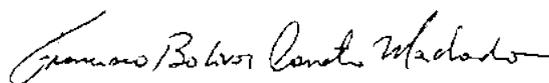


Dissertação apresentada à Pró-Reitoria de Pós-Graduação do Instituto Tecnológico de Aeronáutica, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências no Programa de Pós-Graduação em Física, Área de Física Atômica e Molecular.

Amanda Maria de Oliveira

**CARÁTER RADICALAR, AROMATICIDADE E
ESTADOS EXCITADOS DE ACENOS DOPADOS COM
BORO**

Dissertação aprovada em sua versão final pelos abaixo assinados:



Prof. Dr. Francisco Bolívar Correto Machado

Orientador

Campo Montenegro
São José dos Campos, SP - Brasil
2024

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

de Oliveira, Amanda Maria
Caráter Radicalar, Aromaticidade e Estados Excitados de Acenos Dopados com Boro / Amanda Maria de Oliveira.
São José dos Campos, 2024.
59f.

Dissertação de Mestrado – Curso de Física. Área de Física Atômica e Molecular – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2024. Orientador: Prof. Dr. Francisco Bolivar Correto Machado.

1. Estrutura eletrônica. 2. Estados excitados. 3. Compostos aromáticos. 4. Hidrocarbonetos. 5. Boro. I. Instituto Tecnológico de Aeronáutica. II. Título.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

DE OLIVEIRA, Amanda Maria. **Caráter Radicalar, Aromaticidade e Estados Excitados de Acenos Dopados com Boro**. 2024. 59f. Dissertação (Mestrado em Física Atômica e Molecular) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2024.

CESSÃO DE DIREITOS

NOME DA AUTORA: Amanda Maria de Oliveira

TÍTULO DO TRABALHO: Caráter Radicalar, Aromaticidade e Estados Excitados de Acenos Dopados com Boro.

TIPO DO TRABALHO/ANO: Dissertação / 2024

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. A autora reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta dissertação pode ser reproduzida sem a autorização (da autora).

Amanda Maria de Oliveira
Rua João Moura 375
05412-001 – São Paulo-SP

CARÁTER RADICALAR, AROMATICIDADE E ESTADOS EXCITADOS DE ACENOS DOPADOS COM BORO

Amanda Maria de Oliveira

Composição da Banca Examinadora:

| | | | | |
|-----------|-----------------------------------|----------------|---|------|
| Prof. Dr. | Luiz Fernando de Araújo Ferrão | Presidente | - | ITA |
| Prof. Dr. | Francisco Bolivar Correto Machado | Orientador | - | ITA |
| Prof. Dr. | Koshun Iha | Membro Interno | - | ITA |
| Dr. | Tiago Vinicius Alves | Membro Externo | - | UFBA |

Para Pedro e Rafael

Agradecimentos

Primeiramente gostaria de agradecer à minha família e meu esposo Pedro, pelo incentivo constante e pelo apoio em todas as adversidades.

Ao professor Dr. Francisco Bolivar Correto Machado pela orientação, dedicação e em especial por sua paciência e amizade.

A todo o grupo E.T.E.R e demais colegas da Pós-Graduação, Júlio, Bruno, Luan, Filipe e Letícia, pelo conhecimento dividido e motivação desejada.

Aos Departamentos de Química e Física do ITA pela estrutura e recursos para o desenvolvimento deste trabalho.

Por fim, agradeço a FAPESP pela bolsa concedida, processo nº 2020/09091-2, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP)

Resumo

Protótipos de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs, *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*) e PAHs substituídos são objetos de alto interesse em especial quanto a sua aplicação em materiais de alto desempenho, como semicondutores orgânicos, que podem potencialmente substituir semicondutores inorgânicos convencionais, com menores custos de manufatura e maior versatilidade em suas propriedades eletrônicas. A implementação de átomos de Boro em PAH's pode resultar em mudanças muito desejáveis em suas propriedades optoeletrônicas, como elevadas afinidades eletrônicas (levando a materiais do tipo n) e intensa luminescência. Assim, neste trabalho, estudou-se diferentes acenos modificados pela substituição de dois átomos de carbono por dois átomos de boro: Diborobenzeno, Diboronaftaleno e Diboroantraceno. Tendo como objetivo principal descrever a estrutura eletrônica dos compostos selecionados e discutir seus aspectos de estabilidade e aromaticidade, foram realizados cálculos *ab initio* utilizando os métodos HF (*Hartree-Fock*), MRCI (*Multireference CI*) e *Complete Active-Space Second-Order Perturbation Theory* (CASPT2) e *Density Functional Theory* (DFT) para obter funções de onda adequadas dos sistemas. Vários descritores de estabilidade, como diferença de energia entre os estados eletrônicos de spin singleto-triplete (*splitting* ou *gap* S-T), a diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO (*gap* H-L), *Harmonic Oscillator Model of Aromaticity* (HOMA) e Densidade Eletrônica Ponderada pelo Número de Ocupação Fracionária (FOD), foram aplicados para discutir a aromaticidade nos compostos. Os resultados contribuem para a descrição dos efeitos da inserção de substituintes de Boro em sistemas orgânicos. Além disso, há a discussão sobre o processo de fissão de singleto (SF) nos Diboroacenos onde a estabilidade e os estados excitados de tais moléculas são descritos usando metodologias multirreferenciais.

Abstract

Prototypes Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and substituted PAHs are objects of high interest in present studies, especially regarding their application in high-performance materials, such as organic semiconductors, which can potentially replace conventional inorganic semiconductors, with lower costs of manufacturing and greater versatility in its electronic properties. The implementation of Boron atoms in PAHs can result in very desirable changes in their optoelectronic properties, such as high electronic affinities (leading to materials of the type n) and with intense luminescence. Therefore, in this work, we studied different alkene modified by replacing two Carbon atoms with two Boron atoms: Dibo- robenzene, Diboronaphthalene and Diboroanthracene. Having as main objective to describe the electronic structure of the selected compounds and discuss their stability aspects and aromaticity, ab initio calculations were performed using the HF methods (Hartree- Fock), MRCI (Multireference CI) and Complete Active-Space Second-Order Perturbation Theory (CASPT2) and Density Functional Theory (DFT) to obtain suitable wave functions of the systems and then various stability descriptors as difference of energy between the singlet-triplet spin electronic states (splitting or S-T gap), the difference energy gap between the HOMO and LUMO orbitals (H-L gap), Harmonic Oscillator Model of Aromaticity (HOMA) and Electronic Density Weighted by the Fractional Number of Occupancies (FOD), were applied to discuss the aromaticity in the compounds. The obtained results contribute to the description of the effects of the insertion of Boron substituents in organic systems. Furthermore, there is a discussion about the singlet fission process (SF) in Diboroalkenes where the stability and excited states of such molecules are described using multi-referential methodologies.

Sumário

| | | |
|-------|--|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 10 |
| 2 | METODOLOGIA | 13 |
| 2.1 | Aproximação de Born-Oppenheimer | 13 |
| 2.2 | Métodos de Química Quântica Molecular | 16 |
| 2.2.1 | Hartree-Fock | 16 |
| 2.2.2 | Correlação Eletrônica | 22 |
| 2.2.3 | Teoria da Perturbação Møller-Plesset de Segunda Ordem (MP2) | 23 |
| 2.2.4 | Interação de Configuração (CI) | 24 |
| 2.2.5 | Método do Campo Auto Consistente Multiconfiguracional (MCSCF) e <i>Complete Active Space Self-Consistent Field</i> (CASSCF) | 25 |
| 2.2.6 | <i>Multireference Configuration Interaction</i> (MRCI) e <i>Complete Active-Space Second-Order Perturbation Theory</i> (CASPT2) | 27 |
| 2.2.7 | Teoria do Funcional da Densidade (DFT) | 29 |
| 2.3 | Descritores de Estabilidade | 33 |
| 2.3.1 | <i>Harmonic Oscillator Model of Aromaticity</i> (HOMA) | 33 |
| 2.3.2 | <i>Gap</i> Singlete-Tripleto (S-T) | 33 |
| 2.3.3 | <i>Fractional Occupation Number Weighted Density</i> (FOD) e o Número de Elétrons Efetivamente Desemparelhados calculado via Equação Não-Linear de Head-Gordon | 34 |
| 3 | DETALHES COMPUTACIONAIS | 37 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 39 |
| 4.1 | Estruturas e Estabilidade | 39 |

| | | |
|-----|---|----|
| 4.2 | Gaps de Energia | 42 |
| 4.3 | Correlação Eletrônica | 45 |
| 4.4 | Análise dos Critérios para <i>Singlet Fission</i> | 48 |
| 5 | CONCLUSÃO | 51 |
| | REFERÊNCIAS | 53 |
| | APÊNDICE A – GAPS DE ENERGIA | 57 |
| | APÊNDICE B – FOD | 59 |

1 Introdução

Protótipos de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH's, *polycyclic aromatic hydrocarbons*) são compostos orgânicos formados a partir de anéis de benzeno condensados dispostos em uma rede bidimensional de carbonos estendida. Estas estruturas apresentam propriedades elétricas, térmicas, ópticas e magnéticas excepcionais (RAO *et al.*, 2009)(GEIM, 2009) que são de grande interesse, em especial a sua aplicação em materiais de alto desempenho, como semicondutores orgânicos, que podem potencialmente substituir semicondutores inorgânicos convencionais, com menores custos de manufatura e maior versatilidade em suas propriedades eletrônicas. Tais materiais têm sido amplamente utilizados em dispositivos orgânicos emissores de luz (OLEDs), células solares flexíveis (OPVs) e transistores orgânicos de efeito de campo (OFETs). Algumas espécies de semicondutores orgânicos realizaram o processo de fissão de singlete (SF), capaz de aumentar a eficiência de conversão fotoelétrica em dispositivos fotovoltaicos. (YANG; DAVIDSON; YANG, 2016)(PINHEIRO *et al.*, 2020)

Devido a sua aplicabilidade descrita acima, diversas classes de PAHs, como acenos e seus derivados, são objetos de estudos em química teórica computacional - incluindo trabalhos realizados pelo grupo *Electronic Structure and Reactivity Theoretical Studies* (ETER), grupo de pesquisa do qual o presente projeto faz parte. Acenos, acenos dopados (PINHEIRO *et al.*, 2017), derivados de bifenileno (MILANEZ *et al.*, 2020) são exemplos das diversas estruturas investigadas na literatura.

A dopagem química é uma alternativa bastante explorada para modular a estrutura de bandas eletrônicas e propriedades físico-químicas de materiais à base de carbono, através da substituição controlada de uma fração dos átomos de carbono do material por outros elementos com um número diferente de elétrons. Especificamente, no caso de materiais do tipo grafeno ou protótipos de grafeno usando PAH's, os átomos de Boro (B) e Nitrogênio (N) são preferencialmente utilizados como dopantes devido à similaridade em tamanho e massa desses átomos com relação ao carbono. (WANG; MAIYALAGAN; WANG, 2012)(AGNOLI; FAVARO, 2016)

A implementação de átomos de Boro, que atuam como ácidos de Lewis, em PAH's pode resultar em uma perturbação da hibridização sp^2 ideal da rede de Carbonos in-

duzindo assim mudanças muito desejáveis em suas propriedades optoeletrônicas, como altas afinidades eletrônicas (levando a materiais do tipo n) e com intensa luminescência (ENTWISTLE; MARDER, 2002)(ELBING; BAZAN, 2008). Esses efeitos são devidos à interação do orbital p vazio no Boro ($1s^2 2s^2 2p^1$) com as nuvens de elétrons π circundantes no sistema, o que reduz de forma eficiente as energias dos orbitais LUMOs, e consequentemente a estrutura eletrônica dos estados excitados.

Em particular, derivações duplamente substituídas com Boro no Antraceno, atuam como fortes receptores de elétrons e, além disso, suas atividades redox fazem destes compostos potenciais candidatos para semicondutores do tipo n e assim vêm recebendo, nos últimos anos, a atenção de diversos estudos (REUS *et al.*, 2013)(KIRSCHNER *et al.*, 2017).

Com frequência, a busca por materiais otimizados a partir de acenos estendidos vem atrelada a um aumento da instabilidade de tais compostos, pois há uma tendência de polarização do spin, deste modo, o sistema pode tornar-se radicalar.

A investigação de estruturas modificadas de PAHs se torna então bastante relevante, visto que a partir de tais substituições pode-se modular propriedades eletrônicas mantendo a estabilidade do sistema.

Assim, neste trabalho, estudou-se diferentes acenos modificados pela substituição de dois átomos de carbono por dois átomos de Boro (Fig.1.1): Diborobenzeno (a), Diboronaftaleno (b) e Diboroantraceno (c), tendo como objetivo principal descrever a estrutura eletrônica dos compostos selecionados e discutir seus aspectos de estabilidade e aromaticidade.

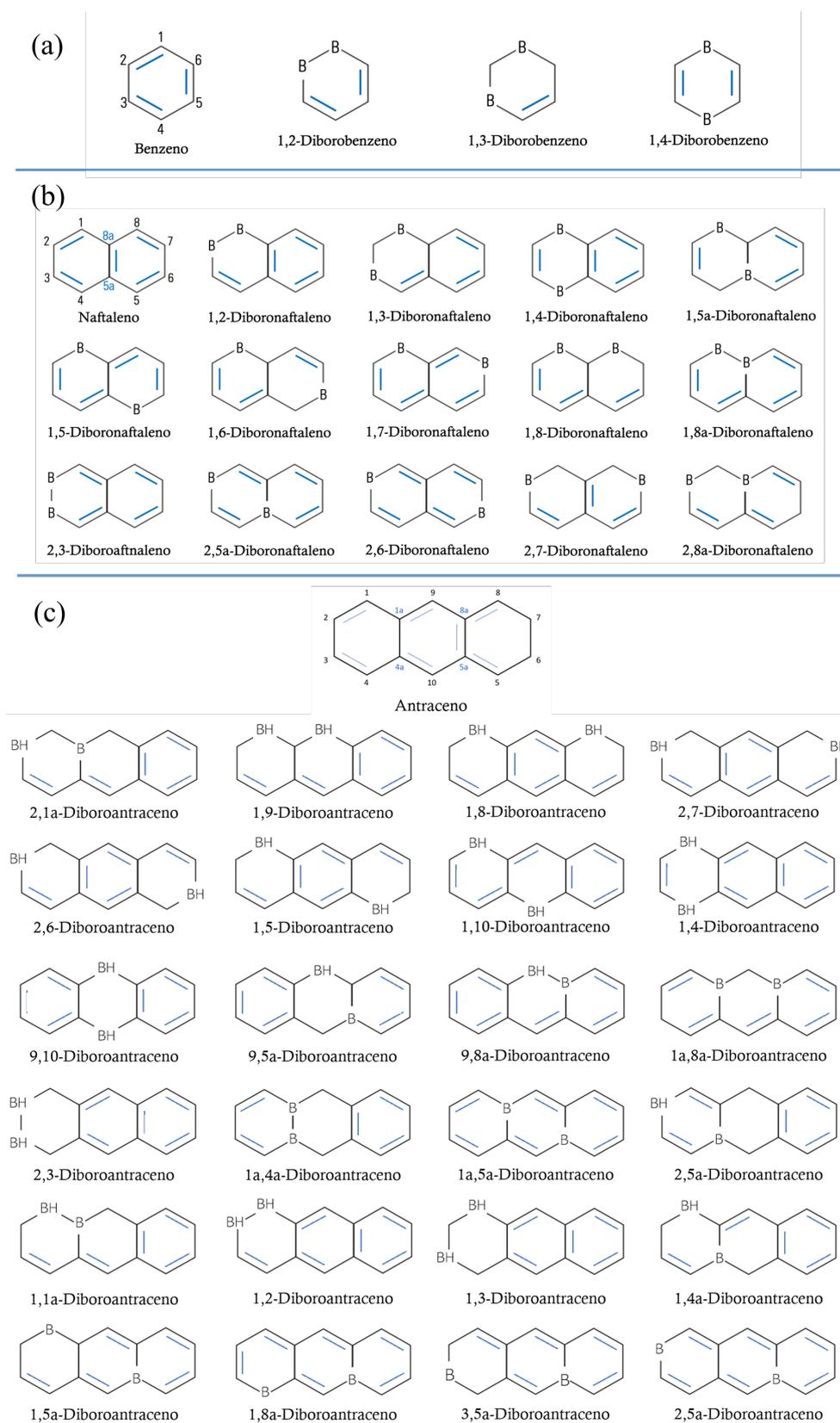


Figura 1.1 - Acenos e suas derivações duplamente substituídas com Boro. Estruturas estudadas derivadas do Benzeno (a), Naftaleno (b) e Antraceno (c).

2 Metodologia

O trabalho desenvolvido aplica diferentes métodos teóricos de estrutura eletrônica da química quântica computacional, a fim de descrever adequadamente as espécies selecionadas.

