propriedades estruturais e eletrônicas da perovskita em estudo, considerando os efeitos diretos dessas interações sobre o sistema inorgânico.

Para alcançar esse objetivo, serão avaliados o potencial de ionização dos cátions orgânicos utilizados e sua relação com as energias de adsorção correspondentes. Essa abordagem permitirá investigar possíveis correlações entre os parâmetros eletrônicos das moléculas e sua afinidade com a superfície da perovskita. Além disso, os dados obtidos para os sistemas 0D serão comparados com os resultados previamente reportados por Ribeiro et al. [1], os quais tratam de perovskitas orgânicas de monocamada (1L) e bicamada (2L). Essa comparação tem como finalidade identificar tendências comuns entre os diferentes sistemas, contribuindo para avaliar o potencial dos modelos 0D como alternativas eficientes e de menor custo computacional.

Metodologia

2.1 Introdução à Teoria do Funcional da Densidade

Os métodos computacionais empregados neste trabalho fundamentam-se na Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês "Density Functional Theory"), uma abordagem amplamente consolidada na física e na química computacional para o estudo da estrutura eletrônica da matéria condensada. A DFT permite realizar cálculos de propriedades eletrônicas e estruturais de sistemas moleculares, materiais bidimensionais e sólidos periódicos com considerável precisão e custo computacional reduzido. A versatilidade dessa teoria a torna particularmente adequada para investigar compostos como perovskitas, que apresentam complexidade estrutural e eletrônica. Nesta seção, abordaremos os fundamentos da DFT com base em uma descrição formal e concisa, fazendo uso de unidades atômicas para a simplificação das expressões envolvidas nos cálculos.

2.1.1 Equação de Schrödinger e o Problema de Muitos Corpos

A formulação tradicional da mecânica quântica visa resolver, ainda que aproximadamente, a equação de Schrödinger independente do tempo e não relativística. Tal equação descreve a evolução do sistema quântico e é dada por:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M), \quad (2.1)$$

onde o operador Hamiltoniano \hat{H} representa a energia total do sistema, composto por M núcleos e N elétrons, e é expresso como:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{\mathbf{r}_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{\mathbf{r}_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{\mathbf{R}_{AB}}. \quad (2.2)$$

Esse Hamiltoniano contempla os termos associados à energia cinética dos elétrons e núcleos, às interações entre elétrons e núcleos, às repulsões eletrônicas e às interações entre núcleos. No entanto, a resolução direta dessa equação torna-se impraticável para

sistemas com muitos elétrons devido ao elevado número de graus de liberdade envolvidos, da ordem de $3N+3M$. Para contornar essa dificuldade, é comum empregar a aproximação de Born–Oppenheimer, que permite separar o movimento dos elétrons do movimento dos núcleos, sob a justificativa de que os elétrons se movem em escalas temporais muito mais rápidas do que os núcleos. Essa separação reduz significativamente a complexidade do problema, permitindo focar inicialmente na resolução da parte eletrônica do sistema [8].

2.1.2 Teoremas de Hohenberg–Kohn

A DFT é formalmente construída a partir de dois teoremas centrais desenvolvidos por Hohenberg e Kohn em 1964. O primeiro teorema estabelece que, para um sistema de muitos elétrons submetido a um potencial externo $v(r)$, a densidade eletrônica no estado fundamental $n(\mathbf{r})$ determina univocamente esse potencial, exceto por uma constante aditiva. Com isso, todas as propriedades físicas do sistema, incluindo a função de onda e a energia total, passam a ser funções da densidade eletrônica, tornando $n(r)$ a variável fundamental do problema [8, 9]. O segundo teorema afirma que existe um funcional de energia total, $E[n(\mathbf{r})]$, cuja minimização fornece a densidade eletrônica do estado fundamental. Assim, a densidade eletrônica que minimiza esse funcional é precisamente a densidade exata do sistema no estado fundamental.

A energia total do sistema pode ser expressa como:

$$E[n] = T[n] + V_{ext}[n] + J[n] + E_{xc}[n] , \quad (2.3)$$

neste funcional, $T[n]$ representa a energia cinética dos elétrons, $V_{ext}[n]$ é a energia de interação com o potencial externo (incluindo os núcleos), $J[n]$ é o termo clássico da repulsão Coulombiana entre elétrons, e $E_{xc}[n]$ corresponde à energia de troca e correlação, que engloba os efeitos quânticos associados às correlações eletrônicas e ao princípio de exclusão de Pauli [8, 9].

2.1.3 Equações de Kohn–Sham

Dada a complexidade inerente ao termo da energia cinética exata $T[n]$, Kohn e Sham propuseram em 1965 uma estratégia prática para a aplicação da DFT, introduzindo um sistema auxiliar de elétrons não interagentes que reproduz a mesma densidade eletrônica do sistema real. Essa abordagem leva às equações de Kohn–Sham, um conjunto de equações unideterminantes resolvidas de forma autoconsistente:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \right] \Psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}) , \quad (2.4)$$

onde o termo $V_H(\mathbf{r})$ representa o potencial de Hartree, ou seja, a interação clássica de Coulomb entre os elétrons, enquanto $V_{xc}(\mathbf{r})$ é o potencial de troca e correlação, obtido pela derivada funcional do termo $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$:

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta [n(\mathbf{r})]} , \quad (2.5)$$

então, a densidade eletrônica total do sistema é então reconstruída a partir da soma dos orbitais ocupados:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 . \quad (2.6)$$

As equações de Kohn–Sham são resolvidas iterativamente até que a densidade eletrônica atinja convergência. A elegância dessa formulação reside no fato de que ela reduz a complexidade do problema de muitos corpos a um conjunto de equações efetivamente uniparticulares, viabilizando o estudo de sistemas com dezenas a milhares de átomos [8, 10].

2.1.4 Funcionais de Troca e Correlação

O sucesso da DFT depende fortemente da forma funcional adotada para o termo de troca e correlação E_{xc} . Como não se conhece sua expressão exata para sistemas reais, diversas aproximações foram propostas. A mais simples é a Aproximação da Densidade Local (LDA), na qual se assume que a energia de troca e correlação em cada ponto do espaço é a mesma que a de um gás homogêneo de elétrons com densidade igual a $n(\mathbf{r})$. O funcional é escrito como:

$$E_{xc}^{LDA} = \int d^3r \epsilon_{xc}^{unif}[n(\mathbf{r})] . \quad (2.7)$$

Apesar de sua simplicidade, a LDA fornece resultados satisfatórios para sistemas com densidade eletrônica relativamente homogênea. Para sistemas mais complexos, nos quais a densidade varia rapidamente no espaço, utiliza-se a Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA). Nessa abordagem, além da densidade eletrônica local, também são considerados os gradientes da densidade:

$$E_{xc}^{GGA} = \int d^3r \epsilon_{xc}^{GGA}[n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})] . \quad (2.8)$$

Dentre os funcionais GGA mais utilizados na literatura, destacam-se os funcionais de Perdew–Wang (PW91) e de Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE). Estas aproximações têm se mostrado eficazes em uma ampla gama de sistemas, oferecendo um bom compromisso entre precisão e custo computacional [8, 9, 11].

2.2 Implementação Computacional e Procedimentos

2.2.1 Softwares Utilizados

O software FHI-aims constitui um pacote *ab initio* que utiliza uma base de orbitais centrados nos átomos para a resolução da equação de Schrödinger, apresentando-se como uma ferramenta robusta e versátil para o estudo computacional de sistemas moleculares e materiais cristalinos. Sua aplicabilidade abrange tanto sistemas isolados quanto sistemas periódicos, possibilitando a análise detalhada de propriedades estruturais e eletrônicas com elevada precisão. Por meio de algoritmos otimizados e da escolha criteriosa da base atômica, o FHI-aims permite a determinação das energias totais, a otimização geométrica

das estruturas e o cálculo de propriedades eletrônicas essenciais, garantindo resultados confiáveis para investigações teóricas na área de química quântica e física do estado sólido [12].

Neste estudo, para o tratamento das interações de troca e correlação, optou-se pelo funcional PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof), pertencente à classe dos funcionais de densidade generalizada (GGA), devido ao seu reconhecido balanço entre precisão e eficiência computacional. A adoção do funcional PBE justifica-se pela sua ampla validação em literatura científica, demonstrando-se eficaz na previsão de propriedades estruturais e eletrônicas, ao mesmo tempo em que mantém custos computacionais compatíveis com a complexidade dos sistemas abordados. Tal escolha se alinha à necessidade de garantir resultados acurados sem comprometer a viabilidade do cálculo, especialmente em simulações *ab initio* que demandam extensos recursos computacionais [11].

