

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

Eduardo Orlando Bartaquim

**Desempenho de funcionais baseados na Teoria do Orbital  
Correlacionado no estudo de *gaps* ópticos e fundamentais  
em polímeros conjugados**

São Carlos

2023



**Eduardo Orlando Bartaquim**

**Desempenho de funcionais baseados na Teoria do Orbital  
Correlacionado no estudo de *gaps* ópticos e fundamentais  
em polímeros conjugados**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências no Programa Química.

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Roberto Luiz Andrade Haiduke

**São Carlos**

**2023**

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

**Assinatura:**

**Data:**

*Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao Usuário do SBI/IQSC*

Bartaquim, Eduardo Orlando

Desempenho de funcionais baseados na Teoria do Orbital Correlacionado no estudo de gaps ópticos e fundamentais em polímeros conjugados / Eduardo Orlando Bartaquim. — São Carlos, 2023.

88 f.

Dissertação (Mestrado em Físico-Química) — Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2023.

Orientador: Prof. Dr. Roberto Luiz Andrade Haiduke

1. DFT. 2. Funcionais QTP. 3. Polímeros condutores. 4. bandgap. I. Título.

Sonia Alves - CRB: 4280/8





*Este trabalho é dedicado a todos aqueles, que mesmo com todas as infinitas adversidades impostas, amam e se dedicam a fazer e a divulgar ciência no Brasil.*

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, gostaria de expressar gratidão à minha família. Especialmente ao meu pai, Orlando Jr., por me proporcionar as condições necessárias para seguir uma carreira acadêmica. À minha mãe, Sandra, pela dedicação e amor que compartilhou conosco durante o curto período em que estive entre nós, deixando saudades eternas. Ao meu irmão, Davi, pela companhia diária. Aos meus primos, com destaque para a Gabi, que estive sempre presente nos últimos anos, proporcionando momentos de lazer, diversão e compartilhando um excelente risoto de frango. E aos meus avós, em especial ao diácono Orlando, que partiu uma semana antes da minha qualificação. Ele deixou ensinamentos valiosos sobre disciplina, caráter e a importância de perseguir nossos sonhos, independentemente de quão desafiadores possam parecer.

Gostaria de expressar minha profunda gratidão ao meu orientador, Professor Haiduke, por todos os ensinamentos e discussões científicas que foram fundamentais para a elaboração deste trabalho. Em particular, gostaria de agradecer ao professor Haiduke por ter me acolhido no meu momento de maior dificuldade durante a minha vida acadêmica. Também estendo meus agradecimentos aos meus colegas de laboratório, Anne, José, Julielson, Rafael e Yuri, pelas enriquecedoras discussões científicas e pelo apoio constante que contribuíram significativamente para o meu desenvolvimento como pesquisador e indivíduo. Em especial agradeço ao Daniel, que, além de companheiro de laboratório, foi um grande amigo nos momentos mais difíceis do meu período de mestrado.

Além disso, expresso meu agradecimento aos amigos da USP — Fabiana, Gian, Jonathan, Pedro e Tuanan. Agradeço pelas conversas divertidas, pelo compartilhamento de conhecimentos científicos e, também, pela companhia nos shows das minhas bandas favoritas. Em especial agradeço a Denise, Henrique e Rodrigo por me apoiarem nos momentos em que a ansiedade pelos problemas do mestrado se tornou grande demais. Também agradeço aos amigos de São Carlos — Brendon, Bruna, Diego, Erick, Gustavo, Juliana, Lucca e Ricardo — pela companhia ao longo de todos esses anos.

Agradeço aos funcionários do serviço de pós-graduação por sua assistência altamente competente, especialmente durante o meu processo de troca de orientador. Expresso minha gratidão também aos funcionários da limpeza, que proporcionam um ambiente de estudo limpo e organizado, assim como aos técnicos de laboratório e aos colaboradores do restaurante universitário, pelos excelentes serviços prestados.

Por fim, agradeço as agências de fomento, em especial a FAPESP (processo 2022/05138-0) e ao CNPq, por tornarem a pesquisa científica no Brasil, incluindo a minha, um procedimento financeiramente viável.





*“Se eu puder aguentar até o fim, o gongo tocar  
e eu ainda estiver de pé...”*  
— *Rocky Balboa.*

*“O vento se ergue, devemos tentar viver.”*  
— *Paul Valéry.*

*“Não sou nada.  
Nunca serei nada.  
Não posso querer ser nada.  
À parte isso, tenho em mim todos os sonhos do mundo.”*  
— *Fernando Pessoa*



## RESUMO

Bartaquim, E. O. **Desempenho de funcionais baseados na Teoria do Orbital Correlacionado no estudo de *gaps* ópticos e fundamentais em polímeros conjugados**. 2023. 88p. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2023.

A teoria do funcional da densidade (DFT), embora formalmente exata, requer aproximações devido ao desconhecimento do termo de troca-correlação (XC), impactando a descrição de fenômenos como transições eletrônicas e barreiras de ativação. Considerando estes aspectos, os funcionais CAM-QTP-00, CAM-QTP-01, CAM-QTP-02 e LC-QTP foram recentemente desenvolvidos via uma abordagem baseada na Teoria do Orbital Correlacionado (COT), onde as energias de orbitais ocupados e vazios possuem significado físico intrínseco. Neste estudo, propriedades como potenciais de ionização verticais (VIPs), afinidades eletrônicas verticais (VEAs) e *gaps* ópticos/fundamentais ( $\Delta E_{Opt.}$  e  $\Delta E_{Fund.}$ ) foram investigadas para sistemas desafiadores do ponto de vista da DFT, constituídos por oligômeros precursores de polímeros condutores como polifurano, poli-3,4-etilenodioxitiofeno (poliedot) e politiofeno. Em todos os casos, as tendências dos oligômeros foram confirmadas na extrapolação para o polímero. Comparados aos dados de referência (*domain-based local pair natural orbital-coupled cluster singles doubles perturbative triples* - DLPNO-CCSD(T)), os valores para o VIP via energias totais apresentaram erros menores que 0,25 eV, superando os erros via energias orbitais (maiores que 0,36 eV). Em geral, os cálculos com CAM-QTP-00 para o VIP mostraram um desempenho superior, com erros cerca de 0,10 eV menores que CAM-QTP-01 e CAM-QTP-02, e 0,30 eV menores que LC-QTP. Por sua vez, para a VEA, o uso de dados do orbital vazio de menor energia (LUMO) dos sistemas neutros levou a menores desvios em relação à referência (nesse caso, os erros são menores que 0,23 eV). Para a VEA, CAM-QTP-01 e CAM-QTP-02 apresentaram um melhor desempenho geral. Quanto ao  $\Delta E_{Fund.}$ , é possível notar que:  $\Delta E_{Fund.}^{Neutro} > \Delta E_{Fund.}^{SCF} \approx \Delta E_{Fund.}^{NI} \approx \Delta E_{Fund.}^{IN} > \Delta E_{Fund.}^{Ion}$ , sendo a curva de  $\Delta E_{Fund.}^{Neutro}$  a mais próxima do DLPNO-CCSD(T). Exceto pela abordagem  $\Delta E_{Fund.}^{Ion}$ , os desvios encontrados via energias totais e outras combinações de energias orbitais foram comparáveis. Finalmente, quanto ao  $\Delta E_{Opt.}$ , os desvios dos métodos baseados em energias orbitais frente aos valores DLPNO-CCSD(T) foram no mínimo 1,20 eV menores do que aqueles da DFT dependente do tempo (TD-DFT), especialmente para  $\omega_{ia}^{Cation} = -\varepsilon_i(M^+) + \varepsilon_a(M^+)$ . Para poliedot e politiofeno, os menores desvios foram calculados com CAM-QTP-01, enquanto para o polifurano, com CAM-QTP-02. Essas observações são válidas também para os dados experimentais, destacando a concordância notável com o método  $\omega_{ia}^{Cation}$ .

**Palavras-chave:** DFT, funcionais QTP, polímeros condutores, *bandgap*.



## ABSTRACT

Bartaquim, E. O. **Performance of functionals based on Correlated Orbital Theory in the study of optical and fundamental gaps in conjugated polymers.** 2023. 88p. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2023.

Density functional theory (DFT), although formally accurate, requires approximations due to the lack of knowledge of the exchange-correlation (XC) term, impacting the description of phenomena such as electronic transitions and activation barriers. Considering these aspects, the CAM-QTP-00, CAM-QTP-01, CAM-QTP-02 and LC-QTP functionals were recently developed via an approach based on the Correlated Orbital Theory (COT), where the energies of occupied and unoccupied orbitals have intrinsic physical meaning. In this study, properties such as vertical ionization potentials (VIPs), vertical electron affinities (VEAs) and optical/fundamental *gaps* ( $\Delta E_{Opt.}$  and  $\Delta E_{Fund.}$ ) were investigated for challenging systems from a DFT point of view, consisting of precursor oligomers of conducting polymers such as polyfuran, poly-3,4-ethylenedioxythiophene (polyedot) and polythiophene. In all cases, oligomer trends were confirmed upon extrapolation to the polymer. Compared to the reference data (domain-based local pair natural orbital-coupled cluster singles doubles perturbative triples - DLPNO-CCSD(T)), the values for the VIP via total energies showed errors smaller than 0,25 eV, overcoming errors via orbital energies (greater than 0,36 eV). In general, calculations with CAM-QTP-00 for the VIP showed superior performance, with errors about 0,10 eV smaller than CAM-QTP-01 and CAM-QTP-02, and 0,30 eV smaller than LC-QTP. In turn, for VEA, the use of data from the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) of neutral systems led to smaller deviations from the reference (in this case, the errors are smaller than 0,23 eV). For VEA, CAM-QTP-01 and CAM-QTP-02 showed better overall performance. In turn, for  $\Delta E_{Fund.}$ , it is possible to note that:  $\Delta E_{Fund.}^{Neutral} > \Delta E_{Fund.}^{SCF} \approx \Delta E_{Fund.}^{NI} \approx \Delta E_{Fund.}^{IN} > \Delta E_{Fund.}^{Ion}$ , with the  $\Delta E_{Fund.}^{Neutral}$  curve being the closest to DLNPO-CCSD(T). Except for the  $\Delta E_{Fund.}^{Ion}$  approach, the deviations found via total energies and other combinations of orbital energies were comparable. Finally, regarding  $\Delta E_{Opt.}$ , the deviation of the methods based on orbital energies compared to the DLNPO-CCSD(T) values were at least 1,20 eV smaller than those of time-dependent DFT (TD-DFT), especially for  $\omega_{ia}^{Cation} = -\varepsilon_i(M^+) + \varepsilon_a(M^+)$ . For polyedot and polythiophene, the smallest deviations were calculated with CAM-QTP-01, while for polyfuran, with CAM-QTP-02. These observations are also valid for the experimental data, highlighting the remarkable agreement with the  $\omega_{ia}^{Cation}$  method.

