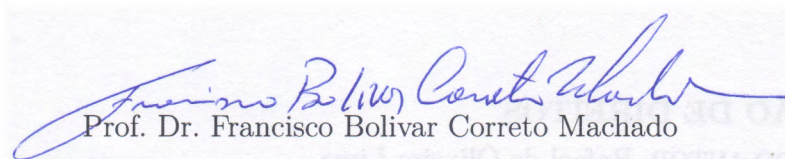


Dissertação apresentada à Pró-Reitoria de Pós-Graduação do Instituto Tecnológico de Aeronáutica, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências no Programa de Pós-Graduação em Física, Área de Física Atômica e Molecular.

**Rafael de Oliveira Lima**

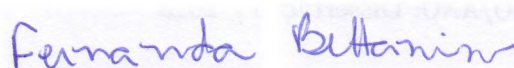
**ESTUDO DE ESTADOS EXCITADOS E DO  
CARÁTER RADICALAR DE PROTÓTIPOS DE  
HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS  
POLICÍCLICOS (PAHS) BIDIMENSIONAIS**

Dissertação aprovada em sua versão final pelos abaixo assinados:



Prof. Dr. Francisco Bolívar Correto Machado

Orientador



Profa. Dra. Fernanda Bettanin

Coorientadora

Prof. Dr. Pedro Teixeira Lacava

Pró-Reitor de Pós-Graduação

Campo Montenegro  
São José dos Campos, SP - Brasil  
2018

**Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)**  
**Divisão de Informação e Documentação**

Lima, Rafael de Oliveira

Estudo de Estados Excitados e do Caráter Radicalar de Protótipos de Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (PAHs) Bidimensionais / Rafael de Oliveira Lima.

São José dos Campos, 2018.  
103f.

Dissertação de Mestrado – Curso de Física. Área de Física Atômica e Molecular – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2018. Orientador: Prof. Dr. Francisco Bolivar Correto Machado. Coorientadora: Profa. Dra. Fernanda Bettanin.

1. Acenos. 2. Periacenos. 3. DFT. 4. CASSCF. I. Instituto Tecnológico de Aeronáutica.  
II. Título.

**REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA**

LIMA, Rafael de Oliveira. **Estudo de Estados Excitados e do Caráter Radicalar de Protótipos de Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (PAHs) Bidimensionais**. 2018. 103f. Dissertação de Mestrado – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

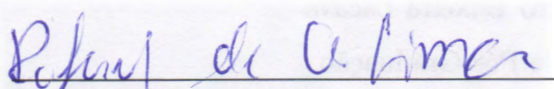
**CESSÃO DE DIREITOS**

NOME DO AUTOR: Rafael de Oliveira Lima

TÍTULO DO TRABALHO: Estudo de Estados Excitados e do Caráter Radicalar de Protótipos de Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (PAHs) Bidimensionais.

TIPO DO TRABALHO/ANO: Dissertação / 2018

É concedida ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica permissão para reproduzir cópias desta dissertação e para emprestar ou vender cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta dissertação pode ser reproduzida sem a autorização do autor.



Rafael de Oliveira Lima

Praça Marechal Eduardo Gomes, 50

12.228-900 – São José dos Campos - SP

# ESTUDO DE ESTADOS EXCITADOS E DO CARÁTER RADICALAR DE PROTÓTIPOS DE HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS (PAHS) BIDIMENSIONAIS

Rafael de Oliveira Lima

Composição da Banca Examinadora:

Prof. Dr.	Luiz Fernando de Araújo Ferrão	Presidente	-	ITA
Prof. Dr.	Francisco Bolivar Correto Machado	Orientador	-	ITA
Profa. Dra.	Fernanda Bettanin	Coorientadora	-	ITA
Prof. Dr.	Marcelo Marques	Membro interno	-	ITA
Profa. Dra.	Thaciana Valentina Malaspina Fileti	Membro externo	-	UNIFESP

# Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, por permitir a realização desse trabalho.

A minha família pelo apoio incondicional em todos os momentos, em especial ao meu pai Sebastião e a minha mãe Marilsa.

Ao Professor Dr. Francisco Bolivar Correto Machado, pelo apoio, confiança e paciência.

A Dra. Fernanda Bettanin, pelos agradáveis momentos, dedicação e apoio recebidos.

Ao Dr. Max Pinheiro Júnior, pelos momentos de descontração e apoio recebido.

A todo o grupo E.T.E.R, pelos bons momentos de descontração e conhecimento adquirido, em especial ao Professor Dr. Luiz Fernando Ferrão pela motivação e apoio e a Marcelo Pontes pelo incentivo e apoio técnico.

Aos colegas de graduação e pós-graduação, em especial a Eduardo Scafí e Ulisses Faria pelo incentivo a concluir esse objetivo.

A todos dos Departamentos de Física e de Química, professores, técnicos e colegas, por proporcionarem um ambiente de trabalho agradável.

Ao ITA pela oportunidade de realização desta pesquisa.

Por fim, a CAPES pelo apoio financeiro.



*“O que sabemos é uma gota; o que ignoramos é um oceano.”*

— ISAAC NEWTON

# Resumo

Protótipos de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH's, *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*) têm sido utilizados como modelos para a caracterização de estruturas eletrônicas de sistemas representativos de grafeno. Desde as primeiras realizações experimentais o grafeno vem sendo aplicado em diversas áreas, como na produção de sensores, semicondutores orgânicos, spintrônica e ótica não linear, assim estabelecendo relevância na área da nanotecnologia. A versatilidade do grafeno pode ser atribuída a sua estrutura eletrônica e nesse sentido a caracterização de estados eletrônicos, fundamental e excitados, de PAHs, n-acenos (0-4) e n-periacenos (0-4), é o principal objetivo deste trabalho. Métodos de química quântica molecular exercem papel fundamental no estudo de estrutura eletrônica de PAH's. Dessa forma, o método TD-DFT (*Time-Dependent Density Functional Theory*), com os funcionais B3LYP, M06-2X, PBE, PBE0, OLYP,  $\omega$ B97X-D e CAM-B3LYP e o método CASSCF com conjunto base 6-31G\*, foram empregados para o estudo do espectro de absorção de modelos representativos do grafeno, buscando descrever as energias de excitação dos dois estado simplesmente excitados, que correspondem aos estados  $L_a$  e  $L_b$ , do estado duplamente excitado  $2^1A_g$  e do *splitting* singlete-triplete (S-T). Os cálculos CASSCF mostram a importância da correlação estática para os estados  $L_b$  e  $2^1A_g$  e também para o *splitting* (S-T), mas não descreve o estado  $L_a$  com boa acurácia, situação em que percebe-se a importância da correlação dinâmica. Os resultados TD-DFT mostram que nenhum dos funcionais testados é capaz de descrever os estados estudados com a mesma acurácia a este nível computacional.

# Abstract

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), as acenes and perianes, have been used as graphene's model for electronic structure characterization. Graphene has been used in several areas such as sensors manufactory, organic semiconductors, spintronic and non-linear optics. This versatility in nanotechnology manufacturing occurs by its electronic structure. Therefore, the characterizations of fundamental and excited states of PAHs, n-acenes (n=0-4) and n-periacenes (n=0-4), is the main purpose of this work. Molecular quantum chemistry methods are highly used in PAH's study. In this work, the Time-Dependent Density Functional Theory (TD-DFT) with B3LYP, M06-2X, PBE, PBE0, OLYP,  $\omega$ B97X-D and CAM-B3LYP functionals and CASSCF methods were employed with 6-31G\* basis set. The absorption spectra was performed to describe two single-excited singlet-singlet states, that correspond to the  $L_a$  and  $L_b$  states, doubly excited  $2^1A_g$  state and the singlet-triplet splitting (S-T). In this work, we have investigated the size dependency of the singlet-singlet and singlet-triplet excitations energies of acenes and periacenes. The TD-DFT calculations show that tested functionals do not describe both states with good accuracy at this computational level. The CASSCF calculations show the importance of static correlation for the  $L_b$  and  $2^1A_g$  states and S-T splitting but do not describe the  $L_a$  state with good accuracy, wich is important to include dynamic correlation.

# Lista de Tabelas

TABELA 3.1 – Valores em parênteses indicam os número de funções gaussianas não contraídas e em colchetes a sua contração . . . . .	48
TABELA 4.1 – Energias de excitação vertical (eV) para o estado $L_a$ da série de n-acenos lineares (n=0-4) obtidas a partir de cálculos TD-DFT empregando diversos funcionais, valores experimentais e da literatura . . . . .	51
TABELA 4.2 – Energias de excitação vertical (eV) para o estado $L_b$ da série de n-acenos lineares (n=0-4) obtidas a partir de cálculos TD-DFT, valores experimentais e da literatura . . . . .	55
TABELA 4.3 – Energias de excitação vertical (eV) para n=0 (naftaleno) obtidas a partir de cálculos CASSCF com diversos espaço ativos, valores experimentais e da literatura . . . . .	58
TABELA 4.4 – Energias de excitação vertical (eV) para n=1 (antraceno) obtidas a partir de cálculos CASSCF com diversos espaços ativos, valores experimentais e da literatura . . . . .	64
TABELA 4.5 – Energias de excitação vertical (eV) para o estado excitado $L_a$ da série de n-acenos lineares (n=0-4), obtidas com o método CASSCF utilizando diversos espaços ativos . . . . .	66
TABELA 4.6 – Energias de excitação vertical (eV) para o estado excitado $L_b$ da série de n-acenos (n=0-4), obtidas com o método CASSCF utilizando diversos espaços ativos . . . . .	68

---

TABELA 4.7 – Energias de excitação vertical (eV) para o estado excitado $2^1A_g$ da série de n-acenos (n=0-4), obtidas com o método CASSCF utilizando diversos espaços ativos . . . . .	70
TABELA 4.8 – Energias de excitação vertical (eV) para o estado $L_a$ da série n-periacenos bidimensionais (n=0-4), obtidas a partir de cálculos TD-DFT e valores experimentais . . . . .	72
TABELA 4.9 – Energias de excitação vertical (eV) para o estado $L_b$ da série de n-periacenos bidimensionais (n=0-4), obtidas a partir de cálculos TD-DFT e valores experimentais . . . . .	74
TABELA 4.10 – Energias de excitação vertical (eV) para n=0 (pireno) obtida a partir de cálculos CASSCF, valores experimentais e da literatura . . . . .	76
TABELA 4.11 – Energias de excitação vertical (eV) para n=1 (antantreno) obtidas a partir de cálculos CASSCF e valores experimentais . . . . .	81
TABELA 4.12 – Energias de excitação vertical (eV) para o estado excitado $L_a$ da série de n-periacenos bidimensionais (n=0-4) obtidas com o método CASSCF, e valores experimentais . . . . .	83
TABELA 4.13 – Energias de excitação vertical (eV) para o estado excitado $L_b$ da série de n-periacenos bidimensionais (n=0-4) obtidas com o método CASSCF, e valores experimentais . . . . .	84
TABELA 4.14 – Energias de excitação vertical (eV) para o estado excitado $2^1A_g$ da série de n-periacenos bidimensionais (n=0-4) obtidas com o método CASSCF. . . . .	85
TABELA 4.15 – <i>Slitting</i> S-T para a série de n-acenos unidimensionais (n=0-4) calculadas com o método TD-DFT usando diversos funcionais . . . . .	87
TABELA 4.16 – <i>Splitting</i> S-T para a série de n-acenos unidimensionais calculados com o método CASSCF utilizando diversos espaço ativos . . . . .	89
TABELA 4.17 – <i>Splitting</i> S-T para a série de n-periacenos bidimensionais (n=0-4) calculados com o método TD-DFT empregando diversos funcionais . . . . .	90

---

TABELA 4.18 – <i>Splitting</i> S-T para a série de n-periacenos bidimensionais, obtidos por meio do método CASSCF com diversos espaço ativos. . . . .	92
---	----

# Sumário

1	INTRODUÇÃO . . . . .	13
2	MÉTODOS . . . . .	17
2.1	Aproximação de Born-Oppenheimer . . . . .	17
2.2	Método Hartree-Fock . . . . .	19
2.2.1	Equação de Hartree-Fock . . . . .	20
2.2.2	Conjunto de funções base . . . . .	27
2.2.3	Equação de Hartree-Fock-Roothaan . . . . .	30
2.3	Métodos multiconfiguracionais de correlação eletrônica . . . . .	32
2.3.1	O método interação de configurações . . . . .	32
2.3.2	O Método do Campo Autoconsistente Multiconfiguracional . . . . .	34
2.4	Teoria do funcional da densidade . . . . .	36
2.4.1	Modelo de Thomas-Fermi-Dirac . . . . .	36
2.4.2	Equações de Kohn-Sham . . . . .	38
2.4.3	Aproximação do funcional densidade . . . . .	41
3	DETALHES COMPUTACIONAIS . . . . .	46
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES . . . . .	49
4.1	Espectro de absorção . . . . .	49
4.1.1	Acenos lineares . . . . .	50

---

4.1.2	Periacenos bidimensionais . . . . .	71
<b>4.2</b>	<b>Caráter poliradicalar . . . . .</b>	<b>87</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES . . . . .</b>	<b>95</b>
	<b>REFERÊNCIAS . . . . .</b>	<b>97</b>



# 1 Introdução

Protótipo de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs, *polycyclic aromatic hydrocarbons*) têm sido usados na caracterização da estrutura eletrônica de sistemas representativos do grafeno[1, 2]. O grafeno foi sintetizado pela primeira vez no ano de 2004[3] e rapidamente se tornou um promissor material na busca por novas tecnologias em nanoescala. O grafeno consiste em uma única camada atômica de grafite e apresenta propriedades eletrônicas, térmicas e mecânicas notáveis[4]. Desde as primeiras realizações experimentais de nanodispositivos[5] e nanofitas de grafeno[6], este material vem sendo utilizado em diversas áreas, como por exemplo na produção de sensores[7] e assim consolidando grande importância na área da nanotecnologia. Essa ampla aplicação tecnológica do grafeno pode ser atribuída principalmente à sua estrutura eletrônica[8].

Entre os PAHs, os n-acenos unidimensionais (Figura 1.1) são alguns dos sistemas melhores caracterizados, compostos de n anéis de benzeno linearmente condensados que se assemelham a uma fita de grafeno 1-D com borda em *zigzag*. Essa classe de moléculas constituem uma importante classe de semicondutores orgânicos, com grande aplicabilidade em materiais fotovoltaicos. [9, 10]. Recentes estudos teóricos foram reportados buscando descrever a estabilidade dos n-acenos[2, 11], assim como a caracterização de alguns estados excitados empregando várias metodologias: DFT/MRCI (*Density Functional Theory/Multi-reference Configuration Interaction*)[12], CASPT2 (*Complete Active Space Second Order Perturbation Theory*)[13], TD-DFT (*Time-Dependent Density Functional Theory*) [14, 15, 16]), CC2 (*Second-Order Approximate Coupled Cluster*)[14]. Porém, os acenos mais longos são pouco acessíveis devido a sua crescente reatividade, sendo o pentaceno (n=3) o aceno mais longo bem caracterizado experimentalmente[17]. Recentes progressos levaram a síntese de acenos com até n=5 [18], sendo o hepta-ceno obtido estável por no máximo quatro horas[19], o que limita seu uso como dispositivo eletrônico.

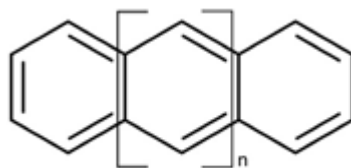


FIGURA 1.1 – Estrutura dos acenos.

Em geral, as propriedades eletrônicas e estabilidade dos PAHs mais extensos são fortemente dependentes da sua estrutura (linear ou angular) [20]. A estabilidade de PAHs pode ser estimada de forma qualitativa por meio da aplicação da regra de Clar[21], a qual prevê a estabilidade dos acenos com base no número de anéis aromáticos, os quais podem ser definidos como seis elétrons  $\pi$  localizados em um anel como o benzeno separado dos anéis adjacentes por ligações simples. Portanto, aumentando o número de anéis aromáticos deve-se obter maior estabilidade dos acenos[22]. Nesse sentido, uma eficiente estratégia para mudar as propriedades eletrônicas desses sistemas consiste em mudar a estrutura linear dos n-acenos para uma estrutura 2-D angular, assim resultando em dois anéis aromáticos, aumentando a estabilidade em comparação aos análogos lineares[23].

Dentre os PAHs bidimensionais angulares, enquadram-se os n-periacenos (Figura 1.2), os quais são gerados adicionado-se um anel na borda em *armchair* das estruturas de n-acenos lineares. Entre as espécies de n-periacenos, o pireno ( $n=0$ ), em que n para o caso bidimensional corresponde a dois anéis, é a molécula mais simples, a qual contém quatro anéis de benzeno em estrutura planar. O pireno vem sendo utilizado como protótipo de estruturas compactas de PAHs. Seu espectro tem sido estudado experimentalmente [24, 25, 26] e teoricamente [15, 16, 24, 27]. Recentemente, em nosso grupo de pesquisa, caracterizou-se vários estados excitados e o caráter radicalar de vários estados eletrônicos da molécula de pireno com vacância de um e dois átomos de carbono, utilizando a metodologia multiconfiguracional CASSCF/MRCI[28, 29]. Para  $n=1$  temos a molécula antantreno, que já foi sintetizada[30], investigações teóricas[31, 15, 16] e experimentais[32] já se encontram na literatura.

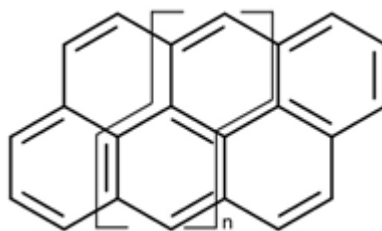


FIGURA 1.2 – Estrutura dos periacenos.

Métodos teóricos de química quântica tem contribuído de forma significativa no estudo das propriedades do estados fundamental, excitado e do caráter radicalar desses sistemas de PAHs. A caracterização teórica desses sistemas, entre outros sistemas moleculares prolongados, ainda é um desafio para os métodos de estrutura eletrônica[33, 34], o que pode ser associado ao o alto caráter poliradicalar das estruturas e aos vários estados eletrônicos com diferentes multiplicidade de spin muito próximos em energia. A forte correlação eletrônica em sistemas de orbitais  $\pi$  deslocalizados requer métodos altamente correlacionados. Existem vários métodos de estrutura eletrônica baseados em uma única configuração que são ineficazes para descrever os efeitos de correlação eletrônica nesses sistemas.[35, 36]. A utilização destes métodos multiconfiguracionais requerem um custo computacional que aumenta exponencialmente conforme a quantidade de orbitais correlacionados a serem levados em conta no sistema.

Nesse contexto, nosso grupo de pesquisa vem testando várias metodologias que possam descrever adequadamente as propriedades ópticas de sistemas estendidos. Em particular, isso inclui uma metodologia computacionalmente viável capaz de descrever, pelo menos, dois estados com caráter diferente, iônico e covalente[13]. Neste trabalho foram investigadas duas transições singleto-singlete  $\pi \rightarrow \pi^*$  de mais baixa energia, que na nomenclatura de Platt correspondem aos estados excitados  $L_a$  e  $L_b$ [37], respectivamente, para a série de n-acenos unidimensionais, com n variando de 0 até 5. Essas duas transições são de particular importância, pois estados com esse caráter são encontrados em quase todas as moléculas orgânicas insaturadas, portanto são características desse tipo de compostos. O estado  $L_a$  surge principalmente de uma excitação simples do orbital ocupado de mais alta energia (HOMO-*highest occupied molecular orbital*) para o orbital desocupado de mais baixa energia (LUMO-*lowest unoccupied molecular orbital*), ou seja, uma transição HOMO $\rightarrow$ LUMO e possui caráter iônico. A função de onda do estado  $L_b$  é resultado da

combinação linear das excitações HOMO-1→LUMO e HOMO→LUMO+1 e possui caráter covalente. Esse estudo mostrou que diferentes requerimentos são necessário para a descrição desses dois estados. Há também um estado excitado de simetria  $^1A_g$  ( $2^1A_g$ ). Esse estado escuro é de particular importância pois foi proposto como um intermediário crucial em processo de fissão singleto [38], esse estado é descrito por uma excitação dupla HOMO<sup>2</sup> →LUMO<sup>2</sup>.

No presente trabalho, a principal proposta é revisitar estudos anteriores desenvolvidos em nosso grupo de pesquisa relacionados aos n-acenos lineares e ampliar nossos estudos envolvendo as espécies de n-periacenos bidimensionais. Nesse sentido, crescemos sistematicamente as moléculas de PAHs, que podem ser utilizadas como modelo representativo do grafeno, e estudamos seus estados excitados e o seu caráter radicalar. Primeiramente foi estudado a série de n-acenos lineares (Figura 1.1), naftaleno ao hexaceno (n=0-4). Numa segunda etapa, dedicou-se ao estudo da série de n-periacenos bidimensionais (n=0-4) (Figura 1.2). Uma análise comparativa da performance de vários métodos foi realizada, utilizando como parâmetro as energias de excitação vertical calculadas.

A presente dissertação está organizada da seguinte forma: Neste primeiro capítulo é apresentada a introdução ao tema de estudo, considerando motivação, revisão bibliográfica e objetivo de estudo. No segundo capítulo esta apresentado uma revisão sobre os métodos de cálculo de estrutura eletrônica empregados para a obtenção das propriedades estudadas. No terceiro capítulo é apresentado os detalhes computacionais empregados nos cálculos de estrutura eletrônica. No quarto capítulo são apresentados os resultados obtidos. Por último, no quinto capítulo são apresentadas as conclusões deste estudo.

## 2 Métodos

### 2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

O estudo de propriedades atômicas e moleculares por meio da química quântica consiste basicamente na resolução da equação de Schrödinger independente do tempo (Equação 2.1), buscando obter uma função de onda  $\psi$ , a qual contém as informações relativas ao sistema. E  $\hat{H}$  é o operador Hamiltoniano que descreve matematicamente as interações entre as partículas do sistema[39].

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (2.1)$$

Para um sistema molecular constituído por  $M$  átomos e  $N$  elétrons, que interagem entre si, o operador Hamiltoniano  $\hat{H}$  é dado de acordo com a Equação 2.2.

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{\hbar^2}{2m_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}} \quad (2.2)$$

Nesta equação, os dois primeiros termos descrevem a energia cinética dos elétrons e dos núcleos, respectivamente. O terceiro termo descreve a energia potencial de atração entre núcleo e elétron. O quarto termo corresponde a energia potencial de repulsão entre os elétrons e o último termo corresponde a energia de repulsão entre os núcleos[39].

Para sistemas constituídos por um grande número de átomos, a resolução da Equação 2.1 se torna extremamente complexa e algumas vezes impossível de ser feita. Como solução para esse problema uma importante aproximação foi proposta no ano de 1927,

conhecida como a aproximação de Born-Oppenheimer. Essa aproximação consiste basicamente em separar o problema em duas partes, nuclear e eletrônico. Em uma analogia clássica, assumisse que os núcleos são muito mais massivos que os elétrons e por isso se movem muito mais lentamente, de tal maneira que os elétrons podem se ajustar quase que instantaneamente a cada modificação na posição nuclear. Portanto, pode-se considerar os núcleos como sendo fixos com relação ao movimento dos elétrons. Então, o segundo termo na Equação 2.2, que corresponde a energia cinética dos núcleos, pode ser desconsiderado e o último termo, que corresponde a repulsão entre os núcleos, pode ser considerado uma constante. Com os termos remanescentes, deriva-se o novo operador Hamiltoniano eletrônico  $\hat{H}_{elec}$ , que descreve o movimento dos  $N$  elétrons do sistema (Equação 2.3)[39].

$$\hat{H}_{elec} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.3)$$

A Equação 2.4 expressa a equação de Schrödinger que envolve o operador Hamiltoniano eletrônico e tem como solução a função de onda eletrônica  $\Phi_{elec}$  (Equação 2.5). A função de onda eletrônica depende explicitamente das coordenadas dos elétrons e parametricamente das coordenadas dos núcleos, assim como a energia eletrônica (Equação 2.6). Então, para cada conformação diferente haverá uma nova função de onda eletrônica. A energia total para os núcleos fixos deve incluir a constante de repulsão nuclear (Equação 2.7)[39].

$$\hat{H}_{elec} \Phi_{elec} = E_{elec} \Phi_{elec} \quad (2.4)$$

$$\Phi_{elec} = \Phi_{elec}(\{r_i; R_A\}) \quad (2.5)$$

$$E_{elec} = E_{elec}(\{R_A\}) \quad (2.6)$$

$$E_{total} = E_{elec} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.7)$$

Na Equação 2.8 está expressa a equação de Schrödinger envolvendo o operador Hamiltoniano nuclear, a sua solução descreve o movimento rotacional, vibracional e translacional

da molécula[39].

$$\hat{H}_{nuc}\Phi_{nuc} = E\Phi_{nuc} \quad (2.8)$$

O operador Hamiltoniano nuclear é dado por:

$$\hat{H}_{nuc} = -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \left\langle -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right\rangle + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.9)$$

$$\hat{H}_{nuc} = -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_{elec}(\{R_A\}) + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.10)$$

$$\hat{H}_{nuc} = -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_{total}(\{R_A\}) \quad (2.11)$$

Inicialmente, resolve-se o problema eletrônico e assim obtendo-se a energia total  $E_{total}$  (Equação 2.7), a qual proporciona um potencial para a equação nuclear. Logo, na aproximação de Bohr-Oppenheimer, os núcleos se movem sob a ação de uma superfície de potencial, que é obtida por meio da resolução do problema eletrônico. A função de onda total é dada de acordo com Equação 2.12[39].

$$\Phi(\{r_i\}; \{R_A\}) = \Phi_{elec}(\{r_i\}; \{R_A\})\Phi_{nuc}(\{R_A\}) \quad (2.12)$$

O enfoque deste trabalho consiste na resolução do problema eletrônico, portanto, o subscrito (*elec*) não será mais utilizado para denotar o operador Hamiltoniano ou a função de onda, caso contrário será especificado.

## 2.2 Método Hartree-Fock

O método Hartree-Fock é de fundamental importância para a Química Quântica, pois, além de obter boas descrições qualitativas de um sistema também é utilizado como ponto de partida para métodos mais acurados, que incluem correlação eletrônica[39].

### 2.2.1 Equação de Hartree-Fock

Dado o operador Hamiltoniano eletrônico correspondente a um sistema molecular:

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.13)$$

Os dois primeiros termos na Equação 2.13 constituem o operador conhecido como operador de um elétron, o qual está associado um sistema de elétrons que estão sob a ação de núcleos fixos e que não interagem entre si. Então, o operador de um elétron  $\hat{H}_1$  é dado de acordo com as Equações 2.14 e 2.15[40, 39].

$$\hat{H}_1 = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (2.14)$$

$$\hat{H}_1 = \sum_{i=1}^N h(i) \quad (2.15)$$

Onde,  $h(i)$  é o operador que corresponde a energia cinética e energia potencial do elétron  $i$ . Considerando um sistema descrito apenas pelo operador de um elétron  $\hat{H}_1$ , a função de onda de muitos elétrons pode ser escrita como a combinação linear do produto anti-simetrizado das funções de onda de um elétron ortonormais entre si, que também pode ser escrita na forma de um determinante, conhecido como determinante de Slater (Equação 2.16)[40, 39].

$$\psi_0 = (N!)^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) & \dots & \chi_N(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \chi_2(x_2) & \dots & \chi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \chi_1(x_N) & \chi_2(x_N) & \dots & \chi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (2.16)$$

Nesse determinante, os  $\chi$ s são funções de um elétron que dependem das coordenadas espaciais e spin, conhecidas como spin-orbitais moleculares.  $(N!)^{-\frac{1}{2}}$  é um fator de normalização. As linhas correspondem aos spin-orbitais e as colunas aos elétrons. O determinante na Equação 2.16 possui  $N$  elétrons ocupando  $N$  spin-orbitais  $(\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_N)$ , também é possível observar que os elétrons são tratados como partículas idênticas e as propriedades



de anti-simetria tem como consequência o princípio de exclusão de Pauli, logo, se dois elétrons ocuparem o mesmo spin-orbital o determinante é levado a zero[40, 39].

Toda essa análise desenvolvida é referente a um sistema de elétrons não interagentes, porém, o sistema é composto por elétrons que interagem entre si, logo, o último termo do Hamiltoniano molecular, na Equação 2.13, que responde a interação elétron-elétron, deve ser considerado. A Equação 2.17 expressa o operador de dois elétrons[40, 39].

$$\hat{H}_2 = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.17)$$

Então, o operador Hamiltoniano  $\hat{H}$ , na Equação 2.13, é constituído pela soma dos operadores de um e dois elétrons (Equação 2.18).