Para complementar o fluxo de trabalho computacional, foram empregadas ferramentas auxiliares que facilitam a preparação e a análise dos sistemas modelados. A geração das estruturas iniciais foi realizada utilizando o software ASE (Atomic Simulation Environment), que proporciona um ambiente programável e flexível para a construção, modificação e gerenciamento de configurações atômicas, integrando-se de forma eficiente com os pacotes de cálculo [13]. Para a visualização das estruturas obtidas e para a análise gráfica das propriedades, foi utilizado o software VESTA (Visualization for Electronic and Structural Analysis), reconhecido por sua capacidade de representar de modo detalhado e intuitivo estruturas cristalinas e moleculares, o que auxilia na interpretação dos resultados e na comunicação visual dos dados [14]. A combinação dessas ferramentas assegura um processo computacional completo, que vai desde a preparação dos modelos até a análise final dos resultados obtidos.

2.2.2 Parâmetros Adotados para os Cálculos de Otimização

Para todos os cálculos de otimização estrutural e eletrônica, foram utilizados os mesmos parâmetros definidos no respectivo arquivo de *input* (*control.in*). Cálculos adicionais foram realizados a partir de adaptações desse código, conforme a finalidade da simulação. Para executar apenas a otimização eletrônica, foi desabilitada a linha correspondente ao comando *relax_geometry*. Nos cálculos voltados à obtenção da densidade eletrônica dos orbitais de valência, foram adicionadas as instruções *output cube eigenstate_density homo* e *output cube eigenstate_density lumo*, com o objetivo de gerar as densidades correspondentes ao HOMO e ao LUMO, respectivamente. Na Figura 2.1, apresenta-se o código base contendo os parâmetros utilizados nas diferentes etapas computacionais.

2.2.3 Testes de Otimização Utilizando Diferentes Funções de Base

Para a realização dos cálculos apresentados nesta etapa, foram selecionadas três moléculas distintas dentre as dezessete previamente analisadas, sendo: BtA, IBtA e GABA. A escolha dessas moléculas se justifica com base em sua similaridade estrutural,

```

1 # Physical model parameters:
2   xc pbe
3   spin collinear
4   relativistic atomic_zora scalar
5   charge 0.0
6 # SCF convergence details:
7   occupation_type gaussian 0.001
8   mixer pulay
9   n_max_pulay 6
10  charge_mix_param 0.1
11 # SCF accuracy: sc5
12  sc_accuracy_etot 1.0E-5
13  sc_accuracy_rho 1.0E-4
14  sc_accuracy_forces 1.0E-3
15  sc_accuracy_eev 1.0E-2
16  sc_iter_limit 500
17  vdw_correction_hirshfeld
18 # Relaxation algorithm and tolerance:
19  relax_geometry trm 1e-2

```

Figura 2.1: Arquivo *control.in* empregado como referência padrão para a execução dos cálculos computacionais apresentados.

uma vez que todas são compostas por cadeias curtas contendo quatro átomos de carbono e apresentam poucos grupos funcionais. Especificamente, essas moléculas possuem apenas os grupos amina e ácido carboxílico, o que permite uma comparação mais direta e controlada quanto aos efeitos decorrentes da escolha da função de base nos cálculos computacionais. Essa seleção visa garantir consistência na análise e evitar variações estruturais significativas que poderiam comprometer a avaliação objetiva dos parâmetros eletrônicos e geométricos.

Os cálculos destinados à avaliação do impacto associado à escolha da função de base foram conduzidos utilizando três níveis distintos de complexidade: *light tier 1*, *light tier 2* e *light tier 3*. Em um primeiro momento, tais cálculos foram realizados desconsiderando os efeitos do acoplamento de spin, de modo a estabelecer uma linha de base. Posteriormente, os mesmos cálculos foram repetidos, agora incorporando a influência dos efeitos de spin, a fim de determinar o grau de alteração provocado por essa consideração adicional. Essa abordagem sistemática permite uma comparação detalhada entre os diferentes níveis de função de base e entre os cenários com e sem acoplamento de spin, fornecendo subsídios para decisões fundamentadas quanto à metodologia a ser empregada nas etapas subsequentes do trabalho.

O objetivo principal dessa etapa consiste em definir, de maneira criteriosa, quais funções de base serão adotadas ao longo deste estudo. Para tal fim, foram analisadas as energias dos orbitais fronteira, sendo elas a energia do orbital LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), E_{LUMO} , e a energia do orbital HOMO (*Highest Occupied Molecular*

Orbital), E_{HOMO} , bem como a energia do intervalo eletrônico entre esses orbitais, E_g , dado por:

$$E_g = E_{LUMO} - E_{HOMO} . \quad (2.9)$$

Além disso, foi realizada a avaliação da variação da energia total ΔE_{tot} , definida como a diferença entre a energia total calculada com a inclusão dos efeitos de spin e aquela obtida sem essa consideração, conforme expressa a seguinte equação:

$$\Delta E_{tot} = E_{tot, \text{ com spin}} - E_{tot, \text{ sem spin}} . \quad (2.10)$$

Complementarmente às análises eletrônicas mencionadas, também foram examinadas as distâncias médias de ligação para cada uma das moléculas selecionadas. Essa avaliação visa verificar a precisão das diferentes funções de base no que diz respeito à otimização estrutural, permitindo, assim, identificar quais dessas funções são mais adequadas para representar com fidelidade as geometrias moleculares. A consideração conjunta dos parâmetros eletrônicos e estruturais é fundamental para garantir a confiabilidade e a reproduzibilidade dos resultados obtidos nas etapas posteriores deste trabalho.

2.2.4 Otimização Estrutural e Eletrônica

Moléculas Orgânicas

Nesta etapa da pesquisa, foi adotado um procedimento padronizado com o intuito de garantir a comparabilidade entre os sistemas estudados. Todas as dezessete moléculas orgânicas selecionadas foram submetidas a uma etapa de otimização geométrica, conduzida por meio da função de base *light tier 2*, a fim de assegurar um equilíbrio entre custo computacional e precisão dos resultados. Cada molécula foi otimizada em dois estados eletrônicos distintos: o estado neutro e o estado catiônico, ou seja, com carga positiva. Essa abordagem permitiu avaliar o comportamento estrutural e eletrônico das moléculas em diferentes condições de carga, fornecendo subsídios para a compreensão de suas propriedades em situações de oxidação.

O principal objetivo deste conjunto de cálculos consistiu na obtenção de parâmetros eletrônicos fundamentais para cada sistema considerado. Especificamente, foram determinados os E_{tot} , bem como E_{LUMO} e E_{HOMO} , e partir desses dados, também foi possível calcular E_g , definida como a diferença entre E_{LUMO} e E_{HOMO} . Esses parâmetros são fundamentais para a caracterização das propriedades eletrônicas das moléculas e para a avaliação de sua reatividade e estabilidade.

Durante a análise das moléculas no estado carregado, observou-se que algumas delas apresentaram instabilidade estrutural significativa, o que dificultou a obtenção de geometrias otimizadas fisicamente plausíveis. Diante dessa limitação, optou-se pelo cálculo do potencial de ionização vertical (IP_v), uma medida que não depende de relaxações geométricas e, portanto, contorna as dificuldades associadas às distorções estruturais. O IP_v foi determinado a partir da seguinte expressão:

$$IP_v = E_{tot}^{\text{org. positiva}} - E_{tot}^{\text{org. neutra congelada}} . \quad (2.11)$$

Esse potencial é calculado pela diferença entre duas energias totais: a energia da molécula otimizada no estado catiônico ($E_{tot}^{org. positiva}$) e a energia da mesma molécula no estado neutro, mantendo-se fixa a geometria correspondente ao cátion ($E_{tot}^{org. neutra congelada}$). Ao evitar modificações estruturais durante a ionização, esse método permite uma estimativa confiável da energia necessária para remover um elétron, o que é especialmente relevante para moléculas que sofrem rearranjos substanciais ao serem carregadas.

Adicionalmente aos cálculos de energia e ao estudo do potencial de ionização vertical, também foram gerados e analisados mapas de densidade eletrônica para os sistemas catiônicos. A análise visual desses mapas foi realizada com foco nos orbitais de fronteira, ou seja, os orbitais HOMO e LUMO de cada molécula. Essa representação espacial da densidade eletrônica permite compreender melhor a distribuição eletrônica nos sistemas ionizados, fornecendo informações valiosas sobre os locais mais prováveis de participação em processos de transferência de carga, bem como auxiliando na identificação de regiões susceptíveis a interações com outras espécies químicas.