**Keywords:** DFT, QTP functionals, conducting polymers, *bandgap*.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura de linhas para o politiofeno (esquerda), poliedot (centro) e polifurano (direita). . . . .	29
Figura 2 – Ilustração dos passos realizados no método SCF para resolver a equação de Roothaan–Hall. . . . .	37
Figura 3 – Diagrama representando a diferença entre o potencial de ionização vertical e o adiabático para o caso de uma molécula diatômica. A notação $\nu$ indica os níveis vibracionais do sistema. . . . .	52
Figura 4 – VIP para os sistemas contendo monômeros de edot (acima), furano (centro) e tiofeno (abaixo), calculados com os funcionais QTP utilizando três abordagens diferentes e DLPNO-CCSD(T). O $VIP_{SCF}$ indica valores de VIP calculados com a equação 3.2, enquanto $-\varepsilon_{HOMO}(M)$ e $-\varepsilon_{LUMO}(M^+)$ são dados de VIP obtidos com a equação 3.4. . . . .	54
Figura 5 – VEA para os sistemas contendo monômeros de edot (acima), furano (centro) e tiofeno (abaixo), calculados com os funcionais QTP utilizando três abordagens diferentes e DLPNO-CCSD(T). O $VEA_{SCF}$ indica as VEAs calculadas com a equação 3.3, enquanto $-\varepsilon_{HOMO}(M^-)$ e $-\varepsilon_{LUMO}(M)$ são dados de VEA obtidos com a equação 3.5. . . . .	54
Figura 6 – Desvios percentuais de VIP em relação a dados experimentais para o politiofeno, calculados com os funcionais QTP utilizando três equações diferentes e DLPNO-CCSD(T). O $VIP_{SCF}$ indica valores de VIP calculados com a equação 3.2 (coluna vermelha), enquanto $-\varepsilon_{HOMO}(M)$ e $-\varepsilon_{LUMO}(M^+)$ são dados de VIP obtidos com a equação 3.4 (coluna verde e azul, respectivamente). Os dados experimentais estão disponíveis no <i>Handbook of Conducting Polymers</i> (SEIDEL, 1987). . . . .	56
Figura 7 – Desvios percentuais de VEA em relação a dados experimentais para o politiofeno, calculados com os funcionais QTP utilizando três equações diferentes e DLPNO-CCSD(T). O $VEA_{SCF}$ indica valores de VEA calculados com a equação 3.3 (coluna vermelha), enquanto $-\varepsilon_{HOMO}(M)$ e $-\varepsilon_{LUMO}(M^+)$ são dados de VEA obtidos com a equação 3.5 (coluna verde e azul, respectivamente). Os dados experimentais foram obtidos por Siegert <i>et al.</i> através da extrapolação dos dados experimentais obtidos para oligômeros (SIEGERT <i>et al.</i> , 2011). . . . .	58

Figura 8 – Diagrama ilustrando as diferentes maneiras de definir o <i>bandgap</i> para um sistema molecular finito. O termo $S_0$ indica o estado eletrônico fundamental (singleto), enquanto o termo $S_1$ denomina o estado excitado de mais baixa energia (singleto) acessível através da absorção de um único fóton. Figura adaptada de (BREDAS, 2013). . . . .	59
Figura 9 – <i>Bandgap</i> fundamental para os sistemas contendo monômeros de edot (acima), furano (meio) e tiofeno (abaixo). As colunas indicam o funcional QTP utilizado. . . . .	61
Figura 10 – <i>Bandgap</i> fundamental para os sistemas contendo monômeros de edot (acima), furano (meio) e tiofeno (abaixo). As colunas indicam as diferentes equações utilizadas. . . . .	61
Figura 11 – Resultados calculados para as transições singleto-tripletto considerando as condições impostas pela COT (método neutro e método do cátion), assim como, o <i>gap</i> óptico obtido com TD-DFT para sistemas contendo diferentes quantidades de monômeros de edot, furano e tiofeno. . . . .	65
Figura 12 – Desvios percentuais de $\omega_{ia}$ e $\Delta E_{opt.}^{TD-DFT}$ em relação aos dados experimentais para o poliedot (ciano), polifurano (magenta) e politiofeno (amarelo) calculados com os funcionais QTP. Os valores experimentais para os três polímeros foram obtidos através do início da banda espectral (CHUNG <i>et al.</i> , 1984; DIETRICH <i>et al.</i> , 1994; GLENIS <i>et al.</i> , 1993). . . . .	68
Figura 13 – VIP para os sistemas contendo monômeros de edot (acima), furano (centro) e tiofeno (abaixo) em relação ao recíproco do número de monômeros no sistema, calculados com os funcionais QTP utilizando três abordagens diferentes e DLPNO-CCSD(T). O $VIP_{SCF}$ indica valores de VIP calculados com a equação 3.2, enquanto $-\varepsilon_{HOMO}(M)$ e $-\varepsilon_{LUMO}(M^+)$ são dados de VIP obtidos com a equação 3.4. . . . .	87
Figura 14 – VEA para os sistemas contendo monômeros de edot (acima), furano (centro) e tiofeno (abaixo) em relação ao recíproco do número de monômeros no sistema, calculados com os funcionais QTP utilizando três abordagens diferentes e DLPNO-CCSD(T). O $VEA_{SCF}$ indica as VEAs calculadas com a equação 3.3, enquanto $-\varepsilon_{HOMO}(M^-)$ e $-\varepsilon_{LUMO}(M)$ são dados de VEA obtidos com a equação 3.5. . . . .	88



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Lista dos parâmetros utilizados nos funcionais da família QTP. . . . .	46
Tabela 2 – Coeficiente linear (dados em eV) e os desvios absolutos (em parênteses) resultantes das curvas de VIP contra o recíproco do número de monômeros ( $1/n$ ) para os diferentes funcionais QTP e o método de referência. . . . .	55
Tabela 3 – Coeficiente linear (dados em eV) e os desvios absolutos (em parênteses) resultantes das curvas de VEA contra o recíproco do número de monômeros ( $1/n$ ) para os diferentes funcionais QTP e o método de referência. . . . .	57
Tabela 4 – Coeficiente linear (dados em eV) e os desvios absolutos (em parênteses) resultantes das curvas de $\Delta E_{Fund.}$ contra o recíproco do número de monômeros ( $1/n$ ) para os diferentes funcionais QTP e o método de referência. . . . .	63
Tabela 5 – Coeficiente linear (dados em eV) e os desvios absolutos (em parênteses) resultantes das curvas de $\omega_{ia}$ e $\Delta E_{opt.}$ contra o recíproco do número de monômeros ( $1/n$ ) para os diferentes funcionais QTP e o método de referência. . . . .	67
Tabela 6 – Coeficiente linear (dados em eV) e os desvios percentuais (em parênteses) resultantes das curvas de VIP contra o recíproco do número de monômeros ( $1/n$ ) para os diferentes funcionais QTP e o método de referência. . . . .	83
Tabela 7 – Coeficiente linear (dados em eV) e os desvios percentuais (em parênteses) resultantes das curvas de VEA contra o recíproco do número de monômeros ( $1/n$ ) para os diferentes funcionais QTP e o método de referência. . . . .	84
Tabela 8 – Coeficiente linear (dados em eV) e os desvios percentuais (em parênteses) resultantes das curvas de $\Delta E_{Fund.}$ contra o recíproco do número de monômeros ( $1/n$ ) para os diferentes funcionais QTP e o método de referência. . . . .	85
Tabela 9 – Coeficiente linear (dados em eV) e os desvios percentuais (em parênteses) resultantes das curvas de $\omega_{ia}$ e $\Delta E_{opt.}$ contra o recíproco do número de monômeros ( $1/n$ ) para os diferentes funcionais QTP e o método de referência. . . . .	86



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

B3LYP	Funcional híbrido de três parâmetros de Becke - Lee-Yang-Parr
CAM	Método com atenuação de Coulomb (Coulomb Attenuation Method)
CI	Interação de Configurações (Configuration Interaction)
CC	Pares Acoplados (Coupled-Cluster)
CCSD(T)	Teoria de Pares Acoplados com excitações iterativas simples e duplas e triplas perturbativas
COT	Teoria do Orbital Correlacionado (Correlated Orbital Theory)
DFT	Teoria do Funcional de Densidade (Density Functional Theory)
DLPNO	Orbital natural localizado por domínios (Domain-Based Local Pair Natural Orbital)
EA	Afinidade eletrônica (Electron Affinity)
EDOT	3,4-etilenodioxitiofeno
erf	Função erro
GGA	Aproximação do Gradiente Generalizado (Generalized Gradient Approximation)
GTO	Orbital do tipo Gaussiano (Gaussian Type Orbital)
HF	Hartree-Fock
HK	Hohenberg-Kohn
IP	Potencial de ionização (Ionization Potential)
IP/EA-EOM-CC	Abordagem via Teoria de Pares Acoplados e Equação de Movimento para potências de ionização/afinidades eletrônicas (Ionization Potential/Electron Affinity-Equation of Motion-Coupled Cluster)
KS	Kohn-Sham
HOMO	Orbital molecular ocupado de maior energia (Highest Occupied Molecular Orbital)
LC	Correção de longo alcance (Long-Range Correction)

LDA	Aproximação da densidade local (Local Density Approximation)
LNO	Orbital natural local (Local Natural Orbital)
LR	Longo alcance (Long Range)
LUMO	Orbital molecular vazio de menor energia (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
MAD	Desvio médio absoluto (Mean Absolute Deviation)
mGGA	meta-GGA
OLED	Diodo orgânico emissor de luz (Organic Light Emitting Diode)
PBC	Condições periódicas de contorno (Periodic Boundary Conditions)
PBE	Funcional Perdew-Burke-Ernzerhof
QTP	Projeto de Teoria Quântica (Quantum Theory Project)
RG	Runge-Gross
RHF	Hartree-Fock restrito (Restricted Hartree-Fock)
RSH	Híbrido com separação de alcance (Range Separated Hybrid)
RI	Resolução de identidade (Resolution-of-the-Identity)
ROHF	Hartree-Fock restrito de camada aberta (Restricted Open Shell Hartree-Fock)
SCF	Campo auto-consistente (Self-Consistent Field)
SIE	Erro de auto-interação (Self-Interaction Error)
SR	Curto alcance (Short Range)
STO	Orbital tipo Slater (Slater Type Orbital)
TD-DFT	Teoria do Funcional de Densidade Dependente do Tempo (Time-Dependent Density-Functional Theory)
UHF	Hartree-Fock não-restrito (Unrestricted Hartree-Fock)
VEA	Afinidade eletrônica vertical (Vertical Electron Affinity)
VIP	Potencial de ionização vertical (Vertical Ionization Potential)
VWN	Vosko, Wilk e Nusair
XC	Troca-correlação (Exchange-Correlation)

## LISTA DE SÍMBOLOS

$M^-$	Ânion
$\varepsilon_i$	Autovalor $i$ da equação Hartree–Fock/Kohn–Sham
$\Delta E_{Fund.}$	<i>Bandgap</i> fundamental
$\Delta E_{Opt.}$	<i>Bandgap</i> óptico
$e$	Carga elementar
$M^+$	Cátion
$\sigma$	Coordenadas de <i>spin</i>
$b$	Coefficiente angular (seção 2.11)
$\phi$	Coefficiente de expansão dependente das coordenadas nucleares (seção 2.3)
$a$	Coefficiente linear (seção 2.11)
$h$	Constante de Planck
$\hbar$	Constante de Planck reduzida
$\tau$	Densidade de energia cinética
$\rho$	Densidade eletrônica
$\Delta\%$	Desvio percentual
$\omega_{ia}$	Energia de excitação do orbital $i$ para o orbital $a$
$E$	Energia
$\epsilon_c$	Energia de correlação por partícula
$E_b$	Energia de ligação de excíton
$\epsilon_x$	Energia de troca por partícula
$\epsilon_{xc}$	Energia de troca e correlação por partícula
$L^2$	Espaço das funções complexas quadraticamente integráveis
$\mathcal{H}$	Espaço de Hilbert