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 \quad (2.18)$$

A função de onda associada ao operador na Equação 2.18 pode ser encontrada utilizando o método variacional, buscando a função que minimize a energia total do sistema e utilizando como função tentativa a autofunção do operador de um elétron com parâmetros a serem otimizados. Utilizando a notação de Dirac, a equação de Schrödinger para o estado fundamental de um sistema pode ser escrita de acordo com a Equação 2.19[40, 39].

$$\hat{H} |\psi_0\rangle = E_0 |\psi_0\rangle \quad (2.19)$$

Substituindo a Equação 2.18 na Equação 2.19, obtém-se:

$$(\hat{H}_1 + \hat{H}_2) |\psi_0\rangle = E_0 |\psi_0\rangle \quad (2.20)$$

Tomando o valor médio do operador na Equação 2.20 e utilizando a condição de ortonormalização da função de onda, tem-se a Equação 2.21.

$$E_0 = \langle \psi_0 | \hat{H}_1 | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | \hat{H}_2 | \psi_0 \rangle \quad (2.21)$$

De acordo com a Equação 2.21, para determinar a energia do estado fundamental de

um dado sistema é necessário conhecer os valores médios esperados dos operadores de um e dois elétrons. Para o operador de um elétron, o valor médio será dado de acordo com a Equação 2.22.

$$\langle \psi_0 | \hat{H}_1 | \psi_0 \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \psi_0 | h(i) | \psi_0 \rangle \quad (2.22)$$

Considerando a indistinguibilidade dos elétrons:

$$\langle \psi_0 | h(1) | \psi_0 \rangle = \langle \psi_0 | h(2) | \psi_0 \rangle = \dots = \langle \psi_0 | h(N) | \psi_0 \rangle \quad (2.23)$$

De modo que:

$$\langle \psi_0 | \hat{H}_1 | \psi_0 \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \psi_0 | h(i) | \psi_0 \rangle = N \langle \psi_0 | h(1) | \psi_0 \rangle \quad (2.24)$$

O valor esperado do operador de um elétron  $\hat{H}_1$  pode ser escrito de acordo com as Equações 2.25 e 2.26 [40]

$$\langle \psi_0 | \hat{H}_1 | \psi_0 \rangle = \frac{N(N-1)!}{N!} \sum_{a=1}^N \langle \chi_a(1) | h(1) | \chi_a(1) \rangle \quad (2.25)$$

$$\langle \psi_0 | \hat{H}_1 | \psi_0 \rangle = \sum_{a=1}^N \langle \chi_a(1) | h(1) | \chi_a(1) \rangle \quad (2.26)$$

Na Equação 2.26, o fator  $(N-1)!$  é devido a possibilidade de rearranjo dos dos  $N-1$  elétrons restantes em  $(N-1)!$  formas diferentes nos  $N-1$  orbitais restantes. Definindo a seguinte notação.

$$\langle \chi_a(1) | h(1) | \chi_a(1) \rangle = \langle \chi_a | h | \chi_a \rangle = \langle a | h | a \rangle \quad (2.27)$$

O valor esperado para o operador de um elétron pode ser escrito, de forma compacta, de acordo com a Equação 2.28[40].

$$\langle \psi_0 | \hat{H}_1 | \psi_0 \rangle = \sum_{a=1}^N \langle a | h | a \rangle \quad (2.28)$$

O valor médio esperado do operador de dois elétrons pode ser escrito da seguinte forma[40].

$$\langle \psi_0 | \hat{H}_2 | \psi_0 \rangle = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \langle \psi_0 | \frac{1}{r_{ij}} | \psi_0 \rangle \quad (2.29)$$

Novamente, devido a indistinguibilidade dos elétrons, temos:

$$\langle \psi_0 | \frac{1}{r_{12}} | \psi_0 \rangle = \langle \psi_0 | \frac{1}{r_{13}} | \psi_0 \rangle = \dots \quad (2.30)$$

De forma que:

$$\langle \psi_0 | \hat{H}_2 | \psi_0 \rangle = \frac{N(N-1)}{2} \langle \psi_0 | \frac{1}{r_{12}} | \psi_0 \rangle \quad (2.31)$$

$N(N-1)/2$  é o número de pares de elétrons na Equação 2.30. O termo que depende de dois elétrons pode ser expresso de acordo com a Equação 2.32.

$$\langle \psi_0 | \frac{1}{r_{12}} | \psi_0 \rangle = \frac{(N-2)!}{N!} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N (\langle \chi_a(1)\chi_b(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_a(1)\chi_b(2) \rangle - \langle \chi_a(1)\chi_b(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_b(1)\chi_a(2) \rangle) \quad (2.32)$$

Em que  $(N-2)!$  é devido as diferentes maneiras de arranjar os elétrons restantes nos  $N-2$  spin-orbitais restantes. Definindo a seguinte notação.

$$\langle ab|cd \rangle = \langle \chi_a(1)\chi_b(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_c(1)\chi_d(2) \rangle \quad (2.33)$$

Portanto, o valor esperado para o operador de dois elétrons pode ser escrito de acordo com a Equação 2.34[40].

$$\langle \psi_0 | \hat{H}_2 | \psi_0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N (\langle ab|ab \rangle - \langle ab|ba \rangle) \quad (2.34)$$

Cabe ressaltar que termo  $a=b$  será nulo, sendo assim, não será necessário impor qual-

quer restrição às somatórias. Definindo a notação de acordo com a Equação 2.35:

$$\langle ab|ab\rangle = \langle ab|ab\rangle - \langle ab|ba\rangle \quad (2.35)$$

O valor médio esperado do operador de dois elétrons pode ser expresso de forma compacta de acordo com a Equação 2.36[40]

$$\langle \psi_0 | \hat{H}_2 | \psi_0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab|ab\rangle \quad (2.36)$$

Substituindo as Equações 2.36 e 2.28 na Equação 2.21, obtém-se a energia do estado fundamental de um sistema de elétrons sob a ação de núcleos fixos, que interagem entre si (Equação 2.37)[40].

$$E_0 = \langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_0 \rangle = \sum_{a=1}^N \langle a|h|a\rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab|ab\rangle \quad (2.37)$$

A equação de autovalor e autovetor associada aos spin-orbitais é obtida por meio do uso do método variacional. Esse método afirma que o valor esperado associado a um operador Hamiltoniano será um limite superior para a energia exata do estado fundamental (Equação 2.38)[40, 39].

$$\langle \Phi | H | \Phi \rangle \geq E_{exata} \quad (2.38)$$

O método Hartree-Fock consiste basicamente em combinar o princípio variacional com a suposição de funções de onda moleculares descritas por um único determinante de Slater. Nesse sentido, pode-se afirmar que a função de onda que mais se aproxima da função onda exata é a que leva a um valor mínimo para valor esperado do Hamiltoniano, o qual consiste em um funcional dos spin-orbitais moleculares. Portanto, o funcional na Equação 2.39 deve ser minimizado[40, 39].

$$E[\chi] = \sum_{a=1}^N \langle \chi_a | h | \chi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N (\langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle) \quad (2.39)$$

Sob a condição de vínculo, devido ortonormalidade dos spins-orbitais moleculares

$\langle \chi_a | \chi_b \rangle = \delta_{ab}$ , pode ser resolvido por meio da aplicação do método dos multiplicadores de Lagrange. O qual consiste em minimizar o funcional expresso na Equação 2.40[40, 39].

$$L[\chi] = E[\chi] - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \epsilon_{ab} (\langle \chi_a | \chi_b \rangle - \delta_{ab}) \quad (2.40)$$

Os coeficientes  $\epsilon_{ab}$  correspondem aos multiplicadores de Lagrange.

Pode-se provar que  $L[\chi]$  é real. Calculando pequenas variações  $\delta\chi$  em cada um dos spins-orbitais, assim  $L$  também sofrerá uma variação, que podem ser escritas de acordo com a Equação 2.41[40, 39].

$$\delta L = \sum_{a=1}^N \langle \delta\chi_a | h | \chi_a \rangle + \sum_{a=1}^N \sum_{a=1}^N (\langle \delta\chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \delta\chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle) - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \epsilon_{ab} \langle \delta\chi_a | \chi_b \rangle \quad (2.41)$$

+ complexo conjugado

Então, fazendo  $\delta L = 0$ , para que  $L$  seja mínimo, encontra-se a equação de Hartree-Fock (Equação 2.42)[40, 39].

$$\left\{ h(1) + \sum_{b=1}^N [J_b - K_b] \right\} \chi_a(1) = \sum_{b=1}^N \epsilon_{ba} \chi_a(1) \quad (2.42)$$

O termo entre chaves é conhecido como operador de Fock e é expresso de acordo com a Equação 2.43.

$$f(1) = h(1) + \sum_{b=1}^N [J_b - K_b] \quad (2.43)$$

O operado  $J_b$  é conhecido como operador de Coulomb e leva em consideração a energia de repulsão média entre os elétrons (Equação 2.44)[39].

$$J_b \chi_a(1) = \langle \chi_b(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_b(2) \rangle \chi_a(1) \quad (2.44)$$

Operador  $K_b$  é conhecido como operador de troca e é associado a interação eletrônica devido a anti-simetria da função de onda na permutação de dois elétrons em orbitais diferentes, uma vez que se trata de partículas idênticas. De forma oposta ao operador

de Coulomb, o operador de troca não tem relação com uma posição no espaço, logo, é conhecido como operador não-localizado (Equação 2.45) [39].

$$K_b \chi_a(1) = \langle \chi_b(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_a(2) \rangle \chi_b(1) \quad (2.45)$$

A Equação 2.42 é resolvida de forma auto consistente (*self consistent field-SCF*), um primeiro spin-orbital gera um operador de Fock e com esse operador se gera um novo spin-orbital e assim o processo se repete até atingir a convergência em parâmetros como energia ou densidade eletrônica[40, 39].

Em termos do operador de Fock pode-se escrever a seguinte equação.

$$f(1) |\chi_a(1)\rangle = \sum_{b=1}^N \epsilon_{ba} |\chi_b(1)\rangle = \epsilon_a |\chi_a(1)\rangle \quad (2.46)$$

Projetando a Equação 2.46 em  $\langle \chi_a(1) |$  e utilizando as definições dos operadores de Coulomb e de troca, obtém-se a Equação 2.47.

$$\epsilon_a = \langle a | h | a \rangle + \sum_{b=1}^N \langle ab | ab \rangle \quad (2.47)$$

Portanto, na Equação 2.37 é possível observar que a energia total para o estado fundamental, ou energia Hartree-Fock, será calculada de acordo com a Equação 2.48[40].

$$E_{HF} = \sum_{a=1}^N \epsilon_a - \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab | ab \rangle \quad (2.48)$$

Cabe ressaltar que a energia obtida na Equação 2.48 não é a energia exata do sistema, pois é obtida por uma aproximação de campo médio. Para sistemas atômicos ou moleculares constituídos por poucos elétrons, a equação de Hartree-Fock pode ser resolvida numericamente, no entanto, para sistemas com uma grande quantidade de elétrons essa solução se torna inviável. Uma alternativa para esse problema consiste em expandir a parte espacial dos spins-orbitais moleculares em termos de funções-base conhecidas, o que leva a equação de Hartree-Fock-Roothaan[40, 39].

### 2.2.2 Conjunto de funções base

Inicialmente proposto por Roothaan no ano de 1951[41], a ideia consiste em expandir a parte espacial dos spins-orbitais moleculares em termos de um conjunto de funções-base conhecidas  $\{g_\nu(\mathbf{r})\}$  (Equação 2.49), buscando tornar mais adequado os cálculos das funções de onda.

$$|\phi_\eta(\mathbf{r})\rangle = \sum_{\nu=1}^b C_{\nu\eta} |g_\nu(\mathbf{r})\rangle \quad (2.49)$$

Na Equação 2.49,  $C_{\nu\eta}$  são coeficientes a serem determinados e  $b$  é o número de funções do conjunto base. Na teoria, essa representação é exata para um conjunto infinito de funções, no entanto, isso é impossível na prática, sendo necessário utilizar um número finito  $b$  de funções-base. Dois tipos de funções-base são frequentemente utilizadas em cálculos de estrutura eletrônica: orbitais do tipo Slater (*Slater Type Orbitals* - STO) e orbitais Gaussianos (*Gaussian Type Orbitals* - GTO). As funções STO correspondem a um conjunto de funções exponenciais que decaem em relação a distância do núcleo e podem ser expressas de acordo com a Equação 2.50[42].

$$g_{\xi,n,l,m}^{STO}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\zeta r} \quad (2.50)$$

Na Equação 2.50,  $N$  é uma constante de normalização,  $Y_{l,m}$  são os Harmônicos esféricos e  $\xi$  um parâmetro que pode ser ajustado. As integrais geradas ao utilizar as funções STO são mais complicadas de serem resolvidas, acarretando em alto custo computacional. Uma proposta de solução para esse problema consiste em substituir as funções exponenciais da parte radial nas funções STO por funções do tipo gaussianas  $e^{-\zeta r^2}$ , que são computacionalmente mais favoráveis, e assim gerando as funções GTO, que podem ser escritas de acordo com a Equação 2.51[42].

$$g_{\xi,n,l,m}^{GTO}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{2n-2-l}e^{-\zeta r^2} \quad (2.51)$$

Em coordenadas cartesianas é dado por:

$$g_{\xi, l_x, l_y, l_z}^{GTO}(x, y, z) = N x^{j_x} y^{j_y} z^{j_z} e^{-\zeta r^2} \quad (2.52)$$

Na Equação 2.52,  $N$  é uma constante de normalização,  $j_x$ ,  $j_y$  e  $j_z$  são números inteiros positivos e a simetria do orbital é definida pela soma desses números. Para  $j_x + j_y + j_z = 0$  a função GTO possui simetria esférica s, para  $j_x + j_y + j_z = 1$  a função GTO corresponde a um orbital com simetria p, e assim por diante[42].

A nomenclatura utilizada para descrever um conjunto de funções-base é associado ao número de funções relacionadas a cada orbital atômico. Uma base mínima corresponde ao menor número de funções possível que contenha todos os elétrons dos átomos neutros, ou seja, uma função STO para cada orbital de caroço ou valência em cada átomo. Utilizando um maior número de funções para cada orbital atômico os conjuntos base podem ser melhorados. Assim, ao dobrar a base mínima, ou seja, substituindo cada função de uma base mínima por duas funções, obtém-se uma base do tipo DZ (*Doble Zeta*). Ao substituir cada função de uma base mínima por três funções obtém-se uma base do tipo TZ (*Triple Zeta*). O mesmo sera para QZ (*Quadruple Zeta*), 5Z *Quintople Zeta* e assim por diante. Por diversas vezes, para uma boa descrição da ligação química é necessário a adição de funções que descrevam os orbitais de valência, o que leva as bases do tipo *split-valence*. Nesse sentido, ao utilizar duas funções para cada orbital de valência e apenas uma para cada orbital de caroço, obtém-se uma base do tipo VDZ (*Valence double Zeta*). Da mesma forma, ao utilizar três funções para descrever cada orbital valência e uma função para cada orbital de caroço, obtém-se uma base do tipo VTZ (*Valence Triple Zeta*). O mesmo será para *Valence quadruple Zeta*, *Valence Quintople Zeta* e assim por diante, conforme o número de funções utilizadas para a descrição de cada orbital de valência[42].

Em uma ligação química os orbitais atômicos de valência se deformam na formação dos orbitais moleculares, ocorrendo deslocamento dos seus centros de carga. Para a descrição dessa polarização dos orbitais atômicos é necessário o uso de uma base de funções polarizadas. Um conjunto base de funções polarizadas é obtido adicionando-se funções com o números quânticos  $l$  maiores que os  $l$ 's dos orbitais de valência. Ao adicionar um conjunto de polarização, como por exemplo uma função  $p$  para o Hidrogênio, obtém-se uma base do tipo DZP (*Double Zeta Polarization*)[42].



As funções STO apresentam boa descrição para os orbitais atômicos, porém, como já discutido anteriormente, são computacionalmente desfavoráveis. A solução para esse problema consiste em aproximar a função STO pela combinação linear de funções gaussianas (Equação 2.53)[42, 43].

$$|\xi_p\rangle = \sum_i^k d_{ip} |a_i\rangle \quad (2.53)$$

Na Equação 2.53,  $d_{ip}$  são os coeficientes de contração e  $a_i$  são gaussianas normalizadas (Equação 2.52), também conhecidas como gaussianas primitivas.  $\xi$  é conhecida como função base contraída. Diversos conjuntos base foram construídos para diferentes valores de  $k$ . Essas bases são chamados de conjuntos STO- $k$ G, que é a aproximação da função STO pela combinação de  $k$  gaussianas, sendo as mais comuns  $k = 3$  a 6. Porém, verificou-se que usando valores de  $k$  maiores que 3 a melhora nos resultados não é significativa quando levado em conta o aumento do custo computacional[42, 43].

As bases desenvolvidas por Pople e seus colaboradores, consistem em um conjunto do tipo *split-valence* e podem ser representadas como conjunto base  $k$ - $nlm$ G. A letra  $k$  está associada ao número de gaussianas contraídas usadas para representar os orbitais do caroço. As letras  $nlm$  estão associadas aos orbitais de valência, elas descrevem em quantas funções os orbitais de valência estão divididos e quantas gaussianas contraídas serão utilizadas para as suas descrições. Para apenas dois valores  $nl$  indica uma base do tipo *valence double zeta*, para os três valores  $nlm$  indica uma base do tipo *valence triple zeta*. Funções colocadas após a letra G indicam que funções de polarização foram adicionadas a base. As funções de polarização podem ser representadas por asteriscos "\*": um asterisco indica que funções  $d$  foram adicionadas a base e dois asteriscos indicam quem além das funções  $d$  também foram adicionadas funções  $p$  para o Hidrogênio[42, 43].

Buscando uma melhor descrição da valência de moléculas no estado excitado ou com carga negativa, funções difusas, funções com expoentes menores que as outras funções que compõem a base, podem ser adicionadas a esses conjuntos base. As funções difusas podem ser representadas por sinais de soma (+), para apenas (+) indica que funções  $s$  e  $p$  difusas foram adicionadas, para (++) indica que mais uma função  $s$  difusa foi adicionada para o Hidrogênio[42, 43].

Como exemplo de um conjunto nas bases de Pople tem-se o conjunto base 6-31G(d), ou 6-31G\*, que é uma base do tipo *valece double zeta*, em que a função que representa os orbitais de caroço é composta pela combinação linear de seis gaussianas contraídas, a valência é descrita por duas funções, a primeira função é composta pela combinação linear de três gaussianas contraídas e a segunda função é composta por apenas uma gaussiana normalizada. Esse conjunto base também conta com funções *d* de polarização[42, 43].

Outro exemplo de conjuntos base, são as Bases de Dunning. Essas bases foram desenvolvidas utilizando métodos que incluem correlação eletrônica e são denotadas por  $cc - pVnZ$ , para  $n=D$  (*Double*),  $T$  (*Triple*),  $Q$  (*Quadruple*), 5 e 6. As bases de Dunning são mais flexíveis em comparação as bases de Pople, porém, também são computacionalmente mais caras[42, 43].

### 2.2.3 Equação de Hartree-Fock-Roothaan

Substituindo o conjunto de funções de base atômica (Equação 2.49) na equação de Hartree-Fock (Equação 2.46), obtém-se a Equação 2.54[40, 39].

$$f(\mathbf{r}_1) \sum_{\nu=1}^b C_{\nu\eta} |g_{\nu}(\mathbf{r}_1)\rangle = \epsilon_p \sum_{\nu=1}^b C_{\nu\eta} |g_{\nu}(\mathbf{r}_1)\rangle \quad (2.54)$$

Projetando em  $\langle g_{\mu}(\mathbf{r}_1)|$  e integrando a expressão acima, tem-se:

$$\sum_{\nu=1}^b C_{\nu\eta} \langle g_{\mu}(\mathbf{r}_1)| f(\mathbf{r}_1) |g_{\nu}(\mathbf{r}_1)\rangle = \epsilon_p \sum_{\nu=1}^b C_{\nu\eta} \langle g_{\mu}(\mathbf{r}_1)|g_{\nu}(\mathbf{r}_1)\rangle \quad (2.55)$$

Da Equação 2.55 pode-se definir duas matrizes, a matriz de superposição espacial  $S_{\mu\nu}$  e a matriz de Fock  $F_{\mu\nu}$ . A matriz de superposição espacial, ou matriz de *overlap*, é uma matriz Hermitiana de dimensão  $K \times K$  e seus elementos são dados pela Equação 2.56[40, 39].

$$S_{\mu\nu} = \langle g_{\mu}(\mathbf{r}_1)|g_{\nu}(\mathbf{r}_1)\rangle \quad (2.56)$$

A matriz de Fock também é uma matriz Hermitiana  $K \times K$  e seus elementos são dados

pela Equação 2.57 [40, 39].

$$F_{\mu\nu} = \langle g_{\mu}(\mathbf{r}_1) | f(\mathbf{r}_1) | g_{\nu}(\mathbf{r}_1) \rangle \quad (2.57)$$

Portanto, a Equação 2.55 pode ser escrita da seguinte forma:

$$\sum_{\nu=1}^b F_{\mu\nu} C_{\nu\eta} = \epsilon_p \sum_{\nu=1}^b S_{\mu\nu} C_{\nu\eta} \quad (2.58)$$

ou na forma matricial:

$$FC = SC\epsilon \quad (2.59)$$

em que  $\epsilon$  corresponde a uma matriz diagonal que contém as energias dos orbitais. A Equação 2.59 é conhecida como equação de Hartree-Fock-Roothaan[40, 39].

Assim como já comentado na seção 2.2.1, a energia obtida com o método Hartree-Fock não é a energia exata do sistema. Essa imprecisão está associada primeiramente ao fato dos conjuntos base serem constituídos por um número finito de funções, para a energia exata do sistema seria necessário um conjunto formado por infinitas funções, o que na prática é impossível. Outra limitação desse método está relacionada a suposição da função de onda molecular representada por um único determinante. Fisicamente significa que os elétrons do sistema interagem por meio de um potencial efetivo, ou potencial autoconsistente, em que as interações particulares entre os pares de elétrons é perdida. Portanto, uma função de onda molecular geral pode ser escrita como de um conjunto completo de determinantes. A diferença entre a energia exata e a energia obtida com o método Hartree-Fock é conhecida como energia de correlação eletrônica, que pode ser expressa de acordo com a Equação 2.60[40, 39].

$$E_{corr} = E_{exata} - E_{HF} \quad (2.60)$$

A energia de correlação é pequena em relação a energia total do sistema, porém, é fundamental na descrição de processos eletrônicos, pois a sua exclusão leva a resultados imprecisos. Obter a energia de correlação é um desafio para os cálculos *ab initio* atômicos e moleculares. Nesse sentido, vários métodos vem sendo desenvolvidos buscando esse

propósito. Dentre eles, os métodos baseados em superposição de configurações e métodos perturbativos são os mais frequentemente utilizados. Outra opção seria utilizar a teoria dos funcionais da densidade, a qual tem ganho importância para o estudo de sólidos e moléculas devido a sua boa precisão e baixo custo computacional[40]. Alguns desses métodos serão discutidos nas próximas seções.

## 2.3 Métodos multiconfiguracionais de correlação eletrônica

O método Hartree-Fock descreve corretamente de forma qualitativa sistemas que são bem representados por um único determinante. Considerando tais condições e utilizando um conjunto de funções base adequado, o método Hartree-Fock é capaz de recuperar 99% da energia na região de equilíbrio do estado fundamental do sistema. Porém, por diversas vezes, as variações de energia que ocorrem em um processo químico, por exemplo na dissociação de moléculas, possui magnitude na ordem de 1% da energia total de um sistema que se encontra na região de equilíbrio. O que leva a um erro da mesma ordem das variações de energia envolvidas em um processo químico. Neste capítulo, são apresentados alguns métodos que buscam recuperar a correlação eletrônica e assim obter uma correta descrição, qualitativa e quantitativa do sistema. Devido à proximidade da solução exata do sistema, o método Hartree-Fock é utilizado como ponto de partida por uma grande gama de métodos de correlação eletrônica, também conhecidos como métodos pós-Hartree-Fock.

### 2.3.1 O método interação de configurações

A ideia do método de interação de configurações (*Configuration Interaction - CI*), consiste basicamente em recuperar variacionalmente a energia de correlação eletrônica, expressa na Equação 2.60. Utilizando um conjunto de orbitais ocupados e orbitais virtuais, é possível construir funções de onda multieletrônicas antissimétricas, que são geradas por meio de excitações de um spin-orbital ocupado para um spin-orbital não ocupado ou virtual. Cada uma dessas funções é conhecida como função de configuração de estado

(*Configuration State Function - CSF*). A função de onda CI é escrita de acordo com a Equação 2.61.

$$|\Psi_0\rangle = \sum_{i=1}^n C_i |\psi_i\rangle \quad (2.61)$$

Nessa equação,  $C_i$  são os coeficientes CI, referentes o peso de cada configuração. Por exemplo, a diferença entre um determinante não excitado  $|\psi_0\rangle$ , um determinante simplesmente excitado  $|\psi_a^r\rangle$  e um determinante duplamente excitado  $|\psi_{ab}^{rs}\rangle$ , pode ser expressa, na notação de Dirac, de acordo com as equações 2.62, 2.63 e 2.64, respectivamente[40].

$$|\psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_a\chi_b\cdots\chi_N\rangle \quad (2.62)$$

$$|\psi_a^r\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_r\chi_b\cdots\chi_N\rangle \quad (2.63)$$

$$|\psi_{ab}^{rs}\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_r\chi_s\cdots\chi_N\rangle \quad (2.64)$$

O conjunto  $\{\chi_1\chi_2\cdots\chi_a\chi_b\cdots\chi_N\}$  representa os spins-orbitais ocupados por  $N$  elétrons na função de onda Hartree-Fock e o conjunto  $\{\chi_{N+1}\chi_{N+2}\cdots\chi_r\chi_s\cdots\chi_k\}$  representa os spin-orbitais não ocupados ou virtuais. Portanto, no método de interação de configurações, utiliza-se determinantes excitados para descrever a função de onda de muitos elétrons  $|\Psi_0\rangle$ . Uma vez que  $|\psi_0\rangle$  é uma boa aproximação para a função de onda de muitos elétrons, pelo princípio variacional, a combinação de determinantes de Slater gera uma função de onda multieletrônica melhorada, ou até mesmo exata para um conjunto de funções base completa, que pode ser expressa de acordo com a Equação 2.65[40].

$$|\Psi_0\rangle = |\psi_0\rangle + \sum_{ra} C_a^r |\psi_a^r\rangle + \sum_{a<b} \sum_{r<s} C_{ab}^{rs} |\psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{a<b<c} \sum_{r<s<t} C_{abc}^{rst} |\psi_{abc}^{rst}\rangle + \dots \quad (2.65)$$

Esta função é conhecida como função de onda *full* CI e é a função de onda de interação de configuração completa. Para utilizar essa metodologia na prática é necessário truncar a expansão CI. O método utilizado com mais frequência é o método de interação de

configurações com excitações simples e duplas, SDCI (*Simple and Double Configuration Interaction*). A função de onda multieletrônica, escrita em termos do conjunto de funções de estado com excitações simples e duplas, é expressa de acordo com a Equação 2.66[40].

$$|\Psi_0\rangle_{SD} = |\psi_0\rangle + \sum_{ra} C_a^r |\psi_a^r\rangle + \sum_{a<b} \sum_{r<s} C_{ab}^{rs} |\psi_{ab}^{rs}\rangle \quad (2.66)$$

Aproximadamente 90% da energia de correlação eletrônica pode ser recuperada utilizando o método SDCI. No entanto, cabe ressaltar que o conjunto de funções de base atômica deve ser o mais completo possível para que a quantidade de energia de correlação eletrônica recuperada seja satisfatória. A energia de correlação eletrônica recuperada por meio deste método é conhecida como energia de correlação dinâmica e descreve a correlação entre elétrons muito próximos entre si[40].

### 2.3.2 O Método do Campo Autoconsistente Multiconfiguracional

A ideia central do método do campo autoconsistente multiconfiguracional [44, 40], ou MCSCF (*Multiconfigurational Self Consistent Field*), consiste na otimização de uma função de onda multiconfiguracional de "poucas" configurações de estado, em qual tanto os coeficientes associados a cada uma das funções de configuração de estado  $C_I$  (Equação 2.67) que compõe a função de onda molecular, quanto os coeficientes que constituem cada uma das configurações de estado  $C_{\mu I}$  (Equação 2.68) são otimizados variacionalmente.

$$|\psi\rangle_{MCSCF} = \sum_I C_I |\psi_I\rangle \quad (2.67)$$

$$|\psi_I\rangle = \sum_{\mu} C_{\mu I} |\phi\rangle \quad (2.68)$$

Portanto, no método MCSCF tanto os coeficientes  $C_I$  quanto os coeficientes  $C_{\mu I}$  são otimizados variacionalmente. A forma com que coeficientes dos orbitais moleculares das várias configurações de estado são otimizados no método MCSCF atribui flexibilidade à função de onda, permitindo uma descrição qualitativamente correta da função de onda

multieletrônica em toda a superfície de potencial. Neste método, a energia de correlação eletrônica recuperada é conhecida como energia de correlação estática e está associada à correlação de elétrons distantes entre si. No entanto, cabe ressaltar que quando os coeficientes das equações 2.67 e 2.68 são otimizados simultaneamente, apenas uma parte da energia de correlação é recuperada em comparação ao método *full CI*.

No método MCSCF, a escolha das funções de configurações de estado (*CSF*) deve ser feita de forma que a função de onda seja adequada, uma vez que a otimização como é feita no método *full CI* é computacionalmente custosa. A construção das funções de configuração de estado é feita por meio do método multiconfiguracional mais utilizado, conhecido como *Complete Active Space Self Consistent Field* (CASSCF). No método CASSCF é definido um espaço ativo, o qual consiste em um conjunto de orbitais moleculares que participam de forma direta do fenômeno químico a ser estudado.

Além do espaço ativo, também são definidos os orbitais que permanecerão duplamente ocupados e não serão otimizados. Os orbitais inativos, os quais não sofrerão excitações, entretanto serão otimizados e os orbitais virtuais, os quais se mantêm desocupados. A função de onda CASSCF resulta da combinação linear de todas as funções de configuração de estado, geradas por meio de excitações eletrônicas em todas as ordens possíveis dentro do espaço ativo. Em geral, o tamanho da função de onda CASSCF é expressa por meio da relação entre o número de elétrons ( $N$ ) e o número de orbitais moleculares ( $n$ ): ( $N,n$ ).

Outro ponto importante desta metodologia consiste na possibilidade de descrever estados excitados de forma simultânea. O método *State-Averaged Complete Active Space Self Consistent Field* (SA-CASSCF) consiste em um processo de otimização onde há uma base de orbitais moleculares comuns para todos os estados. Os orbitais moleculares são obtidos minimizando a média das energias eletrônicas (Equação 2.69).

$$E_{Média} = \sum_{I=0}^k \omega_I E_I \quad (2.69)$$

Nessa equação,  $k$  é o número de estados a serem calculados simultaneamente,  $\omega_I$  e  $E_I$  correspondem ao peso e a energia do  $I$ -ésimo estado eletrônico, respectivamente. Algumas vantagens do método SA-CASSCF podem ser apontadas, como exemplo, obter vários estados eletrônicos em um único cálculo. Uma vez que os orbitais moleculares dos

vários estados podem ser diferentes, a grande desvantagem deste método é que ao utilizar orbitais médios a solução pode não apresentar a mesma acurácia que se o cálculo de cada estado fosse realizado separadamente.

## 2.4 Teoria do funcional da densidade

A teoria do funcional da densidade, ou DFT (*Density Functional Theory*) [45, 40], surgiu como uma abordagem alternativa aos tradicionais métodos *ab initio* baseados em funções de onda e semi-empíricos, no estudo das propriedades de átomos, moléculas e sólidos. A principal característica do método DFT está na escolha do funcional que relaciona densidade eletrônica e energia, que é de essencial importância na busca por resultados com acurácia aceitável. De forma distinta aos outros métodos *ab initio* em que os resultados podem ser refinados de forma sistemática, por exemplo, por meio da escolha do conjunto base. Com os avanços no desenvolvimento de eficientes funcionais de correlação eletrônica, nos dias de hoje, os resultados obtidos com o método DFT são comparáveis a métodos *ab initio* mais sofisticados, utilizando apenas uma fração do tempo computacional.

### 2.4.1 Modelo de Thomas-Fermi-Dirac

O fundamento central da teoria do funcional da densidade consiste em substituir uma complicada função de onda de  $N$ -elétrons,  $\psi(x_1, \dots, x_N)$ , e a equação associada a ela,  $\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$ , por uma muito mais simples densidade eletrônica tridimensional  $\rho(\vec{r})$  e seu procedimento de cálculo. Essa densidade eletrônica torna os cálculos muito mais simples, pelo fato de que a função de onda que descreve um sistema com  $N$  elétrons dependerá de todas as coordenadas de todas as partículas do sistema, ou seja  $3N$  variáveis, e a densidade eletrônica dependerá de apenas um valor para cada ponto do espaço, ou seja, apenas 3 variáveis [45, 40].

No método DFT, o que se busca é determinar a estrutura eletrônica de um sistema com base na sua distribuição eletrônica. No ano de 1964 foi apresentado o teorema de Hohenberg e Kohn[46], o qual afirma que a energia do estado fundamental é obtida variacionalmente da energia como um funcional da densidade de carga, ou seja, para cada



densidade de carga  $\rho(\vec{r})$ , tem-se um valor de energia  $E[\rho(\vec{r})]$ . Portanto, minimizando o funcional dado na Equação 2.70 é obtida a energia exata do estado fundamental.

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_{en}[\rho(\vec{r})] + E_{ee}[\rho(\vec{r})] \quad (2.70)$$

Os termos  $T[\rho(\vec{r})]$ ,  $E_{en}[\rho(\vec{r})]$  e  $E_{ee}[\rho(\vec{r})]$  correspondem a energia cinética, a atração elétron-núcleo e a repulsão elétron-elétron, respectivamente. O termo de repulsão eletrônica pode ser escrito em duas partes,  $j[\rho(\vec{r})]$  e  $k[\rho(\vec{r})]$ , os quais correspondem aos termos de coulomb e de troca, respectivamente, de forma similar ao método de Hatree-Fock[45, 40].