Perovskitas Compostas de $\text{MCs}_3[\text{PbI}_6]$

O estudo teve início com a realização de um cálculo de otimização estrutural da perovskita zero-dimensional $\text{Cs}_4[\text{PbI}_6]$, cujo objetivo foi obter a configuração geométrica mais estável e energeticamente favorável para o sistema inorgânico isolado. A partir dessa estrutura otimizada, foi realizada a substituição de um dos átomos de césio por uma das moléculas passivadoras orgânicas previamente selecionadas. Essa substituição foi conduzida com o intuito de investigar os efeitos induzidos pela passivação molecular, tanto sob o ponto de vista estrutural quanto eletrônico.

Após a construção dos sistemas híbridos contendo a perovskita e a molécula orgânica, foram realizadas otimizações geométricas completas utilizando a função de base *Light Tier 2*, de modo a garantir a obtenção de estruturas energeticamente minimizadas. A partir dessas geometrias otimizadas, foram então calculados diversos parâmetros relevantes: E_{tot} , E_{LUMO} , E_{HOMO} , E_g e a energia de adsorção (E_{ad}). Esta última foi obtida por meio da expressão:

$$E_{ad} = E_{tot}^{org./inorg.} - E_{tot}^{org.} - E_{tot}^{inorg.} . \quad (2.12)$$

Nesta equação, E_{ad} corresponde à energia de adsorção da molécula orgânica sobre a perovskita, enquanto $E_{tot}^{org. inorg.}$ representa a energia total do sistema híbrido, $E_{tot}^{org.}$ refere-se à energia da molécula orgânica isolada e otimizada, e $E_{tot}^{inorg.}$ à energia do fragmento $\text{Cs}_3[\text{PbI}_6]^{-1}$ também previamente otimizado. Todos os cálculos foram realizados considerando sistemas eletricamente neutros, assegurando assim a consistência dos resultados. Adicionalmente, foi calculada a energia de interação (E_{int}) entre os componentes orgânico e inorgânico nos sistemas passivados. Essa grandeza foi definida por meio da expressão:

$$E_{int} = E_{tot}^{org. inorg.} - E_{tot}^{org. congelada} - E_{tot}^{inorg. congelada} . \quad (2.13)$$

Nessa equação, E_{int} representa a energia de interação propriamente dita, enquanto $E_{tot}^{org./inorg.}$ é a energia total do sistema passivado, $E_{tot}^{org. congelada}$ corresponde à energia

da molécula orgânica com geometria congelada na posição de adsorção, e $E_{tot}^{inorg. \ congelada}$ refere-se à energia do fragmento inorgânico $Cs_3[PbI_6]$ também com geometria congelada. Assim como no cálculo da energia de adsorção, todas essas energias foram obtidas considerando sistemas neutros, assegurando uma comparação direta e coerente entre os diferentes termos envolvidos.

Por fim, para complementar a análise eletrônica dos sistemas híbridos, foram gerados mapas de densidade eletrônica para os orbitais de fronteira, ou seja, os orbitais HOMO e LUMO de cada estrutura passivada. Esses mapas permitiram a visualização espacial da distribuição da densidade eletrônica associada a esses orbitais, proporcionando subsídios para a interpretação das interações entre as moléculas orgânicas e a perovskita, bem como para a identificação de possíveis regiões de reatividade ou transferência eletrônica nos sistemas estudados.

Resultados e Discussões

3.1 Escolha das Moléculas Orgânicas

Este trabalho teve como base o artigo *"Unveiling the impact of organic cation passivation on structural and optoelectronic properties of two-dimensional perovskites thin films"* [1], sendo assim, foi selecionado o mesmo grupo de moléculas utilizadas no artigo, para assim existir uma base clara de comparação. Deste modo, neste trabalho as 17 moléculas selecionadas foram nomeadas pelos radicais ligados a uma amina primária. O conjunto de moléculas é composto por 5AVA ($C_5H_{12}O_2N$), 5Fbz ($C_7H_5F_5N$), AMeA ($C_{11}H_{20}N$), An (C_6H_8N), BtA ($C_4H_{12}N$), C3cyc (C_3H_8N), EtA (C_2H_8N), EtOH (C_2H_8ON), FPEA ($C_8H_{11}FN$), GABA ($C_4H_{10}O_2N$), IBtA ($C_4H_{12}N$), MeA (CH_6N), PEA ($C_8H_{12}N$), PMA ($C_7H_{10}N$), PrA ($C_3H_{10}N$), PrOH ($C_3H_{10}ON$) e ThMA (C_5H_8SN), todas as estruturas estão representadas na Figura 1.1.

3.2 Testes de Otimização Utilizando Diferentes Funções de Base

Para a realização dos testes computacionais, foram utilizadas três funções de base distintas: *light tier 1*, *light tier 2* e *light tier 3*. Os cálculos foram conduzidos tanto com a consideração dos efeitos de spin na forma *collinear*, quanto sem essa consideração, ou seja, utilizando a opção *none*. Estes cálculos foram aplicadas aos sistemas moleculares BtA, IBtA e GABA, com o intuito de analisar a influência do tipo de base sobre os resultados. As energias obtidas, bem como as distâncias médias de ligação, encontram-se organizadas nas Tabelas 3.1 e 3.2, respectivamente. A seleção desses sistemas buscou contemplar diferentes configurações estruturais, possibilitando avaliar o desempenho relativo das funções de base quanto à precisão energética e à fidelidade na descrição geométrica.

Observou-se que o refinamento da função de base está associado a uma diminuição das energias totais, o que indica uma descrição mais acurada da estrutura eletrônica dos sistemas. No entanto, as diferenças entre os resultados obtidos com as funções *light tier 2* e *light tier 3* foram pequenas, especialmente quando comparadas ao aumento significativo

Tabela 3.1: Resultados energéticos para os sistemas BtA, IBtA e GABA, considerando a variação do *tier* da função de onda e do spin. Contendo energia total do sismeta (E_{tot}), energia do orbital LUMO (E_{LUMO}), energia do orbital HOMO (E_{HOMO}) e a energia de gap eletrônico (E_g). Valores dados em eV.

Molécula	Spin	Função	E_{tot}	E_{LUMO}	E_{HOMO}	E_g
BtA	none	<i>Light 1</i>	-5829,14	-0,44	-7,92	7,47
	none	<i>Light 2</i>	-5829,99	-0,12	-1,35	1,23
	none	<i>Light 3</i>	-5830,06	-0,23	-1,42	1,19
	collinear	<i>Light 1</i>	-5829,34	-0,01	-0,81	0,79
	collinear	<i>Light 2</i>	-5830,15	-0,94	-1,64	0,69
	collinear	<i>Light 3</i>	-5830,22	-1,00	-1,71	0,71
IBtA	none	<i>Light 1</i>	-5829,18	-0,49	-7,96	7,46
	none	<i>Light 2</i>	-5830,02	-1,36	-1,36	0,00
	none	<i>Light 3</i>	-5830,09	-1,44	-8,28	6,84
	collinear	<i>Light 1</i>	-5829,37	-0,08	-0,84	0,76
	collinear	<i>Light 2</i>	-5830,18	-0,97	-1,63	0,66
	collinear	<i>Light 3</i>	-5830,25	-1,03	-1,70	0,67
GABA	none	<i>Light 1</i>	-9893,53	-0,70	-1,34	0,40
	none	<i>Light 2</i>	-9894,55	-1,63	-1,63	0,00
	none	<i>Light 3</i>	-9894,63	-1,69	-1,69	0,00
	collinear	<i>Light 1</i>	-9893,69	-0,94	-1,34	0,39
	collinear	<i>Light 2</i>	-9894,70	-1,42	-1,83	0,41
	collinear	<i>Light 3</i>	-9894,79	-1,44	-1,90	0,45

no custo computacional. Esse comportamento sugere que, embora funções mais complexas possam oferecer ganhos em termos de precisão, sua aplicação deve ser avaliada com cautela. Essa ponderação se torna ainda mais relevante em estudos que envolvam um número elevado de sistemas ou que demandem cálculos extensos. Considerando que o presente trabalho exige uma boa descrição dos estados de fronteira, orbitais o HOMO e o LUMO, torna-se necessária a escolha de um conjunto de funções de base adequado para tal finalidade.

Do ponto de vista estrutural, as geometrias otimizadas apresentaram variações pouco significativas entre os diferentes níveis de refinamento da base. Os comprimentos de ligação, em especial, demonstraram-se pouco sensíveis à complexidade da função utilizada, o que indica que a função *light tier 2* já é suficiente para representar adequadamente as características estruturais dos sistemas analisados. Dessa forma, levando-se em conta o equilíbrio entre precisão e viabilidade computacional, optou-se pela adoção da função *light tier 2* como padrão metodológico para os cálculos subsequentes deste trabalho. Essa escolha permite manter um nível satisfatório de acurácia, ao mesmo tempo em que reduz o tempo e os recursos necessários para a realização das otimizações.