$S_i$	Estado eletrônico
$\nabla$	Função gradiente
$\psi$	Função de onda
$\Psi$	Função de onda dependente do tempo
$\chi$	Função de onda nuclear (seção 2.3)
$\chi$	Função de resposta interagente (seção 2.7)
$E_c$	Funcional de correlação
$E_x$	Funcional de troca
$E_{xc}$	Funcional de troca e correlação
$f_{xc}$	Kernel ou derivada segunda do funcional de troca e correlação (seção 2.7)
$m_e$	Massa do elétron
$M_\alpha$	Massa do núcleo $\alpha$
$\epsilon$	Matriz dos autovalores de energia
<b>C</b>	Matriz dos coeficientes de expansão
<b>P</b>	Matriz de densidade
<b>F</b>	Matriz de Fock
<b>S</b>	Matriz de Sobreposição
<b>X</b>	Matriz de transformação (seção 2.4)
$M$	Molécula neutra (capítulo 3)
$M^*$	Molécula no estado excitado
$\nu$	Níveis vibracionais
$Z$	Número atômico
$N$	Número de elétrons
$M$	Número de núcleos (capítulo 2)
$l$	Número quântico de momento angular

$n$	Número quântico principal (seção 2.9)
$\vartheta$	Orbital bi-ortogonal
$\phi_i^{KS}$	Orbital $i$ de Kohn-Sham
$\varphi$	Orbital de Kohn–Sham dependente do tempo
$\Sigma_{CC}$	Operador de autoenergia de Dyson independente da frequência
$\hat{T}$	Operador de cluster (seção 2.5)
$\hat{J}_b$	Operador de Coulomb
$\hat{h}$	Operador de um elétron
$\hat{T}$	Operador de energia cinética
$\hat{f}$	Operador de Fock
$\hat{P}$	Operador de permutação
$\hat{H}$	Operador Hamiltoniano
$\nabla^2$	Operador Laplaciano
$\hat{K}_b$	Operador de troca
$\varepsilon_0$	Permissividade do vácuo
$\hat{V}$	Operador da interação eletrostática de Coulomb
$v_{ext}$	Potencial externo
$v_H$	Potencial de Hartree
$v_{xc}$	Potencial de Troca e Correlação
$\chi$	<i>Spin</i> -orbital
$n$	Quantidade de monômeros
$i$	Número imaginário

\*Alguns símbolos são utilizados mais de uma vez ao longo do texto, quando isso acontece, a mudança de significado e o lugar onde tal mudança ocorre estão indicados entre parênteses.





## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO GERAL</b> . . . . .	<b>25</b>
<b>2</b>	<b>METODOLOGIA</b> . . . . .	<b>31</b>
2.1	Introdução . . . . .	31
2.2	Equação de Schrödinger e o Problema Eletrônico . . . . .	31
2.3	Aproximação de Born–Oppenheimer . . . . .	32
2.4	Método Hartree–Fock . . . . .	34
2.5	Teoria de Pares Acoplados . . . . .	38
2.6	Teoria do Funcional da Densidade . . . . .	39
2.6.1	Teoremas de Hohenberg e Kohn . . . . .	39
2.6.2	O Método de Kohn–Sham . . . . .	40
2.7	Teoria do Funcional de Densidade Dependente do Tempo . . . . .	41
2.8	Funcionais de Troca e Correlação . . . . .	43
2.8.1	Funcionais QTP . . . . .	45
2.9	Conjunto de Funções de Base . . . . .	47
2.10	Detalhes Computacionais . . . . .	48
2.11	Análises . . . . .	48
<b>3</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> . . . . .	<b>51</b>
3.1	Introdução . . . . .	51
3.2	Potencial de Ionização e Energia de Afinidade Eletrônica em Pro- cessos Verticais . . . . .	51
3.2.1	Potencial de Ionização Vertical . . . . .	53
3.2.2	Energia de Afinidade Eletrônica . . . . .	56
3.3	<b><i>Bandgap</i> Fundamental, <i>Bandgap</i> Óptico e Transições Singlete-Tripleto</b> 59	
3.3.1	<i>Bandgap</i> Fundamental . . . . .	60
3.3.2	<i>Bandgap</i> Óptico e Excitações Singlete-Tripleto . . . . .	64
<b>4</b>	<b>CONCLUSÃO</b> . . . . .	<b>71</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> . . . . .	<b>73</b>

<b>ANEXOS</b>	<b>81</b>
<b>ANEXO A – DESVIOS PERCENTUAIS PARA A EXTRAPOLAÇÃO DOS DADOS DOS OLIGÔMEROS DE EDOT, FURANO E TIOFENO . . . . .</b>	<b>83</b>
A.1 Potencial de Ionização Vertical . . . . .	83
A.2 Energia de Afinidade Eletrônica . . . . .	84
A.3 <i>Bandgap</i> Fundamental . . . . .	85
A.4 <i>Bandgap</i> Óptico e Excitações Singleto-Tripleto . . . . .	86
<b>ANEXO B – CURVAS OBTIDAS EM RELAÇÃO AO RECÍPROCO DO NÚMERO DE MONÔMEROS (<math>1/n</math>) . . . . .</b>	<b>87</b>
B.1 Potencial de Ionização Vertical . . . . .	87
B.2 Energia de Afinidade Eletrônica . . . . .	88

## 1 INTRODUÇÃO GERAL

A teoria do funcional da densidade (*density functional theory* — DFT), implementada via as equações de Kohn–Sham (KS), é um método amplamente utilizado para descrever a estrutura eletrônica de sistemas como átomos, moléculas e sólidos (HOHENBERG; KOHN, 1964; KOHN; SHAM, 1965; PARR; WEITAO, 1994; KOCH; HOLTHAUSEN, 2001). Por ser baseada num modelo de partículas independentes, a KS-DFT apresenta diversas vantagens, sendo sobretudo bastante similar ao método auto-consistente de Hartree–Fock (HF) (BARTLETT; LOTRICH; SCHWEIGERT, 2005). Contudo, ao contrário do método HF, a DFT é capaz de incorporar fenômenos de correlação eletrônica. Para tanto, a interação intereletrônica é representada por um potencial ( $v_{xc}$ ) de troca e correlação (*exchange-correlation* — XC) (BARTLETT; LOTRICH; SCHWEIGERT, 2005; BARTLETT, 2009). Em princípio, o formalismo apresentado pela DFT é exato. Entretanto, a representação matemática de  $v_{xc}$  é desconhecida para sistemas eletrônicos em geral e o uso de aproximações se torna necessário para este termo.

Atualmente, existe uma ampla gama de propostas para o termo de XC, como os potenciais gradiente corrigidos (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996) e os funcionais híbridos (ADAMO; BARONE, 1999). Devido às aproximações feitas para o termo de XC, a DFT não pode garantir convergência para a resposta exata (BARTLETT, 2009). Ainda por conta disso, a KS-DFT apresenta outros problemas frequentes como a descrição incorreta do espectro mono-eletrônico, a inexistência de uma descontinuidade inteira quando se adiciona ou remove um elétron e o erro de auto-interação eletrônica (*self-interaction error* — SIE) (BARTLETT; LOTRICH; SCHWEIGERT, 2005; BARTLETT, 2009; MENDES; HAIDUKE; BARTLETT, 2021). Tais falhas levam a dificuldades na descrição de transições eletrônicas com transferência de carga, estados excitados de Rydberg e barreiras de ativação de reações químicas. Por exemplo, as moléculas de  $\text{H}_2^+$  e  $\text{H}_2$  nos limites dissociativos são exemplos clássicos aonde o problema da SIE e o da correlação estática se manifestam mais intensamente (COHEN; MORI-SÁNCHEZ; YANG, 2008; MORI-SÁNCHEZ; COHEN; YANG, 2008; MORI-SÁNCHEZ; COHEN, 2014). Atualmente, não existe nenhum funcional de XC capaz de lidar adequadamente com as duas moléculas simultaneamente.

Em 1982, ao investigar relações exatas que a DFT deve atender, Perdew e colaboradores mostraram que ao variar o número de elétrons de um sistema ( $N$ ) de forma que este possa assumir valores não-inteiros, então  $v_{xc}$  deve ter uma descontinuidade no ponto que  $N$  é um número inteiro (PERDEW *et al.*, 1982). Também foi provado no trabalho citado que a energia eletrônica deve variar linearmente entre dois estados com números inteiros de elétrons, ou seja, o coeficiente angular obtido (derivada da energia eletrônica em relação à  $N$ ) deve estar associado com as energias de adição ou remoção de elétrons

do sistema.

Além do exposto, o trabalho de Perdew e colaboradores também mostrou que, de forma análoga ao teorema de Koopmans (KOOPMANS, 1934), o negativo da energia do orbital molecular ocupado de maior energia (*highest occupied molecular orbital* – HOMO) pode ser interpretado como o primeiro potencial de ionização (IP) do sistema molecular:

$$\varepsilon_{HOMO} = -IP . \quad (1.1)$$

Posteriormente, Almbladh e von Barth (ALMBLADH; BARTH, 1985), demonstraram que o valor da energia do HOMO, para  $v_{xc}$  exato, é definido pelo comportamento assintótico do potencial que deve desaparecer com  $-\frac{1}{r}$ ,

$$\lim_{r \rightarrow \infty} v_{xc}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{r} . \quad (1.2)$$

De forma ainda mais geral, o teorema de Janak afirma que a derivada da energia eletrônica com respeito ao número de elétrons deve ser igual à energia do orbital que tem seu número de ocupação sendo alterado (JANAK, 1978), o que implica que uma generalização do teorema de Koopmans deve valer para o HOMO e o LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*).

No entanto, as aproximações comumente usadas para o termo de XC não possuem uma descontinuidade derivativa e são incapazes de descrever o comportamento assintótico de  $v_{xc}$ . Desta maneira, não é possível relacionar as energias orbitais obtidas via funcionais tradicionais com propriedades como o IP.

Por outro lado, em 2009, Rodney J. Bartlett propôs a teoria dos orbitais correlacionados (*correlated orbital theory* — COT) (BARTLETT, 2009). Mediante transformações das equações IP/EA-EOM-CC (*ionization potential/electron affinity-equation of motion-coupled cluster*), é possível escrever um modelo de orbitais correlacionados para soluções de problemas equivalentes de uma partícula,

$$\hat{h}^{eff}(1)\vartheta = \varepsilon\vartheta , \quad (1.3)$$

em que o Hamiltoniano não-Hermitiano é dado por:

$$\hat{h}^{eff}(1) = \hat{f}(1) + \sum_{CC} , \quad (1.4)$$

sendo  $\hat{f}(1)$  um operador de Fock e  $\sum_{CC}$  o operador de autoenergia de Dyson independente da frequência (BARTLETT; LOTRICH; SCHWEIGERT, 2005). A COT foi desenvolvida com base na análise das condições que os autovalores do modelo descrito nas equações 1.3 e 1.4 devem satisfazer (BARTLETT; RANASINGHE, 2017). Mais especificamente e de maior interesse neste estudo:

1. Os orbitais ocupados devem ter um IP associado ( $-\varepsilon_i = \text{IP}_i$ );
2. Alguns orbitais vazios têm de estar associados a EAs ( $-\varepsilon_a = \text{EA}_a$ );
3. Energias de excitação,  $\omega_{ia}$ , devem ser proporcionais a alguma diferença de energia  $\varepsilon_a - \varepsilon_i$  (que não são necessariamente as energias do orbitais  $i$  e  $a$ );
4. As condições HOMO-LUMO exigem que  $\varepsilon_{LUMO}(M) = \varepsilon_{HOMO}(M^-)$  onde  $M$  é um sistema molecular neutro e  $M^-$  um ânion;
5. Não existe SIE.

De forma alternativa, ainda em 2005, um teorema comprovado por Bartlett *et al.* a partir das equações da TD-DFT (*time-dependent density functional theory*) adiabática também garantia as mesmas condições para as energias dos orbitais ocupados (BARTLETT; LOTRICH; SCHWEIGERT, 2005). Desta maneira, o estágio atual da pesquisa na área indica que as energias de orbitais ocupados e de alguns dos vazios possuem sólido significado físico, sendo associadas às energias de ionização e afinidades eletrônicas.