Apresenta-se primeiramente a equação eletrônica molecular a ser resolvida, de forma a introduzir os métodos de estrutura eletrônica utilizados, tanto os monoconfiguracionais como os multiconfiguracionais, baseados em métodos de função de onda e pela teoria do funcional da densidade. Dentre os métodos monoconfiguracionais estão os métodos de Hartree-Fock, MP2 (*Møller Plesset perturbation theory second order*) e o método B3LYP da Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Em relação aos multiconfiguracionais, os métodos utilizados foram o CASSCF (*Complete Active Space Self-Consistent Field method*), MRCI (*Multi-Reference Configuration Interaction*), e CASPT2 (*Complete Active-Space Second-Order Perturbation Theory*). Também, descreve-se alguns descritores químicos que foram utilizados para investigar as diferentes propriedades dos sistemas moleculares estudados.

A maioria do texto aqui descrito, foram coletados e adaptados de algumas literaturas que são sugeridas para uma abordagem mais abrangente, entre eles, os livros textos Quantum Chemistry (MCQUARRIE, 2008), *Modern Quantum Chemistry* (SZABO; OSTLUND, 1996), *Ideas of Quantum Chemistry* (PIELA, 2013) e *Introduction to Quantum Mechanics* (GRIFFITHS; SCHROETER, 2018); e alguns artigos de revisão, como por exemplo, *Multireference Approaches for Excited States of Molecules* (LISCHKA *et al.*, 2018) e *Multi-configuration Self-Consistent Field and Multireference Configuration Interaction Methods and Applications* (SZALAY *et al.*, 2012).

2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Assim como nos demais sistemas físicos observados, as interações entre partículas consideradas para a descrição da estrutura eletrônica dos compostos estudados são descritas por meio de equações matemáticas. No caso de sistemas quânticos o problema inicial consiste em resolver a Equação de Schrödinger independente do tempo (2.1). Esta equação

representa o movimento das partículas que constituem o sistema molecular, dado pelo operador Hamiltoniano (\hat{H}), onde sua solução consiste em encontrar a função de onda $\Psi(\mathbf{r})$ e conseqüentemente obter a energia total do sistema, ou os possíveis autoestados de energia que o sistema possa ter.

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

No caso molecular, o operador Hamiltoniano do sistema é definido como a soma das energias cinéticas e potenciais de atração e repulsão (forças eletrostáticas) entre os corpos que o compõe. Ou seja, o Hamiltoniano é expresso da seguinte forma:

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

Na equação (2.2), a constante de Planck foi expressa para a constante de Planck reduzida ($\hbar=h/2\pi$). O primeiro termo representa a energia cinética dos elétrons e o segundo a energia cinética dos núcleos. O terceiro termo descreve a energia potencial eletrostática de atração entre os elétrons e os núcleos do sistema. Os últimos termos da equação descrevem as energias potenciais repulsivas entre os elétrons e a repulsão entre os núcleos, respectivamente.

Como é de amplo conhecimento, a solução da equação de Schrodinger usando o operador Hamiltoniano da equação (2.2) só apresenta solução analítica exata para problemas de dois corpos. Desta forma, para sistemas moleculares faz-se uso da aproximação de Born-Oppenheimer que é uma excelente alternativa para a solução do problema molecular.

Esta aproximação sugere dividir o problema das várias interações em duas partes, uma parte nuclear e uma eletrônica. Essa ideia é suportada pelo fato de os núcleos apresentarem uma massa muito mais elevada que os elétrons, da ordem de 10^4 , o que sugere-se que o movimento dos elétrons seja muito mais rápido que o movimento dos núcleos, ou seja, que os núcleos podem, numa primeira aproximação, serem considerados fixos e assim, considera-se somente as iterações dos elétrons relativos aos núcleos fixos. Também, a validade desta aproximação torna-se evidente visto que em experimentos de espectroscopia molecular, observa-se que os diferentes tipos de transição ocorrem em diferentes faixas de energia, sendo as transições rotacionais ocorrendo entre a região do micro-ondas até o infravermelho em alguns casos, as transições vibracionais nucleares ocorrendo na região do infravermelho distante e as transições eletrônicas são observadas na faixa do infravermelho próximo até o ultravioleta. Ou seja, as transições típicas dos movimentos dos núcleos

ocorrem em regiões diferentes daquelas do movimento eletrônico.

Como resultado dessa aproximação, a energia cinética dos núcleos pode ser desprezada e o termo de repulsão nuclear passa a ser um valor constante para cada configuração nuclear. Dessa forma, assumindo que as coordenadas eletrônicas e nucleares são separáveis, a função de onda total do sistema pode ser representada pelo produto das funções de onda nuclear e eletrônica.

$$\Psi(R; r) \approx \psi_{Nuc}(R)\psi_{ele}(r; R) \quad (2.3)$$

Consequentemente, o operador Hamiltoniano eletrônico derivado da aproximação, é apresentado da seguinte forma:

$$\hat{H}_{ele} = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{Ai}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^M \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ji}} \quad (2.4)$$

A parte eletrônica da função de onda é dependente da posição dos elétrons e, de forma paramétrica, da posição dos n' núcleos. Aplicando o Hamiltoniano eletrônico na equação (2.4), obtemos a energia eletrônica do sistema:

$$\hat{H}_{ele}\Psi_{ele}(R; r) = E_{ele}\Psi_{ele}(R; r) \quad (2.5)$$

Uma vez que a energia eletrônica é função da distância entre os núcleos, onde essa é tratada como uma constante, a energia total do sistema é dependente do parâmetro nuclear. Logo, a energia total do sistema é dada como:

$$E_{Total}(R) = E_{ele}(R) + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}} \quad (2.6)$$

Dessa forma, aplicando a aproximação de Born-Oppenheimer, o problema eletrônico reduz-se à solução das equações (2.5) e (2.6). Encontrar a energia total do sistema para valores de R gera uma superfície de energia potencial. No decorrer deste trabalho será omitido o subscrito "ele" da função de onda ou do Hamiltoniano eletrônico e o subscrito "total" da energia total pelo fato de o resto do trabalho se referir à resolução do problema eletrônico.

2.2 Métodos de Química Quântica Molecular

2.2.1 Hartree-Fock

Visto que o principal objetivo em trabalhos de estrutura eletrônica é resolver justamente a parcela eletrônica da Equação de Schrödinger, a apresentação de tais métodos, naturalmente, se inicia a partir da aproximação mais usual em química quântica, o método Hartree-Fock, considerado a base para derivação de métodos mais refinados e complexos que permitem uma descrição mais acurada dos sistemas moleculares.

Este método consiste basicamente em uma aproximação para simplificar o problema de muitos elétrons interagindo entre si que, ao invés de tratar as interações eletrostáticas entre todos os elétrons simultaneamente, considera apenas a interação de um único elétron com o campo (eletrostático) médio criado pelas demais N-1 partículas. De maneira bem simplificada, a aproximação de Hartree-Fock propõe reduzir um único problema de N partículas interagentes a N problemas de uma partícula, cuja solução é conhecida.

Pode-se dividir o operador Hamiltoniano na equação (2.4) em duas partes. Os dois primeiros termos serão relacionados à interação dos elétrons com o campo eletromagnético formado pelos núcleos físicos, ou seja, representam a interação elétron-núcleo, sendo este termo conhecido como operador de um elétron (\hat{H}_0). Já o segundo operador (\hat{H}_1), para completar o Hamiltoniano eletrônico, representa a repulsão elétron-elétron do sistema.

$$\hat{H}_0 = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{Ai}} \quad (2.7)$$

$$\hat{H}_1 = \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ji}} \quad (2.8)$$

Satisfazendo o princípio de exclusão Pauli e o caráter antissimétrico dos férmions, pode-se escrever $\Psi(0)$, por meio de determinantes. Os determinantes mais comumente utilizados para tal simplificação são os determinantes de Slater (SLATER, 1929), conforme a Equação 2.9. As funções θ neste determinante são ortonormais e representam os spin-orbitais (produtos de uma função orbital ϕ , por uma função de spin α ou β).

$$\Psi(0) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \theta_1(x_1) & \theta_2(x_1) & \cdots & \theta_N(x_1) \\ \theta_1(x_2) & \theta_2(x_2) & \cdots & \theta_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \theta_1(x_N) & \theta_2(x_N) & \cdots & \theta_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (2.9)$$

No determinante da equação (2.9), θ representa funções de um elétron dependentes

do spin e das coordenadas espaciais, denominadas spin-orbitais moleculares. O termo que antecede a matriz, $\frac{1}{\sqrt{N!}}$, é um fator de normalização. A Equação 2.9 comporta N elétrons, que ocupam N spin-orbitais (θ_N), levando em consideração que os elétrons são tratados como partículas equivalentes e ocupam um orbital no sistema. As propriedades de anti-simetria, previamente assumidas, geram como inferência o princípio de exclusão de Pauli, deste modo, no caso de dois elétrons ocuparem um mesmo spin-orbital, o determinante é zerado.

As manipulações matemáticas até o momento não levaram em consideração as interações que ocorrem entre elétrons, que foi pré-definida como o segundo termo do Hamiltoniano, \hat{H}_1 . De modo que o operador total é dado pela Equação 2.10:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 \quad (2.10)$$

Podemos escrever a equação de Schrodinger na notação de Dirac para o estado fundamental como:

$$(\hat{H}_0 + \hat{H}_1)|\psi_0\rangle = E_0|\psi_0\rangle \quad (2.11)$$

Aplicando o valor médio do operador na Equação 2.11, baseando-se na condição de ortonormalização, obtém-se:

$$E_0 = \langle\psi_0|\hat{H}_0|\psi_0\rangle + \langle\psi_0|\hat{H}_1|\psi_0\rangle \quad (2.12)$$

Para obter a energia referente ao estado fundamental do sistema, precisa-se determinar os valores médios esperados gerados pelos operadores \hat{H}_0 e \hat{H}_1 . Tem-se que, para o operador \hat{H}_0 , o valor médio esperado segue a Equação 2.13:

$$\langle\psi_0|\hat{H}_0|\psi_0\rangle = \langle\psi_0| - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{Ai}} |\psi_0\rangle \quad (2.13)$$

Visando um melhor entendimento dos próximos passos, pode-se realizar uma troca algébrica dos termos pertencentes ao \hat{H}_0 , conforme Equação 2.14:

$$\hat{H}_0 = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{Ai}} = \sum_{i=1}^N h(i) \quad (2.14)$$

De modo que, agora tem-se a Equação 2.15, com o operador $h(i)$ representando a energia cinética e o potencial de atração nuclear de um determinado elétron i :

$$\langle \psi_0 | \hat{H}_0 | \psi_0 \rangle = \langle \psi_0 | \sum_{i=1}^N h(i) | \psi_0 \rangle \quad (2.15)$$

Como previamente assumido, elétrons foram tomados como partículas idênticas, ou seja, indistinguíveis. Portanto:

$$\langle \psi_0 | h(1) | \psi_0 \rangle = \langle \psi_0 | h(2) | \psi_0 \rangle = \dots = \langle \psi_0 | h(N) | \psi_0 \rangle \quad (2.16)$$

Logo:

$$\langle \psi_0 | \hat{H}_0 | \psi_0 \rangle = \sum_{i=1}^N \frac{1}{N} \sum_{a=1}^N \langle \theta_a | h | \theta_a \rangle \quad (2.17)$$

Usando o fato de que o valor médio esperado de \hat{H}_0 deverá se repetir N vezes, chega-se à forma compacta descrita na Equação 2.18:

$$\langle \psi_0 | \hat{H}_0 | \psi_0 \rangle = \sum_{a=1}^N \langle \theta_a | h | \theta_a \rangle = \langle \theta_1 | h | \theta_1 \rangle + \langle \theta_2 | h | \theta_2 \rangle + \dots + \langle \theta_N | h | \theta_N \rangle \quad (2.18)$$

Realizando agora a análise do operador \hat{H}_1 , que contabiliza a interação entre elétrons, e desconsiderando, por questões de exemplificação, as constantes, podemos escrever a Equação 2.19:

$$\langle \psi_0 | \hat{H}_1 | \psi_0 \rangle = \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \langle \psi_0 | \frac{1}{r_{ij}} | \psi_0 \rangle \quad (2.19)$$

Dado que a integral entre dois elétrons pode ser escrita pela Equação 2.20:

$$\langle \psi_0 | \frac{1}{r_{ij}} | \psi_0 \rangle = \frac{1}{N(N-1)} \sum_{a,b}^N \langle \theta_a \theta_b | \theta_a \theta_b \rangle - \langle \theta_a \theta_b | \theta_b \theta_a \rangle \quad (2.20)$$

E que a soma dada para todas as possibilidades de rearranjo entre os N-1 elétrons é escrita por:

$$\sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N 1 = \frac{N(N-1)}{2} \quad (2.21)$$

Pode-se, então, escrever o valor esperado do operador \hat{H}_1 de acordo com a Equação 2.22:

$$\langle \psi_0 | \hat{H}_1 | \psi_0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{a,b}^N \langle \theta_a \theta_b | \theta_a \theta_b \rangle - \langle \theta_a \theta_b | \theta_b \theta_a \rangle \quad (2.22)$$

Assim, a energia do estado fundamental é dada por:

$$E_0 = \sum_{a=1}^N \langle \theta_a | h | \theta_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a,b}^N \langle \theta_a \theta_b | \theta_a \theta_b \rangle - \langle \theta_a \theta_b | \theta_b \theta_a \rangle \quad (2.23)$$

Que é definida, finalmente, como energia Hartree-Fock para um dado sistema. Utilizado o método variacional pode-se chegar às equações de autovalor dos spin-orbitais. O método se baseia na escolha de uma função de onda tentativa que seja dependente de um ou mais parâmetros, e encontrar os valores destes parâmetros, de cada valor esperado, que façam com que a energia seja a menor possível. O princípio variacional também assegura que o resultado do cálculo tenha como limite inferior ao valor da energia exata do sistema, já que:

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \geq \text{Energia}_{\text{exata}} \quad (2.24)$$

Deste modo, levando em conta um dado conjunto θ_a de spin-orbitais, o arranjo otimizado destes que irá minimizar a energia do sistema estudado é dado pela Equação de Hartree-Fock, representando pela Equação 2.25:

$$\left\{ h(i) + \sum_{a=1}^N \hat{J}_b(i) - \hat{K}_b(i) \right\} \theta_a = \varepsilon_a \theta_a \quad (2.25)$$

Onde o operador $\hat{J}_b(i)$ se refere a energia de repulsão média entre elétrons, dada uma distribuição de carga, $\hat{K}_b(i)$ é chamado operador de troca, e representa a interação formada graças a antissimetria da função de onda no arranjo de dois elétrons, idênticos, ocupando orbitais distintos. O operador coulômbico, $\hat{J}_b(i)$, é definido pela Equação 2.26:

$$\hat{J}_b(i) = \int \theta_b^*(r_j) \frac{1}{r_{ij}} \theta_b(r_j) dr_j \quad (2.26)$$

De modo que o valor médio esperado de $\hat{J}_b(i)$ aplicado no orbital $\theta_a(r_i)$ é descrito como:

$$J_{a,b} = \int |\theta_b(r_j)|^2 \frac{1}{r_{ij}} |\theta_a(r_i)|^2 dr_i dr_j \quad (2.27)$$

Já o operador de troca, que não tem como variável independente as coordenadas dos

elétrons, pode ser descrito pela Equação 2.28:

$$\hat{K}_b(i) = \int \theta_b^*(r_j) \frac{1}{r_{ij}} \rho_{ij} \theta_b(r_j) dr_j \quad (2.28)$$

O valor médio esperado do operador de troca $\hat{K}_b(i)$ aplicado ao orbital $\theta_a(r_i)$ é dado pela Equação 2.29:

$$K_{a,b} = \int \theta_a^*(r_i) \theta_b(r_i) \frac{1}{r_{ij}} \theta_b^*(r_j) \theta_a(r_j) dr_i dr_j \quad (2.29)$$

A solução da equação de Hartree-Fock é obtida de forma auto consistente (*Self Consistent Field* – SCF), dado que o spin-orbital pristina forma um operador de Fock, que fora aplicado no primeiro θ_a , gerando um novo spin-orbital. O processo acontece de forma iterativa até que a convergência, previamente estipulada, seja atingida. É importante notar que a energia final jamais será a energia exata do sistema, pois no início da manipulação matemática, fora adotada uma simplificação de campo médio eletrostático, ou seja, temos uma solução aproximada. O procedimento introduzido por Roothaan e Hall (HALL, 1951)(ROOTHAAN, 1951) é fundamental para resolução da equação de Hartree-Fock. A ideia tem como pilar a simplificação da solução da equação através da expansão da parte espacial dos spin-orbitais moleculares em termos de um conjunto de funções-base. Idealmente, seria necessário um conjunto de funções completo e infinito, mas a utilização de um arranjo finito de funções de onda contínuas é o suficiente. A Equação 2.30 exhibe a função de onda em função do conjunto de base de L elementos.

$$\theta_i = \sum_{\mu=1}^L c_{\mu i} \chi_{\mu}; \{ \chi_{\mu}(r) | \mu = 1, 2, 3, \dots L \} \quad (2.30)$$

Sendo $c_{\mu i}$ os coeficientes de expansão. A estratégia de Roothaan-Hall envolve a transcrição de complexas equações integro-diferenciais em problemas de pseudo-autovalores. A chamada equação matricial de Roothaan, demonstrada pela Equação 2.31, pode ser obtida através do conceito de combinação linear de orbitais atômicos.

$$Fc = Sc\varepsilon \quad (2.31)$$

Onde F é o operador Fock projetado no conjunto de base, c é a matriz composta pelos coeficientes de expansão, S é a matriz de sobreposição entre os elementos do conjunto de base e ε é uma matriz diagonal composta pelas energias dos orbitais. É importante definir a matriz densidade do sistema, que tem os elementos descritos por $P_{a,b} = 2 \sum_j c_{bj}^* c_{aj}$, que é uma definição conveniente, visto que o produto de coeficientes é recorrente na expansão

da energia total. A solução também é realizada de forma auto consistente, de modo que uma densidade inicial c é escolhida, de modo que se torna possível obter F e o conjunto de autofunções, neste caso, os orbitais moleculares. O valor de c é atualizado através da escolha dos novos orbitais de mais baixa energia a serem ocupados, gerando também uma atualização na matriz densidade. Assim, obtém-se uma nova matriz Fock e as iterações continuam até que um critério de convergência seja atingido.