Tabela 3.2: Distâncias médias de ligação (em Å) para as moléculas BtA, IBtA e GABA, obtidas a partir de cálculos com e sem acoplamento de spin (colinear e none, respectivamente), utilizando diferentes conjuntos de funções base.

Molécula	Spin	Função	C-H	C-N	C-C	N-H	O-H	C-O
BtA	none	<i>Light</i> 1	1,10	1,52	1,53	1,08	—	—
	none	<i>Light</i> 2	1,09	1,51	1,53	1,06	—	—
	none	<i>Light</i> 3	1,09	1,51	1,52	1,06	—	—
	collinear	<i>Light</i> 1	1,10	1,52	1,53	1,08	—	—
	collinear	<i>Light</i> 2	1,10	1,51	1,53	1,06	—	—
	collinear	<i>Light</i> 3	1,10	1,50	1,52	1,06	—	—
IBtA	none	<i>Light</i> 1	1,10	1,53	1,53	1,09	—	—
	none	<i>Light</i> 2	1,09	1,51	1,53	1,06	—	—
	none	<i>Light</i> 3	1,10	1,51	1,53	1,06	—	—
	collinear	<i>Light</i> 1	1,09	1,52	1,53	1,10	—	—
	collinear	<i>Light</i> 2	1,09	1,51	1,53	1,06	—	—
	collinear	<i>Light</i> 3	1,09	1,51	1,53	1,06	—	—
GABA	none	<i>Light</i> 1	1,10	1,53	1,52	1,07	0,97	1,30
	none	<i>Light</i> 2	1,10	1,51	1,52	1,06	0,97	1,29
	none	<i>Light</i> 3	1,10	1,51	1,52	1,05	0,97	1,29
	collinear	<i>Light</i> 1	1,10	1,51	1,52	1,06	0,97	1,30
	collinear	<i>Light</i> 2	1,10	1,50	1,52	1,06	0,97	1,28
	collinear	<i>Light</i> 3	1,10	1,50	1,52	1,06	0,97	1,28

3.3 Otimização Estrutural e Eletrônica

3.3.1 Moléculas Orgânicas

As propriedades eletrônicas de dezessete moléculas orgânicas foram investigadas por meio de cálculos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), com especial atenção à determinação das energias dos orbitais de fronteira (HOMO e LUMO), do gap eletrônico (E_g) e do potencial de ionização vertical (IP_v). Esses parâmetros, considerados em conjunto, fornecem uma base teórico-computacional sólida para avaliar a estabilidade das espécies no estado catiônico, permitindo inferências sobre a viabilidade dessas moléculas como passivadores em materiais eletrônicos. A combinação de informações estruturais e eletrônicas oferece uma perspectiva abrangente sobre os fatores que governam a facilidade de remoção de elétrons e a subsequente reorganização da densidade eletrônica.

O orbital HOMO, que representa o nível de energia mais alto ocupado por elétrons, está diretamente relacionado à tendência de uma molécula perder um elétron. De maneira geral, HOMOs com caráter ligante e distribuição delocalizada em regiões de ligação favorecem a ionização, enquanto HOMOs localizados ou com caráter antiligante impõem uma barreira energética à remoção eletrônica. Já o LUMO, normalmente associado a regiões antiligantes, representa o primeiro nível desocupado e influencia a capacidade da molécula em acomodar densidade eletrônica adicional, sendo relevante especialmente

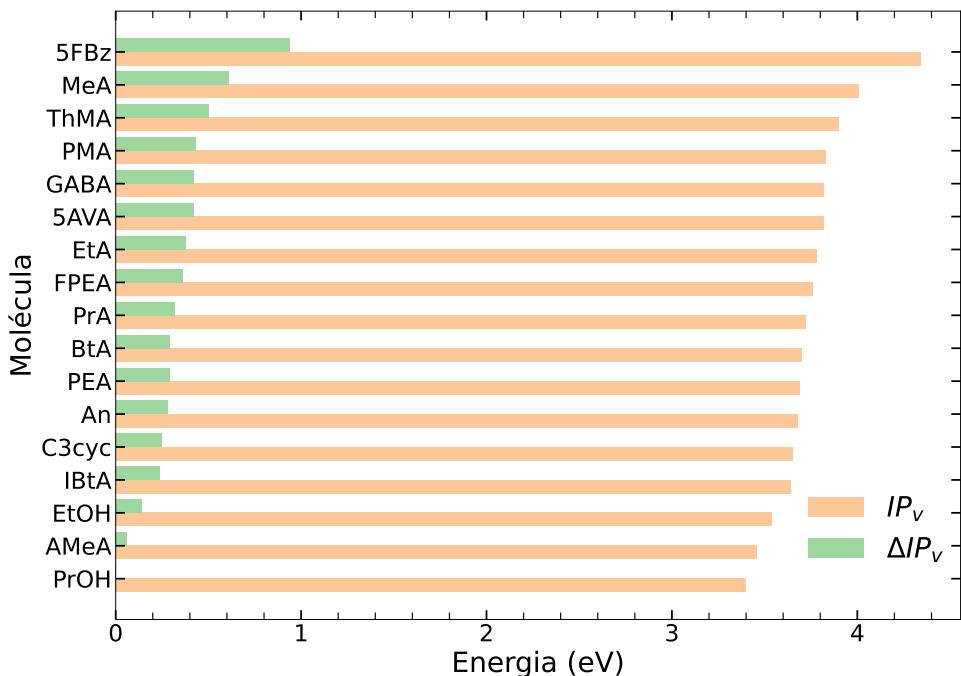


Figura 3.1: Potenciais de ionização vertical (IP_v) dado em eV para as moléculas candidatas a passivadores orgânicos.

após processos de excitação ou ionização. A análise conjunta desses orbitais é, portanto, essencial para a compreensão da estabilidade eletrônica de sistemas moleculares orgânicos.

Os valores de IP_v , apresentados na Figura 3.1, refletem a natureza dos orbitais HOMO de cada molécula. Compostos como PrOH, AMeA e EtOH destacam-se por exibirem os menores potenciais de ionização, o que indica uma maior facilidade de remoção de elétrons. Tais características estão associadas à presença de grupos funcionais doadores, como hidroxilos e cadeias alifáticas, que promovem a estabilização da carga positiva por efeitos indutivos e, em alguns casos, interações intramoleculares como ligações de hidrogênio. Essa combinação de fatores resulta na diminuição da energia do HOMO, facilitando o processo de ionização sem comprometer a integridade estrutural da molécula.

Por outro lado, moléculas como 5FBz e MeA exibem os maiores valores de IP_v , o que está relacionado a fatores estruturais que dificultam a remoção de elétrons. A elevada eletronegatividade dos átomos de flúor em 5FBz promove um intenso efeito de retirada de densidade eletrônica, rebaixando significativamente a energia do HOMO e resultando em uma distribuição eletrônica menos favorável à ionização. No caso de MeA, embora contenha um grupo amina com potencial doador, a alta localização do HOMO e a ausência de delocalização eletrônica significativa limitam sua capacidade de estabilizar a carga positiva, culminando em um maior potencial de ionização e menor eficiência como passivador.

A análise dos orbitais LUMO complementa esse panorama, evidenciando, em moléculas como FPEA e PMA, uma tendência à concentração de densidade eletrônica em regiões periféricas ou em sistemas aromáticos. Essa característica pode contribuir para a