Inicialmente proposto nos trabalhos de Thomas-Fermi e posteriormente aperfeiçoado por Dirac, o primeiro modelo adotado no estudo de sistemas atômicos e moleculares surgiu na década de 20, conhecido como modelo de Thomas-Fermi-Dirac (TDF)[47, 48]. Esse modelo consiste em considerar que os elétrons constituem um gás uniforme não interagente e fornece uma expressão para a energia total como uma função da densidade eletrônica  $E_{TDF}[\rho]$ , que é dada de acordo com a Equação 2.71.

$$E_{TDF}[\rho(\vec{r})] = C_F \int \rho(r)^{5/3} dr + \int \rho(r)v(r)dr + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 - C_x \int \rho(r)^{4/3} dr \quad (2.71)$$

$$C_F = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \quad (2.72)$$

$$C_x = \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \quad (2.73)$$

Na Equação 2.71, os quatro termos do lado direito correspondem, respectivamente, a energia cinética  $T[\rho(\vec{r})]$ , ao potencial externo  $E_{en}[\rho(\vec{r})]$ , o qual esta associado a posição das cargas e dos núcleos, ao potencial de Coulomb  $j[\rho(\vec{r})]$  e o último termo corresponde a energia de troca  $k[\rho(\vec{r})]$ , a qual condiz com a parte quântica. No entanto, a acurácia desta teoria é limitada, pois a energia cinética é representada de forma inadequada, e também não consegue reproduzir a estrutura quântica de camadas e ligações químicas[40]. Para

que essas limitações sejam corrigidas se faz necessário considerar um gás não uniforme.

## 2.4.2 Equações de Kohn-Sham

As equações de Kohn-Sham[49] constituem um conjunto de equações que tratam a teoria do DFT de forma prática, podendo ser usada em cálculos rigorosos. A proposta de Kohn e Sham é baseada na adoção da linguagem de orbitais, de maneira que a energia cinética pode ser calculada como a energia cinética de N-partículas não interagentes (Equação 2.74).

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle \quad (2.74)$$

Onde,  $\phi_i$  correspondem aos spins-orbitais e o subscrito  $s$  indica que o termo foi calculado utilizando o determinante de Slater. Na teoria de Kohn-Sham, o cálculo da energia cinética real de um sistema é feito considerando inicialmente elétrons não interagentes e em seguida é adicionado uma pequena correção, como forma de representar o caso dos elétrons interagindo. Essa correção na energia cinética podem ser adicionada no termo de troca e correlação  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ . Portanto, o funcional de energia exata na Equação 2.70, pode ser escrito de forma aproximada na teoria do DFT de acordo com a Equação 2.75[40, 50].

$$E_{DFT}[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + E_{en} + j[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (2.75)$$

Utilizando os orbitais de Kohn-Sham, a energia DFT pode ser reescrita de acordo com a Equação 2.76.

$$E_{KS}[\rho(\vec{r})] = -\frac{1}{2} \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle + \sum_{x=1}^M \int \frac{Z_x}{r_{xi}} \rho(\vec{r}) dr + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (2.76)$$

O termo de troca e correlação  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  é dado pela diferença entre a energia aproximada DFT, dada pela Equação 2.75, e a energia exata, dada pela equação 2.70, que é

escrita de acordo com a Equação 2.77.

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = (T[\rho(\vec{r})] - T_s[\rho(\vec{r})]) + (E_{ee}[\rho(\vec{r})] - j[\rho(\vec{r})]) \quad (2.77)$$

Na Equação 2.77, os dois termos do lado direito correspondem, respectivamente, à correlação cinética e à correlação de troca e potencial. Na DFT, a energia de troca e correlação representa as correções não-clássicas na energia de repulsão eletrônica e a correção na energia cinética, devido a interação eletrônica.

No método DFT, o grande desafio é obter o termo de troca e correlação. Desde que se conheça estes termos citados, o procedimento no método DFT é feito de forma auto-consistente, semelhante ao método Hartree-Fock. Uma vez conhecida a expressão exata para  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ , a energia obtida será exata, incluindo a correlação eletrônica[40]. É importante ressaltar, no método DFT a correlação eletrônica é incluída com apenas uma parte do custo computacional em comparação aos métodos *ab initio* tradicionais.

Aplicando o princípio variacional na Equação 2.76, obtém-se a equação de Kohn-Sham (Equação 2.78).

$$h_{ks}\phi_i = \epsilon_i\phi_i \quad (2.78)$$

$$h_{ks} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{efetivo}(\vec{r}) \quad (2.79)$$

$$V_{efetivo}(\vec{r}) = \sum_{x=1}^M \frac{Z_x}{r_{xi}} + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{|r_1 - r_2|} dr_2 + V_{xc}(\vec{r}) \quad (2.80)$$

Com os orbitais de Kohn-Shan é possível obter a densidade eletrônica, de acordo com a equação 2.81.

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i|^2 \quad (2.81)$$

Os orbitais de Kohn-Shan são soluções da equação 2.78 e são obtidos por meio da combinação linear de um conjunto de funções base conhecidas, de forma similar ao método

Hartree-Fock-Roothaan[40, 50].

A escolha do funcional para a energia de troca e correlação difere os métodos DFT entre si, de modo que a escolha do funcional mais apropriado gera resultados com maior acurácia. O potencial  $V_{xc}$ , na Equação 2.80, é dado de acordo com a equação 2.82.

$$V_{xc}(\vec{r}) = V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (2.82)$$

Portanto, caso o funcional de energia de troca e correlação  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  seja conhecido, o potencial de troca e correlação  $V_{xc}$  poderá ser obtido[40, 50].

Assim, como mencionado anteriormente, a resolução da equação é feita de forma auto-consistente. Uma vez determinado um funcional de troca e correlação, o passo seguinte é dar uma função tentativa para a densidade eletrônica. Com isso, um conjunto de orbitais de Kohn-Sham é calculado para essa densidade eletrônica por meio da Equação 2.78. Com os orbitais obtidos no passo anterior, é calculada uma nova densidade eletrônica, aplicando a Equação 2.81. Então, esse processo se repete até que a densidade eletrônica ou o funcional de correlação atinjam um certo critério de convergência[45, 40, 50].

Usualmente o funcional de troca e correlação,  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ , é escrito em dois termos. Um deles é referente ao funcional de correlação eletrônica  $E_c[\rho(\vec{r})]$ , que está associado a interação de elétrons de spin contrário, e o outro é referente ao funcional de troca  $E_x[\rho(\vec{r})]$ , o qual é associado a interação de elétrons de spin iguais. O funcional de troca e correlação pode ser expresso de acordo com a Equação 2.83[45, 40, 50].

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = E_c[\rho(\vec{r})] + E_x[\rho(\vec{r})] \quad (2.83)$$

Nos últimos anos surgiu uma importante generalização do método DFT, conhecida como TD-DFT (*Time-Dependent Density Functional Theory*)[51]. Rapidamente a teoria TD-DFT se tornou uma poderosa ferramenta em cálculos de energias de excitação e espectro eletrônico de moléculas, o que se deve a seu baixo custo computacional possibilitando sua aplicação a sistemas com tamanho considerável. O formalismo do TD-DFT descreve um sistema de  $N$  elétrons, que é construído a partir dos orbitais de Kohn-Sham com dependência temporal,  $\phi_j(t, x), j = 1, \dots, N$ , os quais são solução das equações de

Konh-Sham dependentes do tempo.

### 2.4.3 Aproximação do funcional densidade

Uma vez que os funcionais para a energia de troca e correlação não possuem expressão exata na DFT, é necessário determinar uma boa aproximação para este termo. Proposto por Dirac no ano de 1930, a aproximação de densidade local, ou LDA (*Local Density Approximation*), é o modelo mais simples para o termos de troca e correlação. Neste contexto, a densidade eletrônica se comporta como um gás uniforme de elétrons, ou seja, varia muito pouco. Esta aproximação foi utilizada no modelo de Thomas-Fermi e é dada de acordo com a equação 2.84[45, 50].

$$E_{LDA}^{x,Dirac}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right) \int \rho^{\frac{4}{3}}(\vec{r}) dr \quad (2.84)$$

Para o caso de quando as densidade de elétrons com spins opostos é diferente, utiliza-se a aproximação da densidade de spin local, ou LSDA (*Local Spin Density Approximation*), essa aproximação foi proposta por Slater como uma aplicação mais geral da LDA, introduzindo dependência de spin. O funcional de troca e correlação na aproximação LSDA é dado de acordo com a Equação 2.85[45, 50].

$$E_{LSDA}^{x,Dirac}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = -2^{\frac{1}{3}} \int \left( \rho_\alpha^{\frac{4}{3}}(\vec{r}) + \rho_\beta^{\frac{4}{3}}(\vec{r}) \right) dr \quad (2.85)$$

Nessa equação, a notação  $\alpha$  e  $\beta$  são referentes a spin para cima e spin para baixo, respectivamente. Portanto, para sistemas que não possuem elétrons desemparelhados, ou seja, camada fechada, a aproximação LDA e LSDA são iguais.

Apesar da simplicidade, esses modelos fornecem resultados com acurácia aceitável para sistemas em que a densidade eletrônica varia lentamente, ou muito pouco, como por exemplo no estudo de estruturas no estado sólido.

No entanto, geralmente em sistemas moleculares a densidade eletrônica não se comporta como um gás homogêneo, sistemas reais possuem variação espacial da densidade eletrônica, conseqüentemente as aproximações LDA e LSDA diferem de forma considerável desses sistemas. Para levar em conta esse efeito, o método da aproximação do

gradiente generalizado, GGA (*Generalized Gradient Approximation*), pode ser utilizado. Nessa aproximação, a energia de troca e correlação não depende somente da densidade eletrônica, mas depende também do gradiente da densidade eletrônica. Essa metodologia leva o nome de não-localizada. O método GGA tem seu desenvolvimento a partir de duas linhas principais. A primeira é baseada em uma técnica de natureza empírica inicialmente proposta por Becke, que considera interpolações utilizando parâmetros conhecidos. Alguns funcionais que foram desenvolvidos com base nesta metodologia incluem Becke88 (B)[52] e OptX(O)[53] para troca e Lee-Yang-Parr (LYP)[54] para correlação.

Outra linha no desenvolvimento do método GGA, considera que a elaboração dos funcionais de troca e correlação deve estar associada a princípios básicos da mecânica quântica. Como exemplo de funcionais baseados nessa metodologia temos Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)[55]. Na maior parte dos casos, os métodos GGA apresentam resultados acurados para energia total e barreiras de energia. Contudo, falham em interações do tipo Van der Waals.

Assim, uma nova classe de funcionais foi proposta nos últimos anos, conhecidos como *meta*-GGA. Esses funcionais consideram derivadas mais altas que apenas o gradiente da densidade, assim incluindo a densidade de energia cinética por meio de derivadas dos orbitais de Kohn-Shan[40]. Com isso, a descrição de propriedades físico-químicas de moléculas apresentam significativa melhora. No entanto, a inclusão destes termos nos funcionais apresenta instabilidade na convergência numérica.

Outra importante classe de funcionais são os híbridos GGA, os quais utilizam contribuições de funcionais LSDA, GGA e uma porcentagem de energia de troca calculada com o método Hartree-Fock. Os parâmetros de peso utilizados são obtidos por meio de interpolações de dados experimentais, portanto, possuem certo grau empírico. Como exemplos dessa classe de funcionais de troca e correlação, podem-se citar o funcional B3LYP. A energia de troca e correlação calculada com este funcional é dada de acordo com a Equação 2.4.3.

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

Nesta expressão, o termo  $E_x^{LSDA}$  é referente a energia de troca calculada por meio da aproximação Local de spin,  $E_x^{HF}$  é a energia de troca calculada com o método Hartree-Fock,  $\Delta E_x^{B88}$  é referente a correção de gradiente proposta por Becke [52],  $E_c^{LYP}$  é a correlação

proposta por Lee, Yang e Parr[54] e o termo  $E_C^{VWN}$  refere-se a correção local para a energia de correlação de Vosko, Wilk e Nusair [56]. Os coeficientes  $a_0$ ,  $a_x$  e  $a_c$  possuem, respectivamente, valores iguais a 0,2, 0,72 e 0,81. Outro exemplo de funcional baseado nesta metodologia é o funcional PBE0 (Perdew–Burke–Ernzerhof)[57], em que a energia de troca e correlação é calculada de acordo com a equação 2.86.

$$E_{xc}^{PBE0} = 0,25E_x^{HF} + 0,75E_x^{PBE} + E_c^{PBE} \quad (2.86)$$

O termo  $E_x^{HF}$  é referente a energia de troca calculada pelo método Hartree-Fock. Os funcionais híbridos apresentam significativa melhora nos resultados GGA, sendo muito utilizados nos dias de hoje.

Existem também uma nova classe de funcionais, denominados híbridos *meta*-GGA. O desenvolvimento desses funcionais utiliza como ponto de partida a aproximação *meta*-GGA. Tais funcionais são caracterizados por depender da densidade eletrônica e do seu gradiente, da densidade de energia cinética e ainda depender do funcional de troca Hartree-Fock. Se enquadra nesta categoria o funcional M06-2X, o qual se trata de um funcional Minnesota, parametrizado para 117 resultados de propriedades termoquímicas, 76 barreiras de energia e 53 energias de interação não covalentes. A energia de troca Hartree-Fock utilizada pelo funcional M06 é de 27%, enquanto pelo funcional M06-2X é de 54%[58, 59].

Um conhecido problema dos funcionais DFT locais é a falha na descrição de interações em longo alcance. Uma proposta na tentativa de superar esse problema consiste em separar o operador de dois elétrons em duas partes [60], de acordo com a Equação 2.87.

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1 - \text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} + \frac{\text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} \quad (2.87)$$

Na Equação 2.87, os dois termos do lado direito correspondem, respectivamente, às interações de curto e longo alcance,  $\text{erf}(x)$  é a função erro e  $\mu$  é o parâmetro de Coulomb, o qual determina o balanço da troca DFT para Hartree-Fock em  $r_{12}$ . O ponto chave dos funcionais baseados nessa metodologia, conhecidos como funcionais LRC (*Long Range Corrected*), é que a inclusão da interação de troca DFT é feita no primeiro termo (curto alcance) e a interação troca de longo alcance é feita utilizando a integral de troca Hartree-Fock, por meio do termo complementar. O termo de interação de troca de longo alcance

$(E_x^{LR})$  é calculado de acordo com a Equação 2.88.

$$E_x^{LR} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_i^{OCC} \sum_j^{OCC} \int \int \phi_{i\sigma}^*(r_1) \phi_{j\sigma}^*(r_2) \frac{erf(\mu r_{12})}{r_{12}} \phi_{j\sigma}(r_1) \phi_{i\sigma}(r_2) d^3r_1 d^3r_2 \quad (2.88)$$

A soma é sobre o intervalo dos orbitais ocupados ( $\phi$ ) e  $\sigma$  condiz à soma sobre spin. Para o caso de  $\mu = 0$ , o termo de curto alcance corresponde ao termo de troca na aproximação geral. Se enquadra nessa categoria o funcional  $\omega$ B97X-D[61, 62], o qual se trata da combinação das correções de longo alcance com o funcional de troca e correlação B97[63], em que  $\omega$  é o parâmetro de Coulomb, X indica o uso de uma pequena quantidade de troca Hatree-Fock em curto alcance e D é referente a adição de uma correção empírica de dispersão. Portanto, a energia de troca e correlação dada por esse funcional é calculada de acordo com a Equação 2.89.

$$E_{xc}^{\omega B97X} = E_x^{LR-HF} + C_x E_x^{SR-HF} + E_x^{SR-B97} + E_c^{B97} \quad (2.89)$$

Nessa expressão, o termo  $E_x^{LR-HF}$  refere-se a energia de troca em longo alcance calculada com o método Hatree-Fock,  $E_x^{SR-HF}$  a contribuição Hartree-Fock na energia de troca em curto alcance,  $E_x^{SR-B97}$  é a energia de troca calculada de acordo como proposto por Becke e  $E_c^{B97}$  é a correlação proposta por Becke. Os valores propostos para os parâmetros são 0,3 para  $\omega$  e 0,1578 para  $C_x$ . A correção de dispersão é dada por:

$$E_{disp} = - \sum_{i=1}^{N_{at}-1} \sum_{j=i+1}^{N_{at}} \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{damp}(R_{ij}) \quad (2.90)$$

$$f_{damp}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + a(R_{ij}/R_r)^{-12}} \quad (2.91)$$

em que  $N_{at}$  é o número de átomos que constituem o sistema,  $C_6^{ij}$  é referente ao coeficiente de dispersão do par de átomos  $ij$  e  $R_{ij}$  é a distância entre os átomos  $i$  e  $j$ .

A equação 2.87 pode ser generalizada adicionando dois parâmetros extras,  $\alpha$  e  $\beta$ , de



acordo com a Equação 2.92.

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1 - [\alpha + \beta \cdot \text{erf}(\mu r_{12})]}{r_{12}} + \frac{\alpha + \beta \cdot \text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} \quad (2.92)$$

Em que essa aproximação é conhecida como (*Coulomb-Attenuating Method*) CAM com três parâmetros. O parâmetro  $\alpha$  permite incorporar a contribuição da troca Hatree-Fock sobre todo o intervalo, por um fator de  $\alpha$  e o parâmetro  $\beta$  permite incorporar a contrapartida DFT em todo o intervalo, por um fator de  $1 - (\alpha + \beta)$ . Um funcional baseado nessa linha de desenvolvimento é o CAM-B3LYP [64], o qual é combinação do funcional híbrido de troca e correlação B3LYP com a aproximação CAM com três parâmetros para o operador de troca. Os valores propostos para os parâmetros são de 0,33 para  $\mu$ , 0,2 para  $\alpha$  e 1,0 para  $\alpha + \beta$ .

### 3 Detalhes computacionais

No presente trabalho foi realizado o estudo teórico dos estados excitados singleto de mais baixa energia e do caráter radicalar das séries de  $n$ -acenos unidimensionais ( $n=0-5$ ) e  $n$ -periacenos bidimensionais ( $n=0-5$ ). Os efeitos de correlação eletrônica foram levados em conta utilizando o método *State-Averaged Complete Active Space Self Consistent Field* (SA-CASSCF). Também foi utilizado o método do funcional da densidade (DFT) nas aproximações: B3LYP[52, 54, 56], M06-2X[58, 59], PBE0[57], PBE[55], OLYP[53, 54],  $\omega$ B97X-D[61, 62] e CAM-B3LYP[64], que estão descritas no capítulo anterior. O pacote computacional utilizado para todos os cálculos multiconfiguracionais foi o MOLPRO[65] e para os demais cálculos foi utilizado o GAUSSIAN 09[66].

Os cálculos multiconfiguracionais foram realizados nas geometrias otimizadas pelo método B3LYP para todas as estruturas. Desta forma, obteve-se as energias de excitação vertical calculadas pelo método SA-CASSCF buscando incorporar os efeitos da correlação estática. Para estes cálculos, vários espaços ativos foram utilizados com orbitais escolhidos com base nas suas ordens energéticas obtidas a partir dos cálculos Hatree-Fock restrito (RHF) para o estado fundamental. Nesta dissertação, será utilizado o CASSCF para se referir aos cálculos SA-CASSCF, a menos que seja especificado ao contrário.

Em uma primeira etapa nos cálculos CASSCF, o foco foi a investigação da importância em correlacionar os orbitais  $\pi$  para caracterização das energias de excitação vertical. Desse modo, todos os orbitais  $\sigma$  foram mantidos duplamente ocupados, ou inativos, embora os elétrons não sofram excitações, a energia desses orbitais é otimizada na etapa CASSCF. No caso dos orbitais definidos como ativos, são realizadas excitações  $\pi \rightarrow \pi^*$  em todas as ordens possíveis. Para estes casos, a distribuição de  $N$  elétrons em  $p$  orbitais  $\pi$  ativos é representada pela seguinte notação:  $(N, p)$  (Figura 3.1). Por exemplo, 8 elétrons em 8 orbitais  $\pi$  ativos é representado  $(8,8)$ . Em uma segunda etapa para este nível de cálculo,

além dos orbitais  $\pi$  também são incluídos orbitais  $\sigma$  no espaço ativo, buscando investigar a importância desses orbitais na caracterização das energias de excitação quando incluído correlação estática. Portanto nesta etapa de cálculo, além de excitações  $\pi \rightarrow \pi^*$  também serão realizadas excitações  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  em todas as ordens possíveis. Para estes casos, a seguinte notação será usada:  $(N,p)+(M,o)$  (Figura 3.1), que indica que o espaço ativo usado é constituído pela distribuição de  $N$  elétrons em  $p$  orbitais  $\pi$  ativos, mais  $M$  elétrons distribuídos em  $o$  orbitais  $\sigma$  ativos. Por exemplo, 4 elétrons distribuídos em 4 orbitais  $\pi$  mais 6 elétrons distribuídos em 6 orbitais  $\sigma$  é representado por  $(4,4)+(6,6)$ . Em todos os cálculos realizados, todos os orbitais  $\sigma$  de mais baixa energia (1s) foram mantidos congelados, ou seja, além de não sofrerem excitações, esses orbitais também não são otimizados na etapa CASSCF. Ou seja, eles permanecem como otimizados pelo método RHF.

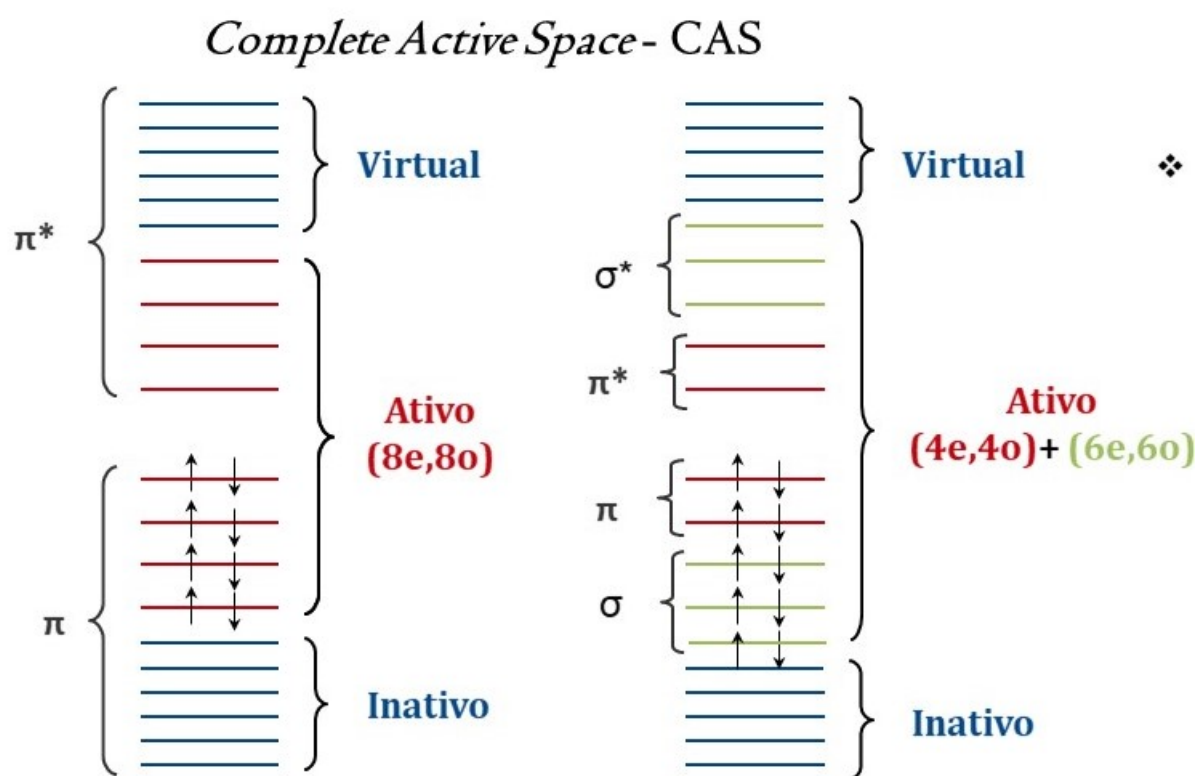


FIGURA 3.1 – Espaço de configurações.

Em relação ao método DFT, foram utilizados sete funcionais com diferentes estruturas, buscando testar algumas classes de funcionais e estabelecer uma metodologia adequada para o estudos dessa classe de sistemas. Cálculos de otimização de geometria e frequências vibracionais foram realizados, nos quais a ausência de frequências imaginárias indica con-

vergência das geometrias para o mínimo global. A caracterização dos estados excitados foi feita utilizando a teoria TD-DFT, a qual é amplamente empregado na descrição do espectro de absorção para modelos com um elevado número de átomos, devido a sua baixa demanda computacional em comparação aos tradicionais métodos baseados em funções de onda. Os funcionais utilizados foram selecionados tomando como base os tipo de correlação, o percentual de energia de troca HF, os efeitos de dispersão e correção de longo alcance presentes ou não em suas implementações.

Com os resultados DFT e CASSCF, a natureza radicalar das estruturas também foi avaliada. Inicialmente foram estimadas as energias de *splitting* S-T, de modo que um pequeno splitting S-T indica um provável natureza diradical ou poliradical do sistema. Também foram calculadas as densidades de spins.

O conjunto de base atômica utilizado em todos os cálculos neste trabalho é o conjunto de funções polarizadas 6-31G(d)[42, 43], conforme a Tabela 3.1. Este conjunto base tem apresentado bons resultados conforme verificado em um estudo prévio desenvolvido em nosso grupo de pesquisa[13], e devido ao seu vasto uso na literatura com relatos de bom desempenho[4, 28, 67].

Elemento	Representação
C	(10s,4p,1d) -> [3s,2p,1d]
H	(4s) -> [2s]

TABELA 3.1 – Valores em parênteses indicam os número de funções gaussianas não contraídas e em colchetes a sua contração

## 4 Resultados e Discussões

Esta seção foi dividida em duas partes: primeiramente são apresentados os resultados obtidos por meio dos métodos TD-DFT e CASSCF para os espectro de absorção, começando com uma análise relativa aos n-acenos unidimensionais (n=0-4). Posteriormente, são apresentados os resultados para os n-periacenos bidimensionais (n=0-4). Na sequência estão apresentados os resultados obtidos para a análise do caráter radicalar dos modelos estudados, iniciando com a análise dos cálculos *splitting* singleto-triplete vertical e em seguida são analisadas as densidades de spins.

### 4.1 Espectro de absorção

Com o objetivo de caracterizar as transições eletrônicas singleto-singleto  $\pi \rightarrow \pi^*$  de mais baixa energia, que dão origem aos estados  $L_a$ ,  $L_b$  e  $2^1A_g$ , o espectro de absorção de cada estado foi estudado. O estado  $L_a$  possui caráter iônico e corresponde essencialmente a uma excitação simples HOMO $\rightarrow$ LUMO. O estado  $L_b$  possui caráter covalente, surge à partir de duas excitações simples HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO e HOMO $\rightarrow$  LUMO+1, que consequentemente apresenta um caráter multiconfiguracional, como verificado em sua função de onda que envolve duas configurações quase degeneradas representando estas duas excitações. O estado  $2^1A_g$  é melhor descrito por uma excitação dupla HOMO<sup>2</sup>  $\rightarrow$ LUMO<sup>2</sup>. Como exposto acima, as energias de excitação vertical foram calculadas utilizando o método TD-DFT com as seguintes aproximações para o funcional densidade: B3LYP, M06-2X, OLYP, PBE, PBE0,  $\omega$ B97X-D e CAM-B3LYP, e com o método multiconfiguracional CASSCF utilizando diversos espaços ativos.

### 4.1.1 Acenos lineares

Como afirmado anteriormente, inicialmente foram estudados os espectros de absorção da série de n-acenos lineares (n=0-4). A Figura 4.1 mostra a representação das estruturas para as moléculas estudadas.

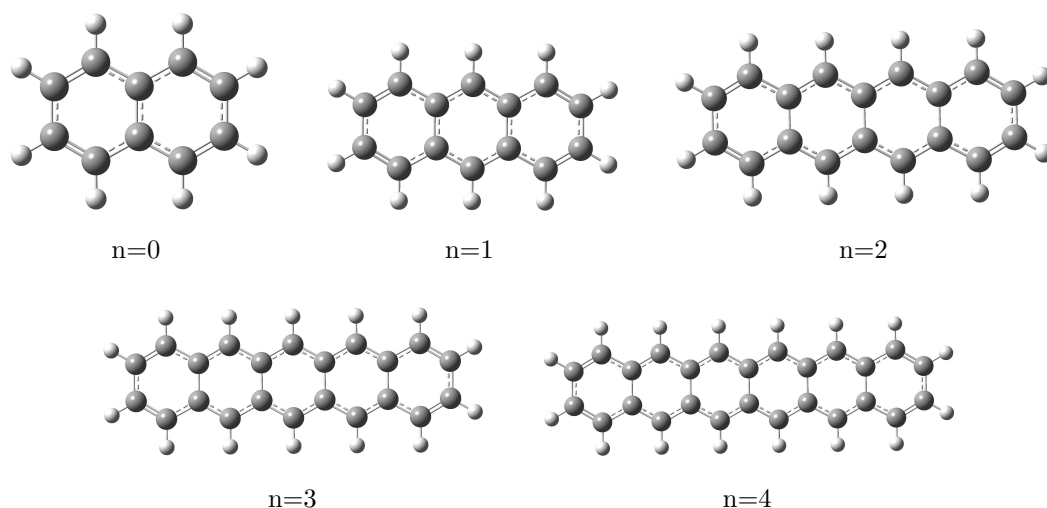


FIGURA 4.1 – Representação das estruturas dos n-acenos unidimensionais (n=0-4) estudados.

Os n-acenos possuem simetria  $D_{2h}$ , com o estado fundamental  ${}^1A_g$ . O estado  $L_a$  possui caráter iônico com polarização de curto eixo e o estado  $L_b$  possui caráter covalente com polarização de longo eixo. Uma vez que o método TD-DFT é incapaz de descrever a natureza de dupla excitação do estado  $2{}^1A_g$ , a descrição deste estado se torna mais complicada pois é necessário o uso de métodos com alta demanda computacional.

Primeiramente serão apresentados os resultados TD-DFT para as energias de excitação vertical para estados  $L_a$  e  $L_b$ . A Tabela 4.1 e a Figura 4.2 apresentam as energias de excitação vertical obtidas por meio dos cálculos TD-DFT utilizando diversos funcionais densidade, juntamente com valores experimentais [14] e valores calculados com DFT/MRCI [12] e CASPT2 [13] encontrados na literatura, para o estado iônico  $L_a$ . Com base na figura 4.2 e na Tabela 4.1, pode-se observar que todos os resultados TD-DFT seguem a mesmas tendências dos resultados experimentais e dos resultados teóricos obtidos na literatura, porém, os valores numéricos dependem de forma significativa da estrutura de cada funcional.