Assim, como se conclui da discussão prévia, a DFT tradicional pode ser reinterpretada como uma teoria de orbitais correlacionados. Então, a proposta de Bartlett é capaz de abrir portas para o desenvolvimento de melhores aproximações da DFT, na forma de novos funcionais de XC, via o uso de condições exatas como algumas das citadas anteriormente. Os funcionais desenvolvidos com base na COT constituem a família QTP (*quantum theory project*). É o caso, por exemplo, do CAM-QTP-00, que é uma modificação do CAM-B3LYP reparametrizado utilizando valores experimentais dos potenciais de ionização da água (VERMA; BARTLETT, 2014). Assim, através do uso dos funcionais QTP, as energias orbitais KS passam a ter um significado físico. Desta maneira, a KS-DFT poderia ser utilizada para prever com maior precisão propriedades como energias de excitação verticais e, até mesmo, o *bandgap* de semicondutores, conforme demonstrado por Windom *et al.* para o caso de oligômeros constituídos de monômeros de trans-acetileno e benzeno (acenos ou poliacenos) (WINDOM; PERERA; BARTLETT, 2022).

Em ciência dos materiais, o *bandgap* é uma propriedade muito útil para estudar as propriedades óptico-eletrônicas de um determinado sistema. Dentre estes, os polímeros condutores são materiais que tem encontrado diversas aplicações, por exemplo, em células solares e nos chamados diodos orgânicos emissores de luz (*organic light emitting diodes* — OLEDs) (FACCHETTI, 2011; MURAD *et al.*, 2020; GAO *et al.*, 2017). Os polímeros condutores se destacam, pois, além de possuírem propriedades como flexibilidade e facilidade de processamento, eles também possuem ligações  $\pi$  conjugadas que dão origem à formação de estruturas de bandas e, portanto, são semicondutores capazes de absorver ou emitir luz (SALZNER, 2004; HÜMMELGEN; ROMAN; LIMA, 1998). Devido a esse fenômeno, esses sistemas também são conhecidos pela alcunha de polímeros conjugados. Os primeiros

estudos com polímeros conjugados foram feitos em 1977, quando foi descoberto que a oxidação do poliacetileno aumentava consideravelmente sua condutividade (CHIANG *et al.*, 1977). Posteriormente, outros polímeros condutores, como o politiofeno, foram descobertos e as pesquisas com esses materiais cresceram consideravelmente, rendendo inclusive o prêmio Nobel de química no ano de 2000 para H. Shirakawa, A. G. MacDiarmid, e A. J. Heeger por conta de suas contribuições para a área (HEEGER, 2001; MACDIARMID, 2001; SHIRAKAWA, 2001).

Existem diferentes estratégias possíveis para descrever o *bandgap* dos polímeros conjugados por meio de cálculos de estrutura eletrônica (SUN; AUTSCHBACH, 2014; GIERSCHNER; CORNIL; EGELHAAF, 2007; TORRAS; CASANOVAS; ALEMÁN, 2012). As mais populares são a aproximação do oligômero ou através das condições periódicas de contorno (*periodic boundary conditions* — PBC). No primeiro caso, é calculado o *bandgap* para uma série de oligômeros do material de interesse. Como o *bandgap* tem uma relação aproximadamente linear com o recíproco da quantidade de monômeros ( $\frac{1}{n}$ ), o mesmo pode ser obtido para o polímero extrapolando o resultado no limite  $n \rightarrow \infty$ ,  $\frac{1}{n} \rightarrow 0$  (SUN; AUTSCHBACH, 2014; GIERSCHNER; CORNIL; EGELHAAF, 2007). Nesse caso, a qualidade dos resultados vai depender da quantidade de oligômeros estudados, do modelo teórico e do método de ajuste da curva (SUN; AUTSCHBACH, 2014). Por sua vez, utilizando PBC, também é possível obter o *bandgap*, ou simplesmente *gap*, para sistemas infinitos. Nesse caso, é necessário realizar uma quantidade de cálculos menor do que no método da aproximação do oligômero. Contudo, a funcionalidade dos *softwares* atualmente disponíveis para realizar cálculos para sistemas periódicos é limitada.

Especificamente para o caso da DFT, devido ao SIE e à inexistência de uma descontinuidade derivativa, a descrição adequada do *gap* é uma tarefa particularmente desafiadora (PERDEW, 1985). Por exemplo, no seu artigo de 1985, Perdew relata que os funcionais XC baseados na aproximação da densidade local (*local density approximation*, LDA), quando aplicados a sistemas cristalinos como NaCl, GaAs e CdS, superestimam o *bandgap* fundamental em aproximadamente 40% (PERDEW, 1985). Em seu trabalho de 2014, Sun *et al.* utilizaram funcionais GGA (PBE), híbridos (B3LYP) e híbridos com correção de longo alcance (HSE e LC-PBE0) para avaliar tanto o *gap* óptico quanto o *gap* fundamental para oligômeros e polímeros de tiofeno, furano e 3,4-etilenodioxitiofeno (SUN; AUTSCHBACH, 2014). O conjunto de funções de base 6-31G(d) foi selecionado para o estudo. Para o caso do *gap* óptico, a comparação com os dados experimentais mostrou que, utilizando um funcional híbrido de longo alcance (LC-PBE0), é possível melhorar consideravelmente o desempenho da DFT na descrição da propriedade (foram calculados desvios menores que 0,05 eV para o polifurano e politiofeno). No entanto, ainda assim, para o caso do poli-3,4-etilenodioxitiofeno (poliedot), os cálculos DFT superestimaram a referência experimental em 0,24 eV.

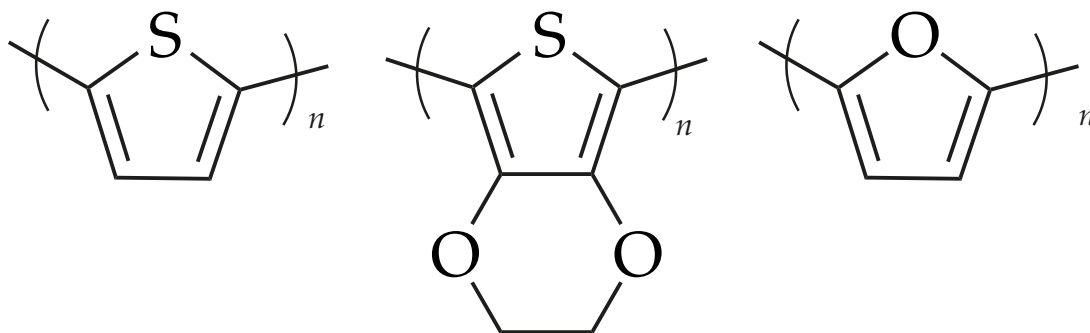


Figura 1 – Estrutura de linhas para o politiofeno (esquerda), poliedot (centro) e polifurano (direita).

Além do estudo conduzido por Sun et al. em 2014, diversos trabalhos na literatura visam avaliar a eficácia das implementações da DFT na caracterização do *bandgap* de polímeros condutores. Em 2017, Ari et al. (AR; BÜYÜKMUMCU, 2017) determinaram os *gaps* de 25 polímeros utilizando uma variedade de funcionais, incluindo GGA (PBEPBE, HCTH e HSEH1PBE), híbridos (B3LYP, O3LYP, X3LYP, B3PW91 e MPW1PW91), meta-GGA (TPSS) e meta-híbridos (M06). Diferentes conjuntos de base, como 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), cc-pVDZ, SDD e DGDZVP, foram testados, e o termo de troca Hartree-Fock também foi avaliado no funcional híbrido. O *gap* calculado com o funcional B3PW91 apresentou a maior concordância com os dados experimentais, seguido por B3LYP e X3LYP. Adicionalmente, o estudo revelou que a escolha da função de base não teve um impacto significativo nos valores do *bandgap*.

Em 2022, Windom et al. (WINDOM; PERERA; BARTLETT, 2022) determinaram valores de *bandgap*, energias de excitação singleto-triplete e energia de ligação de éxciton para diferentes oligômeros de trans-acetileno e poliacenos utilizando funcionais QTP derivados do CAM-B3LYP (CAM-QTP-00, CAM-QTP-01 e CAM-QTP-02) e EOM-CCSD. Os resultados obtidos mostraram que os funcionais QTP apresentam grande concordância com os dados EOM-CCSD. Embora não tenha sido observada uma grande diferença entre os funcionais (a diferença entre os resultados ficou na casa de 0,1 eV), o CAM-QTP-00 foi ligeiramente superior para descrever o *gap* fundamental, enquanto o CAM-QTP-01 foi ligeiramente melhor para descrever estados excitados.

Neste trabalho, foi realizado um estudo comparativo com o intuito de verificar o desempenho da aplicação dos funcionais QTP na descrição do *gap* de energia de polímeros conjugados. Para tanto, foi empregado o método da aproximação do oligômero ao politiofeno, poliedot e ao polifurano. A figura 1 ilustra os sistemas selecionados. Tais polímeros foram escolhidos por possuírem dados experimentais de confiança na literatura para comparação com os dados obtidos nos cálculos DFT (CHUNG *et al.*, 1984; SEIDEL, 1987; GLENIS *et al.*, 1993; DIETRICH *et al.*, 1994; SIEGERT *et al.*, 2011). Além disso, os seguintes funcionais QTP foram avaliados: CAM-QTP-00 (VERMA; BARTLETT, 2014),

CAM-QTP-01 (JIN; BARTLETT, 2016), CAM-QTP-02 (HAIDUKE; BARTLETT, 2018b) e LC-QTP (HAIDUKE; BARTLETT, 2018b). O capítulo 2 descreve os métodos teóricos e os detalhes computacionais dos cálculos realizados neste trabalho, enquanto o capítulo 3 discute os principais resultados obtidos.



## 2 METODOLOGIA

### 2.1 Introdução

Neste capítulo, serão discutidos os métodos teóricos utilizados para obter os dados analisados neste estudo. A seção 2.2 abordará a equação de Schrödinger e a impossibilidade de encontrar uma solução analítica para sistemas multieletrônicos. Em seguida, na seção 2.3, será apresentada a aproximação de Born–Oppenheimer, que permite separar o movimento nuclear do movimento eletrônico. Na seção 2.4, será discutido o método HF, que serve como base para outros métodos de estrutura eletrônica. Posteriormente, será abordada a teoria de pares acoplados (seção 2.5) e a teoria do funcional da densidade, tanto independente do tempo (seção 2.6) quanto dependente do tempo (seção 2.7). Em seguida, serão discutidos os funcionais de XC (seção 2.8) e os conjuntos de funções de base (seção 2.9). Por fim, na seção 2.10, serão apresentados os detalhes computacionais utilizados neste trabalho e na seção 2.11 os métodos utilizados para analisar os dados obtidos. É importante ressaltar que todas as equações deste capítulo estão expressas em unidades atômicas de Hartree, onde  $e = m_e = \hbar = (4\pi\epsilon_0)^{-1} = 1$ . Nessa notação,  $e$  representa a carga elementar,  $m_e$  é a massa do elétron,  $\hbar$  é a constante de Planck reduzida, e  $\epsilon_0$  é a permissividade do vácuo.