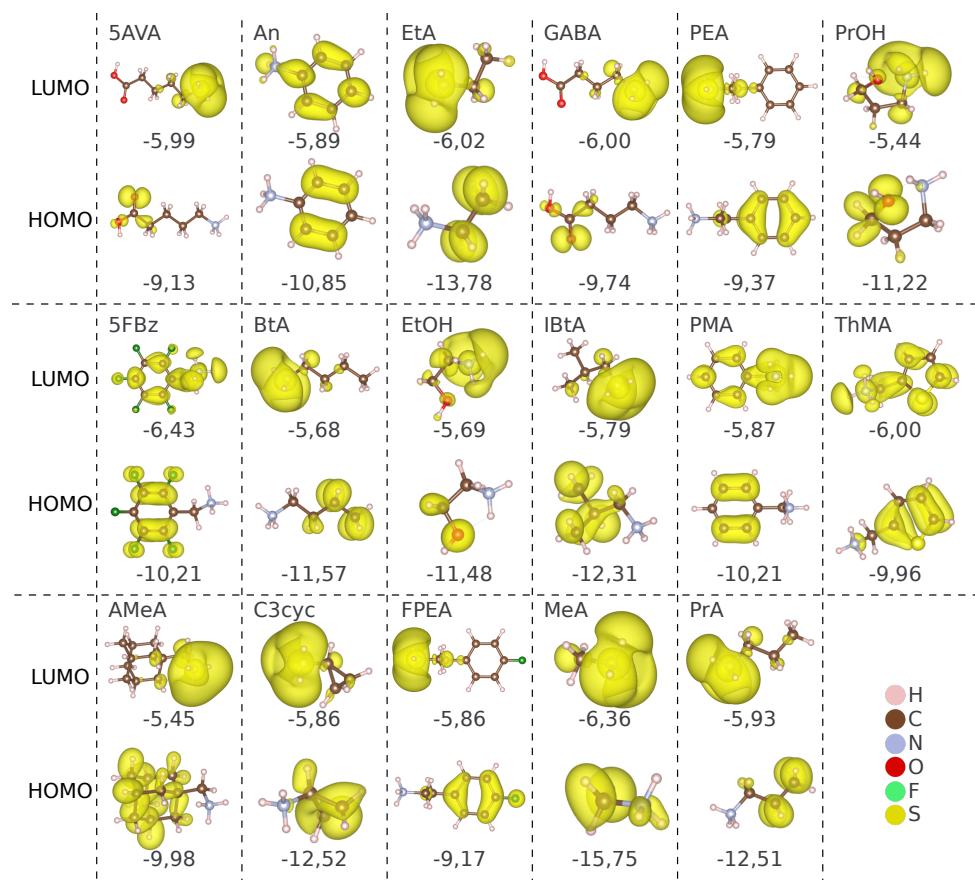


Figura 3.2: Orbitais moleculares de fronteira (LUMO e HOMO) para os passivadores orgânicos otimizados com carga positiva, com representações das densidades eletrônicas isossuperficiais (em amarelo) e os respectivos valores de energia (em eV).

separação efetiva de cargas após a ionização, o que é desejável em aplicações que envolvam transporte de carga. A Figura 3.2 apresenta os mapas de densidade dos orbitais HOMO e LUMO, permitindo uma visualização direta da natureza ligante ou antiligante das regiões ativas e corroborando os dados numéricos obtidos para os potenciais de ionização.

Dessa forma, os resultados obtidos reforçam a aplicabilidade do potencial de ionização vertical como descriptor eletrônico eficaz para a triagem de passivadores em sistemas híbridos com perovskitas inorgânicas. A análise integrada do caráter dos orbitais de fronteira, juntamente com a avaliação qualitativa dos grupos funcionais presentes nas moléculas, configura uma abordagem metodológica robusta para prever o comportamento eletrônico e a capacidade de estabilização catiônica de compostos orgânicos, permitindo maior racionalização no processo de seleção de candidatos promissores para aplicações em dispositivos optoeletrônicos avançados.

3.3.2 Perovskitas Compostas de $\text{MCs}_3[\text{PbI}_6]$

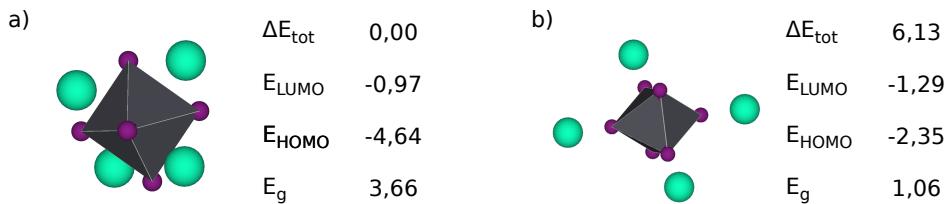


Figura 3.3: Duas estruturas distintas (a e b) otimizadas, contendo suas respectivas propriedades, energia total relativa (ΔE_{tot}), energia dos orbitais de fronteira (E_{HOMO} e E_{LUMO}) e energia do gap eletrônico. Todos os valores dados em eV.

Os cálculos de otimização estrutural e eletrônica do complexo octaédrico $\text{Cs}_4[\text{PbI}_6]$ foram conduzidos a partir de duas conformações iniciais distintas: uma em que os átomos de césio ocupam posições axiais do octaedro e outra em que os cátions Cs^+ se dispõem em uma geometria que se aproxima de um arranjo tetraédrico em torno do núcleo $[\text{PbI}_6]^{4-}$. Os resultados obtidos indicam que a segunda configuração é energeticamente mais favorável, passando a ser considerada a estrutura de referência para os estudos subsequentes envolvendo adsorção de moléculas orgânicas. Essa maior estabilidade é evidenciada pela menor energia total associada à estrutura com simetria tetraédrica, conforme ilustrado na Figura 3.3, sugerindo interações mais eficazes entre os cátions alcalinos e o núcleo central da perovskita. Além do critério termodinâmico, a escolha por essa conformação também se justifica pelas implicações eletrônicas decorrentes da reorganização geométrica, que influenciam diretamente a distribuição da densidade eletrônica e, por conseguinte, a estabilidade geral do sistema.

Uma das consequências mais marcantes da reconfiguração estrutural diz respeito ao substancial aumento observado no gap eletrônico (E_g), que passa de 1,06 eV na disposição axial dos césios para 3,66 eV na conformação tetraédrica. Essa diferença acentuada se deve, majoritariamente, à expressiva estabilização do orbital de maior energia ocupada (HOMO), cujo valor decai de -2,35 eV para -4,64 eV, enquanto o nível do orbital desocupado de menor energia (LUMO) se eleva discretamente. Tal reorganização dos orbitais fronteira indica um realinhamento efetivo da densidade eletrônica em torno do núcleo octaédrico, promovendo uma redistribuição mais uniforme da carga e uma diminuição da repulsão eletrônica. Esses fatores explicam, em parte, a superioridade termodinâmica da estrutura tetraédrica, além de apontarem para sua adequação como base estrutural para a modelagem de interações entre perovskitas 0D e cátions orgânicos passivadores.

Uma vez estabelecida a conformação mais estável do sistema $\text{Cs}_4[\text{PbI}_6]$, procedeu-se à substituição de um dos cátions Cs^+ por 17 diferentes moléculas orgânicas, previamente otimizadas em sua geometria isolada. O objetivo foi investigar o comportamento dessas espécies na passivação da superfície do material, considerando aspectos energéticos e eletrônicos relevantes. Para as novas estruturas formadas, foram calculadas propriedades

Tabela 3.3: Energia total (E_{tot}), energia do LUMO (E_{LUMO}), energia do HOMO (E_{HOMO}), gap eletrônico (E_g), energia de adsorção (E_{ad}), energia de interação (E_{int}) e a distância entre a molécula orgânica e o octaedro $\text{Cs}_3[\text{PbI}_6]$ ($d^{M/\text{Cs}_3[\text{PbI}_6]}$). Energias dadas em eV, e distâncias dadas em Å.

Estrutura	E_{LUMO}	E_{HOMO}	E_g	E_{int}	$d^{M/\text{Cs}_3[\text{PbI}_6]}$
5AVA	-1,26	-4,84	3,59	-4,96	2,38
5FBz	-2,01	-4,85	2,84	-4,62	2,38
AMeA	-1,11	-4,72	3,61	-4,99	2,39
An	-1,62	-4,77	3,15	-4,99	2,38
BtA	-1,12	-4,72	3,60	-4,92	2,39
C3cyc	-1,14	-4,75	3,61	-5,04	2,38
EtA	-1,10	-4,73	3,63	-4,90	2,40
EtOH	-1,31	-4,85	3,54	-5,01	2,41
FPEA	-1,61	-4,80	3,19	-4,94	2,36
GABA	-1,24	-4,80	3,57	-4,94	2,38
IBtA	-1,14	-4,73	3,59	-4,95	2,39
MeA	-1,16	-4,75	3,60	-4,80	2,40
PEA	-1,31	-4,78	3,47	-4,95	2,38
PMA	-1,59	-4,70	3,10	-4,67	2,38
PrA	-1,08	-4,71	3,62	-4,87	2,37
PrOH	-1,28	-4,86	3,58	-5,00	2,41
ThMA	-1,72	-4,76	3,05	-4,68	2,40

como energia total do sistema, níveis dos orbitais HOMO e LUMO, gap eletrônico (E_g), energia de adsorção (E_{ad}) e energia de interação (E_{int}), cujos resultados estão sistematizados na Tabela 3.3. A análise desses dados permite avaliar de modo criterioso a influência da natureza química das moléculas orgânicas sobre a estabilidade do sistema e suas propriedades eletrônicas, bem como identificar possíveis tendências e correlações estruturais que possam ser exploradas no design racional de passivadores.