2.2.1.1 Funções de Base

As funções de base são funções atômicas aplicadas para formação de orbitais moleculares pela combinação linear de orbitais atômicos (CLOA), conforme a equação (30). Os principais tipos de funções de base são as funções de Slater (STO) ou funções gaussianas (GTO). O formato das funções de Slater é apresentado na Equação 32:

$$\chi = Nr^a e^{-br} Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (2.32)$$

Dado que a constante de normalização é representada por N , enquanto os parâmetros são a e b . Y_{lm} é um harmônico esférico, enquanto (r, θ, φ) retratam as coordenadas polares esféricas que caracterizam a posição do elétron em relação ao núcleo. Funções de Slater e gaussianas tem como ponto central os núcleos dos átomos das moléculas. As funções gaussianas cartesianas têm a forma geral:

$$\chi = Nx^i y^j z^k e^{-\alpha r^2} \quad (2.33)$$

Onde x, y e z representam as coordenadas cartesianas do elétron, dada uma distância r do núcleo, α é uma constante positiva e i, j e k partem de um conjunto de números inteiros não negativos. Quando o somatório dos três constituintes deste conjunto é igual a zero, isto é $i + j + k = 0$, diz-se que são gaussianas do tipo s . Se $i + j + k = 1$, do tipo p e, caso $i + j + k = 2$, do tipo d . A nomeação desse tipo de função de base se dá pela formação dos índices $m - npG$, dado que m representa o número de funções dedicadas para os orbitais mais internos, n é o número de orbitais para a camada de valência e p indica o número de funções para orbitais de valência mais externos.

Ao se empregar o menor número de funções possíveis (aquelas que representam a configuração principal do estado fundamental do átomo) para representar um orbital molecular, diz-se que fora utilizada uma base mínima. Conjuntos bases maiores ou mais estendidas podem ser obtidas acrescentando mais orbitais, adicionando funções de polarização ou funções difusas. Um exemplo, é o conjunto de bases denominado *double-zeta* (DZ), que duplica as funções para cada orbital em relação a base mínima. Tem-se, também, os

conjuntos *triple-zeta*, *quadruple-zeta*, e assim sucessivamente, que realizam a respectiva multiplicação das funções de cada orbital. Também existem as funções conhecidas como *split-valence* (SV), que acrescentam uma função para cada orbital de caroço e duas para cada orbital da camada de valência, também chamada de *valence double-zeta* (VDZ).

Além das funções mencionadas, há ainda aquelas com a inclusão de funções de polarização, visando o deslocamento de densidade eletrônica para a região internuclear, de modo a melhor descrever a ligação química. As funções de polarização apresentam um número quântico l uma unidade acima do número quântico l respectivo das funções prévias. Nas bases *split-valence* de Pople, conhecidas com N-XYG, onde N é o número de gaussianas nas funções do caroço e XY o número de gaussianas nas funções de valência, a inclusão da função de polarização é denotada por ‘*’ após a letra G. Alternativamente, pode ser denotada pela inclusão de (d), que basicamente remete à inclusão de funções d em todos os átomos, exceto o hidrogênio, onde a função de polarização é uma função p representada pela notação (d, p), ou ‘**’. No presente trabalho, a base 6-31G* (DITCHFIELD; HEHRE; POPLÉ, 1971)(PETERSSON *et al.*, 1988) foi utilizada. A base 6-31G* é análoga à base 6-31G, com acréscimo de funções de polarização do tipo d nos átomos diferentes de hidrogênio e hélio. Na base 6-31G, a função do caroço contém uma contração com seis funções gaussianas (GTO) e uma função extra da camada de valência contém uma função gaussiana, enquanto a parte interna contém uma contração com três funções gaussianas.

2.2.2 Correlação Eletrônica

É bem conhecido que, para um arranjo com um grande número de funções de base, a função de onda Hartree-Fock pode alcançar cerca de 99% da energia total absoluta do sistema. A subtração dada pela energia não-relativística exata e a energia limite alcançada pela função de onda Hartree-Fock foi definida como a energia de correlação eletrônica.

A correlação eletrônica reside na realidade de que o movimento dos elétrons não acontece de forma independente, ou seja, existe uma correlação entre eles. Assim, é justificado que a função de onda Hartree-Fock não contabilize a contribuição desta parcela, visto que se considera um modelo de partícula independente. A energia de correlação eletrônica pode ser obtida pela contribuição que vai além da configuração HF. Estas contribuições são na literatura classificadas como correlação estática e correlação dinâmica. A primeira remete a existência de configurações eletrônicas degeneradas, enquanto a segunda é gerada de elétrons em um mesmo orbital espacial.

Alguns processos químicos, como dissociações moleculares e reações químicas, ocorrem na magnitude de ordem de 1% da energia total do sistema na região de equilíbrio. A parcela de correlação não contabilizada pode levar a um erro da mesma ordem dessa variação de energia envolvida nestes processos químicos. Torna-se, então, necessária a

introdução de novos métodos que buscam recuperar este 1% para que se possa ter a melhor acurácia das propriedades analisadas.

2.2.3 Teoria da Perturbação Møller-Plesset de Segunda Ordem (MP2)

Um método que busca recuperar a correlação eletrônica, usando a teoria da perturbação, é o método conhecido como Møller-Plesset, em particular descreve-se aqui o baseado na perturbação em segunda ordem (MP2).

Em teoria de perturbação, o Hamiltoniano eletrônico total do sistema é separado pelo somatório do Hamiltoniano não perturbado $\hat{H}^{(0)}$, cuja solução já é conhecida, e o Hamiltoniano perturbado $\hat{H}^{(1)}$, não conhecido. Podemos escrever:

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda\hat{H}^{(1)} \quad (2.34)$$

O Hamiltoniano de perturbação pode ser escrito pelo Hamiltoniano total subtraído do Hamiltoniano não perturbado Hartree-Fock:

$$\hat{H}^{(1)} = \hat{H} - \hat{H}^{(0)} \quad (2.35)$$

$$\hat{H}^{(1)} = \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{j=1}^N \left[\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1) \right] \quad (2.36)$$

Analogamente, a soma entre as energias Hartree-Fock e a energia de perturbação fornece a energia do sistema:

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} \quad (2.37)$$

De modo que:

$$\begin{aligned} E &= \langle \psi^{(0)} | \hat{H}^{(0)} | \psi^{(0)} \rangle + \langle \psi^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \psi^{(0)} \rangle \\ &= \langle \psi^{(0)} | \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)} | \psi^{(0)} \rangle \\ &= \langle \psi^{(0)} | \hat{H} | \psi^{(0)} \rangle \\ &E^{RHF} \end{aligned}$$

Assim, torna-se evidente que, ao introduzir apenas a perturbação de primeira ordem ($\hat{H}^{(1)}$), a energia do sistema não é alterada. Desta maneira, faz-se necessária a introdução

da perturbação em segunda ordem, onde a expressão para a energia pode ser escrita como:

$$E^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \psi_0^{(0)} \rangle^2}{E_0^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (2.39)$$

De acordo com o teorema de Brillouin, as integrais relacionadas aos determinantes de excitação simples em relação a configuração Hartree-Fock são nulas, isto é, não interferem na função de onda. A regra de Slater-Condon constata que os as integrais relacionadas aos determinantes de excitações de nível superior a dois também são nulas. Deste modo, então, apenas as integrais relacionadas aos determinantes de excitação duplas interferem com a função de onda no estado fundamental. Assim, pode-se escrever a expressão de modo que a equação tenha como argumentos apenas a função de onda no estado fundamental, os spin-orbitais a , b , r , s e as energias destes respectivos orbitais:

$$E_{correc} = E^{MP2} - E^{HF} = \sum_{a < b} \sum_{r < s} \frac{\langle \psi_0 | \hat{H}^{(1)} | \psi_{ab}^{(rs)} \rangle^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s} \quad (2.40)$$

Os índices r e s se referem aos spin-orbitais virtuais ocupados pelas excitações duplas, enquanto a e b representam os spin-orbitais ocupados no estado fundamental. Cálculos MP2, em geral, a energia contabiliza entre 80~90% da energia de correlação.

2.2.4 Interação de Configuração (CI)

O método de interação de configuração (CI) baseia-se no princípio variacional, assim como o Hartree-Fock. O método de interação de configuração possui um caráter multi-configuracional, pois descreve o sistema através de uma combinação linear de funções de diferentes configurações, de modo que cada configuração se relaciona a um coeficiente que é associado à sua respectiva contribuição para um dado estado eletrônico, considerando uma configuração de referência.

As funções inseridas na combinação são chamadas de função de configuração de estado (*Configuration State Function – CSF*) descrita pela seguinte forma:

$$|\psi_0\rangle = \sum_{i=0}^n C_i |\psi_i\rangle \quad (2.41)$$

Os C_i são os coeficientes interações de configuração, e representam a ponderação referente a cada configuração. Os ψ_i s representam os determinantes de cada respectiva configuração. Partindo da configuração Hartree-Fock ($|\psi_0\rangle$), um determinante que re-

presenta uma excitação simples ($|\psi_a^r\rangle$) e um determinante que representa uma excitação dupla ($|\psi_{ab}^{rs}\rangle$) podem ser descritas respectivamente como:

$$|\psi_0\rangle = |\theta_1\theta_2\cdots\theta_a\theta_b\cdots\theta_N\rangle \quad (2.42)$$

$$|\psi_a^r\rangle = |\theta_1\theta_2\cdots\theta_r\theta_b\cdots\theta_N\rangle \quad (2.43)$$

$$|\psi_{ab}^{rs}\rangle = |\theta_1\theta_2\cdots\theta_r\theta_s\cdots\theta_N\rangle \quad (2.44)$$

$|\theta_1\theta_2\cdots\theta_a\theta_b\cdots\theta_N\rangle$ representa o conjunto de spin-orbitais ocupados pelos N elétrons do sistema na função de onda Hartree-Fock, e o conjunto $|\theta_{N+1}\theta_{N+2}\cdots\theta_r\theta_s\cdots\theta_k\rangle$ representa os spin-orbitais virtuais, isto é, não previamente ocupados. Assim, a função de onda do sistema é definida pela função de onda do estado fundamental, acrescentada do somatório das configurações de estado de excitações simples, duplas, triplas, etc. Podemos, então, definir a função de onda do sistema como:

$$|\phi_0\rangle = |\psi_0\rangle + \sum_{ar} C_a^r |\psi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} C_{ab}^{rs} |\psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{\substack{a < b < c \\ r < s < t}} C_{abc}^{rst} |\psi_{abc}^{rst}\rangle + \sum_{\substack{a < b < c < d \\ r < s < t < v}} C_{abcd}^{rstv} |\psi_{abcd}^{rstv}\rangle + \dots \quad (2.45)$$

Denomina-se a função de onda de configuração completa, ou *full CI*, quando se contabiliza na função todas as possíveis excitações dentro do sistema. Todavia, seu custo computacional se torna inviável. Deste modo, na prática, é realizada uma restrição destes termos.

Levando em contabilização apenas excitações simples e duplas, a função de onda recupera cerca de 90% da correlação eletrônica, dentro do limite da base atômica. Deste modo, quanto mais completo for o arranjo de funções de base, melhor é caracterizada e energia de correlação eletrônica.

2.2.5 Método do Campo Auto Consistente Multiconfiguracional (MCSCF) e Complete Active Space Self-Consistent Field (CASSCF)

O método do campo auto consistente multiconfiguracional é constituído, basicamente, de uma função de onda CI interrompida. Porém, no cálculo CI, os orbitais moleculares são os mesmos obtidos na função de onda Hartree-Fock, isto é, apenas os coeficientes dos

orbitais ocupados são minimizados pelo princípio variacional. O fundamento do método MCSCF é a consideração de um pequeno número de configurações, porém com uma apropriada escolha dos orbitais, juntamente com a otimização dos coeficientes ($C_{\mu i}$) de outros orbitais moleculares pertencentes às configurações consideradas, também através do método variacional. Ou seja:

$$|\psi_{MCSCF}\rangle = \sum_I C_I |\psi_I\rangle \quad (2.46)$$

$$|\psi_I\rangle = \sum_{\mu} C_{\mu i} |\phi_i\rangle \quad (2.47)$$

Assim, levando em conta a otimização da função de onda CI, que contabiliza tanto a otimização dos coeficientes de expansão das várias configurações, quanto a otimização dos orbitais, é esperado que esse tipo de cálculo tenha um elevado custo computacional e seja dependente do conjunto de funções de base utilizados. De modo a tornar o cálculo custosamente viável, restringe-se as funções de configuração de estado, predefinidas para o cálculo. O método inclui, o que se denomina como correlação estática dos elétrons, visto que os coeficientes de ambas as expansões são otimizados.

Uma forma prática e útil de realizar o método MCSCF é através do método CASSCF (*Complete Active Space Self-Consistent Field*). A ideia consiste em dividir os orbitais em dois subgrupos, sendo eles o espaço ativo e o espaço inativo. Os orbitais de mais baixa energia, conhecidos como orbitais de caroço, normalmente fazem parte do espaço inativo e não são considerados para as excitações. Alguns orbitais duplamente ocupados e os orbitais virtuais mais próximos da fronteira farão parte do espaço ativo e, dentro deste, todo o arranjo de combinações será contabilizado para a formação dos determinantes de Slater que serão inclusos no cálculo. Orbitais virtuais de mais alta energia também tendem a permanecer no espaço inativo. A Figura 1 exemplifica a divisão:

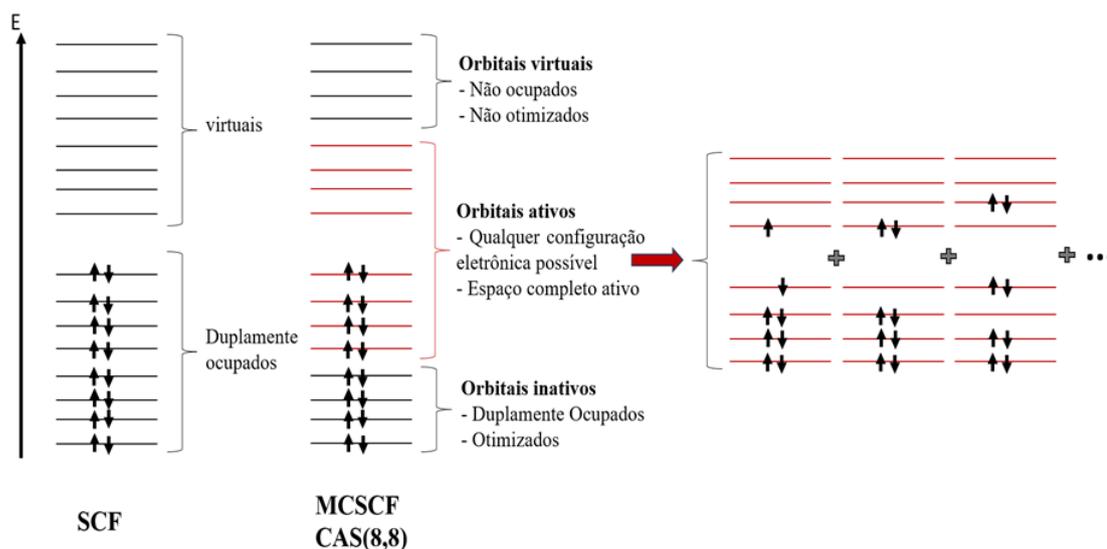


Figura 2.1 – Exemplificação do CASSCF, onde CAS(8,8) indica 8 elétrons e 8 orbitais participando do espaço ativo.