### 2.2 Equação de Schrödinger e o Problema Eletrônico

Sistemas atômicos e moleculares, como, os polímeros em estudo nesse trabalho, são governados pela equação de Schrödinger (SCHRÖDINGER, 1926). Desconsiderando efeitos relativísticos, para o caso de um sistema constituído de  $N$  elétrons e  $M$  núcleos, a equação de Schrödinger é definida como:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}, t)\rangle = \hat{H}|\Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}, t)\rangle, \quad (2.1)$$

onde  $|\Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}, t)\rangle$  é a função de onda (ou vetor) do estado,  $i$  é o número imaginário,  $\hat{H}$  é o operador Hamiltoniano,  $\hbar$  é a constante de Planck reduzida,  $t$  é o tempo, enquanto  $\mathbf{r} = \{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N\}$  e  $\mathbf{R} = \{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3, \dots, \mathbf{R}_M\}$  são, respectivamente, as coordenadas espaciais eletrônicas e nucleares. O vetor de estado  $|\Psi\rangle$  pertence a um espaço de Hilbert separável ( $\mathcal{H}$ ). A descrição de  $\mathcal{H}$  depende do sistema físico em consideração. Para determinadas situações,  $\mathcal{H}$  pode ser visto como o espaço das funções complexas quadraticamente integráveis ( $L^2$ ). Contudo, em outras situações, como o *spin* de um elétron, por exemplo,  $\mathcal{H}$  é o espaço de Hilbert dos vetores complexos. Considerando um sistema cujo potencial é independente do tempo, é possível aplicar a técnica de separação de variáveis para reescrever a função de onda como:

$$\hat{H}|\psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\})\rangle = E|\psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\})\rangle, \quad (2.2)$$

sendo  $E$  a energia total do sistema. No presente formalismo, cada propriedade física do sistema está associada a um operador linear Hermitiano. Por exemplo, os autovalores relacionados ao operador Hamiltoniano representam a energia total do sistema. Para um sistema de muitos corpos,  $\hat{H}$  é definido pela expressão:

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{NN} , \quad (2.3)$$

em que os operadores de energia cinética nuclear ( $\hat{T}_n$ ) e eletrônica ( $\hat{T}_e$ ) são iguais a:

$$\hat{T}_N = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{M_\alpha} \nabla_{\mathbf{R}_\alpha}^2 , \quad (2.4)$$

$$\hat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 , \quad (2.5)$$

com  $M_\alpha$  sendo a massa do núcleo  $\alpha$ , enquanto  $\nabla_{\mathbf{r}_i}^2$  e  $\nabla_{\mathbf{R}_\alpha}^2$  são os operadores Laplacianos em relação ao elétron  $i$  e o núcleo  $\alpha$  nas respectivas posições  $\mathbf{r}_i$  e  $\mathbf{R}_\alpha$ . Já, os operadores relativos ao potencial de interação Coulombiana elétron-elétron ( $\hat{V}_{ee}$ ), elétron-núcleo ( $\hat{V}_{Ne}$ ) e núcleo-núcleo ( $\hat{V}_{NN}$ ) são dados por:

$$\hat{V}_{NN} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\substack{\beta=1 \\ (\beta \neq \alpha)}}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} , \quad (2.6)$$

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} , \quad (2.7)$$

$$\hat{V}_{Ne} = - \sum_{\alpha=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_i|} , \quad (2.8)$$

sendo que os números atômicos dos núcleos  $\alpha$  e  $\beta$  são representados por  $Z_\alpha$  e  $Z_\beta$ , enquanto o denominador representa a distância entre as partículas interagentes. A equação de Schrödinger pode ser resolvida analiticamente para o caso de sistemas mono-eletrônicos como, por exemplo, átomos hidrogenoides. Contudo, para sistemas multieletrônicos, devido ao surgimento do termo de repulsão elétron-elétron, não é possível encontrar uma solução analítica para a equação.

Assim, para resolver a equação de Schrödinger independente do tempo são necessárias aproximações como, a aproximação de Born–Oppenheimer (BORN; OPPENHEIMER, 1927) e abordagens voltadas para sistemas multieletrônicos.

### 2.3 Aproximação de Born–Oppenheimer

A aproximação de Born–Oppenheimer é geralmente justificada com base no fato de que a massa de um núcleo atômico é muito maior do que a massa dos elétrons, embora, na realidade, a condição de validade seja mais complexa (VIANNA; FAZZIO;

CANUTO, 2004). Portanto, num sistema molecular, a velocidade dos elétrons deve ser consideravelmente maior que aquela dos núcleos e, assim, seria possível considerar os núcleos como estacionários durante o tratamento do movimento eletrônico. Nesta situação, o operador de energia cinética para os núcleos é nulo e o potencial de interação núcleo-núcleo é constante. Devido a isso, é concebível separar a função de onda em duas partes:

$$|\Psi_m(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\})\rangle = |\psi_m(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\})\rangle |\chi(\{\mathbf{R}_\alpha\})\rangle, \quad (2.9)$$

em que  $\chi$  é a função de onda nuclear,  $m$  são os estados eletrônicos e  $\psi_m$  é a função de onda eletrônica, sendo que a última depende parametricamente das coordenadas nucleares, ou seja, para cada conjunto de coordenadas nucleares existe uma função de onda eletrônica diferente. Em virtude do desacoplamento dos movimentos nuclear e eletrônico, o Hamiltoniano do sistema se torna a soma do Hamiltoniano nuclear com o eletrônico,  $\hat{H} = \hat{H}_n + \hat{H}_e$ . Substituindo o Hamiltoniano para os movimentos desacoplados e a equação 2.9 na equação de Schrödinger, duas novas equações serão obtidas:

$$\hat{H}_N |\chi(\{\mathbf{R}_\alpha\})\rangle = E_N |\chi(\{\mathbf{R}_\alpha\})\rangle, \quad (2.10)$$

e

$$\hat{H}_e |\psi_m(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\})\rangle = E_e |\psi_m(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\})\rangle. \quad (2.11)$$

O Hamiltoniano eletrônico é definido como

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e(\nabla_{\mathbf{r}_i}^2) + \hat{V}_{Ne}(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}) + \hat{V}_{ee}(\{\mathbf{r}_i\}). \quad (2.12)$$

Portanto, para uma dada configuração nuclear, a energia total pode ser obtida utilizando a expressão:

$$E_{tot}(\mathbf{R}) = E_e(R) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\substack{\beta=1 \\ (\beta \neq \alpha)}}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|}. \quad (2.13)$$

Desta maneira, é possível calcular a energia total eletrônica para cada configuração nuclear e, com isso, construir uma curva de energia potencial. Os autovalores da equação 2.10 estão associados à descrição dos movimentos vibracionais, translacionais e rotacionais do sistema físico em análise. Note que a energia e a função de onda dependem parametricamente das coordenadas nucleares, ou seja,  $E_e = E_e(\mathbf{R})$  e  $|\psi_m\rangle = |\psi_m(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\})\rangle$ , então a função de estado completa pode ser expandida como:

$$|\Psi_m(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\})\rangle = \sum_m \phi_m(\mathbf{R}_\alpha) |\psi_m(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\})\rangle, \quad (2.14)$$

sendo  $\phi_m(\mathbf{R}_\alpha)$  coeficientes de expansão dependentes das coordenadas nucleares. Substituindo a expressão 2.14 na equação de Schrödinger independente do tempo e utilizando a equação 2.12, é possível demonstrar que:

$$\left( - \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{2M_\alpha} \nabla_{\mathbf{R}_\alpha}^2 + E_n(\mathbf{R}) \right) \phi_n(\mathbf{R}) = E \phi_n(\mathbf{R}) + \sum_m C_{nm}(\mathbf{R}, \nabla) \phi_m(\mathbf{R}), \quad (2.15)$$

em que o termo  $C_{nm}(\mathbf{R}, \nabla)$  é definido como:

$$C_{nm}(\mathbf{R}, \nabla) = \sum_{\alpha}^M \frac{1}{M_{\alpha}} (X_{nm}^{\alpha} \nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}} + Y_{nm}^{\alpha}) , \quad (2.16)$$

onde  $X_{nm}^{\alpha}$  e  $Y_{nm}^{\alpha}$  são dados respectivamente por:

$$X_{nm}^{\alpha} = \int \psi_n^*(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_{\alpha}\}) \nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}} \psi_m(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_{\alpha}\}) d^3r , \quad (2.17)$$

e

$$Y_{nm}^{\alpha} = \frac{1}{2} \int \psi_n^*(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_{\alpha}\}) \nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}}^2 \psi_m(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_{\alpha}\}) d^3r . \quad (2.18)$$

Neste contexto, os elementos fora da diagonal  $X_{nm}$  e  $Y_{nm}$  são denominados termos de acoplamento adiabáticos e, por sua vez, os elementos diagonais da matriz  $\bar{Y} = [Y_{nm}]$  são os chamados termos adiabáticos. Além disso, para um conjunto de funções eletrônicas reais, a matriz  $\bar{X}$  é anti-simétrica, o que permite reescrever a equação 2.14 da seguinte forma:

$$\left( - \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{2M_{\alpha}} \nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}}^2 + E_n(\mathbf{R}) - C_{nm}(\mathbf{R}, \nabla) \right) \phi_n(\mathbf{R}) = E \phi_n(\mathbf{R}) + \sum_m C_{nm}(\mathbf{R}, \nabla) \phi_m(\mathbf{R}) , \quad (2.19)$$

onde a diferença  $E_n(\mathbf{R}) - C_{nm}(\mathbf{R}, \nabla)$  é definida como o potencial efetivo nuclear. A aproximação de Born–Oppenheimer é obtida quando  $C_{nm}(\mathbf{R}, \nabla) = 0$ . Essa condição pode ser interpretada como a condição de validade da referida aproximação (VIANNA; FAZZIO; CANUTO, 2004), que, portanto, vai falhar quando houver acoplamento entre os estados vibracionais nucleares e os estados eletrônicos, uma circunstância que não é esperada nos contextos estudados neste trabalho. Encontrar uma solução para a equação 2.11 é o que constitui o chamado problema eletrônico. Doravante, os subscritos serão removidos e neste texto serão consideradas apenas funções de onda e Hamiltonianos eletrônicos, exceto quando indicado.

## 2.4 Método Hartree–Fock

O método HF é um método computacional iterativo utilizado para resolver a equação de Schrödinger para um sistema de muitos elétrons (HARTREE, 1928; SLATER, 1928). O método HF é capaz de reduzir o problema de muitos elétrons em vários problemas de um elétron. Assim, a função de onda no método HF (para um sistema de camada fechada) é aproximada por um determinante de Slater de *spin*-orbitais, segundo a forma representada abaixo:

$$|\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_1) & \dots & \chi_k(\mathbf{x}_1) \\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_j(\mathbf{x}_2) & \dots & \chi_k(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_i(\mathbf{x}_N) & \chi_j(\mathbf{x}_N) & \dots & \chi_k(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} . \quad (2.20)$$

Note que, quando efeitos relativísticos são ignorados, o Hamiltoniano eletrônico não contém nenhuma dependência do *spin* do elétron. Contudo, para descrever um elétron de forma adequada segundo os postulados da mecânica quântica, é necessário incluir informações sobre essa propriedade na função de onda. Isso é feito introduzindo duas funções de uma variável  $\omega$  não-específica,  $\alpha(\omega)$  e  $\beta(\omega)$ , sendo ambas ortonormais. Nesse momento, é importante não confundir as funções de *spin* com a notação para núcleos  $\alpha$  e  $\beta$ , utilizada previamente na seção 2.2. Utilizando as funções de *spin*, um elétron passa a ser descrito por 3 coordenadas espaciais e uma coordenada de *spin* através dos *spin*-orbitais mencionados ( $\chi[\mathbf{r}, \omega]$  ou  $\chi[\mathbf{x}]$ ), que são produtos entre duas funções mono-eletrônicas, sendo uma espacial e uma de *spin*. Assim, para uma descrição satisfatória de sistemas multieletrônicos, a função de onda deve ser antissimétrica frente à permutação das coordenadas spin-espaciais de quaisquer pares de elétrons,

$$|\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)\rangle = -|\Psi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)\rangle . \quad (2.21)$$

Ao permutar a posição de duas colunas em um determinante de Slater, o determinante muda de sinal, e, portanto, uma função de onda como aquela do método HF respeita o princípio da antissimetria. Além disso, se forem utilizados dois *spin*-orbitais idênticos na função HF, o determinante vai ter duas colunas idênticas. Logo, a função de onda será nula, em acordo com o princípio da exclusão de Pauli.