As energias de excitação para o estado  $L_a$  decrescem com o tamanho do sistema,

TABELA 4.1 – Energias de excitação vertical (eV) para o estado  $L_a$  da série de n-acenos lineares (n=0-4) obtidas a partir de cálculos TD-DFT empregando diversos funcionais, valores experimentais e da literatura

n	0	1	2	3	4
B3LYP	4,46	3,28	2,49	1,94	1,54
M06-2X	4,91	3,73	2,93	2,38	1,97
OLYP	4,14	2,95	2,18	1,63	1,23
PBE0	4,58	3,37	2,58	2,02	1,61
PBE	4,12	2,93	2,16	1,62	1,22
$\omega$ B97X-D	4,84	3,71	2,96	2,45	2,07
CAM-B3LYP	4,84	3,70	2,93	2,39	2,00
DFT/MRCI <sup>a</sup>	4,66	3,51	2,74	2,22	1,85
CASPT2 <sup>b</sup>	4,63	3,52	2,88	2,30	2,03
Energia de excitação vertical <sup>c</sup>	4,66	3,60	2,88	2,37	2,02

<sup>a</sup>Referência[12]. <sup>b</sup>Referência[13]. <sup>c</sup>Referência[14], estimado da referência[68]

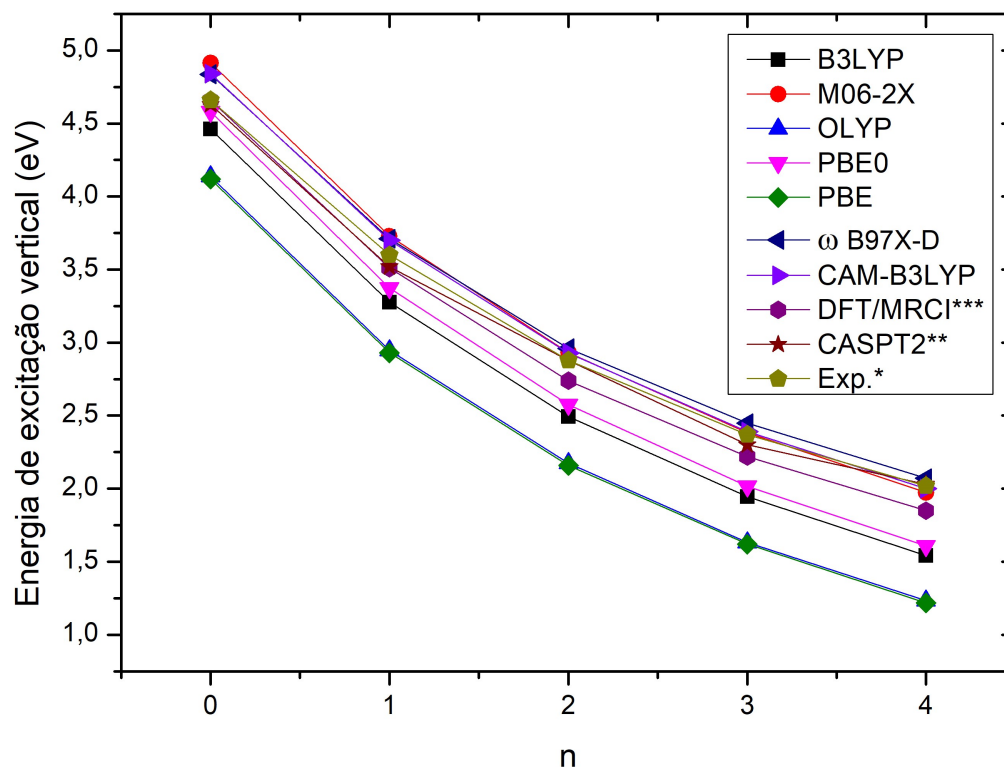


FIGURA 4.2 – Energias de excitação vertical (eV) para o estado  $L_a$  da série de n-acenos, obtidas a partir de cálculos TD-DFT, valores experimentais e teóricos.\*Referência[14]. \*\*Referência[13]. \*\*\*Referência[12].

assim como já esperado a partir do simples modelo da partícula na caixa. Da Tabela 4.1, observa-se que os resultados obtidos com funcionais OLYP e PBE subestimaram significativamente em relação aos valores experimentais e os resultados calculados com métodos reconhecidamente mais rigorosos para toda a série de acenos estudada, com os desvios aumentando juntamente com o tamanho do sistema. Os desvios obtidos com o funcional OLYP foram de 11,23% a 38,87% em relação aos dados experimentais[14], 11,23% a 33,25% em relação aos cálculos DFT/MRCI[12] e 16,06% a 35,23% em relação aos cálculos CASPT2[13], para todos os acenos estudados. Utilizando o funcional PBE obteve-se desvios de 11,57% a 39,66% em relação aos valores experimentais, 11,57% a 34,11% em comparação aos valores DFT/MRCI e 16,40% a 36,01% em relação aos cálculos CASPT2, para toda a série de acenos estudada. Como observado por Parac e Grimme [15], os funcionais híbridos, ou seja, aqueles que incluem energia de troca HF, apresentam melhor performance na descrição das energias de excitação vertical para estados com caráter iônico, ou com transferência de cargas, em comparação aos funcionais puros. Logo, os resultados obtidos com os funcionais híbridos B3LYP e PBE0, os quais contêm 20% e 25% de energia de troca HF, respectivamente, demonstram melhora na concordância



entre os dados obtidos na literatura e os valores de energia TD-DFT estimados. No entanto, os valores de energia ainda são subestimados e com os desvios aumentando com o tamanho do sistema. Os desvios obtidos com o funcional B3LYP diminuíram para 4,28% a 23,61% em relação aos valores experimentais, 4,28% a 16,59% em comparação aos cálculos DFT/MRCI e 9,06% a 20,05% em comparação aos valores CASPT2, para toda a série estudada. Os resultados obtidos com o funcional PBE0 desviaram de 1,71% a 20,38% em relação aos dados experimentais, 1,71% a 13,06% em relação aos cálculos DFT/MRCI e 6,47% a 16,83% em relação aos cálculos CASPT2, para toda a série de acenos estudada. Este erro aparente, que aumenta com o tamanho do sistema, pode estar associado à dependência incorreta do potencial de troca e correlação em distâncias assintóticas, assim subestimando o processo de separação de cargas e consequentemente energia de excitação final[14, 15]. Um meio para superar este problema, e manter a simplicidade do método TD-DFT, é o uso de funcionais com correções de longo alcance (LRC)[16]. Os valores de energia obtidos com funcionais  $\omega$ B97X-D e CAM-B3LYP estão nas faixas de 4,84 a 2,07 eV e 4,84 a 2,00 eV, respectivamente, o que está em bom acordo com os resultados experimentais e da literatura. Como pode ser observado, o uso destes funcionais trouxe melhora na concordância entre os valores TD-DFT estimados e os valores da literatura na maioria dos casos estudados. Bons resultados também foram obtidos com o funcional M06-2X, que se trata de um híbrido meta-GGA com 54% de energia de troca HF. Os desvios para esse funcional foram de 0,49% a 5,46% em comparação aos dados experimentais, 5,46% a 7,27% em relação aos cálculos DFT/MRCI e 0,74% a 1,37% em relação aos cálculos CASPT2, para toda a série estudada. Observe também que os desvios vão diminuindo em relação ao aumento do tamanho do sistema.

Com relação as metodologias empregadas para a descrição das energias de excitação para o estado iônico  $L_a$  da série de n-acenos unidimensionais, verifica-se que o método TD-DFT em combinação com as aproximações para o funcional densidade M06-2X,  $\omega$ B97X-D e CAM-B3LYP são mais acuradas para maioria das situações estudadas, com resultados comparáveis a cálculos de maior demanda computacional. Com o uso desses funcionais, além de diminuir os desvios em relação aos dados experimentais e calculados com outros níveis computacionais, foi também possível obter a ordem energética correta dos estados excitados em relação aos valores experimentais para n=0 (naftaleno), em que o estado  $L_b$  apresenta energia de excitação vertical mais baixa que o estado  $L_a$ . Também é importante

notar forte influência dos termos de energia de troca HF nos resultados, em que os funcionais que contém energia de troca HF levaram a resultados com melhor concordância com os resultados experimentais. As correções de longo alcance são importantes para superar falhas devido a dependência incorreta nas interações a distâncias assintóticas para as energias de excitação de estados com transferência de carga. Os bons resultados obtidos com o método TD-DFT para o estado  $L_a$  indicam o caráter monoconfiguracional deste estado.

Foi feita a mesma análise dos resultados obtidos para as energias de excitação vertical do estado covalente  $L_b$ . A Tabela 4.2 e a Figura 4.3 apresentam as energias de excitação obtidas com os cálculos TD-DFT utilizando diversos funcionais, juntamente com valores experimentais [14] e calculados com DFT/MRCI [12] e CASPT2 [13] encontrados na literatura.

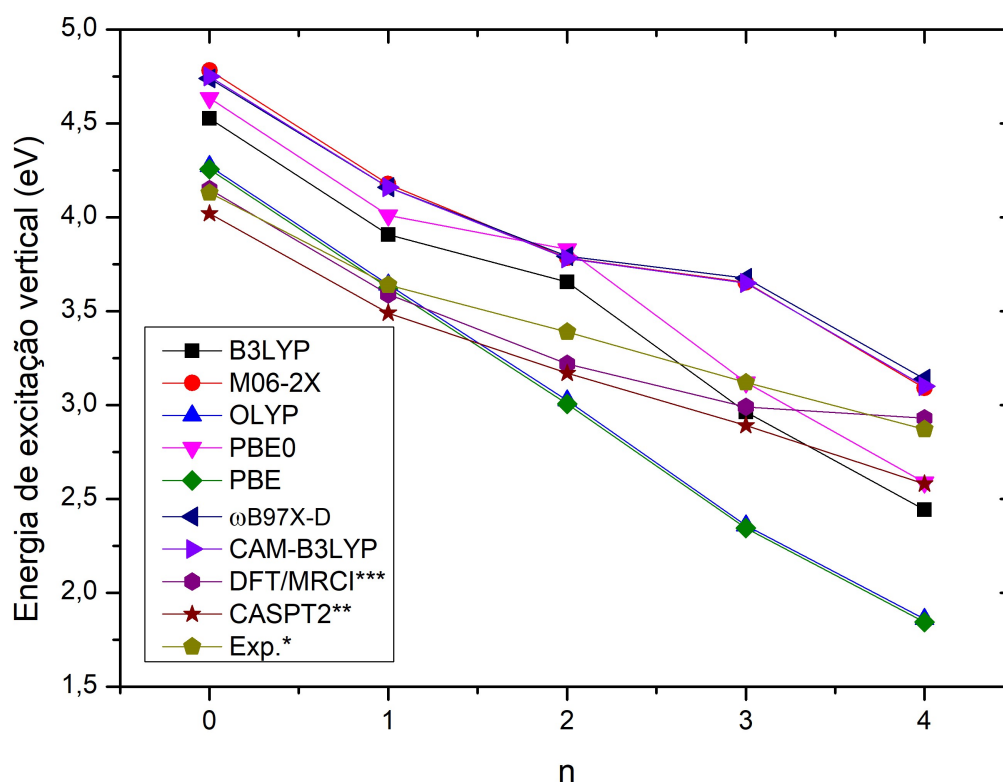


FIGURA 4.3 – Energias de excitação vertical (eV) para o estado  $L_b$  da série de n-ácenos lineares (n=0-4) obtidas a partir de cálculos TD-DFT, valores experimentais e da literatura.\*Referência[14].\*\*Referência[13].\*\*\*Referência[12].

Assim como para o caso do estado  $L_a$ , os resultados TD-DFT obtidos para o estado  $L_b$  também são consideravelmente dependentes do tipo do funcional utilizado. Com base na Figura 4.3, é possível observar que inicialmente os valores de energia estimados com

TABELA 4.2 – Energias de excitação vertical (eV) para o estado  $L_b$  da série de n-acenos lineares (n=0-4) obtidas a partir de cálculos TD-DFT, valores experimentais e da literatura

n	0	1	2	3	4
B3LYP	4,53	3,91	3,65	2,96	2,44
M06-2X	4,78	4,18	3,78	3,65	3,09
OLYP	4,27	3,64	3,03	2,36	1,86
PBE0	4,64	4,01	3,83	3,12	2,59
PBE	4,26	3,62	3,01	2,34	1,84
$\omega$ B97X-D	4,74	4,16	3,79	3,68	3,14
CAM-B3LYP	4,75	4,16	3,78	3,65	3,10
DFT/MRCI <sup>a</sup>	4,15	3,59	3,22	2,99	2,76
CASPT2 <sup>b</sup>	4,02	3,49	3,17	2,89	2,58
Energia de excitação vertical <sup>c</sup>	4,13	3,64	3,39	3,12	2,87

<sup>a</sup>Referência[12]. <sup>b</sup>Referência[13]. <sup>c</sup>Referência[14], estimado da referência[68]

os métodos TD-DFT seguem as mesmas tendências dos valores experimentais e teóricos, no entanto, divergem juntamente com o aumento do tamanho do sistema.

Em relação a concordância entre os resultados obtidos e os funcionais utilizados com dados da literatura, na Tabela 4.2 observa-se que os resultados obtidos com os funcionais híbridos B3LYP e PBE0, os quais contam com 20% e 25% de energia de troca HF, respectivamente, apresentaram razoável concordância. Os valores de energia obtidos com o funcional B3LYP desviaram de 5,05% a 14,95% em relação aos valores experimentais[14], 0,92% a 13,50% em comparação aos cálculos DFT/MRCI[12] e 2,51% a 15,29% em relação aos valores CASPT2[13], para toda a série de acenos estudada. Usando o funcional PBE0 os desvios obtidos foram de 0,04% a 12,99% em relação aos dados experimentais, 4,39% a 18,95% comparando aos cálculos DFT/MRCI e 0,27% a 20,83% em relação aos cálculos CASPT2, para toda a série estudada. Os resultados obtidos com os funcionais M06-2X, que se trata de um funcional do tipo meta-GGA com 54% de energia de troca HF, desviaram de 7,69% a 17,07% em relação aos dados experimentais, 11,98% a 22,16% em relação aos cálculos DFT/MRCI e 18,95% a 26,39% em comparação aos cálculos CASPT2, para todos os acenos estudados. Os resultados obtidos empregando os funcionais LRC CAM-B3LYP e  $\omega$ B97X-D superestimaram os valores experimentais e calculados com métodos mais acurados para toda a série de acenos estudada. Os desvios obtidos com o funcional CAM-B3LYP foram de 7,98% a 15,03 % em comparação aos dados experimentais, 12,28% a 22,08% com relação aos cálculos DFT/MRCI e 18,18% a 26,30% em relação aos cálculos CASPT2, para toda a série de acenos estudada. Utilizando o funcional  $\omega$ B97X-D obteve-se desvios de 9,39% a 17,84% em relação aos dados experimentais, 13,75% a 22,96% em relação aos cálculos DFT/MRCI e 17,88% a 27,22% em comparação aos valores CASPT2, para todos os acenos estudados. Os resultados com os funcionais OLYP e PBE apresentaram boa concordância com os valores obtidos na literatura para os acenos menores, no entanto, os desvios aumentam juntamente como o tamanho do sistema. Os resultados obtidos com o funcional OLYP desviaram de 0,04% a 35,20% em relação aos dados experimentais, 1,43% a 32,61% em comparação aos valores DFT/MRCI e 4,34% a 27,91% com relação aos resultados CASPT2, para toda a série estudada. Com o funcional PBE os desvios obtidos foram de 0,42% a 35,76% em relação aos dados experimentais, 0,97% a 33,20% em comparação aos cálculos DFT/MRCI e 3,86% a 28,54% comparando aos resultados CASPT2, para todos os acenos estudados.

Frente a este quadro de resultados para o estado  $L_b$ , verifica-se que os funcionais híbridos B3LYP e PBE0 e os funcionais puros OLYP e PBE obtiveram resultados com razoável acurácia na maioria dos casos estudados. Porém, a ordem das energias de excitação obtidas com esses funcionais para o caso de  $n=0$  (Naftaleno) não correspondem aos resultados experimentais, em que o estado  $L_b$  apresenta energia de excitação mais baixa que o estado  $L_a$ . O uso de funcionais do tipo meta-GGA e com correções de longo alcance (LRC) não apresentaram melhora considerável na concordância entre os resultados TD-DFT e da literatura, de forma contrária ao caso do estado iônico  $L_a$ .

De forma geral, em relação as metodologias DFT empregadas para os cálculos das energias de excitação vertical dos estados  $L_a$  e  $L_b$  da série de acenos unidimensionais, pode-se afirmar que a neste nível computacional um funcional densidade não consegue descrever os dois estados, que apresentam caráter diferente, com a mesma acurácia. Da Figura 4.3, é possível observar resultados aparentemente deficientes, a partir de  $n=1$  (antraceno), obtidos pelo método TD-DFT em combinação com ambos os funcionais testados para as energias de excitação vertical do estado  $L_b$ , uma vez que as curvas apresentam tendências mistas e divergindo em relação aos dados da literatura. A explicação para tais resultados provavelmente está, como já discutido, no caráter multiconfiguracional da função de onda necessária para descrever adequadamente este estado. Desta forma, mesmo utilizando uma gama de funcionais com diferentes estruturas, o método TD-DFT não consegue descrever as energia de excitação para o estado  $L_b$  com a acurácia necessária, por se tratar de um método monoconfiguracional.

Vamos agora avaliar os dados obtidos por meio da aplicação do método CASSCF, utilizando diversos espaços ativos para as energias de excitação vertical dos estados excitados  $L_a$ ,  $L_b$  e  $2^1A_g$  da série de acenos lineares. O ponto crucial e desafiador nos cálculos empregando este método consiste na escolha de um espaço ativo que representa o conjunto de orbitais moleculares e o número de elétrons necessários para a descrição do fenômeno a ser estudado, ou seja, em quais orbitais será incluída a correlação eletrônica não-dinâmica. Uma vez que o número de orbitais  $\pi$  aumentam com o tamanho sistema, o uso do espaço ativo  $\pi$  completo é computacionalmente inviável para os sistemas maiores, portanto, algum critério de escolha dos orbitais e elétrons deve ser utilizado. Uma possibilidade é a escolha dos orbitais com base nas suas suas ordens energéticas, obtidas a partir dos cálculos HF para o estado fundamental, sendo este critério utilizado neste trabalho.

Para  $n=0$  (naftaleno) é possível realizar cálculos CASSCF utilizando o espaço  $\pi$  completo, que consiste de 10 elétrons em 10 orbitais  $\pi$  ativos, e portanto, pode-se fazer uma análise comparativa dos resultados com o espaço ativo truncado. Logo, o efeito do tamanho do espaço ativo foi testado para a descrição das energias de excitação vertical dos estados singlete de mais baixa energia  $L_a$ , considerando a simetria dos orbitais envolvidos pode ser denotada como  ${}^1B_{1u}$ ,  $L_b$  que possui simetria  ${}^1B_{2u}$ , e também para o estado singlete duplamente excitado  $2{}^1A_g$ , para o caso de  $n=0$  (naftaleno). Os resultados são dados na Tabela 4.3 e nas Figuras 4.4, 4.5 e 4.6, juntamente com dados experimentais [14] e calculados usando DFT/MRCI [12].

TABELA 4.3 – Energias de excitação vertical (eV) para  $n=0$  (naftaleno) obtidas a partir de cálculos CASSCF com diversos espaço ativos, valores experimentais e da literatura

Método	$L_a$	$L_b$	$2A_g$
CAS(4,4)	6,24	6,05	10,32
CAS(6,6)	6,42	5,64	7,58
CAS(8,8)	6,74	5,18	6,46
CAS(10,10)	6,59	4,18	5,85
CAS(4,4)+(2,2)	6,24	6,04	10,32
CAS(4,4)+(4,4)	6,21	6,06	10,32
CAS(4,4)+(6,6)	6,22	6,14	10,43
CAS(4,4)+(8,8)	6,26	6,13	10,41
DFT/MRCI <sup>a</sup>	4,66	4,15	5,73
Experimental <sup>b</sup>	4,66	4,13	

<sup>a</sup>Referência[12]. <sup>b</sup>Referência[14], estimado da referência [68].

Inicialmente fazemos a comparação entre os valores de energia de excitação vertical calculadas pelo método CASSCF e os valores experimentais e da literatura, para o estado  $L_b$ . Da Tabela 4.3 e da Figura 4.4, pode-se observar que os valores de energia variam de forma significativa com o tamanho do espaço ativo, o aumento do espaço ativo  $\pi$  utilizado

trouxe melhora sistemática na concordância entre os valores calculados e da literatura, sendo os desvios obtidos de 1,31% a 46,56% em relação aos dados experimentais e 0,82% a 45,85% em relação aos resultados DFT/MRCI. É importante notar, bom acordo entre resultados CASSCF usando o espaço  $\pi$  completo (10,10), que corresponde 10 elétrons em 10 orbitais, e os resultados experimentais. Tal dependência do espaço ativo reflete o caráter multiconfiguracional do estado  $L_b$ . As duas principais configurações na função de onda para este estado correspondem a excitação HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO com contribuição de 41% e a excitação HOMO $\rightarrow$  LUMO+1 com contribuição de 43%. De forma adicional, outras 26 configurações contribuem na função de onda, calculada com CAS(10,10), com coeficientes maiores que 0,05. Logo, a correlação estática decorrente do método CASSCF é capaz de recuperar grande parte da correlação necessária na descrição do estado covalente  $L_b$ .

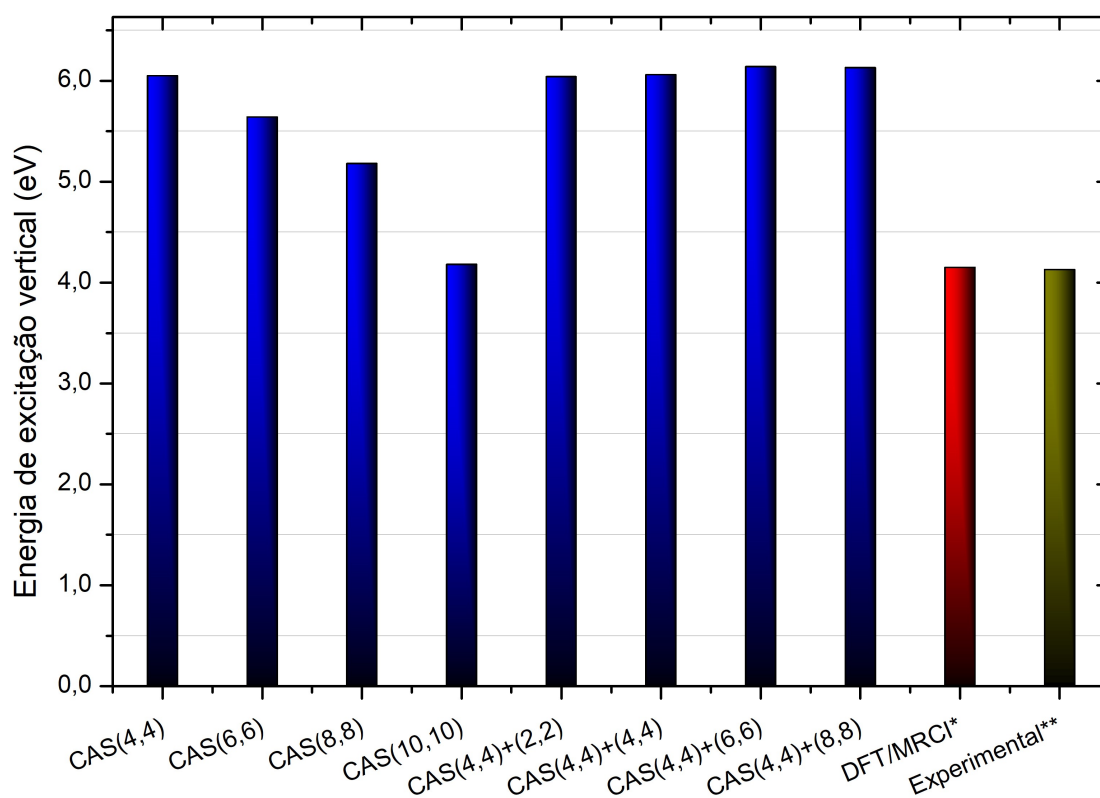


FIGURA 4.4 – Energias de excitação vertical (eV) do estado  $L_b$  para  $n=0$  (naftaleno), calculadas com o método CASSCF usando vários espaços ativos.\*Referência[12]. \*\*Referência[14].

Também foi testado a importância dos orbitais  $\sigma$  na descrição do estado  $L_b$  quando inclusos na correlação estática, combinando com o espaço ativo  $\pi$  (4,4), que é o menor espaço ativo que engloba os principais orbitais de fronteira que estão envolvidos nas transições

em questão. É importante perceber, que as energias de excitação não sofrem mudanças significativas com a inclusão orbitais  $\sigma$  no espaço ativo, logo, a correlação desses orbitais não é importante na caracterização das energias de excitação do estado  $L_b$  com este nível computacional. Comparando aos dados experimentais e aos cálculos DFT/MRCI, os valores CASSCF estimados desviam de forma considerável, onde os valores da literatura são superestimados de 46,20% a 48,57%, respectivamente.

Façamos agora a mesma análise para o estado  $L_a$ . Com base na Tabela 4.3 e na Figura 4.5, observa-se que, de maneira oposta aos resultados para o estado  $L_b$ , os resultados obtidos para o estado  $L_a$  não são dependentes do tamanho do espaço ativo utilizado. Grandes desvios foram obtidos até mesmo quando utilizado o espaço  $\pi$  completo (10,10), em que os valores estimados de energia de excitação vertical superestimaram em 41,37% os valores experimentais e os cálculos DFT/MRCI. Uma pequena melhoria é obtida utilizando o menor espaço ativo  $\pi$  testado (4,4), que corresponde a 4 elétrons em 4 orbitais, sendo o desvio obtido de 34,00% em relação aos dados experimentais e cálculos DFT/MRCI, o que pode ser devido a um cancelamento de erro. A configuração dominante na função de onda CAS(10,10) corresponde a excitação HOMO $\rightarrow$ LUMO com contribuição de 62%, a segunda configuração com a maior contribuição corresponde a excitação HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO com um coeficiente de 0,18. Essa estabilidade apresentada pelos resultados em relação ao espaço ativo é um indicativo do caráter monoconfiguracional da função de onda.

Assim como para o estado  $L_b$ , para o estado  $L_a$  também foi testada a importância dos orbitais  $\sigma$  para a descrição das energias de excitação vertical com este nível computacional. A inclusão de orbitais  $\sigma$  ao espaço ativo não apresentou melhora significativa em relação a concordância entre os valores de energia estimados com o método CASSCF e os valores obtidos na literatura, em que os desvios foram de 33,10% a 34,23%. Assim como observado por Bettanin [13], os orbitais  $\sigma$  são importantes na descrição das energias de excitação vertical para o estado iônico  $L_a$  quando incluso correlação dinâmica. Logo, a correlação estática recuperada pelo método CASSCF é insuficiente para a descrição das energias de excitação do estado  $L_a$ , sendo assim é necessário maior nível de correlação, ou seja, correlação dinâmica.

Vamos avaliar agora os resultados obtidos pelo método CASSCF para o estado  $2^1A_g$ .



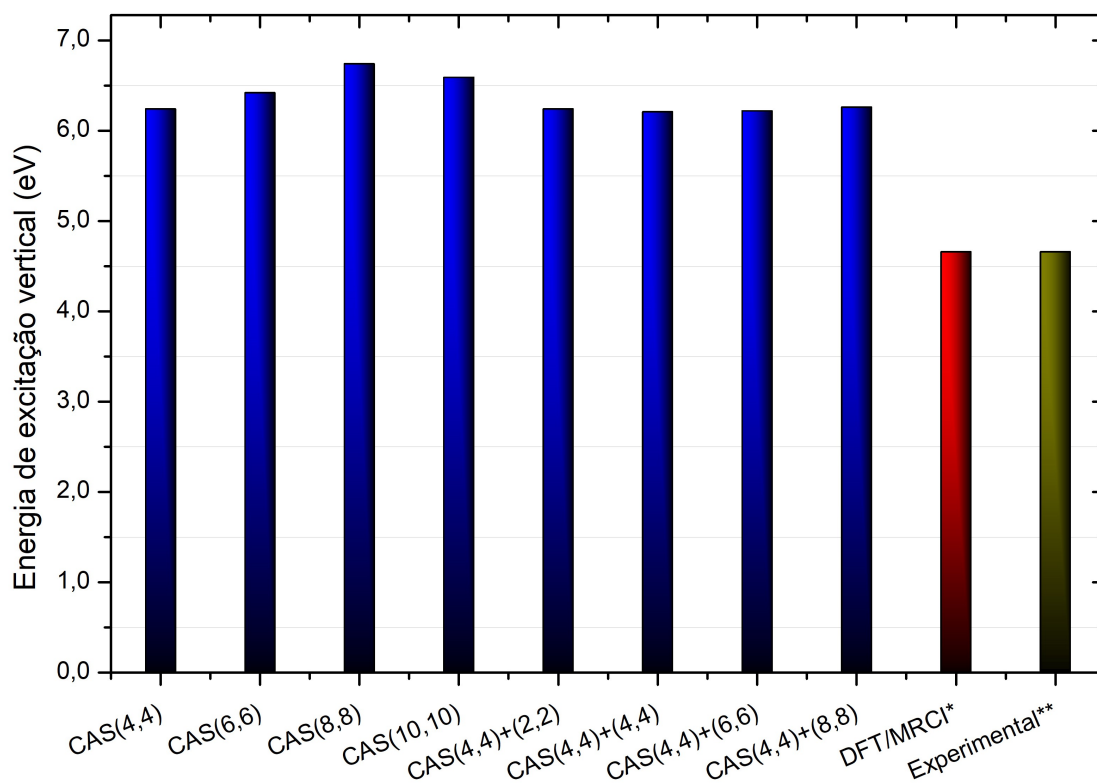


FIGURA 4.5 – Energias de excitação vertical (ev) do estado  $L_a$  para  $n=0$  (naftaleno), calculadas com o método CASSCF usando vários espaços ativos.\*Referência[12]. \*\*Referência[14].

Sabe-se que este estado corresponde a uma excitação dupla à partir do estado fundamental, o que é um desafio para cálculos de estrutura eletrônica no estudo de acenos e outros sistemas com um grande número de átomos e elétrons. Uma vez que o método TD-DFT não é capaz de reproduzir excitações duplas, é necessário o uso de métodos multiconfiguracionais. Na Tabela 4.3 e na Figura 4.6 encontram-se os resultados obtidos com os cálculos CASSCF e cálculos DFT/MRCI[12] para o estado  $2^1A_g$ . De forma semelhante ao estado  $L_b$ , as energias de excitação vertical dependem significativamente do tamanho do espaço ativo, logo, o aumento do espaço ativo trouxe melhora sistemática em relação a concordância entre os valores CASSCF e da literatura. Pode-se observar que os resultados obtidos utilizando o espaço  $\pi$  completo (10,10), 10 elétrons em 10 orbitais, se aproximaram de forma significativa dos valores DFT/MRCI, a diferença obtida foi de 2,13 %. Logo, essa dependência em relação ao espaço ativo utilizado é uma indicação do caráter multiconfiguracional do estado  $2^1A_g$ . Desse modo, a correlação estática recuperada pelo método CASSCF é capaz de corrigir grande parte da correlação necessária para a descrição das energias de excitação deste estado.