Escolher um bom espaço ativo é imprescindível para o bom funcionamento do procedimento. Já que a metodologia se inicia com a função de onda Hartree-Fock, uma lógica válida de escolha dos orbitais poderia se basear na ordem de energia. A mesma análise pode ser realizada após um prévio cálculo CASSCF, tal que se conheça o número de ocupações dos orbitais naturais, fazendo com que o espaço ativo do novo cálculo fosse formalizado neste pilar. A experiência com o método e com a estrutura estudada pode ser de grande valia ao performar este tipo de cálculo. Em geral, quando possível, os orbitais e os elétrons de valência podem ser uma boa escolha. Métodos de escolha de espaços ativos pode ser visto nos artigos de revisão (LISCHKA *et al.*, 2018)(SZALAY *et al.*, 2012).

2.2.6 *Multireference Configuration Interaction (MRCI) e Complete Active-Space Second-Order Perturbation Theory (CASPT2)*

O método CASSCF, descrito acima, inclui boa parte da correlação estática, porém tem um número de configurações relativamente pequeno, ou seja, não se contabiliza o que é conhecido como a correlação dinâmica, a não ser para sistemas pequenos. Deste modo, se torna necessário métodos que incluam também a correlação dinâmica. O método *Multireference Configuration Interaction* (MRCI), concilia os métodos MCSCF e interação de configuração. Convencionalmente, o método de interação de configuração utiliza como referência uma função de onda Hartree-Fock, porém, no método MRCI, a função de onda de referência utilizada é provinda de um cálculo MCSCF ou CASSCF. Analogamente ao tratamento CI, a expansão realizada no método MRCI é truncada nas excitações simples e duplas no espaço de referência gerado pela função de onda MCSCF ou CASSCF, conhecido

como MRCISD.

A metodologia MRCISD apresenta problemas de extensividade e de tamanho que pode ser corrigido, entre outros, pelo método de correção de Davidson, descrito como:

$$\Delta E_{CD} = \left(1 - \sum_{p \in P} C_p^2 \right) (E_{MRCISD} - E_0) \quad (2.48)$$

Onde C_P representam os coeficientes do espaço de referência (P), E_{MRCISD} a energia do estado fundamental obtida via MRCISD e E_0 a energia do estado fundamental da função de onda de referência, obtida via MCSCF ou CASSCF. Comumente, se representa a aplicação da correção de Davidson no cálculo multirreferencial com a inclusão de +Q à notação do método, isto é, MRCI+Q.

Um outro método utilizado para a obtenção da correlação dinâmica consiste em utilizar teoria de perturbação em segunda-ordem tendo a função de onda CASSCF com função de ordem-zero, conhecido como o método CASPT2. O método CASPT2 é consistente no tamanho e na extensividade, porém tem algumas limitações. Pode-se apontar uma delas quando certas configurações que foram incluídas na expansão da função de onda apresentam valores de energia similares aos da função de referência, que são chamados de estados intrusos, e levam a denominadores pequenos em termos da expressão de segunda ordem da energia. Porém, o problema pode ser resolvido com a técnica de *shift*, que separam as energias dos estados intrusos. É preciso checar a possível existência de estados intrusos, averiguando a ponderação da função de onda referencial, o valor dos denominadores e os coeficientes das configurações que podem estar causando o problema.

Outro método que recupera a correlação dinâmica é o método de correção *Multi-reference averaged quadratic coupled-cluster* (MR-AQCC) que consiste na repartição do conjunto de funções de configuração de estado utilizados na expansão MRCISD, visando a aproximação do funcional analítico para a energia de correlação que, deste modo, é caracterizada pela diferença entre a energia *full* CI e a energia MRCISD correspondente. O método *full* CI poderia ser alcançado a partir da inclusão de todas as excitações de orbitais ocupados no espaço de referência para todos os orbitais virtuais. Considerando que o espaço *full* CI (ψ_{FCI}) fora particionado tal que $\psi_{FCI} = \psi_0 + \psi_c$, onde ψ_0 remete ao espaço das funções de referência e ψ_c é dado pelo complemento de ψ_0 , para que se obtenha o *full* CI. Considerando que ψ_c remete ao complemento ortogonal de ψ_0 , tal que $\langle \psi_c | \psi_0 \rangle = 0$, e que ψ_0 é normalizada, tem-se que o funcional da energia de correlação é dado por:

$$F[\psi_c] = \frac{\langle \psi_{FCI} | \hat{H}_{el} - E_0 | \psi_{FCI} \rangle}{\langle \psi_{FCI} | \psi_{FCI} \rangle} \quad (2.49)$$

Realizando a substituição de ψ_{FCI} pela soma que lhe caracteriza, tem-se:

$$F[\psi_c] = \frac{\langle \psi_0 + \psi_c | \hat{H}_{el} - E_0 | \psi_0 + \psi_c \rangle}{[1 + \langle \psi_c | \psi_0 \rangle]} \quad (2.50)$$

O método MR-AQCC visa a aproximação de ψ_0 e ψ_c através de dois subespaços complementares da expansão CI completa e a minimização do funcional obtido. Desta maneira, a expansão é particionada como um espaço interno e seu complemento, que condiz ao espaço das CSFs ortogonais ao espaço interno. O espaço interno contabiliza todas as CSFs que tenham a ocupação igual a pelo menos uma das CSFs do espaço de referência. Considerando um espaço de referência CAS, todas as excitações de referência estariam inclusas no espaço interno. O segundo espaço contabilizaria as CSFs restantes, de modo que, analogamente à Equação 2.50, o funcional correspondente a cada estado α se tornaria:

$$F_\alpha[c^\alpha] = \frac{\langle \sum_i c_i^\alpha \varnothing_i | \hat{H}_{el} - E_0^\alpha | \sum_i c_i^\alpha \varnothing_i \rangle}{1 + G \sum_{i \notin int} c_i^\alpha \varnothing_i} \quad (2.51)$$

Dado que E_0^α remete à energia correspondente ao α -ésimo estado, procedente do espaço interno, onde G pode ser descrito como:

$$G = \frac{1 - (n_{el} - 3)(n_{el} - 2)}{n_{el}(n_{el} - 1)} \quad (2.52)$$

n_{el} representa o número de elétrons correlacionados. Este parâmetro é justificado de maneira bastante complexa, com base no método *Coupled Cluster*. O espaço de referência é normalizado e G contabiliza uma correção realizada no espaço não-interno, visando a aproximação do funcional exato.

No método MR-AQCC a correção para a energia de correlação é realizada *a priori*, ou seja, paralelamente ao processo iterativo, levando a mudanças nas contribuições das CSFs, quando comparadas ao cálculo CI. Em certas ocasiões, estas mudanças podem inserir *intruder states*, que se definem por contribuições nítidas (comumente $\geq 10\%$) das funções de configuração de estado não inclusas no espaço de referência. Estas configurações de estados *intruder* tende a gerar problemas de convergência, que são solucionados por suas inclusões delas no espaço de referência.

2.2.7 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

Uma outra abordagem no cálculo de estrutura eletrônica, ao invés de se utilizar métodos baseados na função de onda, consiste na teoria do funcional de densidade que expressa da energia total do sistema em termos da densidade eletrônica. A metodologia tem como

fundamento dois teoremas, originalmente propostos por Pierre Hohenberg e Walter Kohn (??), que destacam a densidade eletrônica. O primeiro diz que a energia total pode ser descrita por uma única função de densidade eletrônica, enquanto o segundo é análogo ao princípio variacional, que relaciona a energia do estado fundamental com a densidade do estado fundamental, ou seja:

1. **Primeiro Teorema de Hohenberg-Kohn:** O potencial externo, que fornece a energia total do sistema, é função única da densidade eletrônica, além de um acréscimo trivial de uma constante.
2. **Segundo Teorema de Hohenberg-Kohn:** O funcional que calcula a energia do estado fundamental de um sistema apenas calcula a energia de ponto mínimo se, somente se, a densidade considerada for verdadeiramente a densidade do estado fundamental.

Pelo princípio fundamental da mecânica quântica, a função de onda é capaz de descrever um dado sistema, mas a densidade também pode exercer esse papel, de modo que se obtenha uma relação de equivalência entre ψ e ρ . De maneira geral, a densidade pode ser obtida a partir dos orbitais moleculares:

$$\rho(r) = \sum_i n_i |\theta_i(r)|^2 \quad (2.53)$$

Onde n_i representa a ocupação no determinante de Slater, podendo assumir os valores 0, 1 ou 2 e θ_i são os orbitais moleculares. A densidade deve fornecer uma descrição local dos efeitos de carga em todos os pontos espaciais do sistema, ou seja:

$$\int \rho(r) dr = N \quad (2.54)$$

A estratégia básica do funcional de densidade é minimizar o funcional de energia, de acordo com:

$$E = T_0 + \int v(r)\rho(r)dx + J[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (2.55)$$

Onde T_0 representa a energia cinética de elétrons não interagentes, do sistema fictício de Kohn-Sham. O termo $\int v(r)\rho(r)dx$ corresponde a interação elétrons-núcleo. $J[\rho]$ contabiliza a interação da densidade eletrônica com ela mesma, visto que elétrons se repelem, descrito como:

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (2.56)$$

Por último, têm-se o termo de correlação e troca (E_{XC}), que leva em consideração a parcela de energia que foi desprezada nos outros termos. Ele realiza correções em J e aplica restrições impostas por buracos de Coulomb e Fermi, fazendo com que o sistema seja bem descrito. O problema central da metodologia do funcional da densidade envolve o termo E_{XC} .

A minimização de energia se dá pela solução da chamada equação de Kohn-Sham (KOHN; SHAM, 1965), que é uma equação de autovalor e resulta em autovalores e autofunções que retratam as energias dos orbitais e os orbitais de Kohn-Sham, respectivamente, ou seja:

$$\left\{ -\frac{1}{2}\Delta + v + v_{Coulomb} + v_{XC} \right\} \theta_i = \varepsilon_i \theta_i \quad (2.57)$$

A equação resulta de uma variação nos spin-orbitais, que implica também numa variação de densidade, onde $\rho \rightarrow \rho + \delta\rho$. A soma $v + v_{Coulomb} + v_{XC}$ contabiliza toda interação eletrônica e a equação se resolve de forma auto consistente, dado um arranjo de orbitais inicial ou, neste caso, densidade inicial. Descrevendo o termo v_{XC} , conforme Equação 58, torna-se clara a dependência de E_{XC} .

$$v_{XC} = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(r)} \quad (2.58)$$

Existem diferentes maneiras de estipular E_{XC} . Uma primeira tentativa, sendo a aproximação mais simples, denominada Aproximação da Densidade Local (*Local Density Approximation* – *LDA*) se baseia apenas na densidade do elétron em cada dado ponto do espaço, $\rho(r)$. Trata-se de um funcional exato para gases de elétrons homogêneos, porém não alcança resultados pertinentes para uma análise quantitativa de ligação química em moléculas, por exemplo, visto que nesses sistemas os elétrons não se encontram simetricamente distribuídos. Outra aproximação se dá pelo gradiente generalizado (*Gradient Generalized Approximation* – *GGA*) e meta-GGA, que leva em consideração um gás de distribuição não simétrica de elétrons, que representa a não homogeneidade da densidade de elétrons num dado sistema real. Nesta abordagem, E_{XC} também é função do gradiente da densidade. Por último, pode-se apontar os funcionais híbridos, que contabilizam a porcentagem Hartree-Fock de energia de troca exata e a contribuição de outros funcionais. Uma comum abordagem se dá através da utilização do funcional B3LYP, que é formulado como:

$$E_{XC} = E_{XC}^{LSDA} + 0,20 (E_X^{HF} - E_X^{LSDA}) + 0,72 E_X^{B88} + 0,81 E_C^{LYP} + 0,19 E_C^{VWN} \quad (2.59)$$

Os parâmetros são obtidos a partir da interpolação com resultados experimentais, logo o B3LYP é classificado como um método semiempírico, e obtém resultados satisfatórios na descrição de diversos sistemas. E_{XC}^{LSDA} é a contribuição de correlação e troca da Aproximação da Densidade Local, com inclusão de componentes de spin (LSDA). E_X^{HF} é a energia Hartree-Fock de troca exata, enquanto E_X^{LSDA} corresponde à energia LSDA de troca. A correção de Becke de 1988 é contabilizada no termo E_X^{B88} , E_C^{LYP} indica a correlação de Lee-Yang-Parr e, por fim, E_C^{VWN} corresponde à correlação dada pelo potencial de Vosco-Wilk-Nusair.

Outro funcional também utilizado no presente trabalho é denominado ω B97xD, que se baseia na combinação de correções de longo alcance utilizando do funcional de troca e correlação B97. O parâmetro de Coulomb é representado por ω , X retrata o uso de uma porcentagem de troca Hartree-Fock de curto alcance e D se refere a uma correção empírica de dispersão numa tentativa de reproduzir os efeitos de Van der Walls. Deste modo, a energia de troca e correlação deste funcional pode ser obtida através por:

$$E_{XC}^{\omega B97X} = E_x^{LR-HF} + C_x E_x^{SR-HF} + E_x^{SR-B97} + E_c^{B97} \quad (2.60)$$

E_x^{LR-HF} se refere a energia de troca em longo alcance, em nível Hartree-Fock e E_x^{SR-HF} à contribuição Hartree-Fock na energia de troca em curto alcance. A energia de troca obtida de acordo com o estipulado por Beck se dá pelo termo E_x^{SR-B97} e, finalmente, a correlação proposta por Becke é contabilizada pelo termo E_c^{B97} . Já a correção de dispersão pode ser vista como:

$$\sum_{i=1}^{N_{at}-1} \sum_{j=i+1}^{N_{at}} \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{damp}(R_{ij}) \quad (2.61)$$

Onde a função parâmetro é dada por:

$$f_{damp}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + a \left(\frac{R_{ij}}{R_r} \right)^{-12}} \quad (2.62)$$

N_{at} condiz ao número de átomos do sistema, C_6^{ij} representa o coeficiente de dispersão referente ao par de átomos ij , e R_{ij} é a distância entre os respectivos.

2.3 Descritores de Estabilidade

2.3.1 *Harmonic Oscillator Model of Aromaticity (HOMA)*

O descritor denominado Harmonic Oscillator Model of Aromaticity (HOMA) (KRYGOWSKI, 1993) é um descritor utilizado para estimar a aromaticidade de sistemas de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. Ele é baseado na geometria otimizada das estruturas estudadas. Seus índices são calculados individualmente para cada anel de seis átomos da seguinte forma:

$$HOMA = 1 - \frac{\alpha}{n} \sum (R_{opt} - R_i)^2 \quad (2.63)$$

R_{opt} representa o valor do comprimento de ligação de referência que será calculado, enquanto os R_i 's retratam os valores dos comprimentos de ligação das estruturas otimizadas. O multiplicador α é um fator de normalização, que é intrínseco aos átomos que formam a ligação, e garantem que valores de HOMA próximos de 1 representem alta aromaticidade e próximos de zero descrevam compostos não aromáticos de Kekulé. O número de ligações na molécula é representado por n . Alguns valores dos parâmetros podem ser encontrados na Tabela 2.1 (GHOSH; PERIYASAMY; PATI, 2011) (MADURA; KRYGOWSKI; CYRAŃSKI, 1998) (ZBOROWSKI *et al.*, 2013) .

Tabela 2.1 – Alguns valores de R_{opt} e α , para o cálculo do índice HOMA.

| Tipo de Ligação | R_{opt} | α |
|-----------------|-----------|----------|
| C-C | 1,38800 | 257,700 |
| B-C | 1,42350 | 104,507 |
| B-B | 1,5693 | 250,544 |

2.3.2 *Gap Singleto-Tripleto (S-T)*

O gap Singleto-Tripleto (S-T) é descritor utilizado para estimar a estabilidade molecular do estado fundamental. Ele remete à diferença de energia entre o estado fundamental, de simetria de spin singleto, e o primeiro estado excitado de simetria tripleto, também chamada de diferença de energia ou gap/splitting singleto-tripletto. Como os cálculos para o estado tripletos foram realizadas na geometria do estado fundamental, chamado de cálculo pontual (*single point*), os gaps são chamados de verticais. Considerando o estado fundamental como tendo uma configuração de camada fechada, os estados singletos e tripletos representados por uma única configuração podem ser representados conforme a Figura 2.2.

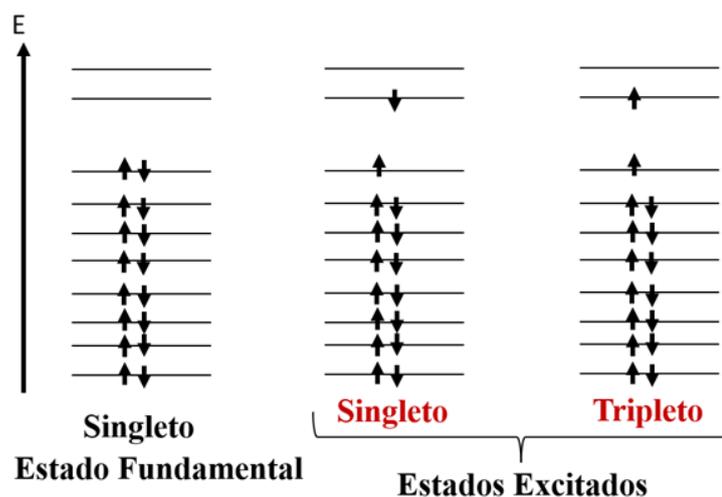


Figura 2.2 – Esquema de acoplamento para o estado fundamental singlete e para os primeiros estados excitados singlete e tripleto.