A variação da energia de adsorção (E_{ad}) entre os diferentes sistemas analisados mostra forte correlação com a localização espacial da densidade eletrônica do orbital LUMO das moléculas orgânicas. Em casos em que o LUMO se encontra em regiões doadoras de elétrons, como é comum em aminas primárias, os valores de E_{ad} tendem a ser positivos, o que reflete interações fracas ou até repulsivas com a superfície da perovskita. Em contraste, quando ocorrem alongamentos das cadeias alifáticas, como nos casos de MeA, PrA, BtA e IBtA, observa-se um comportamento mais favorável, com energias de adsorção mais negativas, o que indica uma melhor acomodação geométrica e menor repulsão eletrônica com o núcleo octaédrico. Adicionalmente, moléculas como PrOH, AMeA e C3cyc apresentam orbitais LUMO com densidade significativa sobre o átomo de Pb, o que favorece uma distribuição mais homogênea da carga eletrônica e resulta em interações mais fortes e energeticamente estáveis. Por outro lado, espécies aromáticas como 5FBz e ThMA, cujos orbitais LUMO são deslocalizados e situados longe da interface de adsorção,

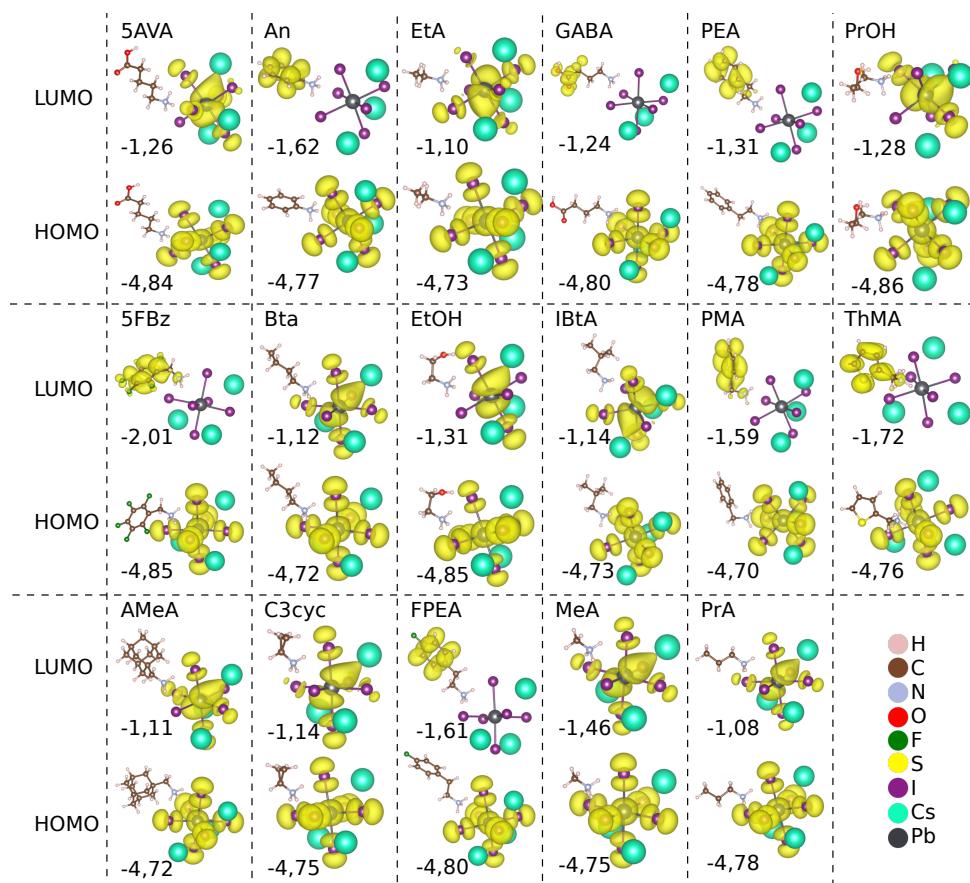


Figura 3.4: Orbitais moleculares de fronteira (LUMO e HOMO) para as perovskitas orgânicas otimizados com carga neutra, com representações das densidades eletrônicas isossuperficiais (em amarelo) e os respectivos valores de energia (em eV).

revelam valores de E_{ad} pouco negativos ou mesmo positivos, indicando baixa afinidade com o centro octaédrico.

As tendências mencionadas são corroboradas pelas representações visuais das densidades eletrônicas dos orbitais de fronteira, mostradas na Figura 3.4, que evidenciam o grau de sobreposição entre os orbitais das moléculas orgânicas e o núcleo Cs_3PbI_6 . A análise dessas representações permite concluir que moléculas com LUMO localizado próximo à interface de adsorção formam interações mais intensas, promovendo maior estabilização do sistema. Ademais, ao correlacionar os valores de energia de adsorção com os potenciais de ionização verticais (IP_v) das moléculas isoladas por meio de regressão linear, obtém-se um coeficiente de correlação de Pearson igual a 0,42 e um coeficiente de determinação $R^2 = 0,637$, como ilustrado na Figura 3.5. Esses resultados indicam que o parâmetro IP_v pode ser considerado um descriptor eletrônico viável para a previsão qualitativa da força de interação entre moléculas orgânicas e a superfície da perovskita 0D.

Com o intuito de avaliar a representatividade dos sistemas 0D na simulação de propriedades de perovskitas reais, foram conduzidas comparações com dados

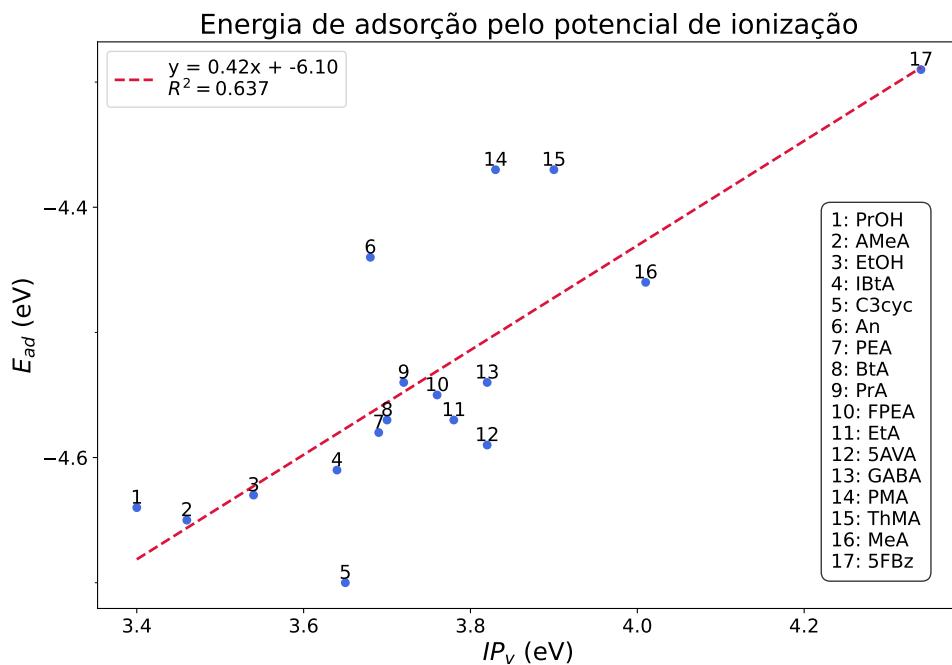


Figura 3.5: Energia de adsorção (E_{ad}) e potencial de ionização verical das moléculas orgânicas (IP_v) para os 17 sistemas de perovskitas orgânicas estudadas. Contendo E_{ad} e IP_v dados em eV.

experimentais e teóricos presentes na literatura, particularmente aqueles relativos a sistemas periódicos formados por monocamadas (1L) e bicamadas (2L), conforme reportado por Ribeiro et al. [1]. Os resultados, summarizados na Tabela 3.4, mostram que as variações absolutas nas energias de adsorção e interação são relativamente pequenas: 0,15 eV e 0,11 eV, respectivamente, ao comparar 0D com 1L; e 0,24 eV e 0,09 eV ao comparar 0D com 2L. Essas diferenças modestas indicam que os modelos 0D, apesar de simplificados, capturam de forma satisfatória as tendências gerais observadas em sistemas periódicos, sendo, portanto, ferramentas úteis e eficientes no contexto da investigação computacional de perovskitas passivadas.