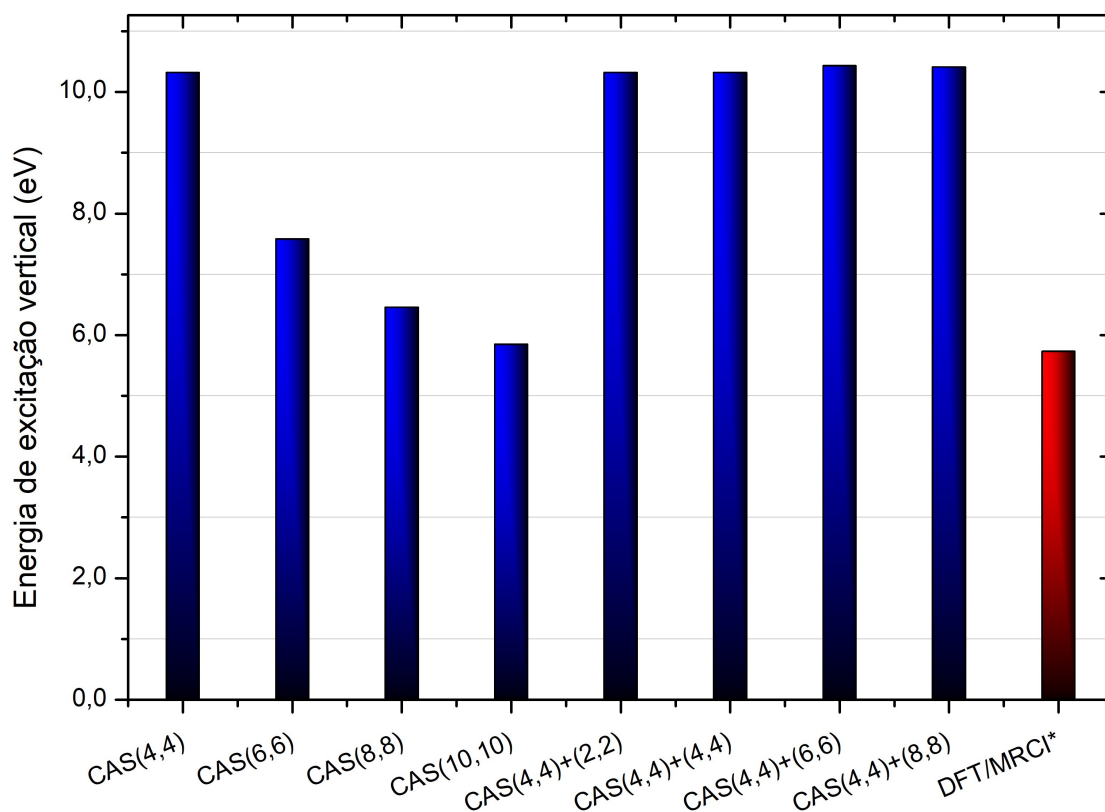


FIGURA 4.6 – Energias de excitação vertical (ev) do estado  $2^1A_g$  para  $n=0$  (naftaleno), calculadas com o método CASSCF usando diversos espaços ativos. \*Referência[12].

Com relação a inclusão de orbitais  $\sigma$  no espaço ativo verificou-se que, de foram similar aos resultados para os estado  $L_a$  e  $L_b$ , para o caso do estado  $2^1A_g$  não houve melhora significativa em relação a concordância entre os valores estimados com o método CASSCF e os valores obtidos na literatura para as energias de excitação vertical.

No que diz respeito às metodologias empregadas, verifica-se que para um balanceado tratamento na descrição das energias de excitação vertical de ambos os estado é necessário maior ordem de correlação, negligenciar a correlação dinâmica leva a grandes erros na descrição das energias de excitação do estado  $L_a$ . Em ralação a descrição dos estados  $L_b$  e  $2^1A_g$ , a metodologia que apresentou maior acurácia foi CAS(10,10), 10 elétrons em 10 orbitais, portanto a correlação estática é importante na descrição desses dois estados somente para os casos onde espaço  $\pi$  completo é utilizado. Também é importante notar, que para todos os casos estudados a inclusão de orbitais  $\sigma$  não traz mudanças significativas nas energias de excitação com este nível computacional.

A Figura 4.7 mostra a energia total para o estado fundamental  $1A_g$  e para os estados excitados  $L_a$ ,  $L_b$  e  $2^1A_g$  obtidas por meio dos cálculos CASSCF utilizando diversos espaços

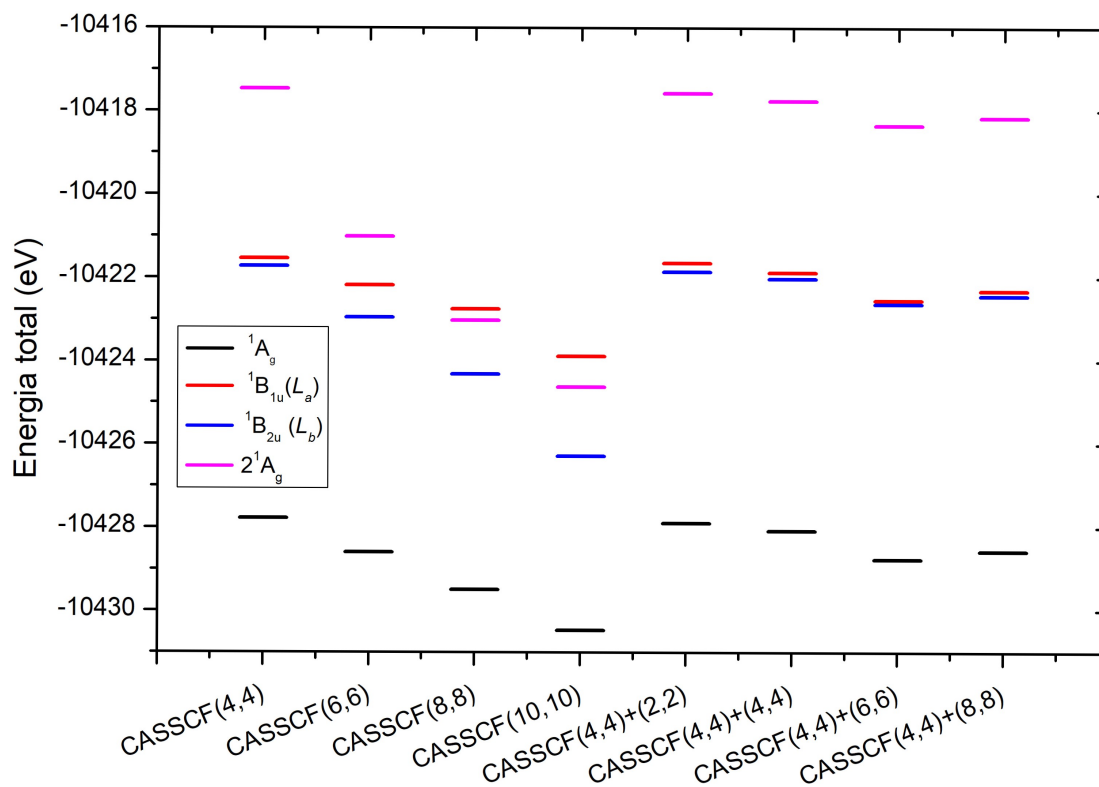


FIGURA 4.7 – Energia total (eV) do estado fundamental  $^1A_g$  e dos estados excitados  $L_a$  ( $^1B_{1u}$ ),  $L_b$  ( $^1B_{2u}$ ) e  $2^1A_g$  para  $n=0$  (naftaleno) calculadas com o método CASSCF utilizando diversos espaço ativos.

ativos. Por meio desta figura é possível observar o efeito da mudança do espaço ativo na energia de cada estado estudado. A adição de orbitais  $\pi$  no espaço ativo diminui a energia total de ambos os estados estudados, inclusive do estado fundamental  $^1A_g$ , porém, para os estados  $L_b$  e  $2^1A_g$  os valores de energia decrescem ligeiramente mais rápido, o que indica uma maior influência da correlação estática nesses dois estados e justifica a boa performance do método CASSCF na descrição das suas energias de excitação vertical. Também é possível observar pequena influência em correlacionar orbitais  $\sigma$  para a descrição das energias de ambos os estados estudados, quando incluso correlação estática.

Vamos analisar agora os dados obtidos pelo método CASSCF para o sistema que corresponde a  $n=1$  (antraceno). Na Tabela 4.4 encontram-se apresentadas as energias de excitação vertical obtidas com os cálculos CASSCF utilizando diversos espaços ativos, juntamente com valores experimentais [14] e da literatura[12]. Os espaços ativos utilizados foram selecionados com base nos resultados obtidos para  $n=0$ . Em vista disso, inicialmente foi utilizando o espaço ativo (4,4), 4 elétrons em 4 orbitais, o qual corresponde ao menor espaço ativo que engloba as transições que dão origem aos estados estudados e em uma

última etapa de cálculo foi utilizado o espaço ativo (14,14), 14 elétrons em 14 orbitais, o qual corresponde ao espaço ativo  $\pi$  completo para este sistema. Como já observado para o caso de  $n=0$ , a correlação dos orbitais  $\sigma$  com este nível computacional não tem influência significativa nas energias de excitação vertical de ambos os estados estudados, logo, esses orbitais não serão incluídos nesta etapa dos cálculos.

TABELA 4.4 – Energias de excitação vertical (eV) para  $n=1$  (antraceno) obtidas a partir de cálculos CASSCF com diversos espaços ativos, valores experimentais e da literatura

Método	$L_a$	$L_b$	$2A_g$
CAS(4,4)	5,08	5,40	8,20
CAS(6,6)	4,93	5,18	6,94
CAS(8,8)	5,17	5,42	6,36
CAS(10,10)	5,08	4,22	5,74
CAS(12,12)	5,33	4,48	5,35
CAS(14,14)	5,44	3,67	4,95
DFT/MRCI <sup>a</sup>	3,51	3,59	4,60
Experimental <sup>b</sup>	3,60	3,64	

<sup>a</sup>Referência[12]. <sup>b</sup>Referência[14], estimado da referência[68]

Os resultados obtidos para  $n=1$  (antraceno) estão em concordância com os resultados obtidos para  $n=0$  (naftaleno), o que indica o mesmo caráter dos estados estudados em ambos os casos. Os valores de energia de excitação obtidas por meio do método CASSCF para o covalente estado  $L_b$  dependem consideravelmente do espaço ativo utilizado, o que está consistente com o caráter da função de onda encontrada para  $n=0$ . Em particular, os valores de energia obtidos com CAS(14,14), espaço  $\pi$  completo, se aproximaram de forma significativa dos valores da literatura, as diferenças são de 0,72% em relação aos dados experimentais e 2,08% em relação aos resultados DFT/MRCI, esta dependência do espaço ativo também indica o caráter multiconfiguracional da função de onda para este estado. Por outro lado, as energias de excitação vertical do estado iônico  $L_a$  são menos

dependentes ao espaço ativo utilizado, com desvios de 36,90% a 50,47% em relação aos valores experimentais e 40,41% a 54,90% eV em relação aos valores DFT/MRCI. Portanto, trata-se de um estado monoconfiguracional, em que o tratamento TD-DFT reproduziu bons resultados, como exposto acima. Desta forma, uma descrição mais acurada depende da inclusão de correlação dinâmica. Para o estado  $2^1A_g$ , as energias de excitação são estreitamente sensíveis ao espaço ativo, o aumento do espaço ativo utilizado traz melhora sistemática aos resultados obtidos, com desvios de 7,53% a 78,22% em relação aos valores calculados DFT/MRCI, isto indica o caráter multiconfiguracional deste estado.

Façamos a análise dos resultados obtidos para toda a série de n-acenos estudada (n=0-4). As energias de excitação vertical obtidas com os cálculos CASSCF utilizando diversos espaços ativos, juntamente com valores experimentais[14] e da literatura[12], estão apresentados na Tabela 4.5 e na Figura 4.8 para o estado  $L_a$ , na Tabela 4.6 e na Figura 4.9 para o estado  $L_b$  e na Tabela 4.7 e na Figura 4.10 para o estado  $2^1A_g$ . A seleção do espaço ativo foi baseada nos resultados obtidos previamente para os casos n=0 (naftaleno) e n=1 (antraceno), logo, serão considerados apenas orbitais  $\pi$ . Nas Figuras 4.8, 4.6 e 4.10, e nas discussões a seguir, a notação (16,16) se refere ao maior espaço ativo utilizado para cada caso estudado, portanto, para n=0 e 1 corresponde aos espaços ativos (10,10) e (14,14), respectivamente.

Para o caso do estado  $L_a$ , os resultados CASSCF para a série de n-acenos unidimensionais apresentam comportamento similar aos resultados obtidos para n=0 (naftaleno) e n=1 (antraceno), o que indica o mesmo caráter deste estado para toda a série de n-acenos estudada. As energias de excitação não sofrem mudanças significativas com relação ao espaço ativo utilizado, os valores experimentais e da literatura são consideravelmente superestimados. Os desvios obtidos com os diversos tamanhos de espaço ativo são muito próximos em valor numérico, como por exemplo, os resultados obtidos com o espaço ativo (6,6) desviam de 36,94% a 100% em relação aos dados experimentais e 40,46% a 118,37% eV em relação aos cálculos DFT/MRCI. O Aumento do espaço ativo não leva a mudanças significativas no acordo entre os valores CASSCF calculados e da literatura, os desvios obtidos com o espaço ativo (16,16) diminuem para os intervalos de 41,42% a 51,90% em relação aos dados experimentais e 62,16% a 71,90% em relação aos dados DFT/MRCI.

TABELA 4.5 – Energias de excitação vertical (eV) para o estado excitado  $L_a$  da série de n-acenos lineares (n=0-4), obtidas com o método CASSCF utilizando diversos espaços ativos

Método	n				
	0	1	2	3	4
CAS(4,4)	6,24	5,08	4,21	4,02	3,50
CAS(6,6)	6,42	4,93	4,86	3,82	4,04
CAS(8,8)	6,74	5,17	4,13	4,09	3,36
CAS(10,10)	6,59	5,08	4,15	4,19	3,49
CAS(12,12)		5,33	4,41	3,99	3,77
CAS(14,14)		5,44	4,36	3,67	3,41
CAS(16,16)			4,71	3,60	3,62
DFT/MRCI <sup>a</sup>	4,66	3,51	2,74	2,22	1,85
Experimental <sup>b</sup>	4,66	3,60	2,88	2,37	2,02

<sup>a</sup>referência[12]. <sup>b</sup>Referência[14], estimado da referência[68]

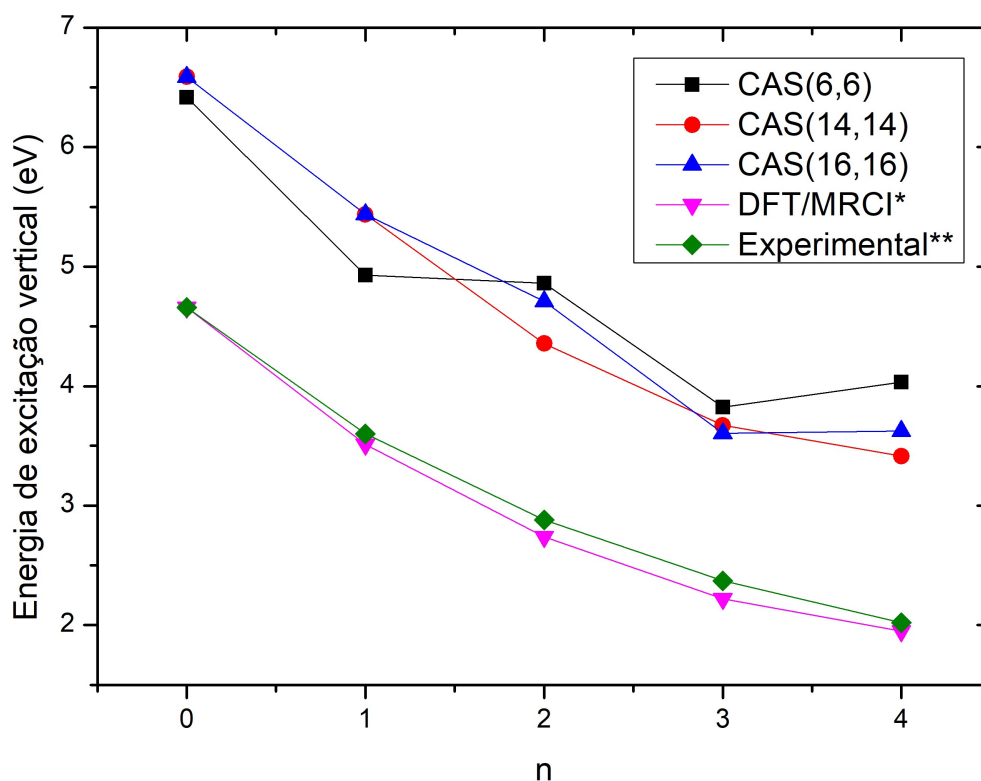


FIGURA 4.8 – Energias de excitação vertical para o estado  $L_a$  da série de  $n$ -acenos unidimensionais ( $n=0-4$ ) obtidas com o método CASSCF, valores experimentais e da literatura. \*Referência[12]. \*\*Referência[14].

Logo, assim como para os casos de  $n=0$  e  $n=1$ , a estabilidade em relação ao espaço ativo indica o caráter monoconfiguracional da função de onda do iônico estado  $L_a$  para toda a série de  $n$ -acenos estudados. Como já observado para os casos anteriores, a correlação estática recuperada pelo método CASSCF é insuficiente para a descrição das energias de excitação vertical deste estado, desse modo, é necessário correlação estática.

Da Tabela 4.6 e da Figura 4.9, pode-se observar que resultados obtidos com o método CASSCF para o estado  $L_b$ , para toda a série de acenos estudados, também mostram comportamento similar aos resultados obtidos para os casos de  $n=0$  e  $n=1$ . Ou seja, a importância da correlação estática para as energias de excitação vertical, que foi possível somente para  $n=0$  (naftaleno) e  $n=1$  (antraceno), como exposto anteriormente. Para o caso dos acenos maiores é evidente a falta de correlação estática no tratamento CASSCF, que possivelmente se deve à natureza truncada do espaço ativo. Como observado por Bettanin [13], este erro pode ser compensado em grande parte com o método CASPT2, sendo possível obter resultados com boa concordância em relação aos valores experimentais.

TABELA 4.6 – Energias de excitação vertical (eV) para o estado excitado  $L_b$  da série de n-acenos (n=0-4), obtidas com o método CASSCF utilizando diversos espaços ativos

Método	n				
	0	1	2	3	4
CAS(4,4)	6,05	5,40	4,98	5,58	4,83
CAS(6,6)	5,64	5,18	4,91	4,68	4,19
CAS(8,8)	5,18	5,42	4,93	4,80	4,32
CAS(10,10)	4,18	4,22	4,09	4,20	4,06
CAS(12,12)		4,48	4,35	5,09	4,24
CAS(14,14)		3,67	3,58	4,67	4,27
CAS(16,16)			3,97	4,52	4,26
DFT/MRCI <sup>g</sup>	4,15	3,59	3,22	2,99	2,76
Experimental <sup>f,b</sup>	4,13	3,64	3,39	3,12	2,87

<sup>a</sup>Referência[12]. <sup>b</sup>Referência[14], estimado da referência[68]



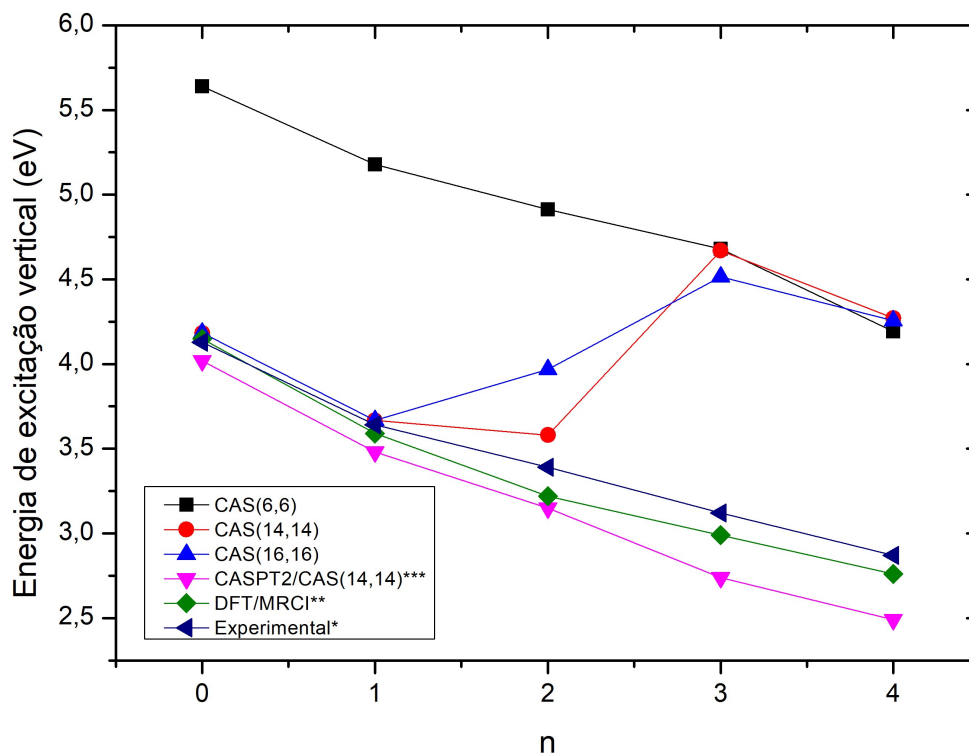
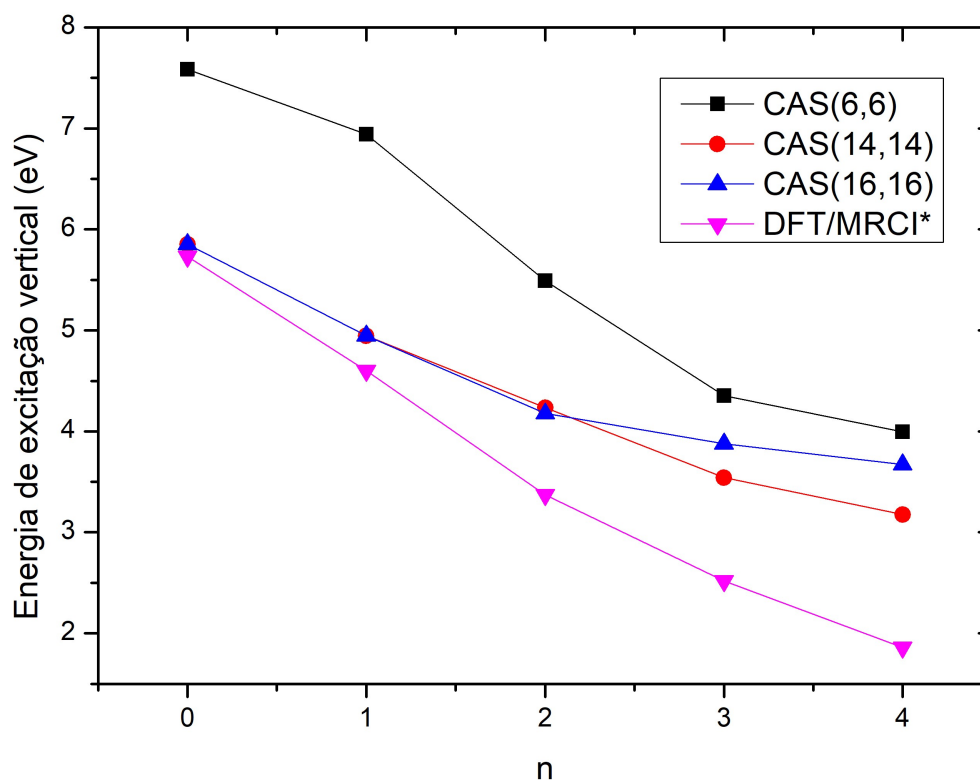


FIGURA 4.9 – Energias de excitação vertical para o estado  $L_b$  da série de n-acenos unidimensionais ( $n=0-4$ ) obtidas com o método CASSCF, e valores experimentais e da literatura. \*Referência[14]. \*\*Referência[12]. \*\*\*Referência[13].

Façamos agora a mesma análise para as energias de excitação vertical do estado  $2^1A_g$ . Da Tabela 4.7 e da Figura 4.10, observa-se que as energias de excitação vertical diminuem com o tamanho do sistema e, assim como no caso do estado  $L_b$ , são dependentes ao tamanho do espaço ativo utilizado, como já descrito para os casos de  $n=0$  e  $n=1$  em que o espaço ativo  $\pi$  completo foi possível de ser incluído. Observe que a falta de correlação estática no tratamento CASSCF, com o aumento do tamanho do aceno, leva a uma diferença significativa nos resultados em comparação com os dados teóricos de referência.

TABELA 4.7 – Energias de excitação vertical (eV) para o estado excitado  $2^1A_g$  da série de n-acenos ( $n=0-4$ ), obtidas com o método CASSCF utilizando diversos espaços ativos

Método	n				
	0	1	2	3	4
CAS(4,4)	10,32	8,20	6,58	4,36	3,57
CAS(6,6)	7,58	6,94	5,49	4,36	3,99
CAS(8,8)	6,46	6,36	5,32	3,99	3,30
CAS(10,10)	5,85	5,74	4,15	3,87	3,30
CAS(12,12)		5,35	4,38	3,66	3,05
CAS(14,14)		4,95	4,24	3,54	3,18
CAS(16,16)			4,18	3,88	3,67
DFT/MRCI <sup>a</sup>	5,73	4,60	3,37	2,52	1,86

<sup>a</sup>Referência[12].FIGURA 4.10 – Energias de excitação vertical para o estado  $2^1A_g$  da série de n-acenos unidimensionais ( $n=0-4$ ) obtidas com o método CASSCF, e valores experimentais e da literatura. \*Referência[12].

### 4.1.2 Periacenos bidimensionais

A seguir são apresentados os resultados obtidos para a série de  $n$ -periacenos bidimensionais ( $n=0-4$ ), representados na Figura 4.11. Os  $n$ -periacenos possuem simetria  $D_{2h}$  para  $n=0$  e  $C_{2h}$  para os casos de  $n=1, 2, 3$  e  $4$ , com o estado fundamental  $^1A_g$ . Como no caso do acenos, o estado  $L_a$  possui caráter iônico com polarização de curto eixo, o estado  $L_b$  possui caráter covalente com polarização de longo eixo e o estado  $2^1A_g$  surge à partir de uma excitação dupla, a qual não é possível de ser caracterizada pelo método TD-DFT.

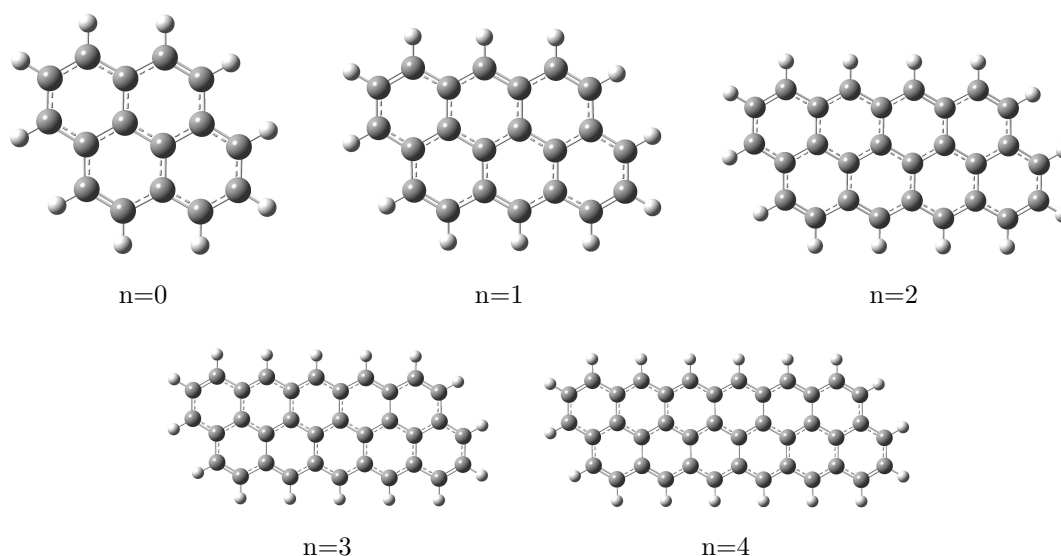


FIGURA 4.11 – Representação das estruturas dos  $n$ -periacenos ( $n=0-4$ ) estudados.

Nas Tabelas 4.8 e 4.9 e nas Figuras 4.12 e 4.13, estão apresentadas as energias de excitação vertical para os estados  $L_a$  e  $L_b$  obtidas por meio de cálculos TD-DFT utilizando diversos funcionais, juntamente com valores experimentais disponíveis na literatura [25, 32].

Foi feita inicialmente a análise dos resultados obtidos para o estado  $L_a$ . Uma comparação do desempenho dos resultados TD-DFT com os dados experimentais é prejudicado, pois só dispõe-se de dados para os periacenos  $n=0$  e  $n=1$ . Com base na Figura 4.12, é possível observar que todos os resultados obtidos com cálculos TD-DFT apresentam as mesmas tendências dos resultados experimentais, no entanto, os valores numéricos são estreitamente correlacionados a estrutura de cada funcional.

As energias de excitação decrescem com o tamanho do sistema e em menor proporção que para a série unidimensional. Da Tabela 4.8, pode-se observar que os resultados

TABELA 4.8 – Energias de excitação vertical (eV) para o estado  $L_a$  da série n-periacenos bidimensionais (n=0-4), obtidas a partir de cálculos TD-DFT e valores experimentais

n	0	1	2	3	4
B3LYP	3,72	2,85	2,17	1,68	1,32
M06-2X	4,17	3,26	2,54	2,02	1,62
OLYP	3,41	2,56	1,91	1,45	1,10
PBE0	3,83	2,94	2,24	1,74	1,37
PBE	3,40	2,55	1,90	1,44	1,09
$\omega$ B97XD	4,12	3,25	2,57	2,06	1,68
CAM-B3LYP	4,11	3,23	2,54	2,02	1,64
Experimental	3,87 <sup>a</sup>	2,86 <sup>b</sup>			

<sup>a</sup>Referência[25]. <sup>b</sup>Referência[32]

obtidos com os funcionais OLYP, PBE, M06-2X, CAM-B3LYP e  $\omega$ B97X-D desviaram significativamente em relação aos dados experimentais[25, 32], para o estado iônico  $L_a$ . Os resultados obtidos com os funcionais puros OLYP e PBE subestimaram consideravelmente os valores experimentais para os dois periacenos, n=0 (pireno) e n=1 (antantreno), com desvios de 11,88% e 12,25% para n=0 e 10,50% e 10,87% para n=1, respectivamente. O uso dos funcionais M06-2X,  $\omega$ B97X-D e CAM-B3LYP levou a resultados que superestimaram de forma considerável os valores experimentais, os desvios obtidos foram de 7,66%, 6,40% e 6,22% para n=0 e 13,92%, 13,57% e 13,00% para n=1, respectivamente, em relação aos dados experimentais. No entanto, é importante notar que estes funcionais obtiveram a ordem energética correta em relação aos dados experimentais, com a energia de excitação do estado  $L_b$  mais baixa que para o estado  $L_a$  no caso de n=0 (pireno). Os resultados obtidos com os funcionais híbridos B3LYP e PBE0 foram de 3,72 e 3,83 eV para n=0, 2,85 e 2,94 eV para n=1, respectivamente, que está em bom acordo com os resultados experimentais de 3,87 eV para n=0 e 2,86 eV para n=1. Contudo, estes funcionais não obtiveram a ordem correta das energias de excitação dos estados  $L_a$  e  $L_b$  para n=0.