O gap/splitting singlete-triplete é usado para avaliar a estabilidade das moléculas. Quanto maior for o valor do gap, maior deve ser a energia necessária para promover uma excitação do estado fundamental para o estado excitado tripleto de mais baixa energia, e assim, mais estável deve ser aquela determinada estrutura molecular. Mesmo com um número par de elétrons, o estado de simetria singlete pode apresentar um caráter radicalar possuindo uma configuração singlete de camada aberta (open-shell) em seu estado fundamental, indicando uma baixa estabilidade daquele dado sistema, quando comparado a um estado de configuração de camada fechada (closed-shell). Além disso, métodos multiconfiguracionais permitem a avaliação da contribuição de diferentes configurações eletrônicas na função de onda do estado fundamental, permitindo assim ser utilizado como mais um parâmetro que pode ser associado diretamente com a estabilidade das estruturas.

2.3.3 *Fractional Occupation Number Weighted Density (FOD)* e o Número de Elétrons Efetivamente Desemparelhados calculado via Equação Não-Linear de Head-Gordon

Uma análise do caráter radicalar e, conseqüentemente, da estabilidade, em nível DFT, pode ser realizada a partir do procedimento Fractional Occupation Number Weighted Density (FOD) (BAUER; HANSEN; GRIMME, 2017)(GRIMME; HANSEN, 2015)(PÉREZ-GUARDIOLA *et al.*, 2018), que propõe uma densidade fracionária considerando a contribuição de elétrons fortemente correlacionados, também chamados de “elétrons quentes”. A inspeção da densidade dá-se por:

$$\rho^{FOD}(r) = \sum_i^N (\delta_1 - \delta_2 f_i) |\psi_i(r)|^2 \quad (2.64)$$

Assim, a densidade fracionária (ρ^{FOD}) é obtida pelo somatório que leva em consideração todos os elétrons do sistema. Dado que os ψ_i 's representam os spin-orbitais moleculares, seu quadrado remete à densidade de probabilidade, os f_i 's introduzem a parcela dos números de ocupação fracionários e é obtido a partir da distribuição de Fermi-Dirac, ou seja:

$$f_i = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_i - E_f}{kT_{el}}} + 1} \quad (2.65)$$

Os ϵ_i e E_F representam, respectivamente, a energia do spin-orbital relacionado e a energia de Fermi. As constantes δ_1 e δ_2 , constituintes da Equação 2.64, assumem valor unitário arbitrariamente se ϵ_i for menor que E_F e, no caso de ϵ_i ser superior à E_F , assumem os valores 0 e -1, respectivamente. Como consequência, apenas os níveis ocupados de maneira fracionada serão levados em consideração. Integrando a densidade fracionária (ρ^{FOD}) em todo o espaço ocupado pela estrutura, obtém-se o N_{FOD} . O resultado contribui com o valor quantitativo referente ao número total de elétrons chamados quentes, ou desemparelhados pertencentes à estrutura. É importante apontar que, para o cálculo da temperatura eletrônica ótima (T_{el}), utilizada na Equação 2.65, a função empírica é dada por:

$$T_{el} = 20000K \times a_x + 5000K \quad (2.66)$$

Os termo a_x representa a fração de troca exata, não-local, de Fock, que depende do método utilizado e, no presente trabalho, utilizou-se o funcional B3LYP para a análise FOD, mas empregou-se $a_x = 20\% = 0,2$, pertencente ao funcional B3LYP (CHAI; HEAD-GORDON, 2008), fazendo com que a respectiva temperatura eletrônica utilizada para o cálculo fosse de 9000 K. Deste modo, este procedimento adotou a temperatura eletrônica pertencente ao método B3LYP e o nível de metodologia B3LYP/def2-TZVP, incluindo o critério de convergência estreita (Tight SCF). Uma análise mais rigorosa sobre o caráter radicalar das estruturas pode ser obtida através do cálculo baseado em método de funções de onda em nível MR-AQCC. Através da equação não-linear de Head-Gordon (HEAD-GORDON, 2003), que quantifica o número total de elétrons efetivamente desemparelhados, referido como N_u (DOEHNERT; KOUTECKY, 1980)(STAROVEROV; DAVIDSON, 2000), ou seja:

$$N_u = \sum_i^M n_i^2 (2 - n_i)^2 \quad (2.67)$$

Onde n_i representa a ocupação de um dado orbital i , enquanto o somatório considera todos os orbitais naturais.

3 Detalhes Computacionais

O presente projeto fez uso de pacotes tradicionais de programas de química quântica para realizar os cálculos. Os principais programas foram: MOLPRO (WERNER *et al.*, 2012) e Gaussian 06 (DENNINGTON; KEITH; MILLAM, 2019).

As principais tarefas de otimização, diferenças de energias singlete-triplete e análise FOD foram realizadas utilizando os métodos Teoria da Perturbação Møller-Plesset- MP2, Teoria do Funcional da Densidade- DFT, com o funcional B3LYP, Multireference Configuration Interaction- MRCI e Complete Active-Space Second-Order Perturbation Theory- CASPT2. Para os cálculos MP2 e DFT utilizou-se o programa Gaussian, enquanto para os outros métodos foi utilizado o programa MOLPRO.

Para a visualização e manipulação das imagens das moléculas, foi utilizado o programa JMOL (Jmol development team,).

Os cálculos do índice HOMA e construção das respectivas figuras foram realizados com um script Python que utiliza os arquivos .xyz como entrada e constrói a visualização através do pacote Matplotlib (HUNTER, 2007)

Além das ferramentas utilizadas, é importante mencionar o procedimento de obtenção das propriedades das moléculas. Inicialmente, todas as geometrias foram construídas derivando sua representação gráfica e um arquivo .xyz correspondente. Esta etapa também inclui a definição dos padrões de inserção dos átomos de Boro e a identificação da simetria dos sistemas. Uma vez configurada a geometria, segue-se os trabalhos de otimização da geometria aplicando B3LYP/def2-TZVP que fornece as geometrias otimizadas, orbitais e energias convergentes. A partir desses resultados, os demais descritores foram calculados e analisados.

O grupo de simetria usado para os cálculos foi o grupo C_{2v}, com exceção das estruturas: 1,2; 1,3; 1,5a; 1,8a; 2,3; 2,8a; 2,7 Diboronaftalenos e 1,2; 1,3; 1,1a; 1a,4a; 2,3; 2,1a Diboroantracenos, para as quais utilizou-se o grupo C₁.

Para os cálculos dos estados excitados, com o objetivo de encontrar a melhor função de onda CASSCF e sua posterior utilização nos métodos de correlação dinâmica, realizou-se alguns testes para a melhor escolha do espaço ativo. Deste modo, todos os orbitais do

tipo sigma (σ) foram mantidos inativos, ou seja, a escolha do espaço ativo foi centrada somente nos orbitais do tipo pi (π). Assim, para o Naftaleno e suas estruturas derivadas, o espaço ativo escolhido foi CAS (10,10) ou seja, no cálculo CASSCF foram geradas todas as configurações possíveis das excitações $\pi \rightarrow \pi^*$, de 10 elétrons em 10 orbitais ativos. Para os sistemas maiores (Antracenos e seus derivados) foi escolhido o espaço ativo CAS (8,10) ou seja, 8 elétrons em 10 orbitais.

4 Resultados e Discussão

4.1 Estruturas e Estabilidade

O primeiro passo na análise dos sistemas estudados é a otimização de sua geometria, que fornece uma descrição adequada do estado fundamental da função de onda dos sistemas, a partir da qual, todos os demais descritores e propriedades como geometria, orbitais e energias podem ser derivados

Escolheu-se a abordagem DFT (B3LYP/def2-TZVP) como metodologia para otimização geométrica das estruturas. É importante ressaltar que, durante a análise de frequências das moléculas, notou-se que nem todos os sistemas apresentavam geometria planar, e portanto algumas estruturas foram rodadas com simetria C1. Tais estruturas serão indicadas ao longo da discussão.

Com a geometria otimizada disponível, um descritor inicial importante é o índice HOMA. Partindo das estruturas de benzeno, naftaleno e antraceno bi-substituídos selecionados, o HOMA foi calculado para verificar a tendência de estabilidade, pelo critério de aromaticidade, conforme varia-se a posição das bi-substituições de Boro. As Figuras 4.1 e 4.2 mostram os índices calculados para cada anel independentemente.

Os resultados HOMA mostram que a inserção dos átomos de Boro pode reduzir ou aumentar o caráter aromático individual de cada anel do sistema, considerando-se a posição dos substituintes na estrutura. Tal efeito pode ser visto como uma consequência da distorção no comprimento das ligações C-C ao longo da molécula (Figura 4.3). Os menores índices de aromaticidade se deram quando a posição de substituição acarretou a presença da ligação B-B nas estruturas, visto que, nesses casos, a distorção das demais ligações C-C se deu de forma mais intensa (ex: estruturas 1,2; 1,8a e 2,3-Diboronaftaleno).

Quando os dois átomos de Boro se localizam num mesmo anel, tal região se torna antiaromática. Pode-se dizer então que, quão maior a proximidade dos átomos de Boro, maior a distorção na estrutura da molécula. De forma correlacionada, observou-se os sistemas de naftaleno bi-substituído, com tal característica, apresentaram geometria fora do plano (simetria C1), salvo as estruturas 1,4-Diboronaftaleno e 2,5a-Diboronaftaleno.

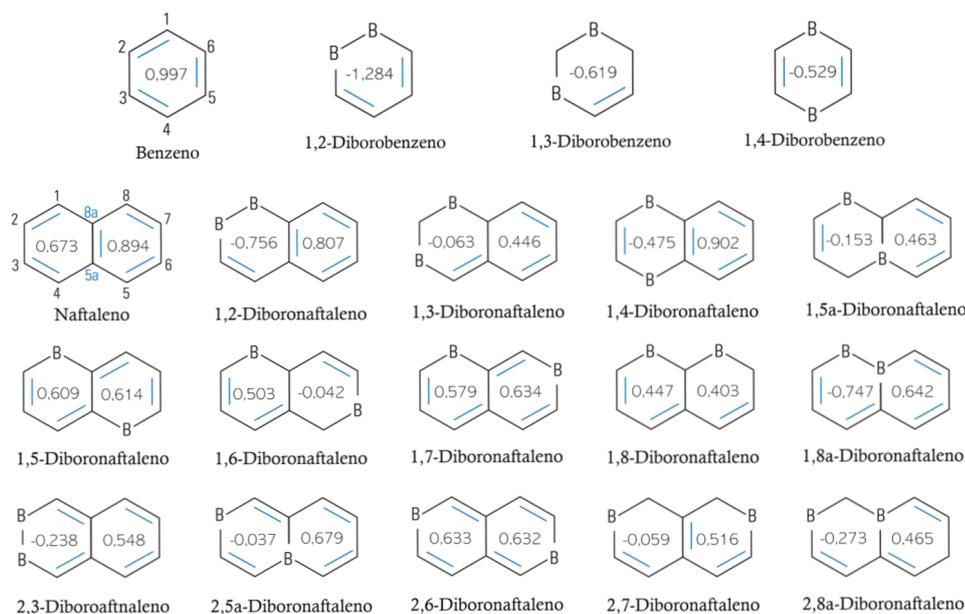


Figura 4.1 - Estruturas de Benzeno e Naftaleno substituídos com dois átomos de Boro e seus respectivos índices HOMA.

Os Diboroantracenos apresentaram comportamento semelhante quanto a relação entre proximidade dos átomos de Boro e anti-aromaticidade do anel, todavia, nessas moléculas foi possível observar que apenas as estruturas com ambos substituintes em um anel periférico apresentaram geometria fora do plano, a exemplo os sistemas 2,1a; 2,3; 1a,4a; 1,1a; 1,2 e 1,3-Diboroantraceno.

Por sua vez, os índices de aromaticidade mais altos foram obtidos para os mesmos sistemas que apresentaram caráter antiaromático em ao menos um de seus anéis. Observou-se, nesses casos, um aumento da aromaticidade nos demais anéis da estrutura com sua crescente distância em relação ao anel substituído.

Em termos de estabilidade dos substituintes no Naftaleno, destaca-se a estrutura 1,4-Diboronaftaleno. Nota-se que a substituição dos Boros na posição ‘para’ em um dos anéis conferiu ao segundo anel a maior aromaticidade dentro de tais sistemas, incluindo o próprio Naftaleno não-substituído. Além disso, a distância entre os átomos de Boro e sua posição simétrica no anel, foi suficiente para manter a molécula estável no plano, sem apresentar frequências imaginárias.

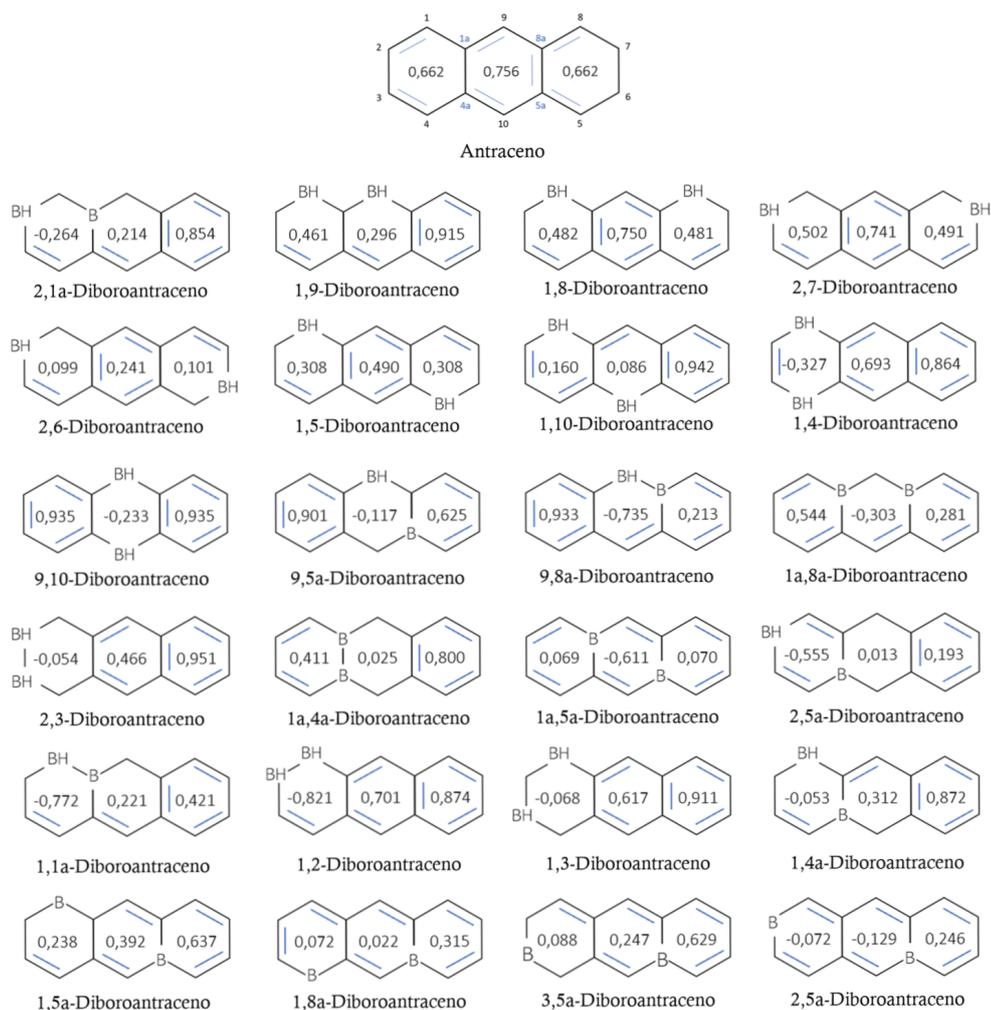


Figura 4.2 - Estruturas de Antraceno substituído com dois átomos de Boro e seus respectivos índices HOMA.

Semelhantemente, as estruturas 1,4-Diboroantraceno e 9,10-Diboroantraceno apresentam alta aromaticidade em seus anéis não-substituídos, indicativo de que, de maneira geral, a substituição na posição ‘para’, em especial no anel central da molécula, conferiu a mesma boa estabilidade, também mantendo as estruturas no plano.