A fim de aprofundar a análise da correlação entre os sistemas 0D e periódicos, três abordagens distintas foram empregadas. Primeiramente, compararam-se os valores de E_{ad} obtidos nos sistemas 0D com aqueles reportados para monocamadas e bicamadas, resultando em coeficientes de correlação de Pearson de 1,24 e 1,35, com valores de R^2 de 0,47 e 0,45, respectivamente. Em uma segunda abordagem, os valores de E_{int} dos sistemas 0D foram comparados com os de E_{ad} dos sistemas periódicos, fornecendo correlações com coeficientes de 1,11 (0D–1L) e 1,25 (0D–2L), e coeficientes de determinação em torno de 0,49. Por fim, correlacionaram-se os valores de E_{int} entre os três sistemas, revelando coeficientes de Pearson de 0,45 em ambos os casos, com R^2 de 0,33 e 0,41, como ilustrado na Figura 3.6. Esses resultados, ainda que revelem correlações moderadas, são consistentes com a hipótese de que os modelos 0D fornecem uma estimativa confiável das propriedades de sistemas mais complexos.

Tabela 3.4: Resultados de E_{ad} e E_{int} para os diferentes sistemas. Resultados deste trabalho para sistemas 0D e resultados contidos na literatura para monocamadas (1L) e bicamada (2L).^[1] Todos valores dados em eV.

Molécula	E_{ad} (0D)	E_{ad} (1L)	E_{ad} (2L)	E_{int} (0D)	E_{int} (1L)	E_{int} (2L)
5AVA	-4,59	-4,79	-5,10	-4,96	-4,86	-4,92
5FBz	-4,29	-3,97	-4,23	-4,62	-4,57	-4,72
AMeA	-4,65	-4,76	-5,10	-4,99	-5,00	-5,10
An	-4,44	-4,39	-4,75	-4,99	-4,86	-4,94
BtA	-4,57	-4,44	-4,82	-4,92	-4,79	-4,90
C3cyc	-4,70	-4,43	-4,75	-5,04	-4,85	-4,95
EtA	-4,57	-4,34	-4,66	-4,90	-4,84	-4,88
EtOH	-4,63	-4,42	-4,74	-5,01	-4,82	-4,84
FPEA	-4,55	-4,48	-4,84	-4,94	-4,76	-5,01
GABA	-4,54	-4,66	-5,06	-4,94	-4,64	-4,81
IBtA	-4,61	-4,50	-4,81	-4,95	-4,89	-4,90
MeA	-4,46	-4,16	-4,50	-4,80	-4,72	-4,83
PEA	-4,58	-4,59	-5,02	-4,95	-4,86	-4,96
PMA	-4,37	-4,33	-4,63	-4,67	-4,79	-4,82
PrA	-4,54	-4,42	-4,72	-4,87	-4,87	-4,98
PrOH	-4,64	-4,43	-4,78	-5,00	-4,86	-4,88
ThMA	-4,37	-4,25	-4,59	-4,68	-4,80	-4,81
Erro Médio		0,15	0,24		0,11	0,09

Diante das análises realizadas, conclui-se que as energias de adsorção (E_{ad}) e de interação (E_{int}) calculadas para os modelos 0D são suficientemente precisas para permitir extrapolações qualitativas em sistemas periódicos, como monocamadas e bicamadas. A pequena discrepância observada nos valores absolutos reforça a validade dessa abordagem, ainda que os coeficientes de correlação não sejam elevados, o que pode ser atribuído ao número relativamente limitado de dados utilizados nas análises estatísticas. Apesar dessa limitação, os padrões observados mantêm-se coerentes, sugerindo que modelos de baixa dimensionalidade são capazes de capturar os principais aspectos físicos e eletrônicos de sistemas mais complexos, especialmente no contexto da passivação de perovskitas por moléculas orgânicas.

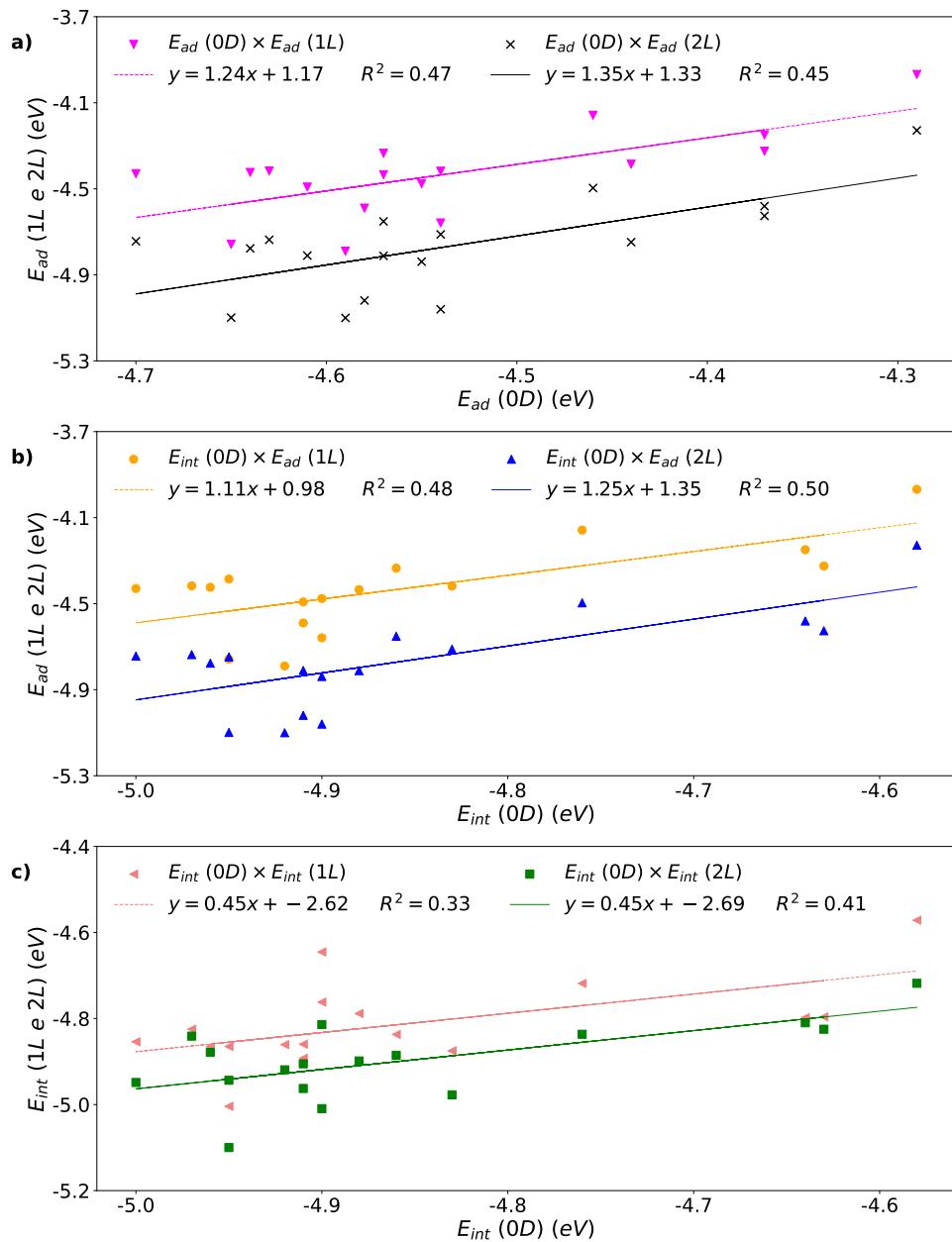


Figura 3.6: a) Comparaçāo dos valores de energia de adsorção (E_{ad}), em eV, obtidos neste trabalho para perovskitas orgânicas 0D, em relação aos valores reportados na literatura para monocamadas e bicamadas.[1] b) Comparaçāo dos valores de energia de interação (E_{int}), em eV, obtidos neste trabalho para perovskitas orgânicas 0D, em relação aos valores de energia de adsorção (E_{ad}), em eV, reportados na literatura para monocamadas e bicamadas.[1] c) Comparaçāo dos valores de energia de interação (E_{int}), em eV, obtidos neste trabalho para perovskitas orgânicas 0D, em relação aos valores reportados na literatura para monocamadas e bicamadas.[1]

4

Conclusões e Novos Focos de Pesquisa

4.1 Conclusões

Neste trabalho, conduziu-se uma investigação teórica das interações entre moléculas passivadoras orgânicas e perovskitas inorgânicas de dimensionalidade zero (0D), com o intuito adicional de avaliar a viabilidade dessas estruturas como modelos preditivos para propriedades em sistemas periódicos. Para isso, empregaram-se métodos de química quântica computacional, com ênfase na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), visando compreender, em escala atômica e eletrônica, os efeitos induzidos pela substituição de cátions inorgânicos por espécies orgânicas sobre a estabilidade estrutural e as propriedades eletrônicas dos sistemas estudados. Foram realizados cálculos de estrutura eletrônica e otimizações geométricas com o propósito de elucidar o impacto das moléculas passivadoras sobre características fundamentais da perovskita. A escolha por sistemas 0D justifica-se por sua simplicidade estrutural e viabilidade computacional, permitindo a obtenção de resultados representativos com menor custo computacional e, ao mesmo tempo, possibilitando a identificação de tendências relevantes aplicáveis a sistemas periódicos de maior complexidade.