Em vista disto, percebe-se que os resultados TD-DFT em combinação com os funcionais híbridos B3LYP e PBE0 tendem a ser mais acurados para os sistemas condensados (em um sentido de possuir mais anéis fundidos) do que para os sistemas lineares estendidos. Portanto, é possível prever que as energias de excitação do estado  $L_a$  para  $n=2,3$  e 4, a serem medidas experimentalmente, devam ser em torno de 2,17, 1,68 e 1,32 eV, respectivamente. Também é importante salientar, que as correções de longo alcance presentes nos funcionais  $\omega$ B97X-D e CAM-B3LYP não são importantes para a descrição das energias de excitação do estado  $L_a$  da série bidimensional estudada. Isso sugere que os erros das interações das componentes iônicas em distâncias assintóticas, presentes na série de acenos, são minimizados para a série bidimensional.

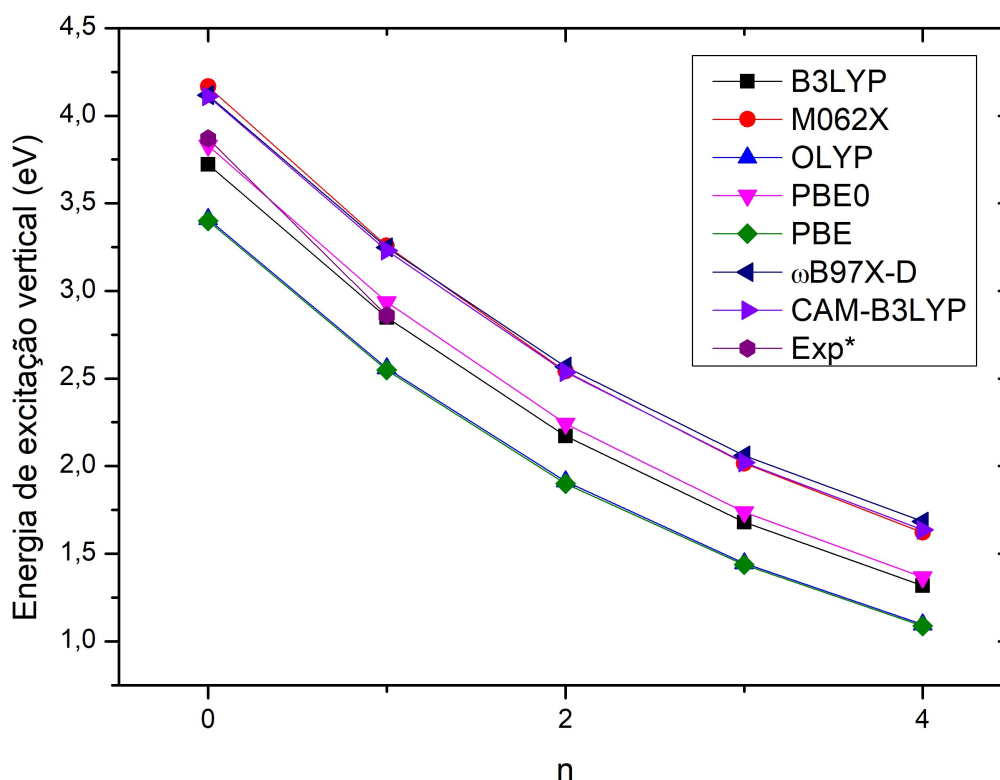


FIGURA 4.12 – Energias de excitação vertical (eV) para o estado  $L_a$  da série de  $n$ -periacenos ( $n=2-6$ ) obtidas a partir de cálculos TD-DFT, valores experimentais. \*Referência[25, 32].

A Tabela 4.9 e a Figura 4.13 apresentam as energia de excitação vertical obtidas por meio do método TD-DFT utilizando diversos funcionais e dados experimentais[25, 32] para o estado covalente  $L_b$  da série de  $n$ -periacenos bidimensionais ( $n=0-4$ ). Assim como para o caso do estado  $L_a$ , a falta de mais resultados experimentais dificulta uma análise rigorosa do desempenho das metodologias empregadas para a descrição das energias de excitação.

TABELA 4.9 – Energias de excitação vertical (eV) para o estado  $L_b$  da série de n-periacenos bidimensionais (n=0-4), obtidas a partir de cálculos TD-DFT e valores experimentais

n	0	1	2	3	4
B3LYP	3,79	3,32	2,73	2,14	1,68
M06-2X	4,09	3,63	3,36	2,77	2,28
OLYP	3,51	2,98	2,25	1,71	1,30
PBE0	3,89	3,41	2,87	2,26	1,79
PBE	3,49	2,95	2,23	1,69	1,28
$\omega$ B97X-D	4,07	3,63	3,37	2,80	2,34
CAM-B3LYP	4,07	3,62	3,36	2,77	2,30
Experimental	3,37 <sup>a</sup>	2,94 <sup>b</sup>			

<sup>a</sup>Referência[25]. <sup>b</sup>Referência[32]

Tomando os dados experimentais disponíveis para n=0 e 1, observa-se que grandes desvios foram obtidos com a maioria das metodologias empregadas. Os resultados obtidos com o funcional M06-2X superestimaram consideravelmente os dados experimentais, com desvios de 21,36% para n=0 e 23,47% para n=1. Pequena melhora é obtida na concordância entre valores calculados e experimentais utilizando os funcionais B3LYP e PBE0. Os resultados obtidos superestimaram as energias de excitação em 12,35% e 15,47% para n=0 e 12,81% e 16,14% para n=1, para B3LYP e PBE0, respectivamente, em relação aos dados experimentais. Já os funcionais  $\omega$ B97X-D e CAM-B3LYP superestimaram os dados experimentais de energias em 20,85% para n=0 e 23,37% e 23,05% para n=1, respectivamente. Os resultados obtidos com os funcionais OLYP e PBE foram de 3,51 e 3,49 eV para n=0 e 2,98 e 2,95 para n=1, em bom acordo com os dados experimentais de 3,37 eV para n=0 e 2,94 para n=1.

Os pequenos desvios em relação aos dados experimentais evidenciam a boa performance dos funcionais OLYP e PBE na descrição das energias de excitação vertical do

estado  $L_b$  para os sistemas menores ( $n=0$  e  $1$ ). Porém, não se pode prever os valores das energias de excitação para os casos  $n=2,3$  e  $4$  com base nas tendências apresentadas pela série linear, da mesma forma com que foi feito para o estado  $L_a$ .

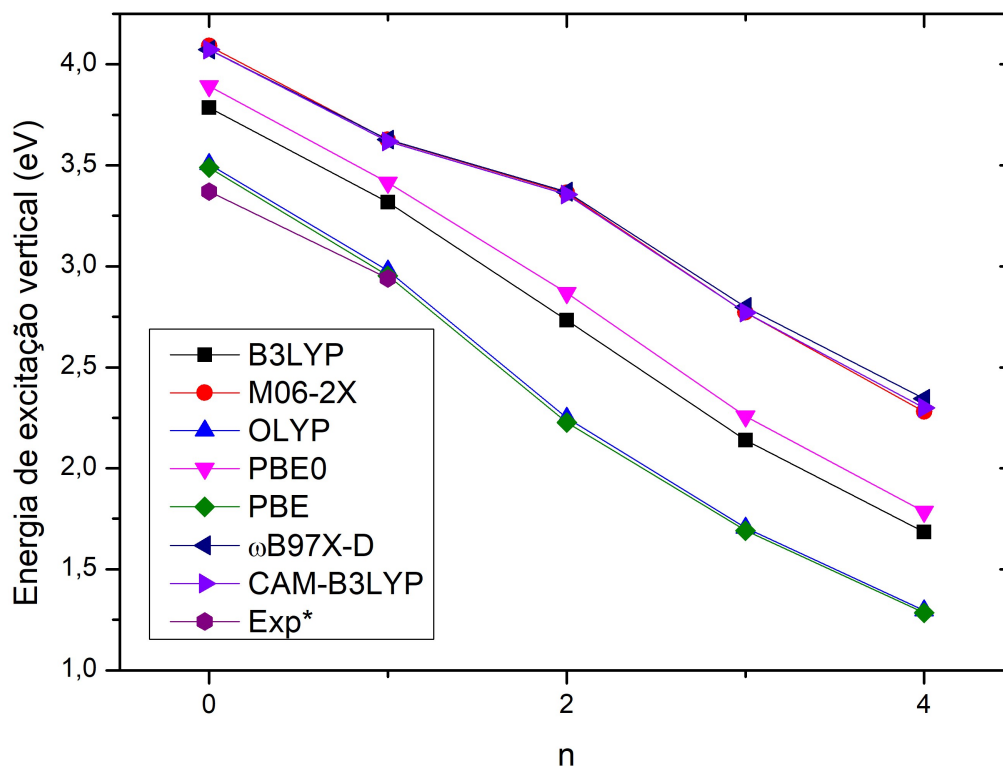


FIGURA 4.13 – Energias de excitação vertical (eV) para o estado  $L_b$  da série de n-periacenos bidimensionais ( $n=0-4$ ) obtidas a partir de cálculos TD-DFT e valores experimentais.\*Referência[25, 32].

Agora serão avaliados os resultados obtidos com os cálculos CASSCF para a descrição dos estados excitados  $L_a$ ,  $L_b$  e  $2^1A_g$  de série de n-periacenos estudados. A escolha dos espaços ativos utilizados foi feita com base na ordem energética dos orbitais, obtida por meio dos cálculos HF para o estado fundamental, conforme realizado no caso dos n-acenos discutido anteriormente.

Usando o pireno ( $n=0$ ), o qual contém 16 elétrons em 16 orbitais  $\pi$ , em que é possível realizar um cálculo CASSCF no espaço  $\pi$  completo, o efeito do espaço ativo foi estudado na descrição das energias de excitação vertical dos estados  $L_a$ ,  $L_b$  e  $2^1A_g$ . Considerando a simetria dos orbitais envolvidos, o estado  $L_a$  possui simetria  $^1B_{1u}$ ,  $L_b$  que possui simetria  $^1B_{2u}$ . Na Tabela 4.10 e nas Figuras 4.14, 4.15 e 4.16 encontram-se os resultados obtidos com os cálculos CASSCF com diversos espaços ativos juntamente com valores experimentais[25, 32].

TABELA 4.10 – Energias de excitação vertical (eV) para n=0 (pireno) obtida a partir de cálculos CASSCF, valores experimentais e da literatura

Método	$L_a$	$L_b$	$2^1A_g$
CAS(4,4)	5,42	5,30	9,06
CAS(6,6)	5,41	5,21	6,80
CAS(8,8)	5,57	4,84	5,95
CAS(10,10)	5,67	4,78	5,58
CAS(12,12)	5,69	4,55	5,37
CAS(14,14)	5,68	3,71	5,02
CAS(16,16)	5,55	3,69	4,98
CAS(4,4)+(2,2)	5,41	5,29	9,05
CAS(4,4)+(6,6)	5,42	5,32	9,08
CAS(4,4)+(8,8)	5,44	5,34	9,17
Experimental <sup>a</sup>	3,87	3,37	

<sup>a</sup>Referência[25]

Foi feita a comparação entre os valores de energia de excitação vertical obtidos por meio do método CASSCF e experimentais para o estado covalente  $L_b$ . Da Tabela 4.10 e da Figura 4.14, é possível observar que os resultados obtidos para este caso estão em acordo com os resultados para a série de n-acenos, as energias de excitação vertical são sensíveis ao tamanho do espaço ativo utilizado. Como já observado para os casos anteriores, esta dependência reflete o caráter multiconfiguracional deste estado, o que é consistente com o caráter observado da função de onda. As duas principais configurações na função de onda do estado  $L_b$  correspondem a excitação HOMO-1→LUMO com contribuição de 40% e a excitação HOMO→LUMO+1 com contribuição de 40% na função de onda CAS(16,16), seguidas por outras 10 configurações com coeficientes iguais a 0,05. O aumento do espaço ativo  $\pi$  traz melhora sistemática do acordo entre valores calculados e experimentais, os



desvios obtidos foram de 9,50% a 57,27%. Logo, a correlação estática recuperada pelo método CASSCF é importante na descrição deste estado somente no caso do uso do espaço  $\pi$  completo.

Da Figura 4.14 pode-se observar que inclusão de orbitais  $\sigma$  no espaço ativo para a descrição das energias de excitação do estado  $L_b$  não apresentou mudanças significativas. Nesta etapa de cálculo o espaço  $\pi$  foi mantido fixo, 4 elétrons em 4 orbitas que corresponde à (4,4), pois é o menor espaço ativo que engloba as excitações que dão origem aos estados estudados, e algumas variações no espaço ativo  $\sigma$  foram testadas. Comparando aos dados experimentais os valores estimados desviam de maneira expressiva, os desvios obtidos foram de 56,97% a 58,46%. Portanto, em consistência com os resultados para a série de n-acenos, a correlação dos orbitais  $\sigma$  não é importante na descrição do respectivo estado quando incluído correlação estática.

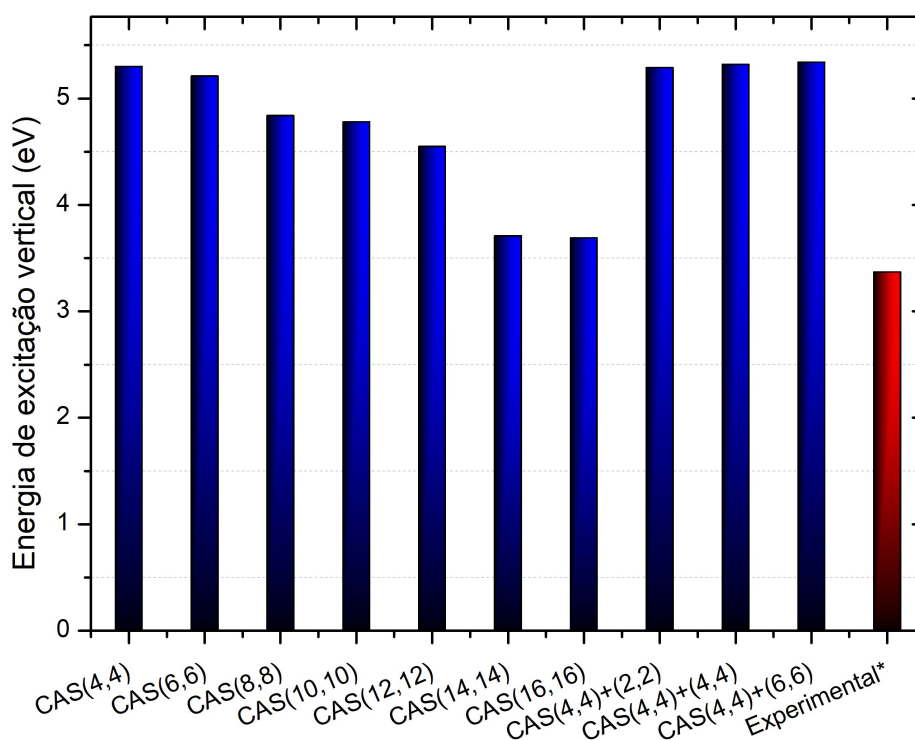


FIGURA 4.14 – Energias de excitação vertical (eV) para o estado  $L_b$  para  $n=0$  (pireno), calculadas usando o método CASSCF usando vários espaços ativos. \*Referência[25].

Da Tabela 4.3 e da Figura 4.15, observa-se que, assim como no caso dos n-acenos, as energias de excitação do estado  $L_a$  não dependem do tamanho do espaço ativo utilizado. Os valores estimados com o método CASSCF desviaram significativamente dos valores experimentais até mesmo com o uso do espaço  $\pi$  completo (16,16), em que o desvio foi de

43,41%. Pequena melhora é obtida utilizando o espaço ativo (6,6), o qual corresponde a 6 elétrons distribuídos em 6 orbitais  $\pi$ , sendo o desvio obtido de 39,79% em relação aos dados experimentais, o que pode ser devido a um cancelamento de erros. Então, negligenciar a correlação dinâmica leva a grandes erros na descrição das energias de excitação deste estado. A estabilidade apresentada pelos resultados em relação ao espaço ativo indica o caráter monoconfiguracional do estado  $L_a$ , o que está em acordo com o caráter da função de onda CAS(16,16), em que a principal configuração corresponde a excitação HOMO $\rightarrow$ LUMO com contribuição de 57%.

Assim como no caso do estado  $L_b$ , e em conformidade com os resultados obtidos para a série de acenos lineares, a inserção de orbitais  $\sigma$  no espaço ativo não causou mudanças expressivas nas energias de excitação CASSCF para estado  $L_a$ , os desvios obtidos foram de 39,79% a 40,57%. Com base nos resultados obtidos na literatura para a série de acenos [13], espera-se que os orbitais  $\sigma$  sejam importantes para a descrição das energias de excitação do estado  $L_a$  apenas quando incluso correlação dinâmica. Em vista disso, a correlação estática recuperada pelo método CASSCF não é suficiente para descrição das energias de excitação do estado  $L_a$ , dessa forma é necessário maior nível de correlação.

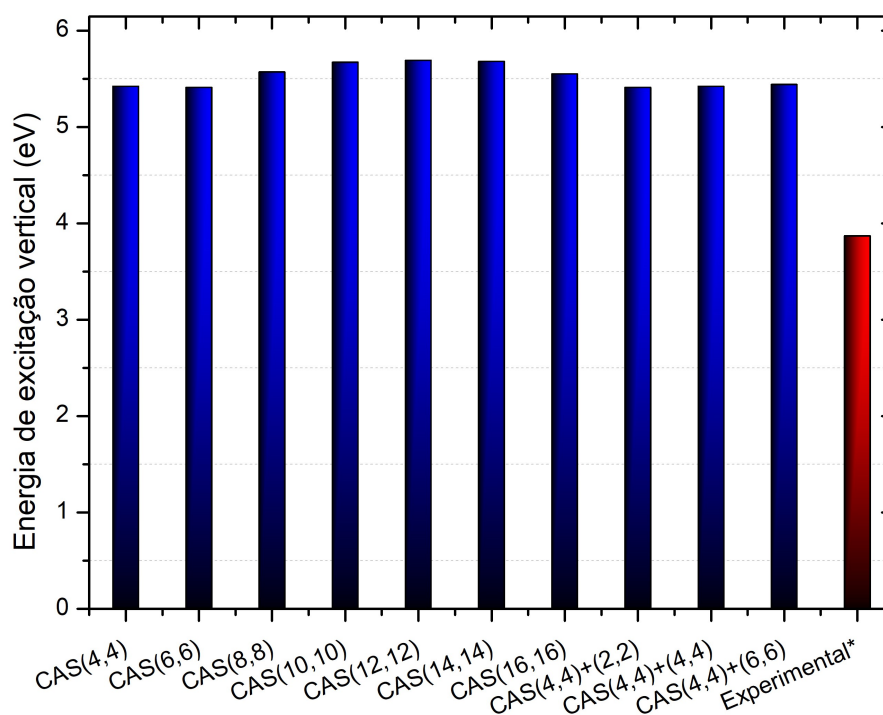


FIGURA 4.15 – Energias de excitação vertical (eV) para o estado  $L_a$  para  $n=0$  (pireno), calculadas usando o método CASSCF usando vários espaços ativos. \*Referência[25].

Para o estado  $2^1A_g$ , de modo similar aos resultados obtidos para a série de acenos

lineares, as energias de excitação vertical são estreitamente dependentes ao tamanho do espaço ativo utilizado. Esta dependência com o espaço ativo indica o seu caráter multi-configuracional, como obtido anteriormente. Com relação as metodologias empregadas, espera-se que o valor 4,98 eV, obtido com o espaço  $\pi$  completo seja o que apresenta maior acurácia em comparação aos dados experimentais. Também é importante notar, como nos casos dos estados  $L_a$  e  $L_b$ , que a inclusão de orbitais  $\sigma$  no espaço ativo não apresenta mudanças consideráveis nas energias de excitação para este estado.

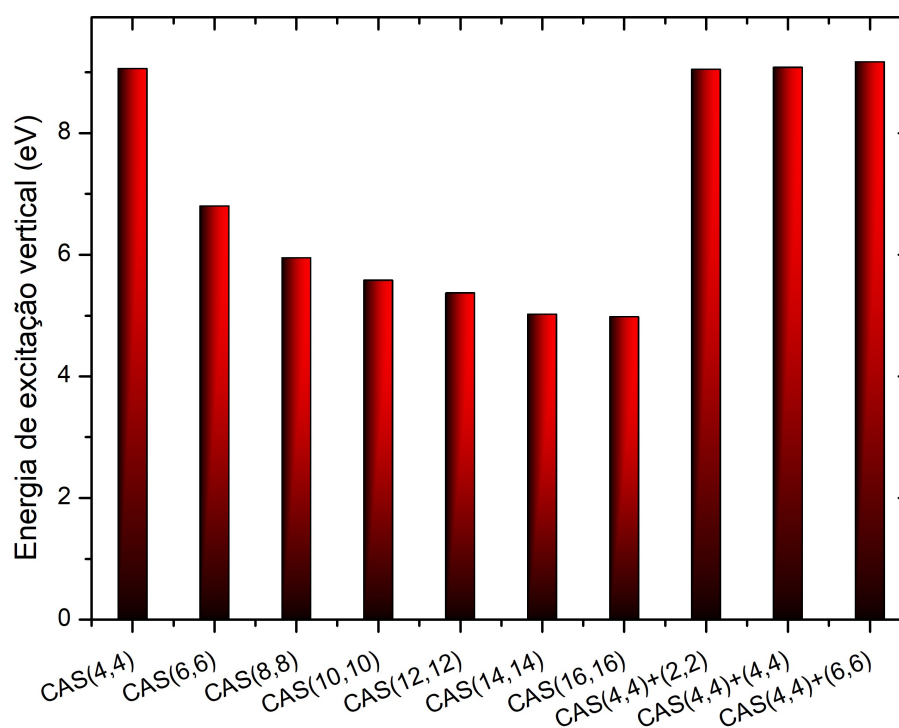


FIGURA 4.16 – Energias de excitação vertical (eV) para o estado  $2^1A_g$  para  $n=0$  (pireno), calculadas com o método CASSCF usando vários espaços ativos.

Com relação as metodologias empregadas, verifica-se que para um equilibrado tratamento para a descrição das energias de excitação de todos os estados estudados é necessário maior ordem de correlação. Desprezar a correlação dinâmica leva a grandes erros para o estado  $L_a$ . Quanto a descrição dos estados  $L_b$  e  $2^1A_g$ , verificou-se a necessidade do espaço  $\pi$  completo. Para sistemas maiores, onde o espaço  $\pi$  completo é inviável, uma estratégia possível consiste em escolher um espaço  $\pi$  o mais adequado possível e em seguida incluir a correlação dinâmica. Para um tratamento de várias moléculas, deve-se traçar um estratégia tendo em vista principalmente aos recursos computacionais. Também é importante notar, que a inclusão de orbitais  $\sigma$  no espaço ativo não traz mudanças significativas nas energias de excitação em todos os casos estudados, quando inclusa correlação estática.

A Figura 4.17 apresenta a energia total para o estado fundamental  ${}^1A_g$  e para os estados excitados  $L_a$  ( ${}^1B_{1u}$ ),  $L_b$  ( ${}^1B_{2u}$ ) e  $2{}^1A_g$  obtidas com cálculos CASSCF com diversos espaços ativos. Como pode ser observado, os resultados mostram a relevância em correlacionar os orbitais  $\pi$  na descrição dos respectivos estados, o acréscimo desses orbitais no espaço ativo diminui substancialmente a energia total de ambos os estados, inclusive do estado fundamental. Para os estados  $L_b$  e  $2{}^1A_g$ , a energia total decresce mais rapidamente, o que sugere maior influência da correlação estática na descrição desses estados e assim justifica a boa performance do método CASSCF na descrição das energias de excitação.

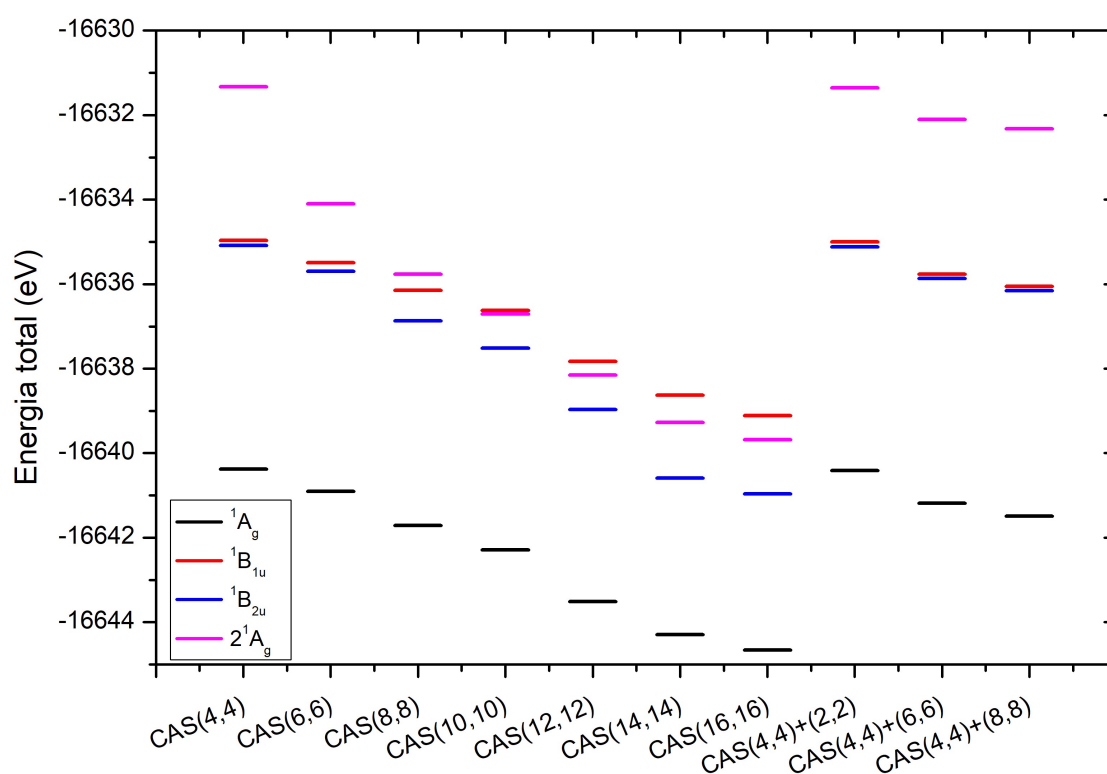


FIGURA 4.17 – Energia total (eV) do estado fundamental  ${}^1A_g$  e dos estados excitados  $L_a$  ( ${}^1B_{1u}$ ),  $L_b$  ( ${}^1B_{2u}$ ) e  $2{}^1A_g$  para  $n=0$  (pireno), calculadas com o método CASSCF utilizando diversos espaço ativos.

Foi feita a análise dos dados obtidos pelo método CASSCF para o sistema correspondente a  $n=1$  (antantreno). Na Tabela 4.11 encontram-se as energias de excitação vertical calculadas com vários espaço ativos juntamente com os resultados experimentais [32] para os estados  $L_a$ ,  $L_b$  e  $2{}^1A_g$  que têm simetrias  ${}^1B_u$ ,  ${}^1B_u$  e  $A_g$ , respectivamente. Os espaços ativos utilizados foram selecionados com base nos resultados obtidos para  $n=0$  (pireno), iniciando com o espaço ativo (4,4), 4 elétrons em 4 orbitais, o qual condiz com o menor espaço ativo que compreende as excitações que dão origem aos estados estudados, em uma

última etapa de cálculo foi utilizado o espaço (14,14), uma vez que o espaço  $\pi$  completo (22,22) está fora da nossa atual capacidade computacional. Como já observado para o caso de  $n=0$  (pireno), e em consistência com os resultados para a série de  $n$ -acenos, a correlação de orbitais  $\sigma$  a este nível computacional não exerce influência significativa nas energias de excitação vertical para os estados estudados e portanto não serão considerados no espaço ativo para esta etapa do cálculo.

TABELA 4.11 – Energias de excitação vertical (eV) para  $n=1$  (antantreno) obtidas a partir de cálculos CASSCF e valores experimentais

Método	$L_a$	$L_b$	$2A_g$
CAS(4,4)	4,52	4,81	7,26
CAS(6,6)	5,24	4,78	4,99
CAS(8,8)	4,93	4,69	4,71
CAS(10,10)	4,93	4,29	4,71
CAS(12,12)	4,61	4,08	4,61
CAS(14,14)	4,63	3,80	4,41
Experimental <sup>a</sup>	2,86	2,94	

<sup>a</sup>Raferência[32]

Os resultados para o caso de  $n=1$  (antantreno) estão em concordância com os resultados obtidos para  $n=0$  (pireno) e para a série de  $n$ -acenos. As energias de excitação vertical do estado covalente  $L_b$  dependem mais expressivamente do tamanho do espaço ativo utilizado para a construção da função de onda CASSCF, o que é consistente com o caráter multiconfiguracional da função de onda encontrada para os casos anteriores. Os resultados obtidos com espaço ativo (14,14), o qual corresponde ao maior espaço ativo utilizado para esse sistema, leva a resultados mais próximos do valor experimental, em que o desvio foi de 29,25%. Também é importante notar que esse desvio aparentemente grande se deve ao fato da natureza truncada do espaço ativo utilizado. Por outro lado, as energias de excitação vertical para o estado iônico  $L_a$  são menos dependentes do espaço ativo, até mesmo com o espaço ativo relativamente grande (14,14) as energias de excitação

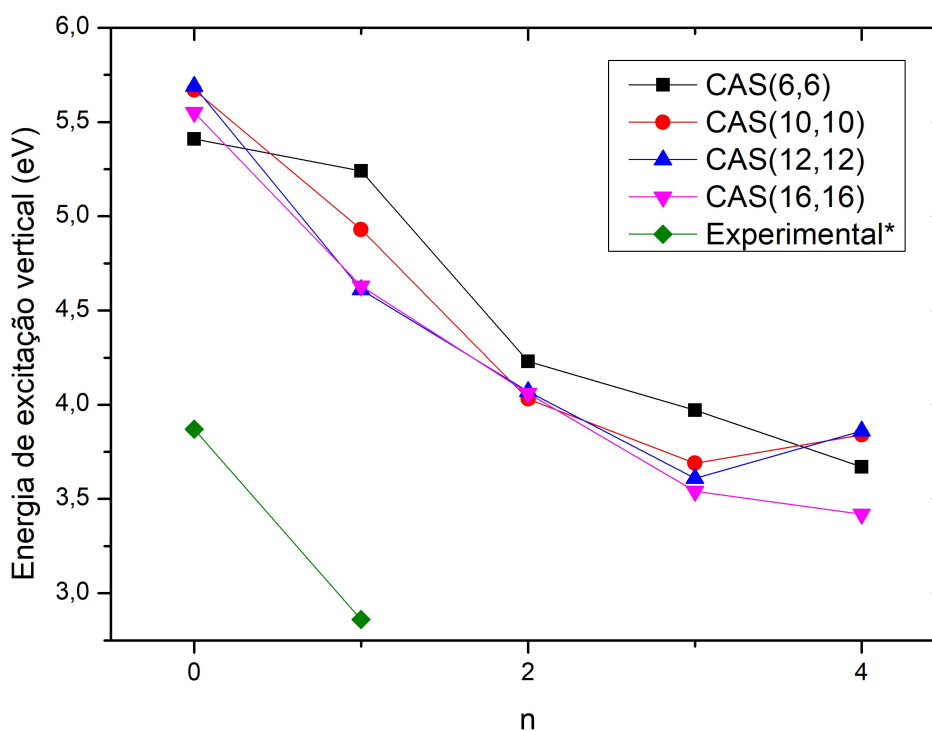
CASSCF obtidas superestimam consideravelmente os valores experimentais, com desvios de 58,04% a 83,22%. Os resultados CASSCF para as energias de excitação vertical do estado  $2^1A_g$  dependem substancialmente do espaço ativo utilizado. Esta interdependência reflete o caráter multiconfiguracional deste estado. Em relação a metodologia empregada para a descrição da energias de excitação do estado  $2^1A_g$ , espera-se que a metodologia com maior acurácia seja CAS(14,14), que corresponde ao maior espaço ativo utilizado, no entanto espera-se que o valor de 4,41 eV ainda esteja superestimando .