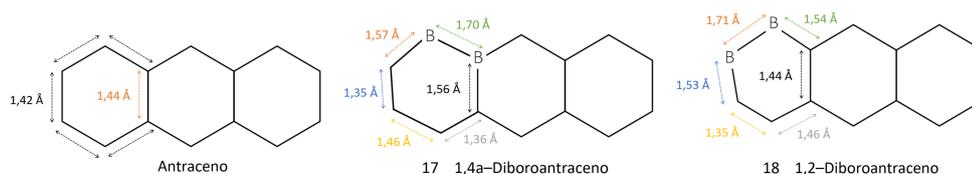


FIGURA 4.3 - Exemplos da distorção no comprimento das ligações nas estruturas de Diboroantraceno.

4.2 Gaps de Energia

A estabilidade molecular também é um conceito relacionado à aromaticidade e pode ser avaliada observando-se os *Gaps* de energia calculados. A partir dos orbitais obtidos, através das otimizações realizadas com DFT, o *gap* HOMO-LUMO pode ser destacado. A metodologia DFT não fornece uma descrição acurada dos orbitais virtuais, mas o *gap* de energia entre os orbitais de fronteira pode ser considerado como uma análise qualitativa válida. O *gap* HOMO-LUMO pode se relacionar a estabilidade fornecendo informações sobre quão facilmente um elétron pode ser excitado do último domínio ocupado para o orbital virtual de mais baixa energia.

Os gráfico retratado na Figura 4.4 mostra os valores obtidos do gap HOMO-LUMO, calculados a partir do valor de energia do orbital LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) menos a energia do orbital HOMO (*highest occupied molecular orbital*) das estruturas de Naftaleno. Nota-se que, das estruturas estudadas nenhuma apresenta valor de gap maior do que o Naftaleno não-substituído (4,778 eV). Dos sistemas dopados, destaca-se a estrutura 1,4-Diboronaftaleno com gap 3,796 eV, demonstrando novamente uma maior estabilidade da substituição na posição ‘para’ quando comparada com as demais substituições.

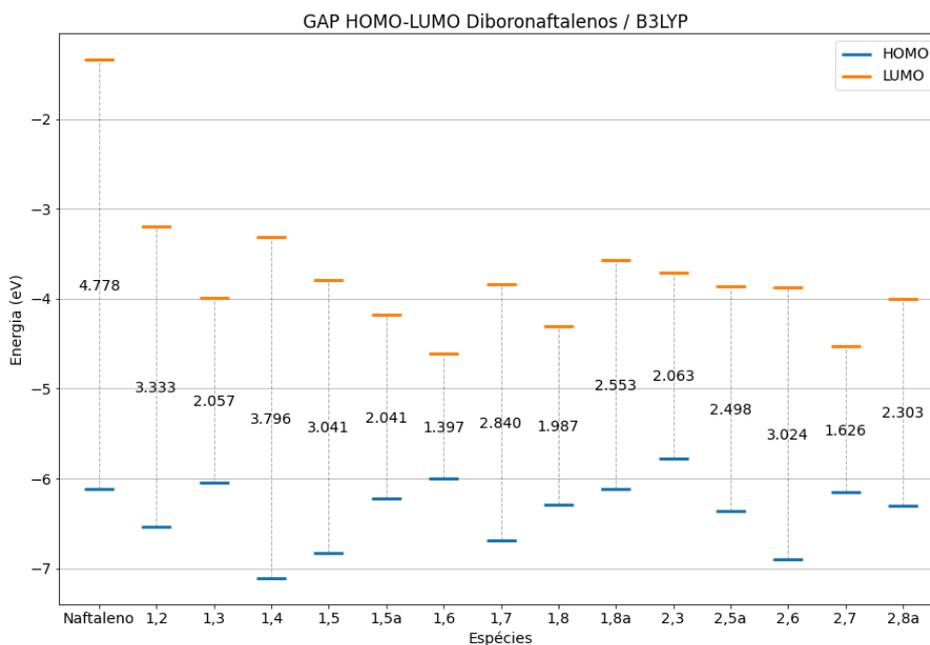


Figura 4.4 - Valores do gap HOMO-LUMO para o Naftaleno e suas estruturas derivadas, otimizadas com B3LYP.

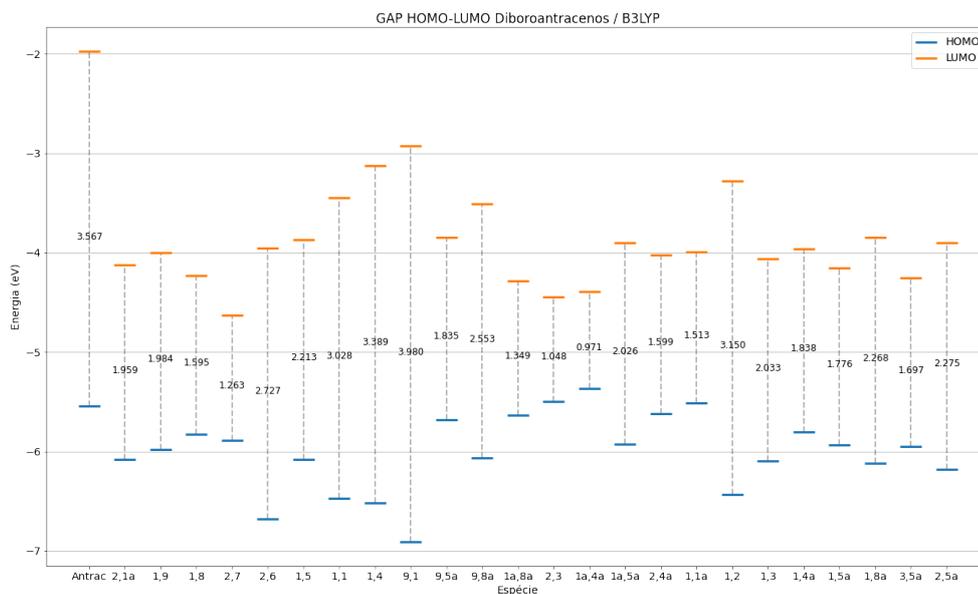


Figura 4.5 - Valores do gap HOMO-LUMO para o Antraceno e suas estruturas derivadas, otimizadas com B3LYP.

A Figura 4.5 mostra os resultados obtidos para os sistemas derivados do Antraceno. Foi observado que, em geral, os níveis de energia dos estados HOMO e LUMO seguem a tendência de estabilidade observada pela análise de aromaticidade das espécies. Os níveis de energia dos estados HOMO e LUMO são menores (comparados ao Antraceno) devido a uma redução relativa na densidade eletrônica. Novamente, nota-se discrepante diferença na estabilidade da estrutura 9,10-Diboroantraceno (3,980 eV) comparada as demais substituições e, desta vez, comparada ao próprio Antraceno (3,567 eV). Neste caso, houve um aumento de 12% na magnitude do Gap de energias HOMO-LUMO a partir da dopagem com átomos de Boro na descrita posição.

Além das tendências descritas nessa seção, o Apêndice A apresenta os valores de energia calculados para os orbitais de fronteira HOMO e LUMO de todas as espécies.

Outro importante descritor que pode ser derivado da análise da função de onda das estruturas é o *gap* Singlete-Tripleto. No presente estudo considerou-se apenas excitações verticais, ou seja, o *gap* calculado é a diferença entre o estado tripleto e o estado singlete, ambos na mesma geometria, ou seja a geometria otimizada do estado fundamental singlete.

O *gap* singlete-triplete se difere do *gap* HOMO-LUMO no sentido de que o estado de tripleto forçado é autoconsistente e convergente, já o *gap* HOMO-LUMO demonstra apenas a diferença de energia entre orbitais. Ambas análises fornecem uma interpretação do quão facilmente um elétron pode sofrer excitação, mas o *gap* singlete-triplete envolve estados eletrônicos reais.

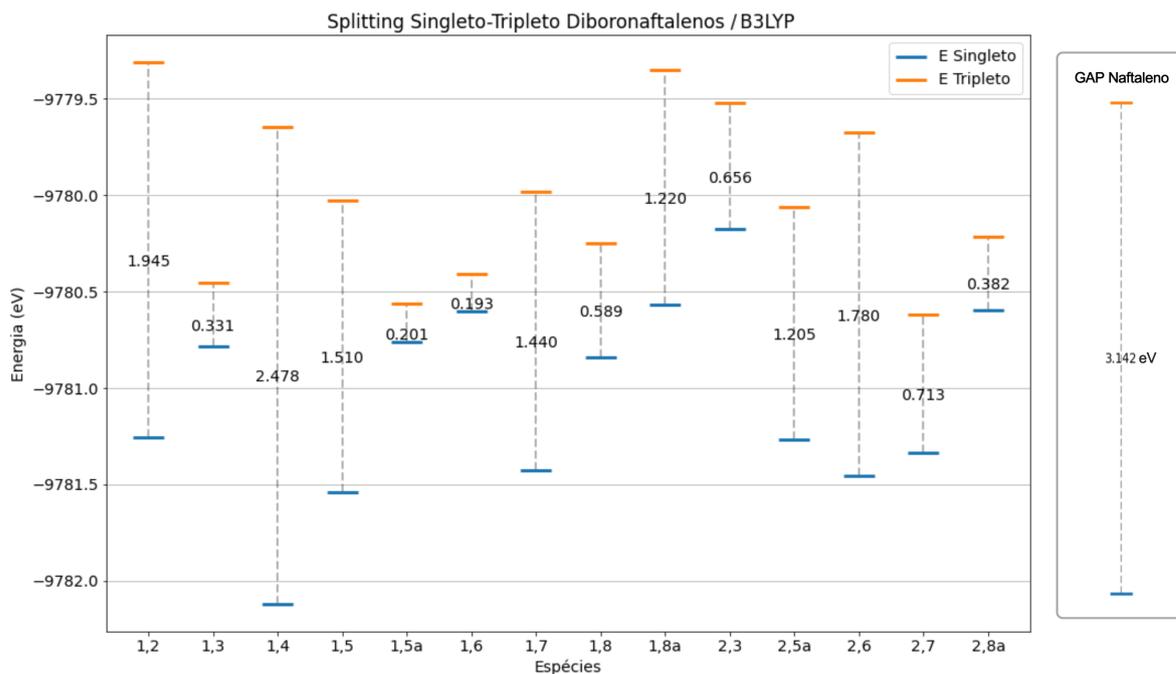


Figura 4.6 - Valores do gap Singlete-Tripleto vertical para o Naftaleno e suas estruturas derivadas, otimizadas com B3LYP.

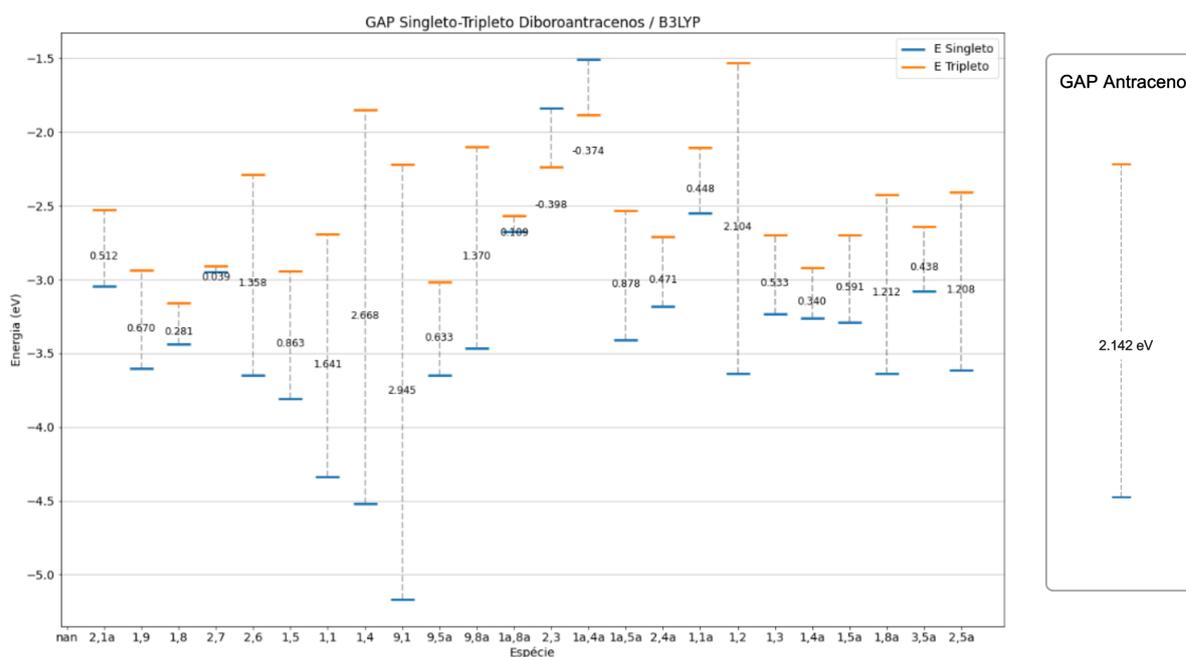


Figura 4.7 - Valores do gap Singlete-Tripleto vertical para o Naftaleno e suas estruturas derivadas, otimizadas com B3LYP.

Em relação aos valores do Gap singlete-triplete quanto menor for a diferença entre os dois estados, maior será a tendência da molécula em exibir elétrons desemparelhados, indicando assim maior instabilidade da estrutura. Deste modo, analisando os valores calculados para os Naftalenos (Figura 4.6), mais uma vez observa-se uma maior estabilidade

na estrutura 1,4-Diboronaftaleno (2,478 eV) e maior instabilidade nas estruturas 1,3; 1,5a; 1,6 e 2,8a-Diboronaftaleno.

A Figura 4.7, apresenta os resultados obtidos para os Antracenos, neste caso, nota-se que as estruturas 2,7 e 1a,8a-Diboroantraceno são as de maior instabilidade.

Destacam-se, mais uma vez, as estruturas 1,4-Diboroantraceno ($\text{Gap}_v = 2,668$ eV) e 9,10-Diboroantraceno (2,945 eV), por apresentarem valores maiores de Gap singleto-tripletto quando comparados ao Antraceno ($\text{Gap}_v = 2,142$ eV) não-substituído, reforçando novamente o caráter estável das mesmas, já previstos nos demais descritores.

4.3 Correlação Eletrônica

A correlação eletrônica é um desafio central na resolução da Equação de Schrodinger para sistemas multieletrônicos. Os vários métodos aproximados existentes resolvem este complexo efeito até certo ponto. No contexto atual, a correlação eletrônica pode ser dividido em correlação estática e correlação dinâmica. A correlação dinâmica surge do movimento dos próprios elétrons, pois são entidades com uma carga que irão interagir ao se mover dentro do sistema, e torna-se mais importante quando a quantidade de elétrons é grande. A correlação estática surge quando um sistema tem degenerescências (ou quase degenerescências) e o estado fundamental não pode mais ser descrito por um único determinante, mas por uma mistura de configurações (MOK; NEUMANN; HANDY, 1996), geralmente exigindo o uso de métodos multirreferenciais.

A análise FOD apresentada é uma abordagem DFT para quantificar o grau de elétrons ativos (fortemente correlacionado) na estruturas, levando em consideração uma densidade ponderada para quantificar o grau de correlação eletrônica estática em um determinado sistema no nível DFT. A densidade é obtida a partir dos cálculos efetuados com B3LYP e os orbitais de spin DFT são a referência para a construção da densidade fracional densidade.

A integral de ρ_{FOD} , sobre todo o espaço, tem como resultado a quantificação do total de elétrons altamente correlacionados (N_{FOD}), ou seja, os elétrons mais ativos do sistema. Um alto valor N_{FOD} indica mais centros de reatividade na estrutura, resultando em maior instabilidade. As Tabelas 4.1 e 4.2 demonstram os valores de N_{FOD} encontrados para as estruturas estudadas.

Iniciando com os sistemas derivados do Naftaleno (Tabela 4.1), observa-se que das estruturas substituídas o 1,4-Diboronaftaleno apresenta $N_{FOD} = 0,533$ (menor valor calculado entre as estruturas dopadas). No entanto, conforme esperado a partir das análises anteriores, tal valor ainda é superado pelo próprio Naftaleno ($N_{FOD} = 0,509$), indicando

um ganho de instabilidade na estrutura dopada. Embora a inserção dos átomos de Boro aumente o N_{FOD} do Diboronaftaleno nos casos apresentados, pode haver um grau de caráter biradical em determinadas estruturas e uma abordagem de multi-referencial será útil para fornecer análises mais aprofundadas da estrutura eletrônica para os derivados do Naftaleno.