As análises computacionais revelaram que diferentes grupos funcionais presentes nas moléculas orgânicas exercem influência expressiva sobre o gap de energia, a distribuição da densidade eletrônica e a estabilidade estrutural do sistema passivado. Verificou-se que moléculas contendo grupos com menor afinidade eletrônica, como PrOH, AMeA e C3cyc, apresentaram comportamento mais favorável à função de passivação, promovendo simultaneamente uma ampliação adequada do gap eletrônico e uma interação robusta com o núcleo octaédrico da perovskita. Esses resultados sugerem que a natureza química do grupo terminal da molécula exerce papel crucial na eficácia da passivação, influenciando diretamente o alinhamento dos orbitais de fronteira e contribuindo para a estabilização da estrutura resultante. Tal comportamento reforça a importância de uma escolha criteriosa dos passivadores orgânicos com base em suas propriedades eletrônicas intrínsecas e na afinidade com a superfície do material inorgânico.

No que diz respeito à extração das tendências observadas nos sistemas 0D para estruturas periódicas, os resultados obtidos foram animadores. Apesar do número limitado

de amostras analisadas, foi possível estabelecer uma correlação entre os comportamentos eletrônicos das unidades 0D e suas contrapartes periódicas, ainda que o coeficiente de correlação obtido não tenha alcançado valores elevados. A modesta amplitude dessa correlação não invalida a abordagem, pois indica que há potencial para se empregar modelos baseados em unidades discretas na predição de propriedades em sólidos extensos, sobretudo quando se considera a natureza exploratória e inicial da presente investigação. Assim, os dados obtidos servem como indicativo da viabilidade dessa metodologia e apontam para a necessidade de ampliação do conjunto amostral e refinamento dos parâmetros computacionais em estudos futuros que visem aumentar a robustez estatística das correlações observadas.

Apesar dos resultados teoricamente promissores, é imprescindível reconhecer as limitações impostas pela abordagem adotada. As simulações restringiram-se a condições ideais de temperatura nula (0 K), desconsiderando explicitamente os efeitos dinâmicos e ambientais, como variações térmicas, presença de umidade ou defeitos estruturais, que são fatores relevantes para a compreensão do comportamento real dos materiais em aplicações tecnológicas. Ademais, a escolha do funcional de troca e correlação, embora coerente com os objetivos e restrições computacionais do trabalho, pode impactar a acurácia dos valores absolutos calculados, sobretudo em sistemas onde as correlações eletrônicas desempenham papel determinante.

4.2 Possibilidades de Novos Focos de Pesquisa

Dentre as possibilidades de continuidade deste trabalho, destaca-se a necessidade de expansão do conjunto de compostos investigados, com o intuito de aprimorar a confiabilidade das tendências observadas e fortalecer a validade das correlações identificadas entre diferentes configurações estruturais. Tal ampliação permitiria não apenas o aprofundamento da análise das interações entre passivadores orgânicos e perovskitas inorgânicas, como também a realização de comparações mais abrangentes e sistemáticas entre os resultados obtidos para sistemas de dimensionalidade zero e aqueles com periodicidade espacial. Essa abordagem comparativa é fundamental para avaliar com maior precisão a aplicabilidade de modelos simplificados na predição de propriedades eletrônicas e estruturais de sistemas mais complexos. De maneira geral, os resultados obtidos até o momento sugerem que o uso de modelos compactos pode representar uma estratégia eficiente para a estimativa inicial de propriedades de materiais periódicos, com impacto positivo na redução do custo computacional envolvido, especialmente em investigações de larga escala.

Bibliografia

- [1] I. C. Ribeiro, P. I. R. Moraes, A. F. B. Bittencourt and J. L. F. Da Silva, Unveiling the Impact of Organic Cation Passivation on Structural and Optoelectronic Properties of Two-Dimensional Perovskites Thin Films, *Appl. Surf. Sci.*, 2024, **678**, 161098, DOI: [10.1016/j.apsusc.2024.161098](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.161098).
- [2] E. Raphael, M. Silva, R. Szostak, M. A. Schiavon and A. F. Nogueira, Células solares de perovskitas: uma nova tecnologia emergente, *Quim. Nova*, 2017, **40**, 1678–1685, DOI: [10.21577/0100-4042.20170127](https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170127).
- [3] Z. Xu, H. Tsai, J. Cui, G. Yu, M. Zhang, J.-W. Yin, Q. Hu, C.-J. Tong, G. Teobaldi and L.-M. Liu, Optimizing Molecular Passivation in MAPbI₃ Perovskites: Impact of Dipole Moments and Structural Parameters, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2024, **15**, 12017–12024, DOI: [10.1021/acs.jpclett.4c02965](https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.4c02965).
- [4] S. Sun, M. Lu, X. Gao, Z. Shi, X. Bai, W. W. Yu and Y. Zhang, 0D Perovskites: Unique Properties, Synthesis, and Their Applications, *Advanced Science*, 2021, **8**, year, DOI: [10.1002/advs.202102689](https://doi.org/10.1002/advs.202102689).
- [5] A. A. A. Torimtubun, A. C. Augusty, E. Maulana and L. Ernawati, Affordable and sustainable new generation of solar cells: calcium titanate (CaTiO₃) - based perovskite solar cells, *E3S Web of Conferences*, 2018, **67**, 01010, DOI: [10.1051/e3sconf/20186701010](https://doi.org/10.1051/e3sconf/20186701010).
- [6] M. S. Ozório, W. X. C. Oliveira, J. F. R. V. Silveira, A. F. Nogueira and J. L. F. Da Silva, Novel Zero-dimensional Lead-free Bismuth Based Perovskites: From Synthesis to Structural and Optoelectronic Characterization, *Mater. Adv.*, 2020, **1**, 3439–3448, DOI: [10.1039/d0ma00791a](https://doi.org/10.1039/d0ma00791a).
- [7] N. K. Noel, A. Abate, S. D. Stranks, E. S. Parrott, V. M. Burlakov, A. Goriely and H. J. Snaith, Enhanced Photoluminescence and Solar Cell Performance via Lewis Base Passivation of Organic–Inorganic Lead Halide Perovskites, *ACS Nano*, 2014, **8**, 9815–9821, DOI: [10.1021/nn5036476](https://doi.org/10.1021/nn5036476).

- [8] N. M. Harrison, *An Introduction to Density Functional Theory.*, https://www.imperial.ac.uk/media/imperial-college/research-centres-and-groups/computational-materials-science/teaching/DFT_NATO.pdf.
- [9] K. Capelle, *A bird's-eye view of density-functional theory*, 2002, <https://arxiv.org/abs/cond-mat/0211443>, DOI: 10.48550/ARXIV.COND-MAT/0211443.
- [10] W. Kohn, Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals, *Reviews of Modern Physics*, 1999, **71**, 1253–1266, DOI: 10.1103/revmodphys.71.1253.
- [11] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3865–3868, DOI: 10.1103/physrevlett.77.3865.
- [12] V. Blum, R. Gehrke, F. Hanke, P. Havu, V. Havu, X. Ren, K. Reuter and M. Scheffler, *Ab initio* Molecular Simulations With Numeric Atom-centered Orbitals, *Comput. Phys. Commun.*, 2009, **180**, 2175–2196, DOI: 10.1016/j.cpc.2009.06.022.
- [13] A. Hjorth Larsen, J. Jørgen Mortensen, J. Blomqvist, I. E. Castelli, R. Christensen, M. Dułak, J. Friis, M. N. Groves, B. Hammer, C. Hargus, E. D. Hermes, P. C. Jennings, P. Bjerre Jensen, J. Kermode, J. R. Kitchin, E. Leonhard Kolsbjerg, J. Kubal, K. Kaasbjerg, S. Lysgaard, J. Bergmann Maronsson, T. Maxson, T. Olsen, L. Pastewka, A. Peterson, C. Rostgaard, J. Schiøtz, O. Schütt, M. Strange, K. S. Thygesen, T. Vegge, L. Vilhelmsen, M. Walter, Z. Zeng and K. W. Jacobsen, The atomic simulation environment—a Python library for working with atoms, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2017, **29**, 273002, DOI: 10.1088/1361-648x/aa680e.
- [14] K. Momma and F. Izumi, VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *Journal of Applied Crystallography*, 2011, **44**, 1272–1276, DOI: 10.1107/S0021889811038970.