Também foram avaliados os dados obtidos por este mesmo método para toda a série de n-periacenos bidimensionais (n=0-4). Na Tabela 4.12 e na Figura 4.18 encontram-se as energias de excitação vertical calculadas com o método CASSCF utilizando vários espaços ativos, juntamente com valores experimentais[25, 32] para o estado  $L_a$ , na Tabela 4.13 e na Figura 4.19 para o estado  $L_b$  e na Tabela 4.14 e na Figura 4.20 para o estado  $2^1A_g$ . A seleção do espaço ativo foi feita com base nos resultados prévios obtidos para os casos de n=0 (pireno) e n=1 (antantreno), logo, orbitais  $\sigma$  não serão considerados no espaço ativo. Nas Figuras 4.18, 4.19 e 4.20 a notação (16,16) se refere ao maior espaço ativo utilizado para cada caso estudado, logo, para n=1, 2, 3 e 4 corresponde ao espaço ativo (14,14).

Em relação a concordância entre tendências, pode-se observar que os resultados obtidos para o estado  $L_a$  da série de n-periacenos bidimensionais apresentam o mesmo comportamento dos resultados obtidos para a série de n-acenos unidimensionais. As energias de excitação não apresentam mudanças consideráveis com relação ao tamanho do espaço ativo utilizado, como esperado à partir da discussão para n=0 (pireno) e n=1 (antantreno). Os desvios obtidos empregando os diversos espaços ativos são muito próximos em valor numérico. Logo, essa estabilidade com relação ao espaço ativo indica um caráter monoconfiguracional da função de onda que descreve o respectivo estado para a série de n-periacenos bidimensionais. Conforme foi observado para n=0 e 1, a correlação estática recuperada pelo método CASSCF não é suficiente para a descrição das energias de excitação vertical do iônico estado  $L_a$  da série de n-periacenos bidimensionais.

TABELA 4.12 – Energias de excitação vertical (eV) para o estado excitado  $L_a$  da série de n-periacenos bidimensionais ( $n=0-4$ ) obtidas com o método CASSCF, e valores experimentais

Método	n				
	0	1	2	3	4
CAS(4,4)	5,42	4,52	4,00	3,60	3,34
CAS(6,6)	5,41	5,24	4,23	3,97	3,67
CAS(8,8)	5,57	4,93	4,23	3,73	3,17
CAS(10,10)	5,67	4,93	4,03	3,69	3,84
CAS(12,12)	5,69	4,61	4,07	3,61	3,86
CAS(14,14)	5,68	4,63	4,06	3,54	3,42
CAS(16,16)	5,55				
Experimental	3,87 <sup>a</sup>	2,86 <sup>b</sup>			

<sup>a</sup>Referência[25]. <sup>b</sup>Referência[32]FIGURA 4.18 – Energias de excitação vertical (eV) para o estado  $L_a$  para a série de n-periacenos bidimensionais ( $n=0-4$ ), calculadas usando o método CASSCF usando vários espaços ativos. \*Referência[25, 32].

Os resultados CASSCF para as energias de excitação vertical do estado estado  $L_b$ , mostram comportamento similar aos resultados obtidos para a série de n-acenos unidimensionais. As energias de excitação estimadas dependem mais significativamente do tamanho do espaço ativo utilizado na construção da função de onda CASSCF, deste modo, o caráter multiconfiguracional para este estado é encontrado também para toda a série de n-periacenos bidimensionais. Da Figura 4.19, pode-se observar que os valores experimentais disponíveis são superestimados. No caso do pireno, em que foi possível utilizar o espaço  $\pi$  completo, esta diferença pode ser devido ao conjunto base. Uma melhora do conjunto base pode ser suficiente para obter melhor concordância com o valor experimental. Outra maneira, seria a inclusão da correlação dinâmica que será necessária para os periacenos maiores, em que o cálculo com o espaço  $\pi$  completo está muito além da capacidade computacional. Como já afirmado anteriormente, uma estratégia de cálculo levando em conta a correlação dinâmica e a correlação estática faz-se necessário.

TABELA 4.13 – Energias de excitação vertical (eV) para o estado excitado  $L_b$  da série de n-periacenos bidimensionais (n=0-4) obtidas com o método CASSCF, e valores experimentais

Método	n				
	0	1	2	3	4
CAS(4,4)	5,30	4,81	6,62	6,05	5,09
CAS(6,6)	5,21	4,78	4,65	4,25	3,74
CAS(8,8)	4,84	4,69	4,52	4,09	3,83
CAS(10,10)	4,78	4,29	3,61	3,85	3,30
CAS(12,12)	4,55	4,08	4,17	3,76	3,15
CAS(14,14)	3,71	3,80	3,75	3,96	3,24
CAS(16,16)	3,69				
Experimental	3,37 <sup>a</sup>	2,94 <sup>b</sup>			

<sup>a</sup>Referência[25]. <sup>b</sup>Referência[32]



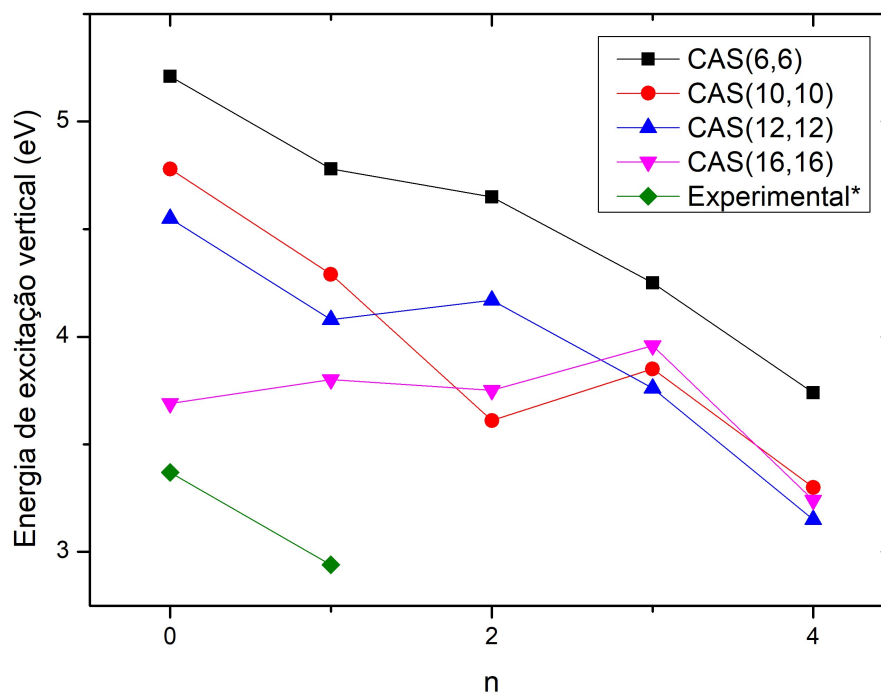


FIGURA 4.19 – Energias de excitação vertical (eV) para o estado  $L_b$  para para a série de n-periacenos bidimensionais ( $n=0-4$ ), calculadas usando o método CASSCF usando vários espaços ativos. \*Referência[25, 32].

Método	n				
	0	1	2	3	4
CAS(4,4)	9,06	7,26	4,09	3,33	2,76
CAS(6,6)	6,80	4,99	4,13	3,60	3,03
CAS(8,8)	5,95	4,71	4,13	3,44	2,87
CAS(10,10)	5,58	4,71	3,90	3,15	2,83
CAS(12,12)	5,37	4,61	3,82	3,11	2,77
CAS(14,14)	5,02	4,41	3,52	2,98	2,60
CAS(16,16)	4,98				

TABELA 4.14 – Energias de excitação vertical (eV) para o estado excitado  $2^1A_g$  da série de n-periacenos bidimensionais ( $n=0-4$ ) obtidas com o método CASSCF.

Para o estado  $2^1A_g$ , pode-se perceber que os resultados apresentados na Tabela 4.14 e na Figura 4.20 seguem o mesmo padrão apresentado pela série de acenos unidimensionais, a dependência pelo espaço ativo utilizado se repete em todos os casos estudados. Os

valores de energia CASSCF mais baixos, e possivelmente mais exatos, foram obtidos com o maior espaço ativo possível para cada caso estudado, (16,16) para  $n=0$  e (14,14) para  $n=1, 2, 3$  e 4, em que os valores obtidos foram na faixa de 4,98 a 2,60 eV e diminuindo com o tamanho do sistema, provavelmente superestimando as energias de excitação vertical para este estado. Também é importante notar, que a correlação estática é importante para descrição das energias de excitação do estado  $2^1A_g$  nos casos em que é possível utilizar o espaço  $\pi$  completo.

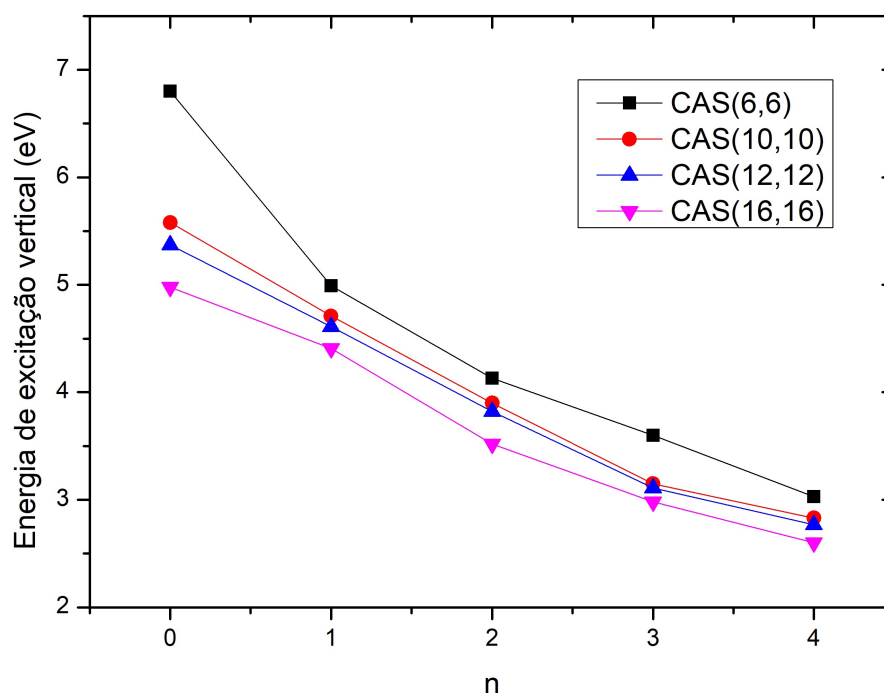


FIGURA 4.20 – Energias de excitação vertical (eV) para o estado  $2^1A_g$  para a série de n-periacenos bidimensionais ( $n=0-4$ ), calculadas usando o método CASSCF usando vários espaços ativos.

## 4.2 Caráter poliradicalar

Neste trabalho foram empregados os métodos TD-DFT e CASSCF para a análise da evolução da natureza radicalar dos modelos de PAHs, n-acenos lineares (n=0-4) e n-periacenos bidimensionais (n=0-4), de acordo com o aumento do tamanho sistema. A análise do caráter radicalar dos sistemas estudados foi feita de duas formas. Inicialmente, foi analisado o *splitting* singlete-trilpeto (S-T), em seguida foi analisado as densidades de spin.

O *splitting* S-T corresponde a uma excitação do estado fundamental  $^1A_g$ , de camada fechada, para o respectivo estado tripleto de mais baixa energia, que é uma maneira de estimar o caráter radicalar. Ou seja, quanto menor o valor do *splitting* S-T, mais instável é o sistema molecular. Os resultados TD-DFT e CASSCF foram comparados aos valores experimentais[69, 70, 71, 72, 73] disponíveis na literatura para a série de acenos unidimensionais, buscando avaliar o desempenho das metodologias empregadas na descrição desta propriedade.

Inicialmente foi feita a análise dos resultados TD-DFT obtidos para o *splitting* S-T da série de n-acenos unidimensionais (n=0-4), empregando diversos funcionais. Da Tabela 4.15 e da Figura 4.21, observar-se que os valores de energia decrescem juntamente com o tamanho do sistema para todas as metodologias empregadas, porém, os valores numéricos são fortemente dependentes do tipo do funcional utilizado.

TABELA 4.15 – *Slitting* S-T para a série de n-acenos unidimensionais (n=0-4) calculadas com o método TD-DFT usando diversos funcionais

Método	n				
	0	1	2	3	4
B3LYP	2,73	1,80	1,12	0,58	-0,30
M06-2X	3,30	2,30	1,59	1,05	0,60
OLYP	2,83	1,88	1,24	0,78	0,44
$\omega$ B97X-D	2,77	1,81	1,04	0,13	-0,73
Experimental	2,64 <sup>a</sup>	1,87 <sup>b</sup>	1,27 <sup>c</sup>	0,86 <sup>d</sup>	0,52 <sup>e</sup>

<sup>a</sup>Referência[69]. <sup>b</sup>Referência[70]. <sup>c</sup>Referência[71]. <sup>d</sup>Referência[72]. <sup>e</sup>Referência[73]

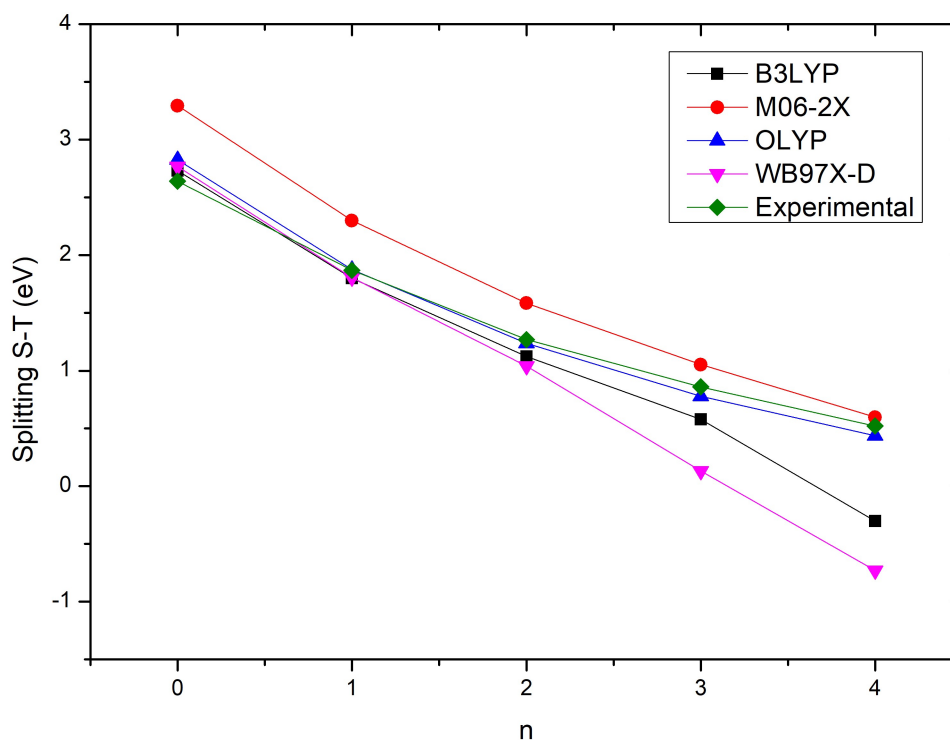


FIGURA 4.21 – *splitting* S-T para a série de n-acenos unidimensionais ( $n=0-4$ ) calculadas com o método TD-DFT. Os valores experimentais correspondem às referências [69, 70, 71, 72, 73] para os sistemas  $n=0, 1, 2, 3$  e  $4$ , respectivamente.

Comparando aos dados experimentais, o funcional M06-2X superestimou as energias de excitação de 14,77% a 24,81%, com os desvios diminuindo juntamente com o aumento do tamanho do sistema. Os funcionais B3LYP e  $\omega$ B97X-D subestimaram o *splitting* S-T para a maioria dos casos estudados. Os desvios obtidos foram de 3,49% a 42,08% para o funcional B3LYP e 3,37% a 85,93% para o funcional  $\omega$ B97X-D, em relação aos dados experimentais. Os resultados obtidos com o funcional OLYP se apresentaram os mais acurados na maioria dos casos estudados, em que os desvios obtidos foram de 0,38% a 16,33% em comparação aos dados experimentais. Também é importante observar que o funcional OLYP, em concordância com os resultados experimentais, apresenta *splitting* S-T positivo, ou seja, com estado fundamental singlete. Este pequeno *splitting* S-T apresentado pelos acenos maiores, indica a natureza diradical ou poliradical das estruturas com grande instabilidade química.

Também foi feita a análise dos dados obtidos por meio do método CASSCF para as energias de excitação para o *splitting* S-T da série de n-acenos unidimensionais. O efeito do espaço ativo foi testado para a descrição das energias de excitação para a série de n-acenos unidimensionais ( $n=0-4$ ). Na Tabela 4.16 e na Figura 4.22 encontram-se os

resultados calculados, juntamente com dados experimentais[69, 70, 71, 72, 73].

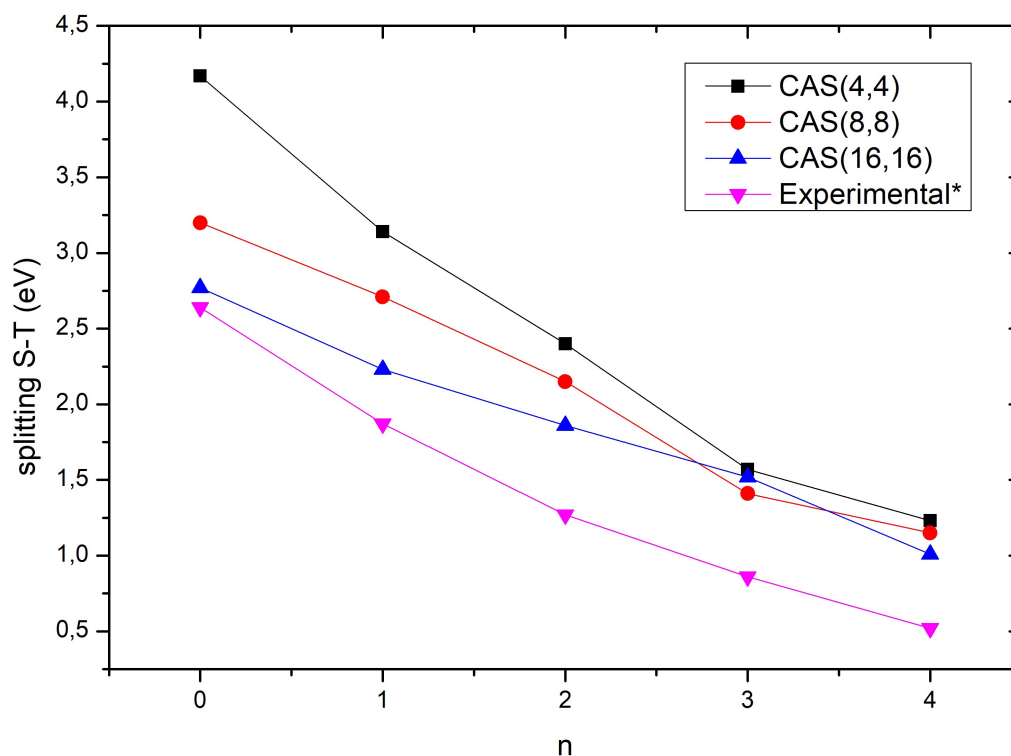


FIGURA 4.22 – *Splitting* S-T para a série de n-acenos unidimensionais, calculados com o método CASSCF. Os valores experimentais correspondem às referências [69, 70, 71, 72, 73] para os sistemas n=0, 1, 2, 3 e 4, respectivamente.

TABELA 4.16 – *Splitting* S-T para a série de n-acenos unidimensionais calculados com o método CASSCF utilizando diversos espaço ativos

Método	n				
	0	1	2	3	4
CAS(4,4)	4,17	3,14	2,40	1,57	1,23
CAS(6,6)	3,55	2,88	1,79	1,45	0,90
CAS(8,8)	3,20	2,71	2,15	1,41	1,15
CAS(10,10)	2,99	2,30	1,84	1,15	0,98
CAS(12,12)		2,53	1,81	1,49	1,05
CAS(14,14)		2,23	1,60	1,44	1,37
CAS(16,16)			1,86	1,52	1,01
Experimental	2,64 <sup>a</sup>	1,87 <sup>b</sup>	1,27 <sup>c</sup>	0,86 <sup>d</sup>	0,52 <sup>e</sup>

<sup>a</sup>Referência[69]. <sup>b</sup>Referência[70]. <sup>c</sup>Referência[71]. <sup>d</sup>Referência[72]. <sup>e</sup>Referência[73]

Os resultados CASSCF para as energias de excitação para o *splitting* S-T seguem a mesma tendência dos resultados experimentais, porém, são significativamente dependentes do tamanho do espaço ativo utilizado, o aumento do espaço ativo  $\pi$  traz melhora

sistemática na concordância entre valores calculados e experimentais. Os valores experimentais são superestimados até mesmo para os casos de  $n=0$  e  $n=1$ , em que foi possível utilizar o espaço  $\pi$  completo. Os desvios encontrados para estes casos foram de 0,35 e 0,36 eV, em relação aos dados experimentais, respectivamente. Desta forma, é possível observar que a correlação estática, recuperada pelo método CASSCF, é importante para a descrição das energias de excitação *splitting* S-T principalmente, para os casos onde é possível utilizar o espaço ativo completo. No entanto, ainda assim é insuficiente para a descrição rigorosa das energias de excitação, que pode ser obtida melhorando o conjunto base de orbitais atômicos e com a inclusão da correlação dinâmica.

Foram avaliados os dados obtidos pelo método DFT para o *splitting* S-T para a série de  $n$ -periacenos bidimensionais ( $n=0-4$ ). Na Tabela 4.17 e na Figura 4.23 encontram-se as energias de excitação vertical calculadas utilizando diversos funcionais. Até onde sabe-se, não há dados experimentais para o *splitting* S-T dos periacenos e, portanto, nossa análise vai ser relativa aos resultados obtidos para os  $n$ -acenos.

Método	n				
	0	1	2	3	4
B3LYP	2,12	1,36	0,70	-0,33	-0,58
M06-2X	2,63	1,80	1,09	0,37	-0,61
OLYP	2,18	1,46	0,91	0,51	0,16
$\omega$ B97X-D	2,12	1,25	-0,21	-0,93	-1,10

TABELA 4.17 – *Splitting* S-T para a série de  $n$ -periacenos bidimensionais ( $n=0-4$ ) calculados com o método TD-DFT empregando diversos funcionais

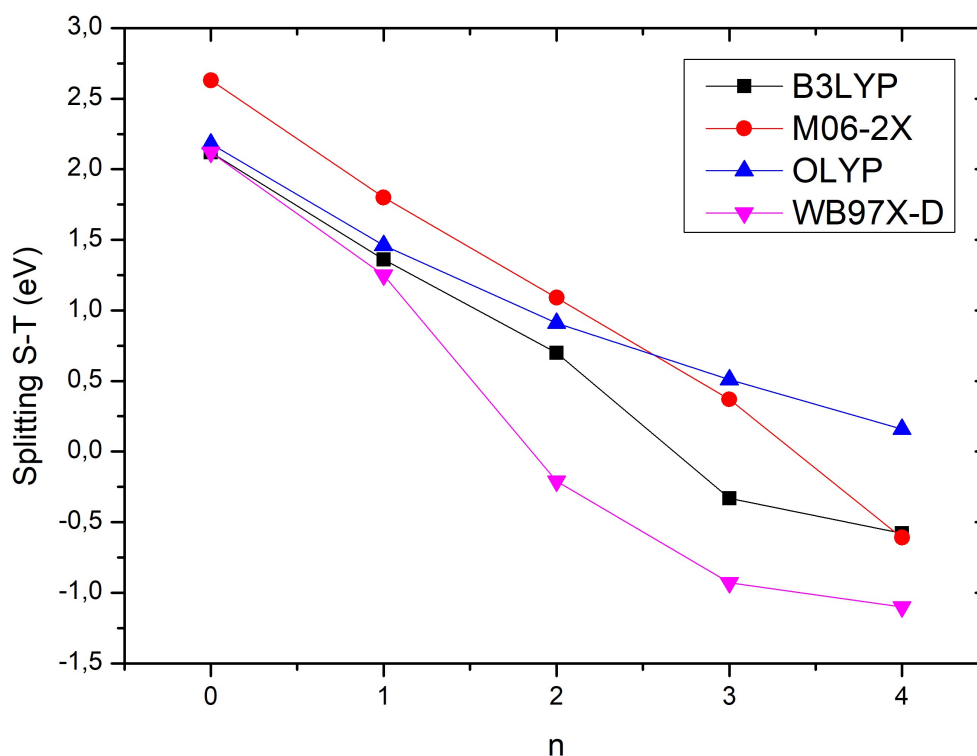


FIGURA 4.23 – *Splitting* S-T para a série de n-periacenos bidimensionais (n=0-4) calculadas com o método TD-DFT.

Os resultados TD-DFT para a série de periacenos bidimensionais apresentam situação similar aos resultados obtidos por este método para a série de acenos unidimensionais, com a energia de excitação decrescendo com o tamanho do sistema, como esperado. Com base nas tendências dos resultados obtidos para a série de n-acenos, espera-se que os resultados obtidos com o funcional OLYP forneça os melhores resultados, portanto, espera-se que o *splitting* S-T para a série de n-periacenos bidimensionais estudados estejam em torno dos resultados OLYP, ou seja, de 2,18 a 0,16 eV. Também deve-se esperar que o estado fundamental seja singlete. Assim como para o caso dos acenos lineares, este pequeno *splitting* S-T apresentado pelos periacenos maiores indica a formação de estrutura diradical ou poliradical com alta instabilidade química.

Também foi realizada a análise dos resultados para o *splitting* S-T obtidos por meio da aplicação do método CASSCF para a série de n-periacenos bidimensionais (n=0-4) utilizando diferentes espaço ativos. A Tabela 4.18 e a Figura 4.24 mostram os valores estimados de energia de excitação em relação ao espaço ativo utilizado.

Método	n				
	0	1	2	3	4
CAS(4,4)	3,60	2,73	1,64	1,11	0,77
CAS(6,6)	3,58	2,39	1,56	0,86	0,52
CAS(8,8)	3,08	2,02	1,52	0,93	0,77
CAS(10,10)	2,64	2,28	1,38	0,87	0,43
CAS(12,12)	2,79	2,10	1,54	0,91	0,40
CAS(14,14)	2,44	2,01	1,26	0,99	0,44
CAS(16,16)	2,47				

TABELA 4.18 – *Splitting* S-T para a série de n-periacenos bidimensionais, obtidos por meio do método CASSCF com diversos espaço ativos.

Assim como no caso dos acenos unidimensionais, as energias de excitação decrescem juntamente com o tamanho do sistema e os resultados CASSCF para o *splitting* S-T mostram que as energias de excitação dependem significativamente do tamanho do espaço ativo utilizado na construção da função de onda multiconfiguracional. O aumento do espaço ativo  $\pi$  diminui de forma considerável os valores de energia de excitação. Em particular os valores de energia CASSCF mais baixos, e possivelmente mais exatos, foram obtidos com o espaço ativo (16,16) para  $n=0$  e (14,14) para  $n=1, 2, 3$  e  $4$ , em que os valores obtidos para o *splitting* S-T estão na faixa de 2,47 a 0,44 eV. Portanto, nota-se que a correlação estática é importante na descrição das energia do *splitting* S-T e quando é possível ser utilizado o espaço  $\pi$  completo os valores são mais acurados. Logo a correlação estática recuperada pelo método CASCF é capaz de corrigir parte da correlação necessária, entretanto, com base nos resultados obtidos para a série de acenos, a metodologia utilizada não é suficiente para proporcionar resultados considerados de alta acurácia para os periacenos estudados. Assim, espera-se que os valores CASSCF calculados estão superestimando os valores reais de energia.



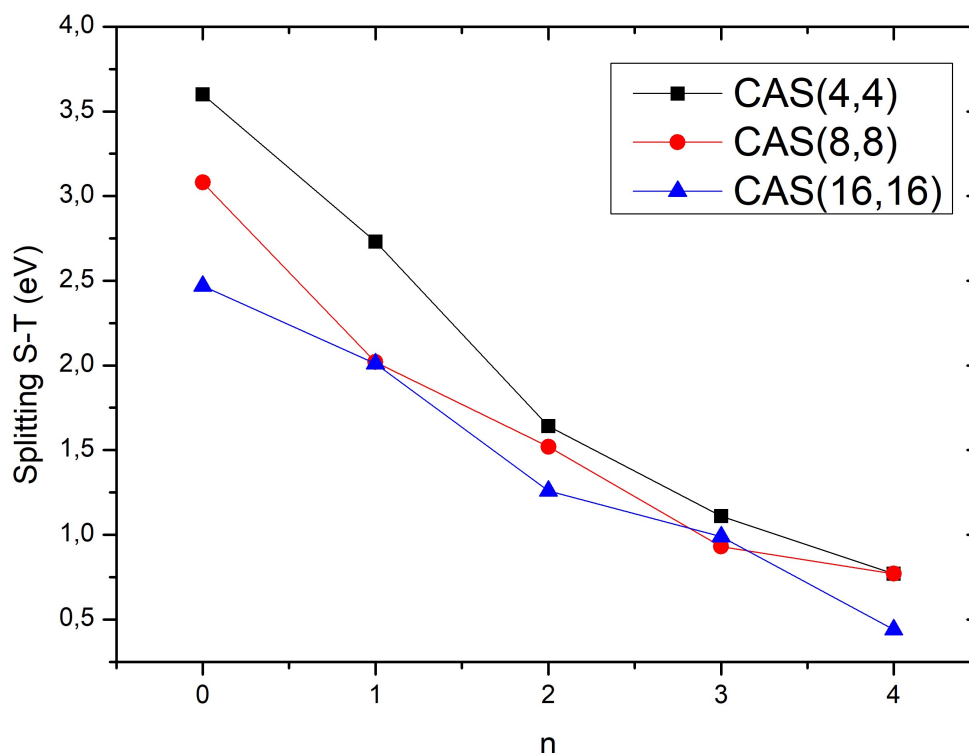


FIGURA 4.24 – *Splitting* S-T para a série de n-periacenos bidimensionais (n=0-4) calculados com o método CASSCF utilizando diversos espaços ativos.