Então, usando a função de onda proposta, a energia eletrônica é definida como:

$$E_{el} = \langle \Psi^{HF} | \hat{H}_e | \Psi^{HF} \rangle = \langle \Psi^{HF} | -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} | \Psi^{HF} \rangle , \quad (2.22)$$

em que os dois primeiros termos do Hamiltoniano eletrônico dependem apenas da posição e do momento de um único elétron, sendo, portanto, chamados de operadores mono-eletrônicos e agrupados em apenas um único termo,  $\hat{h}$ :

$$E_{el} = \langle \chi_1 \chi_2 \dots \chi_N | \sum_{i=1}^N \hat{h} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} | \chi_1, \chi_2 \dots \chi_N \rangle , \quad (2.23)$$

onde uma notação alternativa foi utilizada para a função HF. Além disso, o segundo termo envolve a repulsão entre dois elétrons e, desta maneira, tal termo é um operador de dois elétrons. Fazendo as devidas operações, a equação 2.23 pode ser reescrita como:

$$E_{el} = \sum_{a=1}^N \int d\mathbf{r}_1 \chi_a^*(\mathbf{r}_1) \hat{h}(\mathbf{r}_1) \chi_a(\mathbf{r}_1) + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \left[ \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \chi_a^*(\mathbf{r}_1) \chi_a(\mathbf{r}_1) r_{12}^{-1} \chi_b^*(\mathbf{r}_2) \chi_b(\mathbf{r}_2) - \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \chi_a^*(\mathbf{r}_1) \chi_b(\mathbf{r}_1) r_{12}^{-1} \chi_b^*(\mathbf{r}_2) \chi_a(\mathbf{r}_2) \right] , \quad (2.24)$$

onde  $\mathbf{r}_1$  e  $\mathbf{r}_2$  podem indicar as coordenadas de quaisquer elétrons. O próximo passo é aplicar o teorema variacional, que afirma que a energia associada à função de onda exata

do estado fundamental é menor do que a energia de qualquer outra função de onda. Logo, a ideia é variar os *spin*-orbitais para encontrar aqueles que formam o determinante de Slater associado ao estado de menor energia. Porém, tal procedimento deve ser feito levando em consideração a restrição de que os *spin*-orbitais devem ser ortonormais. A minimização de uma determinada função contendo algum tipo de restrição pode ser feita utilizando o método dos multiplicadores de Lagrange (LAGRANGE... , 2008). Para o caso da energia HF:

$$L[\chi_a] = E_0[\chi_a] - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} \left( \int d\mathbf{r} \chi_a^* \chi_b - \delta_{ab} \right) , \quad (2.25)$$

onde  $\varepsilon_{ba}$  é um multiplicador indeterminado de Lagrange (uma constante desconhecida). Sendo assim, ao encontrar o mínimo de  $L[\chi_a]$  variando os orbitais  $\chi$ , as equações HF são obtidas:

$$\hat{f}\chi_a(\mathbf{x}_1) = \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} \chi_b(\mathbf{x}_1) , \quad a = 1, 2, \dots, N , \quad (2.26)$$

$$\hat{f} = \left[ \hat{h}(\mathbf{r}_1) + \sum_{b=1}^N \hat{J}_b(\mathbf{r}_1) - \hat{K}_b(\mathbf{r}_1) \right] , \quad (2.27)$$

onde os termos  $\hat{J}_b$  e  $\hat{K}_b$  são, respectivamente, os operadores de Coulomb e de troca, definidos como:

$$\hat{J}_b(\mathbf{r}_1)\chi_a(\mathbf{r}_1) = \left[ \int d\mathbf{r}_2 |\chi_b(\mathbf{r}_2)|^2 r_{12}^{-1} \right] \chi_a(\mathbf{r}_1) , \quad (2.28)$$

e

$$\hat{K}_b(\mathbf{r}_1)\chi_a(\mathbf{r}_1) = \left[ \int d\mathbf{r}_2 \chi_b^*(\mathbf{r}_2) r_{12}^{-1} \hat{P}_{ab} \chi_b(\mathbf{r}_2) \right] \chi_a(\mathbf{r}_1) . \quad (2.29)$$

Na equação 2.29,  $\hat{P}_{ab}$  é um operador de permutação. O operador de Coulomb, como o nome sugere, representa a interação Coulômbica entre pares de elétrons. Por sua vez, o operador de troca é consequência da propriedade antissimétrica da função de onda e não possui uma interpretação clássica. Além disso,  $\hat{f}$  representa o chamado operador de Fock. Outra observação importante é que o conjunto de orbitais que representam um determinado estado eletrônico podem ser transformados. Como  $\varepsilon$  é uma matriz Hermitiana, existe uma transformação unitária que faz com que  $\varepsilon$  se torne uma matriz diagonal. O conjunto de *spin*-orbitais correspondentes a essa matriz  $\varepsilon$  recebe o nome de conjunto canônico e a equação HF nessas condições pode ser representada por:

$$\hat{f}\chi_a(\mathbf{x}_1) = \varepsilon_a \chi_a(\mathbf{x}_1) , \quad a = 1, 2, \dots, N . \quad (2.30)$$

Dependendo de escolhas possíveis para as funções espaciais a serem combinadas com as funções de *spin*, o método HF pode ser considerado como restrito (*restricted Hartree-Fock*, RHF), restrito de camada aberta (*restricted open shell Hartree-Fock*, ROHF) e irrestrito (*unrestricted Hartree-Fock*, UHF). No caso restrito, por exemplo, a equação de Roothaan-Hall (HALL, 1951; ROOTHAAN, 1951) pode ser utilizada para representar a

equação HF em um conjunto de funções de base não-ortogonais (seção 2.9):

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon, \quad (2.31)$$

onde  $\mathbf{F}$ ,  $\mathbf{C}$ ,  $\mathbf{S}$  e  $\epsilon$  são, respectivamente, a matriz de Fock, a matriz dos coeficientes de expansão, a matriz de sobreposição e a matriz dos autovalores de energia. A equação Roothaan é não-linear e, portanto, precisa ser resolvida de forma iterativa, através do método do campo auto-consistente (SCF, *self-consistent field*), representado na figura 2.4.

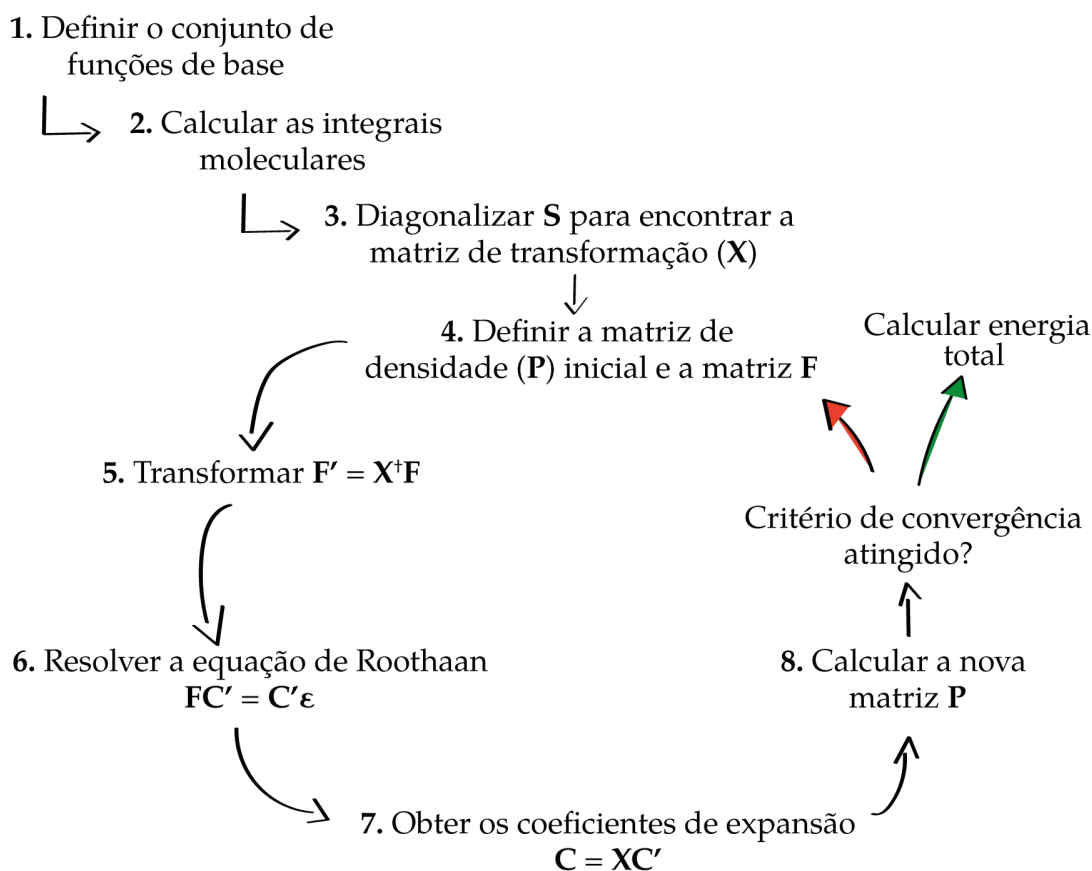


Figura 2 – Ilustração dos passos realizados no método SCF para resolver a equação de Roothaan–Hall.

Para o caso irrestrito, as equações de Pople–Nesbet–Berthie são utilizadas e resolvidas de forma análoga pelo método SCF (POPLE; NESBET, 1954). Por ignorar o que normalmente se define como correlação eletrônica (correlação instantânea entre movimentos eletrônicos por conta das cargas destas partículas), os resultados obtidos com o método HF não são utilizados com tanta frequência nos cálculos de estrutura eletrônica. Contudo, o método serve como ponto de partida para outras aproximações mais complexas que, devido a isso, são conhecidas como métodos pós–Hartree–Fock, ou ainda, como métodos de correlação eletrônica.