Tabela 4.1– Valores de N_{FOD} calculados em B3LYP/def2-TZVP, para as estruturas bi-substituídas de Naftaleno.

| Sistema | N_{FOD} |
|----------------------|-----------|
| Naftaleno | 0,509 |
| 1,2-Diboronaftaleno | 0,706 |
| 1,3-Diboronaftaleno | 1,286 |
| 1,4-Diboronaftaleno | 0,533 |
| 1,5-Diboronaftaleno | 0,818 |
| 1,5a-Diboronaftaleno | 1,441 |
| 1,6-Diboronaftaleno | 1,401 |
| 1,7-Diboronaftaleno | 0,827 |
| 1,8-Diboronaftaleno | 1,207 |
| 1,8a-Diboronaftaleno | 1,122 |
| 2,3-Diboronaftaleno | 2,234 |
| 2,5a-Diboronaftaleno | 0,943 |
| 2,6-Diboronaftaleno | 0,767 |
| 2,7-Diboronaftaleno | 1,678 |
| 2,8a-Diboronaftaleno | 1,445 |

O valor de N_{FOD} obtido para as estruturas mais estáveis do Antraceno estão demonstradas, em ordem crescente de instabilidade, na Tabela 4.2. Nota-se que, da mesma forma que nas estruturas de Naftaleno, o N_{FOD} aumenta com a presença dos substituintes de Boro. No entanto, as estruturas 9,10 e 1,4-Diboroantraceno ainda apresentam valores baixos para tal índice, o que ainda concorda com a análise de estabilidade demonstrada pelos Gap Singleto-Tripleto, lacunas menores estão associadas ao caráter radical do estado fundamental e esse efeito aumenta a densidade fracionária à medida que os orbitais aumentam sua proximidade energética.

A Tabela B.1 (Apêndice B) mostra os valores calculados para demais estruturas derivadas do Antraceno.

Tabela 4.2– Valores de N_{FOD} calculados em B3LYP/def2-TZVP, para o Antraceno e estruturas 9,10-Diboroantraceno; 1,4-Diboroantraceno e 1,10-Diboroantraceno.

| Sistema | N_{FOD} |
|----------------------|-----------|
| Antraceno | 0,567 |
| 9,10-Diboroantraceno | 0,603 |
| 1,4-Diboroantraceno | 0,711 |
| 1,10-Diboroantraceno | 0,886 |

Um importante resultado dos cálculos do FOD é a própria densidade eletrônica, que fornece uma visualização de onde no sistema se encontram as densidades dos elétrons desemparelhados. Tal análise é, de certo modo, equivalente a uma abordagem multirreferencial e há um paralelo entre o N_{FOD} e N_U (número de elétrons efetivamente desemparelhados) bem como entre ρ_{FOD} e o gráfico de densidade desemparelhada (PINHEIRO *et al.*, 2017)(MILANEZ *et al.*, 2020). Deste modo, o FOD é uma ferramenta adequada para entender à necessidade de aplicação de métodos multirreferência para descrever determinado sistema.

A Figura 4.8 apresenta um comparativo entre as densidades do Naftaleno e das estruturas 1,4; 1,7; 1,3; e 1,5a-Diboronaftaleno no nível B3LYP/def2-TZVP. A quantidade de densidade visível está relacionada ao valor de N_{FOD} . O Naftaleno não-substituído possui densidade FOD bem distribuída sobre átomos de carbono. A estrutura 1,4-Diboronaftaleno apresenta maior densidade eletrônica (apesar de sutil) em torno dos átomos de Carbono 2 e 3, enquanto a menor densidade eletrônica é notada em torno dos átomos de Boro 1 e 4, e dos átomos de carbono 9 e 10, contudo, ainda assim se observa certa homogeneidade entre os anéis em termos da distribuição de densidade. O mesmo pode ser percebido na estrutura 1,7-Diboronaftaleno. Ao avaliar os sistemas 1,3 e 1,5a-Diboronaftaleno, que são as estruturas mais instáveis segundo os descritores anteriormente apresentados, nota-se que estes acumulam a maior densidade FOD nos anéis onde encontram-se os átomos de Boro, em especial nos Carbonos 2 e 4.

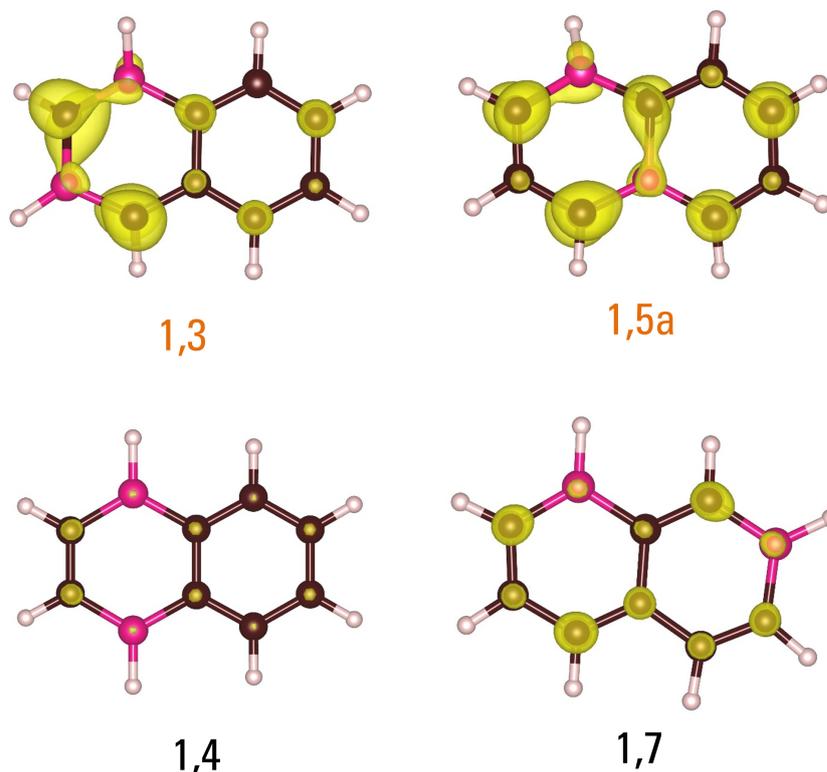


Figura 4.8 - Plot de densidade eletrônica das estruturas 1,3-Diboronaftaleno; 1,5a-Diboronaftaleno; 1,4-Diboronaftaleno, 1,7-Diboronaftaleno e Naftaleno não-substituído.

4.4 Análise dos Critérios para *Singlet Fission*

Inicialmente definida como o processo inverso da aniquilação Tripleto-Tripleto, a Fissão de Singlete (*Singlet Fission* - *SF*) é uma reação fotofísica na qual um estado excitado de spin-singlete é convertido em dois *excitons* de spin-triplete ($S^* \rightarrow T_1 + T_1$). Apesar de tal processo já ser conhecido desde 1965 (SINGH et al., 1965), o interesse no estudo deste fenômeno tem crescido nos últimos anos dado sua aplicação em materiais para dispositivos eletrônicos e células solares, causando um aumento no número de publicações acerca deste tema. Em especial, estudos computacionais têm sido decisivos na compreensão dos fatores mais relevantes para a eficiência da SF como as propriedades dos estados eletrônicos envolvidos.

Apesar de tais numerosos estudos, a quantidade de materiais orgânicos capazes de realizar Fissão de Singlete permaneceu limitada devido à restritiva lista de requisitos necessários para um composto ser capaz de exibir tal fenômeno.

Existem requisitos práticos para a Fissão de Singlete (como a interação eficiente entre duas moléculas adjacentes) porém, as duas exigências fundamentais para a ocorrência do fenômeno resultam das leis de conservação de energia. A primeira demanda da reação

é que a energia do estado S_1 seja igual ou maior do que o dobro da energia do mais baixo estado de tripleto ($E(S_1) \geq 2E(T_1)$). Para que a SF seja eficiente, esta deve superar caminhos alternativos de decaimento, uma potencial interferência neste sentido é a recombinação dos tripletos em estados de spin mais elevados ($T_1 + T_1 \rightarrow T_2$). Tal fusão é energeticamente proibida se o segundo estado de tripleto tiver maior energia do que a soma dos primeiros estados de tripleto, deste modo, tem-se que a segunda demanda da SF é que $E(T_2) > 2E(T_1)$. (CASANOVA 2018)

A avaliação de tais critérios requer o estudo detalhado da descrição dos estados eletrônicos direta e indiretamente envolvidos no processo. Portanto, para avaliar a capacidade dos sistemas estudados nesta dissertação em realizar a Fissão de Singlete, foi feita a caracterização de seus estados excitados a partir de cálculos multirreferenciais (conforme descrito na seção "Detalhes Computacionais").

As Tabelas 4.3 e 4.4 demonstram o resultado dos cálculos realizados para avaliar os critérios mencionados anteriormente. Apresenta-se as energias calculadas pelos métodos CASPT2 e TDDFT (B3LYP/def2-TZVP) para as estruturas de Naftaleno (Tabela 4.3) e Antraceno (Tabela 4.4). Os sistemas em destaque são aqueles que obedecem ambos critérios: $2T_1 - S_1 \leq 0$ e $2T_1 - T_2 < 0$.

Nota-se que as estruturas adequadas para o processo de Fissão de Singlete são também aquelas que apresentaram maiores densidades de elétrons desemparelhados em seus anéis. Além disso, essas espécies demonstraram maior instabilidade de acordo com o critério de aromaticidade apresentado anteriormente, em quase todas os sistemas observou-se caráter antiarômico em ao menos um de seus anéis.

As estruturas 1,8-Diboroantraceno e 2,7-Diboroantraceno, se mostraram exceções desta última observação. Apesar do alto caráter radicalar em seus anéis periféricos, ambas estruturas apresentam maior aromaticidade em seu anel central, quando comparadas as demais espécies adequadas para a *Singlet Fission*. O que pode estar relacionado com o posicionamento das substituições de Boro e sua simetria em relação ao anel central. Em contrapartida os maiores valores para as diferenças $2T_1 - S_1$ e $2T_1 - T_2$ foram obtidos para as estruturas cuja alta estabilidade foi destacada nas demais análises apresentadas, em especial os sistemas 1,2; 1,4 e 9,10-Diboroantraceno.

É importante ressaltar que a diferença nos valores calculados utilizando-se métodos multirreferenciais e DFT já era esperada, visto que a metodologia DFT não fornece uma descrição precisa dos orbitais virtuais. Conforme demonstrado por Stanger (STANGER 2022), mesmo comparando diferentes funcionais e bases no nível DTF, os erros de cálculo se somam, portanto, podem fazer com que valores positivos tornem-se negativos e vice-versa, ou seja, prevendo erroneamente as propriedades relacionadas ao SF. Deste modo, para esta análise, considerou-se apenas os valores calculados pelo CASPT2.

Tabela 4.3– Energias (eV) associadas aos critérios de SF para os derivados de Naftaleno.

| Sistema | $2T_1 - S_1$ | | $2T_1 - T_2$ | |
|----------------------|----------------|--------|----------------|--------|
| | CASPT2 (10,10) | DFT | CASPT2 (10,10) | DFT |
| Naftaleno | 2.173 | 1.177 | 2.251 | 1.577 |
| 1,2-Diboronaftaleno | 1.592 | 1.027 | 1.140 | 1.520 |
| 1,3-Diboronaftaleno | -0.366 | -2.642 | -1.817 | -3.403 |
| 1,4-Diboronaftaleno | 1.655 | 1.410 | 1.781 | 1.532 |
| 1,5-Diboronaftaleno | 0.591 | -0.102 | 1.125 | 0.674 |
| 1,5a-Diboronaftaleno | -0.697 | -2.580 | -0.922 | -2.851 |
| 1,6-Diboronaftaleno | 0.073 | -1.442 | -0.970 | -1.871 |
| 1,7-Diboronaftaleno | 0.780 | 0.123 | 0.784 | 0.260 |
| 1,8-Diboronaftaleno | 0.048 | -2.265 | -0.367 | -2.252 |
| 1,8a-Diboronaftaleno | 0.717 | -0.085 | 0.210 | -0.056 |
| 2,3-Diboronaftaleno | -0.457 | -2.024 | -2.048 | -2.259 |
| 2,5a-Diboronaftaleno | 0.857 | 0.102 | 0.279 | -0.464 |
| 2,6-Diboronaftaleno | 1.981 | 0.797 | 2.518 | 1.141 |
| 2,7-Diboronaftaleno | -0.639 | -1.217 | -2.481 | -2.338 |
| 2,8a-Diboronaftaleno | -0.399 | -2.395 | -0.581 | -2.527 |

Tabela 4.4– Energias (eV) associadas aos critérios de SF para os derivados de Antraceno.

| Sistema | $2T_1 - S_1$ | | $2T_1 - T_2$ | |
|-----------------------|---------------|--------|---------------|--------|
| | CASPT2 (8,10) | DFT | CASPT2 (8,10) | DFT |
| Antraceno | 0,807 | 1,880 | 0,981 | 2,037 |
| 1,1a-Diboroantraceno | 0,746 | -0,162 | -0,148 | -0,534 |
| 1,2-Diboroantraceno | 2,203 | 1,218 | 2,077 | 1,450 |
| 1,3-Diboroantraceno | -0,160 | -2,756 | -1,211 | -2,838 |
| 1,4-Diboroantraceno | 2,603 | 1,597 | 2,616 | 2,226 |
| 1,5-Diboroantraceno | -0,098 | -1,350 | -0,127 | -0,864 |
| 1,8-Diboroantraceno | -0,489 | -2,583 | -1,036 | -2,765 |
| 1,9-Diboroantraceno | 0,164 | -1,214 | -0,383 | -1,367 |
| 1,1-Diboroantraceno | 0,670 | 0,047 | 1,168 | 0,693 |
| 1a,4a-Diboroantraceno | 0,354 | -1,480 | -0,268 | -1,588 |
| 1a,8a-Diboroantraceno | -0,051 | -0,818 | -1,061 | -1,350 |
| 2,1a-Diboroantraceno | -0,242 | -2,565 | -0,180 | -2,376 |
| 2,5a-Diboroantraceno | 1,508 | 0,456 | 1,236 | 0,238 |
| 2,6-Diboroantraceno | 0,715 | 0,185 | 1,017 | 0,694 |
| 2,7-Diboroantraceno | -0,306 | -1,505 | -1,549 | -2,215 |
| 4,5a-Diboroantraceno | 1,146 | 0,428 | 1,010 | 0,589 |
| 9,10-Diboroantraceno | 2,908 | 1,880 | 2,654 | 2,037 |

5 Conclusão

Na presente dissertação utilizou-se de métodos da química quântica molecular para a caracterização de sistemas moleculares formados por acenos bi-substituídos com Boro em diferentes posições, com o intuito de estudar a estabilidade e aromaticidade de tais estruturas. Para isso, caracterizou-se 41 estruturas derivadas do Benzeno, Naftaleno e Antraceno dopados com dois átomos de boro utilizando métodos monoconfiguracionais e multiconfiguracionais.

Para essas caracterizações foram realizados os cálculos dos estados fundamentais e seus estados excitados, sendo discutidos as suas energias relativas e, além disso, o estudo de diversos descritores para a análise da aromaticidade e estabilidade dos sistemas.

Tais características podem ser abordadas pelos descritores HOMA, *gap* HOMO-LUMO e *gap* Singleto-Tripleto que fornecem informações sobre a facilidade com que os elétrons podem sofrer excitações e trazem caráter radicalar explícito aos sistemas. Quão mais próximas as lacunas, mais instável é o composto. Além disso, a análise FOD mediu o grau de elétrons ativos (altamente correlacionados) nos sistemas.

Os resultados do índice HOMA mostraram uma grande sensibilidade na escolha do posicionamento das substituições em relação ao caráter de estabilidade dos sistemas. O melhor resultado para esta análise foi encontrado para as estruturas 1,4-Diboronaftaleno; 1,4-Diboroantraceno e 9,10-Diboroantraceno, em especial esta última. Foi observado que as substituições na posição ‘para’ conferem aos seus anéis vizinhos na molécula maior aromaticidade, mesmo quando comparados as estruturas não-substituídas. Para as demais espécies observou-se que quão maior a proximidade dos átomos de Boro, maior a distorção na estrutura da molécula, conseqüentemente maior sua instabilidade. De modo geral, as menores aromaticidades foram calculadas para os anéis periféricos com a presença da ligação B-B (estruturas 1,2-Diboronaftaleno; 2,3-Diboronaftaleno e 1,8a-Diboronaftaleno). Tais resultados também foram constatados pelos descritores *gap* HOMO-LUMO e *gap* Singleto-Tripleto.

o N_{FOD} é inversamente proporcional ao *gap* S-T, previamente citado. A localização desses elétrons altamente correlacionados está concentrada na região de maior proximidade dos substituíntes no sistema, as mesmas regiões identificadas como menos aromáticas pelos

métodos anteriores. Os valores de N_{FOD} demonstram então que as estruturas com tais características apresentam maior caráter radicalar.

A análise multirreferencial demonstrou que determinadas estruturas (1,3; 1,5a; 2,3; 2,7 e 2,8a-Diboronaftaleno e 1,3; 1,5; 1,8; 1a,8a; 2,1a; e 2,7-Diboroantraceno) cumprem os critérios necessários para Singlet Fission, além de demonstrarem a correlação de tal aplicação com o caráter radicalar das espécies para o naftaleno substituído.