Como pode ser observado nos cálculos apresentados acima, o *splitting* S-T apresenta comportamento similar nas duas séries estudadas, decresce com o aumento tamanho do sistema, apresentando os estados singleto e tripleto quase degenerados para os sistemas maiores. Este comportamento indica um rápido aumento do caráter biradicalar ou poliradicalar com o aumento do tamanho do sistema nas duas espécies estudadas. Contudo, também é importante notar que, considerando o mesmo número de anéis, o *splitting* S-T é menor para a série de acenos unidimensionais. Portanto, pode-se concluir que a série de periacenos bidimensionais apresentam maior estabilidade, assim como já concluído qualitativamente por meio da aplicação da regra de Clar[21].

De forma similar, nas duas séries estudadas, n-acenos unidimensionais (n=0-4) e n-periacenos bidimensionais (n=0-4), ocorre uma rápida evolução do caráter radicalar das estruturas com o aumento da borda em *zigzag*. Logo, a principal contribuição para o caráter radicalar e alta instabilidade química destas estruturas provém destas bordas. Isto também é evidenciado pelas densidades de elétrons desemparelhados (Figuras 4.25 e 4.26). A distribuições de densidade de spin residem principalmente nas bordas em zig-zag, indicando a região espacial com alto caráter poliradical, o que aparentemente

é uma regra para os PAHs estendidos. Também é importante notar a população de elétrons desemparelhados cada vez maior nas porções centrais das estruturas estendidas. Esta discussão mostra que para os sistemas menores o estado fundamental possui caráter camada fechada (closed shell) e relativamente mais estável.

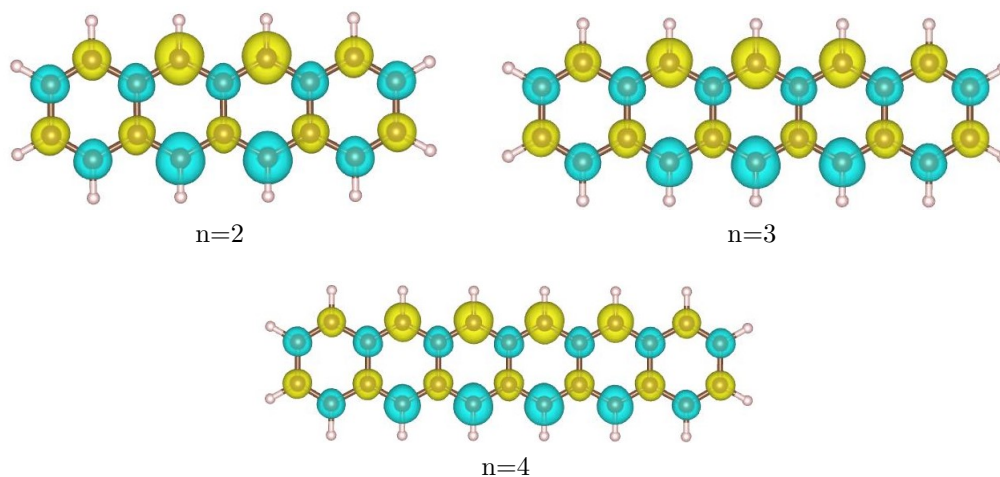


FIGURA 4.25 – Densidades de spins para  $n=2$ , 3 e 4 da série de acenos unidimensionais.

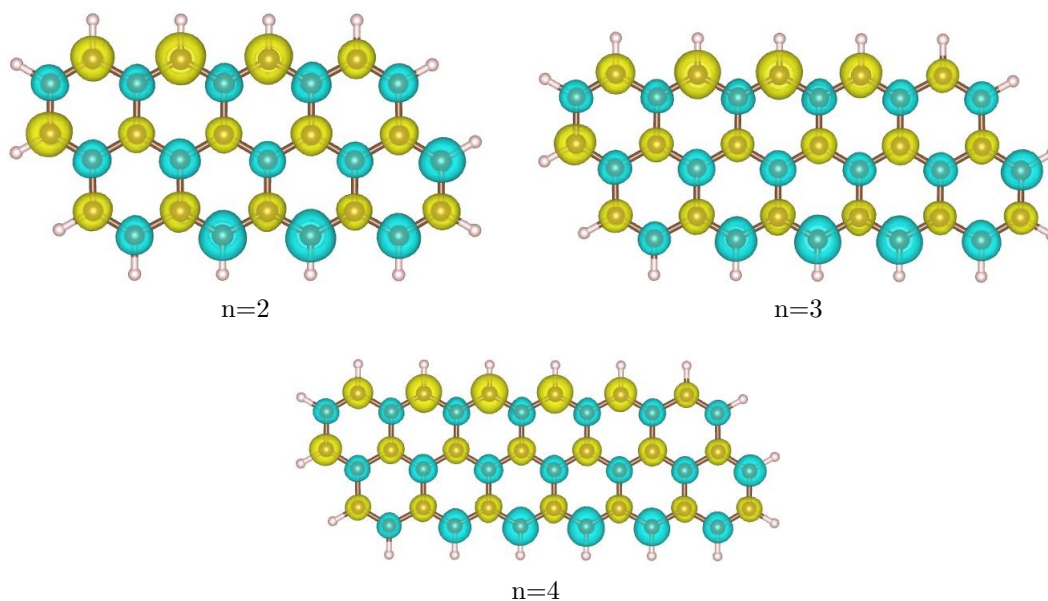


FIGURA 4.26 – Densidades de spins para  $n=2$ , 3 e 4 da série periacenos bidimensionais.

## 5 Conclusões

O foco desta dissertação consistiu na realização de um estudo sistemático das espécies de  $n$ -acenos unidimensionais e  $n$ -periacenos bidimensionais por meio da aplicação do método CASSCF utilizando diversos espaços ativos, e do método DFT nas aproximações B3LYP, PBE0, PBE, M06-2X, OLYP, CAM-B3LYP,  $\omega$ B97X-D, com o conjunto base 6-31G(D), buscando uma adequada descrição dos estados fundamentais e de alguns estados excitados de simetria singleto e tripleto, e análise da evolução do caráter radicalar das estruturas.

Os principais resultados mostram que diferentes requisitos são necessários na descrição dos estados excitados estudados. O método DFT mostrou boa performance da descrição do estado iônico  $L_a$ , o que indica o caráter monoconfiguracional deste estado. Em relação à concordância entre as várias aproximações para o funcional densidade utilizados e os dados da literatura, observa-se bom acordo em termos das tendências das curvas em todos os casos na descrição das energias de excitação do estado  $L_a$ . O uso dos funcionais LRC CAM-B3LYP e  $\omega$ B97X-D, e híbrido meta-GGA M06-2X trouxeram melhorias em termos numéricos na descrição das energias de excitação para este estado da série de acenos lineares. Para o caso dos periacenos bidimensionais, os funcionais híbridos B3LYP e PBE0 obtiveram os melhores resultados para as energia de excitação do estado  $L_a$ . Por outro lado, o método DFT se demonstra ineficiente para descrição das energias do estado  $L_b$  na maioria dos casos estudados, os resultados aparentemente deficientes podem estar associados ao caráter multiconfiguracional da função de onda que descreve este estado, que não é considerado na metodologia DFT utilizada, logo, uma limitação do método. Baseado nestes resultados, pode-se afirmar que os funcionais utilizados não são capazes de descrever ambos os estado com a mesma acurácia.

Com a metodologia CASSCF, principalmente utilizando o espaço  $\pi$  completo, obteve-

se resultados bem próximos dos resultados experimentais e de cálculos existentes para o estado  $L_b$ . Também, para o estado  $2^1A_g$  os resultados estão em boa concordância com cálculos teóricos mais rigorosos existentes na literatura. Uma melhora sistemática é obtida com o aumento do tamanho do espaço ativo, esta dependência indica o caráter multiconfiguracional desses estados. Ou seja, a correlação estática é importante para a descrição destes estados e resultados acurados são obtidos utilizando o espaço  $\pi$  completo. Para o caso dos sistemas maiores, onde o uso do espaço ativo que engloba todo o espaço  $\pi$  é computacionalmente inviável, espera-se que o erro possa ser compensado com correções perturbativas e métodos que incluam correlação dinâmica. Os resultados CASSCF para o estado  $L_a$  mostram que a correlação estática não é importante na descrição das energia de excitação deste estado e, portanto, independe do tamanho do espaço ativo em todos os casos estudados, o que indica o caráter monoconfiguracional deste estado. Para todos os estados estudados a inclusão de orbitais  $\sigma$  no espaço ativo não apresentou melhora significativa.

Para ambas as séries estudadas, acenos e periacenos, uma quase degenerescência dos estados singleto e tripleto é encontrada para os sistemas estendidos, com um rápido aumento do caráter radicalar com o comprimento da cadeia. As densidades de spin estão concentradas nas bordas em zigzag, o que indica que a principal contribuição para o alto caráter radicalar dessas estruturas vem deste efeito de borda. Porém, considerando o mesmo número de anéis, o *splitting* S-T é menor para a série unidimensional, o que indica maior estabilidade da série bidimensional. Com relação às metodologias empregadas, o método DFT em combinação com o funcional OLYP apresentou os melhores resultados na descrição das energias de excitação para o *splitting* S-T. A correlação estática, decorrente do método CASSCF, é importante para descrição acurada do *splitting* S-T, principalmente com a correlação do espaço de orbitais e elétrons  $\pi$  completo.

Espera-se que este estudo ajude como guia para futuros estudos adicionais relacionados a sistemas  $\pi$  conjugados. Os principais resultados estão sendo refinados para serem colocados em forma de artigo a ser submetido para publicação.

# Referências

- [1] QU, Z.; ZHANG, D.; LIU, C.; JIANG, Y. Open-Shell Ground State of Polyacenes: A Valence Bond Study. **The Journal of Physical Chemistry A**, n. 27, p. 7909–7914, jul 2009. 13
- [2] HAJGATÓ, B.; SZIEBERTH, D.; GEERLINGS, P.; De Proft, F.; DELEUZE, M. S. A benchmark theoretical study of the electronic ground state and of the singlet-triplet split of benzene and linear acenes. **The Journal of Chemical Physics**, v. 131, n. 22, p. 224321, dec 2009. 13
- [3] NOVOSELOV, K. S. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science**, v. 306, n. 5696, p. 666–669, oct 2004. 13
- [4] MACHADO, F. B. C.; AQUINO, A. J. A.; LISCHKA, H. The electronic states of a double carbon vacancy defect in pyrene: a model study for graphene. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 19, p. 12778–12785, 2015. 13, 48
- [5] GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature Materials**, v. 6, n. 3, p. 183–191, mar 2007. 13
- [6] NOVOSELOV, K. S.; JIANG, D.; SCHEDIN, F.; BOOTH, T. J.; KHOTKEVICH, V. V.; MOROZOV, S. V.; GEIM, A. K. Two-dimensional atomic crystals. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 102, n. 30, p. 10451–10453, jul 2005. 13
- [7] Mortazavi Zanjani, S. M.; SADEGHI, M. M.; HOLT, M.; CHOWDHURY, S. F.; TAO, L.; AKINWANDE, D. Enhanced sensitivity of graphene ammonia gas sensors using molecular doping. **Applied Physics Letters**, v. 108, n. 3, p. 033106, jan 2016. 13
- [8] KATTEL, S.; ATANASSOV, P.; KIEFER, B. Stability, Electronic and Magnetic Properties of In-Plane Defects in Graphene: A First-Principles Study. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 14, p. 8161–8166, apr 2012. 13
- [9] ANTHONY, J. E. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 47, n. 3, p. 452–483, jan 2008. ISSN 14337851. 13
- [10] HUMMER, K.; AMBROSCH-DRAXL, C. Electronic properties of oligoacenes from first principles. **Physical Review B**, v. 72, n. 20, p. 205205, nov 2005. 13
- [11] PLASSER, F.; PAŠALIĆ, H.; GERZABEK, M. H.; LIBISCH, F.; REITER, R.; BURGDÖRFER, J.; MÜLLER, T.; SHEPARD, R.; LISCHKA, H. The Multiradical

- Character of One- and Two-Dimensional Graphene Nanoribbons. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 52, n. 9, p. 2581–2584, feb 2013. 13
- [12] MARIAN, C. M.; GILKA, N. Performance of the Density Functional Theory/Multireference Configuration Interaction Method on Electronic Excitation of Extended  $\pi$ -Systems. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 4, n. 9, p. 1501–1515, sep 2008. 13, 50, 51, 52, 54, 55, 56, 58, 59, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70
- [13] BETTANIN, F.; FERRÃO, L. F. A.; PINHEIRO, M.; AQUINO, A. J. A.; LISCHKA, H.; MACHADO, F. B. C.; NACHTIGALLOVA, D. Singlet L a and L b Bands for N-Acenes ( N = 2–7): A CASSCF/CASPT2 Study. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 13, n. 9, p. 4297–4306, sep 2017. 13, 15, 48, 50, 51, 52, 54, 55, 56, 60, 67, 69, 78
- [14] GRIMME, S.; PARAC, M. Substantial Errors from Time-Dependent Density Functional Theory for the Calculation of Excited States of Large  $\pi$  Systems. **ChemPhysChem**, v. 4, n. 3, p. 292–295, mar 2003. 13, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 58, 59, 61, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69
- [15] PARAC, M.; GRIMME, S. A TDDFT study of the lowest excitation energies of polycyclic aromatic hydrocarbons. **Chemical Physics**, v. 292, n. 1, p. 11–21, jul 2003. ISSN 03010104. 13, 14, 52, 53
- [16] RICHARD, R. M.; HERBERT, J. M. 13, 14, 53
- [17] ANTHONY, J. E. The Larger Acenes: Versatile Organic Semiconductors. **Angewandte Chemie International Edition**, n. 3, p. 452–483, jan. 13
- [18] ZADE, S. S.; BENDIKOV, M. Heptacene and Beyond: The Longest Characterized Acenes. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 49, n. 24, p. 4012–4015, jun 2010. 13
- [19] MONDAL, R.; SHAH, B. K.; NECKERS, D. C. Photogeneration of Heptacene in a Polymer Matrix. v. 128, n. 30, p. 9612–9613, aug 2006. 13
- [20] GUTZLER, R.; PEREPICHKA, D. F.  $\pi$ -Electron Conjugation in Two Dimensions. **Journal of the American Chemical Society**, n. 44, p. 16585–16594, nov. 14
- [21] CLAR, E. **The aromatic sextet**. [S.l.]: J. Wiley, 1972. 14, 93
- [22] SURESH, C. H.; GADRE, S. R. Clar’s Aromatic Sextet Theory Revisited via Molecular Electrostatic Potential Topography. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 64, n. 7, p. 2505–2512, apr 1999. 14
- [23] PÉREZ, D.; PEÑA, D.; GUITIÁN, E. Aryne Cycloaddition Reactions in the Synthesis of Large Polycyclic Aromatic Compounds. **European Journal of Organic Chemistry**, v. 2013, n. 27, p. 5981–6013, sep 2013. 14
- [24] HOCHÉ, J.; SCHMITT, H.-C.; HUMENIUK, A.; FISCHER, I.; MITRIĆ, R.; RÖHR, M. I. S. The mechanism of excimer formation: an experimental and theoretical study on the pyrene dimer. **Physical Chemistry Chemical Physics**, n. 36, p. 25002–25015, 2017. 14

- [25] MANGLE, E. A.; TOPP, M. R. Excited-state dynamics of jet-cooled pyrene and some molecular complexes. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 90, n. 5, p. 802–807, feb 1986. 14, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 82, 83, 84, 85
- [26] NUMATA, Y.; NIRASAWA, T.; SUZUKA, I. Excited states of pyrene excimer observed by photodissociation spectroscopy in a supersonic jet. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 209, n. 1, p. 27–31, jan 2010. 14
- [27] BITO, Y.; SHIDA, N.; TORU, T. Ab initio MRSD-CI calculations of the ground and the two lowest-lying excited states of pyrene. **Chemical Physics Letters**, v. 328, n. 3, p. 310–315, sep 2000. 14
- [28] MACHADO, F. B. C.; AQUINO, A. J. A.; LISCHKA, H. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 19, p. 12778–12785, 2015. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C4CP05751A>>. 14, 48
- [29] NIEMAN, R.; DAS, A.; AQUINO, A. J.; AMORIM, R. G.; MACHADO, F. B.; LISCHKA, H. Single and double carbon vacancies in pyrene as first models for graphene defects: A survey of the chemical reactivity toward hydrogen. **Chemical Physics**, v. 482, p. 346–354, jan 2017. 14
- [30] FRYER, J. R. Molecular images of the hydrocarbon C<sub>22</sub>H<sub>12</sub> – anthanthrene. **Acta Crystallographica Section A**, v. 34, n. 4, p. 603–607, jul 1978. 14
- [31] CANUTO, S.; ZERNER, M. C.; DIERCKSEN, G. H. F. Theoretical studies of the absorption spectra of polycyclic aromatic hydrocarbons. **The Astrophysical Journal**, v. 377, p. 150, aug 1991. 14
- [32] JOHANNESSEN, C.; GORSKI, A.; WALUK, J.; SPANGET-LARSEN, J. ELECTRONIC STATES OF ANTHANTHRENE. LINEAR AND MAGNETIC CIRCULAR DICHROISM, FLUORESCENCE ANISOTROPY, AND QUANTUM CHEMICAL CALCULATIONS. **Polycyclic Aromatic Compounds**, n. 1, p. 23–45, jan. 14, 71, 72, 73, 74, 75, 80, 81, 82, 83, 84, 85
- [33] DREUW, A. Quantum Chemical Methods for the Investigation of Photoinitiated Processes in Biological Systems: Theory and Applications. **ChemPhysChem**, v. 7, n. 11, p. 2259–2274, nov 2006. 15
- [34] GRIMME, S. Calculation of the Electronic Spectra of Large Molecules. In: . [S.l.: s.n.], 2004. p. 153–218. 15
- [35] HACHMANN, J.; DORANDO, J. J.; AVILÉS, M.; CHAN, G. K.-L. The radical character of the acenes: A density matrix renormalization group study. **The Journal of Chemical Physics**, v. 127, n. 13, p. 134309, oct 2007. 15
- [36] GIDOFALVI, G.; MAZZIOTTI, D. A. Active-space two-electron reduced-density-matrix method: Complete active-space calculations without diagonalization of the N-electron Hamiltonian. **The Journal of Chemical Physics**, v. 129, n. 13, p. 134108, oct 2008. 15
- [37] PLATT, J. R. Classification of Spectra of Cata-Condensed Hydrocarbons. **The Journal of Chemical Physics**, v. 17, n. 5, p. 484–495, may 1949. 15

- [38] ZIMMERMAN, P. M.; ZHANG, Z.; MUSGRAVE, C. B. Singlet fission in pentacene through multi-exciton quantum states. **Nature Chemistry**, v. 2, n. 8, p. 648–652, aug 2010. 16
- [39] SZABO, A.; OSTLUND, N. S. **Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory**. First. Mineola: Dover Publications, Inc., 1996. 17, 18, 19, 20, 21, 24, 25, 26, 30, 31
- [40] COUTINHO, N. **Métodos de Química Teórica E Modelagem Molecular**. [S.l.]: Editora Livraria da Física, 2007. 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 30, 31, 32, 33, 34, 36, 37, 38, 39, 40, 42
- [41] ROOTHAAN, C. C. J. New Developments in Molecular Orbital Theory. **Reviews of Modern Physics**, v. 23, n. 2, p. 69–89, apr 1951. 27
- [42] JENSEN, F. **Introduction to Computational Chemistry**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2006. ISBN 0470011874. 27, 28, 29, 30, 48
- [43] HORN, A. H. C. Essentials of Computational Chemistry, Theories and Models By Christopher J. Cramer. Wiley: Chichester, England. 2002. 562 pp. ISBN 0-471-48551-9 (hardcover). \$110. ISBN 0-471-48552-7 (paperback). \$45. **Journal of Chemical Information and Computer Sciences**, v. 43, n. 5, p. 1720–1720, sep 2003. ISSN 0095-2338. 29, 30, 48
- [44] WERNER, H.; KNOWLES, P. J. A second order multiconfiguration SCF procedure with optimum convergence. **The Journal of Chemical Physics**, v. 82, n. 11, p. 5053–5063, jun 1985. 34
- [45] CUSTODIO, R.; MORGON, N. H. Teoria do Funcional de Densidade. **Quimica Nova**, v. 18, p. 44–55, 1995. ISSN 0100-4042. 36, 37, 40, 41
- [46] HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review**, v. 136, n. 3B, p. B864–B871, nov 1964. 36
- [47] THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 23, n. 05, p. 542, jan 1927. 37
- [48] FERMI, E. Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. **Zeitschrift für Physik**, v. 48, n. 1-2, p. 73–79, jan 1928. 37
- [49] KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, nov 1965. 38
- [50] PARR, R. G.; WEITAO, Y. **Density-Functional Theory of Atoms and Molecules**. [S.l.]: Oxford University Press, USA, 1994. ISBN 0195092767. 38, 40, 41
- [51] FURCHE, F. On the density matrix based approach to time-dependent density functional response theory. **The Journal of Chemical Physics**, v. 114, n. 14, p. 5982–5992, apr 2001. 40
- [52] BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Physical Review A**, v. 38, n. 6, p. 3098–3100, sep 1988. 42, 46



- [53] HANDY, N. C.; COHEN, A. J. Left-right correlation energy. **Molecular Physics**, v. 99, n. 5, p. 403–412, mar 2001. 42, 46
- [54] LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B**, v. 37, n. 2, p. 785–789, jan 1988. 42, 43, 46
- [55] PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Physical Review Letters**, n. 18, p. 3865–3868, oct 1996. 42, 46
- [56] VOSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. **Canadian Journal of Physics**, v. 58, n. 8, p. 1200–1211, aug 1980. 43, 46
- [57] PERDEW, J. P.; ERNZERHOF, M.; BURKE, K. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. **The Journal of Chemical Physics**, v. 105, n. 22, p. 9982–9985, dec 1996. 43, 46
- [58] ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other function. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 120, n. 1-3, p. 215–241, may 2008. 43, 46
- [59] ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. Density Functionals with Broad Applicability in Chemistry. **Accounts of Chemical Research**, v. 41, n. 2, p. 157–167, feb 2008. 43, 46
- [60] TAWADA, Y.; TSUNEDA, T.; YANAGISAWA, S.; YANAI, T.; HIRAO, K. A long-range-corrected time-dependent density functional theory. **The Journal of Chemical Physics**, v. 120, n. 18, p. 8425–8433, may 2004. 43
- [61] CHAI, J.-D.; HEAD-GORDON, M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 10, n. 44, p. 6615, 2008. 44, 46
- [62] CHAI, J.-D.; HEAD-GORDON, M. Systematic optimization of long-range corrected hybrid density functionals. **The Journal of Chemical Physics**, v. 128, n. 8, p. 084106, feb 2008. 44, 46
- [63] BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. V. Systematic optimization of exchange–correlation functionals. **The Journal of Chemical Physics**, v. 107, n. 20, p. 8554–8560, nov 1997. 44
- [64] YANAI, T.; TEW, D. P.; HANDY, N. C. A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). **Chemical Physics Letters**, v. 393, n. 1-3, p. 51–57, jul 2004. 45, 46
- [65] WERNER, H.-J.; KNOWLES, P. J.; KNIZIA, G.; MANBY, F. R.; Schütz, M.; CELANI, P.; GYÖRFFY, W.; KATS, D.; KORONA, T.; LINDH, R.; MITRUSHENKOV, A.; RAUHUT, G.; SHAMASUNDAR, K. R.; ADLER, T. B.; AMOS, R. D.; BERNHARDSSON, A.; BERNING, A.; COOPER, D. L.; DEEGAN, M.

- J. O.; DOBBYN, A. J.; ECKERT, F.; GOLL, E.; HAMPEL, C.; HESSELMANN, A.; HETZER, G.; HRENAR, T.; JANSEN, G.; KÖPPL, C.; LIU, Y.; LLOYD, A. W.; MATA, R. A.; MAY, A. J.; MCNICHOLAS, S. J.; MEYER, W.; MURA, M. E.; NICKLASS, A.; O'NEILL, D. P.; PALMIERI, P.; PENG, D.; PFLÜGER, K.; PITZER, R.; REIHER, M.; SHIOZAKI, T.; STOLL, H.; STONE, A. J.; TARRONI, R.; THORSTEINSSON, T.; WANG, M. **MOLPRO, version 2015.1, a package of ab initio programs**. Cardiff, UK: [s.n.], 2015. See <http://www.molpro.net>. 46
- [66] FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; SCALMANI, G.; BARONE, V.; MENNUCCI, B.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; CARICATO, M.; LI, X.; HRATCHIAN, H. P.; IZMAYLOV, A. F.; BLOINO, J.; ZHENG, G.; SONNENBERG, J. L.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K.; FUKUDA, R.; HASEGAWA, J.; ISHIDA, M.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; KITAO, O.; NAKAI, H.; VREVEN, T.; MONTGOMERY Jr., J. A.; PERALTA, J. E.; OGLIARO, F.; BEARPARK, M.; HEYD, J. J.; BROTHERS, E.; KUDIN, K. N.; STAROVEROV, V. N.; KOBAYASHI, R.; NORMAND, J.; RAGHAVACHARI, K.; RENDELL, A.; BURANT, J. C.; IYENGAR, S. S.; TOMASI, J.; COSSI, M.; REGA, N.; MILLAM, J. M.; KLENE, M.; KNOX, J. E.; CROSS, J. B.; BAKKEN, V.; ADAMO, C.; JARAMILLO, J.; GOMPERS, R.; STRATMANN, R. E.; YAZYEV, O.; AUSTIN, A. J.; CAMMI, R.; POMELLI, C.; OCHTERSKI, J. W.; MARTIN, R. L.; MOROKUMA, K.; ZAKRZEWSKI, V. G.; VOTH, G. A.; SALVADOR, P.; DANNENBERG, J. J.; DAPPRICH, S.; DANIELS, A. D.; FARKAS, ; FORESMAN, J. B.; ORTIZ, J. V.; CIOSLOWSKI, J.; FOX, D. J. **Gaussian09 Revision E.01**. Gaussian Inc. Wallingford CT 2009. 46
- [67] HORN, S.; PLASSER, F.; MÜLLER, T.; LIBISCH, F.; BURGDÖRFER, J.; LISCHKA, H. A comparison of singlet and triplet states for one- and two-dimensional graphene nanoribbons using multireference theory. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 133, n. 8, p. 1511, aug 2014. 48
- [68] BIERMANN, D.; SCHMIDT, W. Diels-Alder reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons. 1. Acenes and benzologs. **Journal of the American Chemical Society**, v. 102, n. 9, p. 3163–3173, apr 1980. 51, 55, 58, 64, 66, 68
- [69] SHARNOFF, M. Photophysics of aromatic molecules. **Journal of Luminescence**, v. 4, n. 1, p. 69–71, jul 1971. 87, 88, 89
- [70] SCHIEDT, J.; WEINKAUF, R. Photodetachment photoelectron spectroscopy of mass selected anions: anthracene and the anthracene-H<sub>2</sub>O cluster. **Chemical Physics Letters**, v. 266, n. 1-2, p. 201–205, feb 1997. 87, 88, 89
- [71] SABBATINI, N.; INDELLI, M. T.; GANDOLFI, M. T.; BALZANI, V. Quenching of singlet and triplet excited states of aromatic molecules by europium ions. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 86, n. 18, p. 3585–3591, sep 1982. 87, 88, 89
- [72] BURGOS, J.; POPE, M.; SWENBERG, C. E.; ALFANO, R. R. Heterofission in pentacene-doped tetracene single crystals. **Physica Status Solidi (b)**, v. 83, n. 1, p. 249–256, sep 1977. 87, 88, 89
- [73] HOUK, K. N.; LEE, P. S.; NENDEL, M. Polyacene and Cyclacene Geometries and Electronic Structures: Bond Equalization, Vanishing Band Gaps, and Triplet Ground

---

States Contrast with Polyacetylene. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 66, n. 16, p. 5517–5521, aug 2001. 87, 88, 89

## FOLHA DE REGISTRO DO DOCUMENTO

1. CLASSIFICAÇÃO/TIPO <p style="text-align: center;">DM</p>	2. DATA <p style="text-align: center;">16 de maio de 2018</p>	3. REGISTRO N° <p style="text-align: center;">DCTA/ITA/DM-025/2018</p>	4. N° DE PÁGINAS <p style="text-align: center;">103</p>
5. TÍTULO E SUBTÍTULO:  Estudo de estados excitados e do caráter radicalar de protótipos de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs) bidimensionais.			
6. AUTOR(ES):  <b>Rafael de Oliveira Lima</b>			
7. INSTITUIÇÃO(ÕES)/ÓRGÃO(S) INTERNO(S)/DIVISÃO(ÕES):  Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA			
8. PALAVRAS-CHAVE SUGERIDAS PELO AUTOR:  Acenos; Periacenos; Estado excitados; DFT; CASSCF			
9. PALAVRAS-CHAVE RESULTANTES DE INDEXAÇÃO:  Grafeno; Estados excitados; Estrutura eletrônica; Química quântica; Físico-Química; Química.			
10. APRESENTAÇÃO: <p style="text-align: right;"><b>X Nacional      Internacional</b></p> ITA, São José dos Campos. Curso de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Física. Área de Física Atômica e Molecular. Orientador: Prof. Dr. Francisco Bolivar Correto Machado; coorientadora: Profa. Dra. Fernanda Bettanin. Defesa em 20/04/2018. Publicada em 2018.			
11. RESUMO:  Protótipos de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH's, <i>Polycyclic Aromatic Hydrocarbons</i> ) têm sido utilizados como modelos para a caracterização de estruturas eletrônicas de sistemas representativos de grafeno. Desde as primeiras realizações experimentais o grafeno vem sendo aplicado em diversas áreas, como na produção de sensores, semicondutores orgânicos, spintrônica e ótica não linear, assim estabelecendo relevância na área da nanotecnologia. A versatilidade do grafeno pode ser atribuída a sua estrutura eletrônica e nesse sentido a caracterização de estados eletrônicos, fundamental e excitados, de PAHs, n-acenos (0-4) e n-periacenos (0-4), é o principal objetivo deste trabalho. Métodos de química quântica molecular exercem papel fundamental no estudo de estrutura eletrônica de PAH's. Dessa forma, o método TD-DFT ( <i>Time-Dependent Density Functional Theory</i> ), com os funcionais B3LYP, M06-2X, PBE, PBE0, OLYP, !B97X-D e CAM-B3LYP e o método CASSCF com conjunto base 6-31G*, foram empregados para o estudo do espectro de absorção de modelos representativos do grafeno, buscando descrever as energias de excitação dos dois estado simplesmente excitados, que correspondem aos estados <i>La</i> e <i>Lb</i> , do estado duplamente excitado $2^1A_g$ e do <i>splitting</i> singleto-triplete (S-T). Os cálculos CASSCF mostram a importância da correlação estática para os estados <i>Lb</i> e $2^1A_g$ e também para o <i>splitting</i> (S-T), mas não descreve o estado <i>La</i> com boa acurácia, situação em que percebe-se a importância da correlação dinâmica. Os resultados TD-DFT mostram que nenhum dos funcionais testados é capaz de descrever os estados estudados com a mesma acurácia a este nível computacional.			
12. GRAU DE SIGILO:  <p style="text-align: center;">(X) OSTENSIVO      ( ) RESERVADO      ( ) SECRETO</p>			