## 2.5 Teoria de Pares Acoplados

A teoria de pares acoplados (*coupled cluster*, CC) é um método pós-Hartree-Fock amplamente utilizado em cálculos de estrutura eletrônica de sistemas moleculares (ČÍŽEK, 1969). A estratégia do método CC consiste basicamente em dividir um sistema de muitos elétrons em aglomerados de poucos elétrons (*clusters*), calcular as interações entre os elétrons de um mesmo *cluster* e depois entre os diferentes aglomerados. Sendo assim, função de onda CC é definida como sendo igual a:

$$\Psi_{CC} = e^{\hat{T}} \Phi_0, \quad (2.32)$$

onde  $\hat{T}$  é o operador de *cluster* e  $\Phi_0$  é a função de onda HF normalizada do estado fundamental. Expandindo  $\hat{T}$  como uma série de Taylor e agrupando os termos que geram excitações do mesmo tipo, a seguinte expressão é obtida:

$$e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T}_1 + \left(\hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_1^2\right) + \left(\hat{T}_3 + \hat{T}_2\hat{T}_1 + \frac{1}{6}\hat{T}_1^3\right) + \dots, \quad (2.33)$$

sendo que  $\hat{T}_1, \hat{T}_2, \hat{T}_3, \dots, \hat{T}_n$  são, respectivamente, os operadores de excitação de um, dois, três, ...,  $n$  elétrons. Desta maneira,  $\hat{T}_n$  é o operador de excitação de  $n$ -partículas, definido para  $n = 1$  e  $n = 2$  como:

$$\hat{T}_1 \Phi_0 = \sum_{a=n+1}^{\infty} \sum_{i=1}^n t_i^a \Phi_i^a, \quad (2.34)$$

e

$$\hat{T}_2 \Phi_0 = \sum_{b=a+1}^{\infty} \sum_{b=a+n+1}^{\infty} \sum_{j=i+1}^n \sum_{i=1}^{n-1} t_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab}, \quad (2.35)$$

onde  $\Phi_i^a$  representa um determinante de Slater de excitação simples, cujo *spin*-orbital  $\chi_i$  foi substituído por um *spin*-orbital virtual  $\chi_a$ , enquanto,  $t_i^a$  é um coeficiente. Uma interpretação análoga pode ser feita ao caso da expressão 2.35, associada ao operador de excitações duplas. O objetivo de um cálculo CC é encontrar os coeficientes  $t_i^a, t_{ij}^{ab}, t_{ijk}^{abc}, \dots$ , etc, para com isso obter a função de onda CC. Com essas quantidades, é possível obter a energia CC do sistema molecular:

$$E_{CC} = \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Psi_{CC} \rangle. \quad (2.36)$$

Embora a série completa dos operadores de excitação forneça a solução exata para a equação de Schrödinger, na prática, devido à viabilidade computacional, é necessário truncar a série em algum ponto. Por exemplo, o método CCSD (*coupled cluster singles and doubles*) trunca os operadores de excitação em  $\hat{T}_2$ :

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2. \quad (2.37)$$

O método CCSD(T), muitas vezes referido como o padrão-ouro da química, também trunca a série em  $\hat{T}_2$ , mas estima as excitações triplas por meio da teoria de perturbação,



proporcionando um método computacionalmente viável e altamente preciso. Neste trabalho, o método CCSD(T) é combinado com a aproximação DLPNO (*domain-based local pair natural orbital*). Nessa abordagem, são utilizados orbitais naturais locais (*local natural orbitals*, LNOs), que são otimizados localmente em cada centro atômico, reduzindo a complexidade dos cálculos e melhorando a eficiência computacional (RIPLINGER *et al.*, 2013; RIPLINGER; NEESE, 2013; RIPLINGER *et al.*, 2016).

## 2.6 Teoria do Funcional da Densidade

A DFT é um método alternativo, formalmente equivalente à equação de Schrödinger, mas baseado na densidade eletrônica ( $\rho$ ). O uso da densidade eletrônica em lugar da função de onda tem como vantagem a redução de  $4N$  variáveis para somente 3 variáveis espaciais, independentemente do número de elétrons do sistema. Além disso, a densidade eletrônica é restringida pelo número de elétrons segundo a expressão:

$$N = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} . \quad (2.38)$$

A teoria do funcional da densidade moderna é baseada nos teoremas de Hohenberg–Kohn (HK) e no formalismo de KS (HOHENBERG; KOHN, 1964; KOHN; SHAM, 1965), sendo ambos os tópicos discutidos nas próximas seções.

### 2.6.1 Teoremas de Hohenberg e Kohn

Inicialmente apresentados em 1964, os dois teoremas de HK são a base da teoria do funcional da densidade, sendo conhecidos como teorema da existência e teorema variacional. O primeiro deles pode ser enunciado como:

**Teorema da existência:** *O potencial externo,  $v_{ext}$ , para qualquer sistema de elétrons, é determinado unicamente, exceto por uma constante, pela densidade do estado fundamental  $\rho_0(\mathbf{r})$ .*

Ou seja, o teorema da existência estabelece uma relação biunívoca entre a densidade eletrônica do estado fundamental [ $\rho_0(\mathbf{r})$ ] e o potencial externo. Note que o primeiro teorema de HK não diz nada a respeito de como encontrar  $\rho_0(\mathbf{r})$  e parte desta questão é abordada pelo teorema variacional, enunciado como:

**Teorema variacional:** *A densidade eletrônica do estado fundamental pode ser calculada exatamente, em princípio, usando o método variacional em termos da densidade eletrônica.*

Portanto, o teorema variacional estabelece que a energia associada à densidade eletrônica do estado fundamental é sempre menor do que a energia de qualquer outra densidade tentativa. No arcabouço teórico de HK, a energia eletrônica pode ser escrita

como um funcional de  $\rho(\mathbf{r})$ , da seguinte maneira:

$$E_{el}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})v_{ext}(\mathbf{r}) + F_{HK} \quad (2.39)$$

e

$$F_{HK} = T_e[\rho(\mathbf{r})] + E_{ee}[\rho(\mathbf{r})] , \quad (2.40)$$

sendo  $F_{HK}$  o funcional universal de HK. Se a expressão matemática para  $F_{HK}$  fosse conhecida, a equação de Schrödinger poderia ser resolvida exatamente.

## 2.6.2 O Método de Kohn–Sham

Após a publicação dos teoremas de HK, restava ainda resolver a questão de como utilizar os teoremas na prática. Uma solução para essa questão está no formalismo de KS (KOHN; SHAM, 1965), o qual utiliza funções auxiliares que correspondem à densidade eletrônica de um gás de elétrons não interagentes. Desta maneira, a energia eletrônica pode ser particionada da seguinte forma:

$$E_{el} = T_s + v_{ext} + v_H + E_{xc} \quad (2.41)$$

ou ainda,

$$E_{el} = T_e + v_{ext} + v_{ee} , \quad (2.42)$$

sendo  $T_s$  a energia cinética do sistema não interagente,  $T_e$  a energia cinética exata, enquanto  $E_{xc}$  é a energia de troca e correlação (cuja forma matemática é desconhecida) e  $v_H$  é o potencial de Hartree, definido por:

$$v_H[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} . \quad (2.43)$$

O método de KS introduz o conceito de orbitais de KS,  $\phi_i^{KS}(\mathbf{r})$ , que são funções mono-eletrônicas, ortonormais entre si e relacionadas com a densidade eletrônica pela equação:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\phi_i^{KS}|^2 . \quad (2.44)$$

Respeitando a distribuição de Fermi–Dirac para os orbitais ocupados, a equação 2.44 pode ser substituída na equação 2.41, levando assim à expressão:

$$\begin{aligned} E_{el}[\rho(\mathbf{r})] = & \sum_i^N \langle \phi_i(\mathbf{r}) | -\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}}^2 | \phi_i(\mathbf{r}) \rangle - \sum_i^N \langle \phi_i(\mathbf{r}) | \sum_{\alpha}^M \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}|} | \phi_i(\mathbf{r}) \rangle \\ & + \sum_i^N \langle \phi_i(\mathbf{r}) | \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} + \mathbf{r}'|} | \phi_i(\mathbf{r}) \rangle + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] . \end{aligned} \quad (2.45)$$

Agora, a energia deve ser minimizada pela aplicação do teorema variacional. Para tanto, o método dos multiplicadores de Lagrange pode ser utilizado, com a restrição de que

os orbitais devem permanecer ortonormais. A expressão de Lagrange nesse caso é igual a:

$$L[\rho(\mathbf{r})] = E[\rho(\mathbf{r})] - \sum_j^N \sum_i^N \varepsilon_{ij} \left( \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \delta_{ij} \right) . \quad (2.46)$$

Agora, o próximo passo é calcular:

$$\frac{\delta L[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \phi_i(\mathbf{r})} = 0 , \quad (2.47)$$

para com isso obter a equação de KS:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + v_{ef}(\mathbf{r}) \right] \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) , \quad (2.48)$$

onde o potencial efetivo  $v_{ef}(\mathbf{r})$  é dado por:

$$v_{ef}(\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}), \quad v_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} . \quad (2.49)$$

A equação de KS pode ser resolvida através do método do campo auto-consistente, de forma análoga ao que é feito no método HF.

## 2.7 Teoria do Funcional de Densidade Dependente do Tempo

Para descrever a interação da radiação eletromagnética com sistemas moleculares, o Hamiltoniano na equação 2.1 é definido como:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} - Af(t) \sin(\omega t) \mathbf{r}_i \cdot \alpha , \quad (2.50)$$

onde  $A$ ,  $\omega$  e  $\alpha$  representam, respectivamente, a amplitude, a frequência e a polarização da radiação, enquanto  $f(t)$  representa a evolução temporal do processo. Uma alternativa para lidar com esse problema é dada pela teoria do funcional da densidade dependente do tempo (TD-DFT). Nesse caso, o princípio fundamental é o teorema de Runge–Gross (RG), que afirma que existe uma relação um-para-um entre a densidade eletrônica dependente do tempo ( $\rho[\mathbf{r}, t]$ ) e o potencial externo dependente do tempo ( $v_{ext}[\mathbf{r}, t]$ ), de forma análoga ao teorema da existência de HK (RUNGE; GROSS, 1984). A aplicação computacional do método é feita considerando um sistema de elétrons não interagentes sujeitos a um potencial efetivo  $v_{ef}(\mathbf{r}, t)$  (LEEUEWEN, 1999). Nesse caso, a equação de KS é definida da seguinte maneira:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \varphi_i(\mathbf{r}, t) = \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ef}(\mathbf{r}, t) \right] \varphi_i(\mathbf{r}, t) , \quad (2.51)$$

sendo que o potencial efetivo dependente do tempo é definido como:

$$v_{ef}(\mathbf{r}, t) = v_{ext}(\mathbf{r}, t) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}, t) . \quad (2.52)$$

Além disso, podemos escrever:

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r}, t)|^2 . \quad (2.53)$$

As Equações 2.51, 2.52 e 2.53 são conhecidas como equações de KS dependentes do tempo. Novamente, apesar de o método TD-DFT ser, em princípio, exato, o termo de troca e correlação requer aproximações, assim como visto para DFT. No entanto, desta vez, as aproximações são mais complexas, pois precisam considerar a “memória de todos os instantes”  $t' < t$ . Contudo, para determinar as energias de transição eletrônica, o problema pode ser simplificado considerando a aproximação adiabática. Dessa forma, o funcional XC utilizado para calcular as energias dos estados excitados passa a ser o mesmo funcional aplicado no estado fundamental.