Referências

- AGNOLI, S.; FAVARO, M. Doping graphene with boron: a review of synthesis methods, physicochemical characterization, and emerging applications. **Journal of Materials Chemistry A**, Royal Society of Chemistry, v. 4, n. 14, p. 5002–5025, 2016.
- BAUER, C. A.; HANSEN, A.; GRIMME, S. The fractional occupation number weighted density as a versatile analysis tool for molecules with a complicated electronic structure. **Chemistry–A European Journal**, Wiley Online Library, v. 23, n. 25, p. 6150–6164, 2017.
- CHAI, J.-D.; HEAD-GORDON, M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 10, n. 44, p. 6615–6620, 2008.
- DENNINGTON, R.; KEITH, T. A.; MILLAM, J. M. **GaussView Version 6**. 2019. Semichem Inc. Shawnee Mission KS.
- DITCHFIELD, R.; HEHRE, W. J.; POPLÉ, J. A. Self-consistent molecular-orbital methods. ix. an extended gaussian-type basis for molecular-orbital studies of organic molecules. **The Journal of Chemical Physics**, American Institute of Physics, v. 54, n. 2, p. 724–728, 1971.
- DOEHNERT, D.; KOUTECKY, J. Occupation numbers of natural orbitals as a criterion for biradical character. different kinds of biradicals. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 102, n. 6, p. 1789–1796, 1980.
- ELBING, M.; BAZAN, G. C. A new design strategy for organic optoelectronic materials by lateral boron substitution. **Angewandte Chemie International Edition**, Wiley Online Library, v. 47, n. 5, p. 834–838, 2008.
- ENTWISTLE, C. D.; MARDER, T. B. Boron chemistry lights the way: Optical properties of molecular and polymeric systems. **Angewandte Chemie International Edition**, Wiley Online Library, v. 41, n. 16, p. 2927–2931, 2002.
- GEIM, A. K. Graphene: status and prospects. **science**, American Association for the Advancement of Science, v. 324, n. 5934, p. 1530–1534, 2009.
- GHOSH, D.; PERIYASAMY, G.; PATI, S. K. Density functional theoretical investigation of the aromatic nature of boron substituted benzene and four ring polyaromatic hydrocarbons. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 13, n. 46, p. 20627–20636, 2011.

GRIFFITHS, D. J.; SCHROETER, D. F. **Introduction to quantum mechanics**. [*S.l.*]: Cambridge university press, 2018.

GRIMME, S.; HANSEN, A. A practicable real-space measure and visualization of static electron-correlation effects. **Angewandte Chemie International Edition**, Wiley Online Library, v. 54, n. 42, p. 12308–12313, 2015.

HALL, G. G. The molecular orbital theory of chemical valency viii. a method of calculating ionization potentials. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences**, The Royal Society London, v. 205, n. 1083, p. 541–552, 1951.

HEAD-GORDON, M. Characterizing unpaired electrons from the one-particle density matrix. **Chemical physics letters**, Elsevier, v. 372, n. 3-4, p. 508–511, 2003.

HUNTER, J. D. Matplotlib: A 2d graphics environment. **Computing in Science & Engineering**, IEEE COMPUTER SOC, v. 9, n. 3, p. 90–95, 2007.

Jmol development team. **Jmol**. Available at:
<http://jmol.sourceforge.net/http://jmol.sourceforge.net/>.

KIRSCHNER, S.; MEWES, J.-M.; BOLTE, M.; LERNER, H.-W.; DREUW, A.; WAGNER, M. How boron doping shapes the optoelectronic properties of canonical and phenylene-containing oligoacenes: A combined experimental and theoretical investigation. **Chemistry–A European Journal**, Wiley Online Library, v. 23, n. 21, p. 5104–5116, 2017.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical review**, APS, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965.

LISCHKA, H.; NACHTIGALLOVA, D.; AQUINO, A. J.; SZALAY, P. G.; PLASSER, F.; MACHADO, F. B.; BARBATTI, M. Multireference approaches for excited states of molecules. **Chemical reviews**, ACS Publications, v. 118, n. 15, p. 7293–7361, 2018.

MADURA, I. D.; KRYGOWSKI, T. M.; CYRAŃSKI, M. K. Structural aspects of the aromaticity of cyclic π -electron systems with bn bonds. **Tetrahedron**, Elsevier, v. 54, n. 49, p. 14913–14918, 1998.

MCQUARRIE, D. A. **Quantum chemistry**. [*S.l.*]: University Science Books, 2008.

MILANEZ, B. D.; CHAGAS, J. C.; JR, M. P.; AQUINO, A. J.; LISCHKA, H.; MACHADO, F. B. Effects on the aromaticity and on the biradicaloid nature of acenes by the inclusion of a cyclobutadiene linkage. **Theoretical Chemistry Accounts**, Springer, v. 139, n. 7, p. 113, 2020.

PÉREZ-GUARDIOLA, A.; SANDOVAL-SALINAS, M. E.; CASANOVA, D.; SAN-FABIÁN, E.; PÉREZ-JIMÉNEZ, A.; SANCHO-GARCIA, J.-C. The role of topology in organic molecules: origin and comparison of the radical character in linear and cyclic oligoacenes and related oligomers. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 20, n. 10, p. 7112–7124, 2018.

PETERSSON, a.; BENNETT, A.; TENSFELDT, T. G.; AL-LAHAM, M. A.; SHIRLEY, W. A.; MANTZARIS, J. A complete basis set model chemistry. i. the total energies of closed-shell atoms and hydrides of the first-row elements. **The Journal of chemical physics**, American Institute of Physics, v. 89, n. 4, p. 2193–2218, 1988.

PIELA, L. **Ideas of quantum chemistry**. [*S.l.*]: Elsevier, 2013.

PINHEIRO, M.; FERRÃO, L. F.; BETTANIN, F.; AQUINO, A. J.; MACHADO, F. B.; LISCHKA, H. How to efficiently tune the biradicaloid nature of acenes by chemical doping with boron and nitrogen. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 19, n. 29, p. 19225–19233, 2017.

PINHEIRO, M.; MACHADO, F. B.; PLASSER, F.; AQUINO, A. J.; LISCHKA, H. A systematic analysis of excitonic properties to seek optimal singlet fission: the bn-substitution patterns in tetracene. **Journal of Materials Chemistry C**, Royal Society of Chemistry, v. 8, n. 23, p. 7793–7804, 2020.

RAO, C. e. e.; SOOD, A. e.; SUBRAHMANYAM, K. e.; GOVINDARAJ, A. Graphene: the new two-dimensional nanomaterial. **Angewandte Chemie International Edition**, Wiley Online Library, v. 48, n. 42, p. 7752–7777, 2009.

REUS, C.; WEIDLICH, S.; BOLTE, M.; LERNER, H.-W.; WAGNER, M. C-functionalized, air-and water-stable 9, 10-dihydro-9, 10-diboraanthracenes: efficient blue to red emitting luminophores. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 135, n. 34, p. 12892–12907, 2013.

ROOTHAAN, C. C. J. New developments in molecular orbital theory. **Reviews of modern physics**, APS, v. 23, n. 2, p. 69, 1951.

SLATER, J. C. The theory of complex spectra. **Physical review**, APS, v. 34, n. 10, p. 1293, 1929.

STAROVEROV, V. N.; DAVIDSON, E. R. Distribution of effectively unpaired electrons. **Chemical Physics Letters**, Elsevier, v. 330, n. 1-2, p. 161–168, 2000.

SZABO, A.; OSTLUND, N. S. Modern quantum chemistry dover publication. **New York**, n. 3, p. 39, 1996.

SZALAY, P. G.; MULLER, T.; GIDOFALVI, G.; LISCHKA, H.; SHEPARD, R. Multiconfiguration self-consistent field and multireference configuration interaction methods and applications. **Chemical reviews**, ACS Publications, v. 112, n. 1, p. 108–181, 2012.

WANG, H.; MAIYALAGAN, T.; WANG, X. Review on recent progress in nitrogen-doped graphene: synthesis, characterization, and its potential applications. *acs catal* 2: 781–794. [doi. org/10.1021/cs20](https://doi.org/10.1021/cs20), v. 652, 2012.

WERNER, H.-J.; KNOWLES, P. J.; KNIZIA, G.; MANBY, F. R.; SCHÜTZ, M. Molpro: a general-purpose quantum chemistry program package. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, Wiley Online Library, v. 2, n. 2, p. 242–253, 2012.

YANG, Y.; DAVIDSON, E. R.; YANG, W. Nature of ground and electronic excited states of higher acenes. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, National Acad Sciences, v. 113, n. 35, p. E5098–E5107, 2016.

ZBOROWSKI, K. K.; ALKORTA, I.; ELGUERO, J.; PRONIEWICZ, L. M. Homa parameters for the boron–boron bond: How the introduction of a bb bond influences the aromaticity of selected hydrocarbons. **Structural Chemistry**, Springer, v. 24, p. 543–548, 2013.

Apêndice A - Gaps de Energia

Tabela A.1– Valores de Energia (eV) calculados em B3LYP/def2-TZVP, para os orbitais HOMO e Lumo, bem como o gap HOMO-LUMO das estruturas bi-substituídas de Naftaleno.

| Sistema | HOMO | LUMO | ΔE_{H-L} |
|----------------------|--------|--------|------------------|
| Naftaleno | -6,119 | -1,341 | 4,778 |
| 1,2-Diboronaftaleno | -6,757 | -3,482 | 3,275 |
| 1,3-Diboronaftaleno | -6,185 | -4,33 | 1,855 |
| 1,4-Diboronaftaleno | -7,112 | -3,316 | 3,796 |
| 1,5-Diboronaftaleno | -6,829 | -3,788 | 3,041 |
| 1,5a-Diboronaftaleno | -5,991 | -4,242 | 1,749 |
| 1,6-Diboronaftaleno | -6,004 | -4,607 | 1,397 |
| 1,7-Diboronaftaleno | -6,683 | -3,843 | 2,84 |
| 1,8-Diboronaftaleno | -6,293 | -4,306 | 1,987 |
| 1,8a-Diboronaftaleno | -6,215 | -3,907 | 2,308 |
| 2,3-Diboronaftaleno | -5,603 | -4,876 | 0,727 |
| 2,5a-Diboronaftaleno | -6,364 | -3,866 | 2,498 |
| 2,6-Diboronaftaleno | -6,902 | -3,878 | 3,024 |
| 2,7-Diboronaftaleno | -6,153 | -4,527 | 1,626 |
| 2,8a-Diboronaftaleno | -6,152 | -4,332 | 1,82 |

Tabela A.2– Valores de Energia (eV) calculados em B3LYP/def2-TZVP, para os orbitais HOMO e Lumo, bem como o gap HOMO-LUMO das estruturas bi-substituídas de Antraceno.

| Sistema | HOMO | LUMO | ΔE_{H-L} |
|------------------------|--------|--------|------------------|
| Antraceno | -5,545 | -1,978 | 3,567 |
| 2,1a – Diboroantraceno | -6,081 | -4,122 | 1,959 |
| 1,9–Diboroantraceno | -5,982 | -3,998 | 1,984 |
| 1,8–Diboroantraceno | -5,829 | -4,234 | 1,595 |
| 2,7–Diboroantraceno | -5,889 | -4,626 | 1,263 |
| 2,6–Diboroantraceno | -6,679 | -3,952 | 2,727 |
| 1,5–Diboroantraceno | -6,08 | -3,867 | 2,213 |
| 1,10–Diboroantraceno | -6,472 | -3,444 | 3,028 |
| 1,4–Diboroantraceno | -6,513 | -3,124 | 3,389 |
| 9,10–Diboroantraceno | -6,907 | -2,927 | 3,98 |
| 9,5a–Diboroantraceno | -5,68 | -3,845 | 1,835 |
| 9,8a–Diboroantraceno | -6,064 | -3,511 | 2,553 |
| 1a,8a–Diboroantraceno | -5,635 | -4,286 | 1,349 |
| 2,3–Diboroantraceno | -5,494 | -4,446 | 1,048 |
| 1a,4a–Diboroantraceno | -5,364 | -4,393 | 0,971 |
| 1a,5a–Diboroantraceno | -5,924 | -3,898 | 2,026 |
| 2,4a–Diboroantraceno | -5,619 | -4,02 | 1,599 |
| 1,1a–Diboroantraceno | -5,508 | -3,995 | 1,513 |
| 1,2–Diboroantraceno | -6,43 | -3,28 | 3,15 |
| 1,3–Diboroantraceno | -6,097 | -4,064 | 2,033 |
| 1,4a–Diboroantraceno | -5,801 | -3,963 | 1,838 |
| 1,5a–Diboroantraceno | -5,932 | -4,156 | 1,776 |
| 1,8a–Diboroantraceno | -6,116 | -3,848 | 2,268 |
| 3,5a–Diboroantraceno | -5,952 | -4,255 | 1,697 |
| 2,5a–Diboroantraceno | -6,176 | -3,901 | 2,275 |

Apêndice B - FOD

Tabela B.1– Valores de N_{FOD} calculados em B3LYP/def2-TZVP, para o Antraceno e suas estruturas derivadas.

| Sistema | N_{FOD} |
|------------------------|-----------|
| Antraceno | 0,5673 |
| 2,1a – Diboroantraceno | 1,515389 |
| 1,9–Diboroantraceno | 1,282765 |
| 1,8–Diboroantraceno | 1,502057 |
| 2,7–Diboroantraceno | 1,705417 |
| 1,5–Diboroantraceno | 1,209056 |
| 1,10–Diboroantraceno | 0,886444 |
| 1,4–Diboroantraceno | 0,711373 |
| 9,10–Diboroantraceno | 0,603005 |
| 9,5a–Diboroantraceno | 1,340393 |
| 9,8a–Diboroantraceno | 1,092962 |
| 1a,8a–Diboroantraceno | 1,893761 |

FOLHA DE REGISTRO DO DOCUMENTO

| | | | |
|---|--------------------------------|---|------------------------|
| 1. CLASSIFICAÇÃO/TIPO DM | 2. DATA 12 de julho de 2024 | 3. DOCUMENTO Nº DCTA/ITA/DM-052/2024 | 4. Nº DE PÁGINAS 59 |
| 5. TÍTULO E SUBTÍTULO: Caráter Radicalar, Aromaticidade e Estados Excitados de Acenos Dopados com Boro | | | |
| 6. AUTORA(ES): Amanda Maria de Oliveira | | | |
| 7. INSTITUIÇÃO(ÕES)/ÓRGÃO(S) INTERNO(S)/DIVISÃO(ÕES): Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA | | | |
| 8. PALAVRAS-CHAVE SUGERIDAS PELA AUTORA: Aromaticidade; Protótipos de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos; Boro; Fissão de Singleto | | | |
| 9. PALAVRAS-CHAVE RESULTANTES DE INDEXAÇÃO: Estrutura eletrônica; Estados excitados; Compostos aromáticos; Hidrocarbonetos; Boro; Química quântica; Físico-Química; Química. | | | |
| 10. APRESENTAÇÃO: <input checked="" type="checkbox"/> Nacional <input type="checkbox"/> Internacional 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. Defesa em 03/07/2024. Publicada em 2024. | | | |
| 11. RESUMO: Protótipos de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs, <i>Polycyclic Aromatic Hydrocarbons</i>) e PAHs substituídos são objetos de alto interesse em especial quanto a sua aplicação em materiais de alto desempenho, como semicondutores orgânicos, que podem potencialmente substituir semicondutores inorgânicos convencionais, com menores custos de manufatura e maior versatilidade em suas propriedades eletrônicas. A implementação de átomos de Boro em PAH's pode resultar em mudanças muito desejáveis em suas propriedades optoeletrônicas, como elevadas afinidades eletrônicas (levando a materiais do tipo n) e intensa luminescência. Assim, neste trabalho, estudou-se diferentes acenos modificados pela substituição de dois átomos de carbono por dois átomos de boro: Diborobenzeno, Diboronaftaleno e Diboroantraceno. Tendo como objetivo principal descrever a estrutura eletrônica dos compostos selecionados e discutir seus aspectos de estabilidade e aromaticidade, foram realizados cálculos <i>ab initio</i> utilizando os métodos HF (<i>Hartree-Fock</i>), MRCI (<i>Multireference CI</i>) e <i>Complete Active-Space Second-Order Perturbation Theory</i> (CASPT2) e <i>Density Functional Theory</i> (DFT) para obter funções de onda adequadas dos sistemas. Vários descritores de estabilidade, como diferença de energia entre os estados eletrônicos de spin singleto-triplete (<i>splitting</i> ou <i>gap</i> S-T), a diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO (<i>gap</i> H-L), <i>Harmonic Oscillator Model of Aromaticity</i> (HOMA) e Densidade Eletrônica Ponderada pelo Número de Ocupação Fracionária (FOD), foram aplicados para discutir a aromaticidade nos compostos. Os resultados contribuem para a descrição dos efeitos da inserção de substituintes de Boro em sistemas orgânicos. Além disso, há a discussão sobre o processo de fissão de singleto (SF) nos Diboroacenos onde a estabilidade e os estados excitados de tais moléculas são descritos usando metodologias multirreferenciais. | | | |
| 12. GRAU DE SIGILO: <input checked="" type="checkbox"/> OSTENSIVO <input type="checkbox"/> RESERVADO <input type="checkbox"/> SECRETO | | | |