Ainda, na implementação computacional da TD-DFT, é normalmente empregada a teoria de resposta linear (MARQUES; GROSS, 2004; BURKE; WERSCHNIK; GROSS, 2005). Nesse caso, uma perturbação representada por um potencial dependente do tempo é aplicada a um sistema que está no estado fundamental e a densidade eletrônica pode ser escrita como uma série de Taylor da seguinte maneira:

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \rho_0(\mathbf{r}, t) + \rho_1(\mathbf{r}, t) + \rho_2(\mathbf{r}, t) + \dots . \quad (2.54)$$

Mais especificamente, na teoria de resposta linear, apenas o termo de primeira ordem é incluído:

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \rho_0(\mathbf{r}, t) + \rho_1(\mathbf{r}, t) , \quad (2.55)$$

sendo  $\rho_1$  igual a:

$$\rho_1(\mathbf{r}, t) = \int_0^\infty \int \chi(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') v_{ext}(\mathbf{r}', t') dr' dt' , \quad (2.56)$$

onde  $\chi$  é a função de resposta interagente (YANG, 1988), representada por:

$$\chi(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t) = \left. \frac{\delta \rho(\mathbf{r}, t)}{\delta v_{ext}(\mathbf{r}', t)} \right|_{v_{ext}, 0} , \quad (2.57)$$

ou, em termos das soluções DFT do estado fundamental:

$$\chi(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t) = \left. \frac{\delta \rho(\mathbf{r}, t)}{\delta v_{KS}(\mathbf{r}', t)} \right|_{v_{KS}, 0} . \quad (2.58)$$

Por fim, é necessário encontrar os polos da seguinte equação:

$$\chi(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t) = \chi_{KS}(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t) + \int \int \int \int \chi_{KS}(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t) \left[ \frac{\delta(t_1 - t_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} + f_{xc}(\mathbf{r}_1 t_1, \mathbf{r}_2 t_2) \right] \chi(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t) dt_1 dt_2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 , \quad (2.59)$$

onde  $f_{xc}$  é igual a:

$$f_{xc}(\mathbf{r}_1 t_1, \mathbf{r}_2 t_2) = \frac{\delta v_{xc}(\mathbf{r}_1, t_1)}{\delta \rho(\mathbf{r}_2, t_2)}. \quad (2.60)$$

Os polos da equação 2.59 representam singularidades da função resposta, que, por sua vez, fornecem as frequências de transição eletrônicas. No formalismo de Casida (CASIDA, 1995), as energias de excitação vertical ( $\omega$ ) são calculadas resolvendo uma equação do tipo:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{A}^* & \mathbf{B}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix} = \omega \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix}, \quad (2.61)$$

onde  $\mathbf{A}$  e  $\mathbf{B}$  são matrizes Hessianas com elementos definidos por:

$$A_{ai,bj} = \delta_{ij} \delta_{ab} (\varepsilon_a - \varepsilon_i) + \langle ja|bi \rangle + \langle ja|f_{xc}|bi \rangle \quad (2.62)$$

e

$$B_{ai,bj} = \langle ab|ij \rangle + \langle ab|f_{xc}|ij \rangle, \quad (2.63)$$

sendo  $i, j$  rótulos para orbitais ocupados e  $a, b$  para os orbitais vazios. Ainda, na equação 2.61,  $\mathbf{X}$  e  $\mathbf{Y}$  são autovetores que definem o caráter das excitações (PEACH; TOZER, 2012).

## 2.8 Funcionais de Troca e Correlação

O funcional de XC presente na equação 2.41 engloba as seguintes contribuições para a energia total do sistema em descrição:

1. A diferença entre a energia cinética do sistema real e a energia cinética do sistema auxiliar,  $\Delta T = T_e[\rho] - T_S[\rho]$ ;
2. A energia de correlação eletrônica;
3. A energia de troca;
4. A correção para a auto-interação do termo de Hartree.

Tanto na DFT quanto na TD-DFT, a forma matemática exata do funcional XC é desconhecida, tornando-se necessárias aproximações. Existem diferentes maneiras de categorizar as aproximações atualmente disponíveis para o termo de XC. Por exemplo, Perdew sugere uma analogia com a escada de Jacob, em que o ponto de partida, a base da escada, seria o método HF, e cada degrau da escada seria um passo em direção à acurácia química, ou seja, à solução exata (PERDEW; SCHMIDT, 2001). Quanto mais próximo do topo da escada, mais acurados tendem a ser os resultados obtidos. No entanto, esse aumento na acurácia geralmente requer maior custo computacional e, portanto, é necessário encontrar um equilíbrio ao selecionar um funcional XC.

Na classificação dos funcionais de XC proposta por Perdew, o primeiro degrau pertence aos funcionais LDA, que dependem da densidade eletrônica em todas as posições  $\mathbf{r}$  (KOHN; SHAM, 1965). Os funcionais locais utilizam o modelo do gás de elétrons com densidade uniforme como referência e são definidos de forma geral pela expressão:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{xc}(\rho)d\mathbf{r} , \quad (2.64)$$

onde  $\epsilon_{xc}(\rho)$  é a energia de troca e correlação por partícula, geralmente decomposta em dois termos:

$$\epsilon_{xc}(\rho) = \epsilon_x(\rho) + \epsilon_c(\rho) . \quad (2.65)$$

Para um gás de elétrons uniforme, a energia de troca ( $\epsilon_x$ ) é obtida de forma exata através da formulação de Slater (SLATER, 1951):

$$\epsilon_x^{unif.}(\rho) = -\frac{3}{4} \left( \frac{3\rho(\mathbf{r})}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} . \quad (2.66)$$

Por outro lado, não existe uma expressão explícita para a energia de correlação por partícula,  $\epsilon_c(\rho)$ . Uma opção para representá-la é ajustar uma expressão matemática aos dados obtidos de simulações acuradas do gás de elétrons. Ceperley e Adler disponibilizaram esses dados utilizando o método Monte Carlo (CEPERLEY; ALDER, 1980). A representação de  $\epsilon_c(\rho)$  mais popular desenvolvida com base nessa descrição é a de Vosko, Wilk e Nusair (VWN) (VOSKO; WILK; NUSAIR, 1980). No entanto, devido a não-homogeneidade da densidade nos sistemas reais, o uso de funcionais locais é limitado. O próximo degrau na escada dos funcionais XC compreende os funcionais semi-locais ou GGAs (*generalized gradient approximation*), que dependem não apenas da densidade eletrônica, mas também do gradiente da densidade eletrônica,  $\nabla\rho(\mathbf{r})$ , nos pontos  $\mathbf{r}$ . De forma geral, os funcionais GGA são representados pela expressão:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f_{xc}[\rho, \nabla\rho]d\mathbf{r} . \quad (2.67)$$

Um exemplo de funcional GGA é o caso do PBE, cuja sigla vem de Perdew–Burke–Ernzerhof (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996). É possível ir além e utilizar também o Laplaciano da densidade eletrônica ( $\nabla^2\rho$ ) ou a densidade de energia cinética ( $\tau$ ), como os funcionais meta-GGAs (mGGAs). De forma geral, a equação que descreve um funcional mGGA é dada por:

$$E_{xc}^{mGGA}[\rho] = \int f_{xc}[\rho, \nabla\rho, \tau, \text{ ou } \nabla^2\rho]d\mathbf{r} . \quad (2.68)$$

Exemplos de formulações mGGA incluem os funcionais TPSS (TAO *et al.*, 2003), rSCAN (BARTÓK; YATES, 2019) e M06L (ZHAO; TRUHLAR, 2006). Por sua vez, os funcionais híbridos ou não-locais são aqueles que adicionam frações da energia de troca HF (utilizando orbitais de KS para isso) à energia de troca e correlação calculada utilizando

DFT. Um exemplo de funcional híbrido é o B3LYP (Becke, 3-parameter, Lee–Yang–Parr) (STEPHENS *et al.*, 1994), cuja forma matemática é dada por:

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a - b)E_x^{LDA} + aE_x^{HF} + bE_x^{B88} + cE_c^{LYP} + (1 - c)E_c^{LDA}, \quad (2.69)$$

sendo  $a$ ,  $b$  e  $c$  parâmetros ajustados a valores do banco de dados G1. Além disso,  $E_x^{B88}$  é o funcional de troca de Becke 88 (BECKE, 1988),  $E_c^{LYP}$  é o funcional de correlação de Lee–Yang–Parr (LEE; YANG; PARR, 1988),  $E_x^{HF}$  é a troca HF, enquanto  $E_c^{LDA}$  e  $E_x^{LDA}$  são, respectivamente, os termos de correlação e troca da aproximação local VWN.

Outra alternativa de funcional XC são os funcionais híbridos com correção de longo alcance (*range separated hybrid*, RSH), que separam a energia de troca em duas partes, uma de curto alcance (onde o termo de troca calculado com DFT é o termo dominante) e outra de longo alcance (onde o termo de troca HF é o dominante) (PEACH *et al.*, 2006):

$$E_x^{RSH} = E_x^{SR} + E_x^{LR}, \quad (2.70)$$

sendo  $E_x^{SR}$  e  $E_x^{LR}$ , respectivamente, os termos de curto e longo alcance. Alguns exemplos desta categoria são os funcionais HSE03 (HEYD; SCUSERIA; ERNZERHOF, 2003; HEYD; SCUSERIA, 2004; HEYD; SCUSERIA; ERNZERHOF, 2006) e HSE06 (KRUKAU *et al.*, 2006). Especificamente para os funcionais HSE, o termo de troca HF é dominante a curto alcance e a troca DFT é dominante a longo alcance. Para incluir a correção de longo alcance (*long-range correction*, LC), o operador de repulsão eletrônica é dividido em duas partes utilizando a função erro (erf):

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1 - \text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} + \frac{\text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}}, \quad (2.71)$$

onde o primeiro e o segundo termo correspondem, respectivamente, a  $E_x^{SR}$  e  $E_x^{LR}$ , enquanto  $\mu$  controla a taxa de mudança do regime (TAWADA *et al.*, 2004). Outra proposta é o método de atenuação de Coulomb (*Coulomb attenuation method*, CAM) (YANAI; TEW; HANDY, 2004) onde o operador de repulsão eletrônica é reescrito como,

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1 - [\alpha + \beta \text{erf}(\mu r_{12})]}{r_{12}} + \frac{\alpha + \beta \text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}}, \quad (2.72)$$

sendo  $\alpha$  e  $\beta$  grandezas adimensionais que regulam as quantidades de troca DFT e HF. Os parâmetro  $\alpha$  e  $\beta$  devem respeitar as relações  $0 \leq \alpha \leq 1$  e  $0 \leq \beta \leq 1$ . Note que, a equação 2.71 é obtida novamente para  $\alpha = 0$  e  $\beta = 1$ .

### 2.8.1 Funcionais QTP

Dentro da categoria dos funcionais híbridos de longo alcance, estão os funcionais QTP. A expressão geral que define um funcional QTP é dada por:

$$E_{xc}^{CAM} = \alpha E_x^{nlx} + \beta \widetilde{E}_x^{nlx} + (1 - \alpha - \beta B)E_x^{B88} + \gamma E_c^{LYP} + (1 - \gamma)E_c^{VWN}, \quad (2.73)$$

onde  $E_x^{nlx}$  é o funcional de troca exato não-local,  $E_x^{\widetilde{nlx}}$  é o funcional de troca exato não-local modificado,  $E_x^{B88}$  é o funcional de troca de Becke (GGA), enquanto  $E_c^{VWN}$  e  $E_c^{LYP}$  são os funcionais de correlação Vosko–Wilk–Nusair (LDA) e Lee–Yang–Parr (GGA), respectivamente (MENDES, 2021). Os parâmetros  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\mu$ , usados para definir a função  $B$ , regulam o comportamento do funcional com a distância intereletrônica. Assim,  $B$  é uma função de  $\mu$  definida pela expressão:

$$B_\sigma = \frac{8}{3}a_\sigma \left[ \sqrt{\pi} \operatorname{erf} \left( \frac{1}{2a_\sigma} \right) + 2a_\sigma(b_\sigma - c_\sigma) \right], \quad (2.74)$$

onde os parâmetros  $a_\sigma$ ,  $b_\sigma$  e  $c_\sigma$  são definidos como:

$$a_\sigma = \frac{\mu}{6\rho_\sigma\sqrt{\pi}} \left[ -2E_{x,\sigma}^{DFT} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (2.75)$$

$$b_\sigma = \exp \left( \frac{-0.25}{a_\sigma^2} \right) - 1 \quad (2.76)$$

e

$$c_\sigma = 2a_\sigma^2 b_\sigma + 0,5. \quad (2.77)$$

Na equação 2.75, o termo  $E_{x,\sigma}^{DFT}$  representa algum funcional explícito (YANAI; TEW; HANDY, 2004). Em todos os casos, o parâmetro  $\sigma$  representa as coordenadas de *spin*. A parametrização dos funcionais QTP é feita levando em consideração as condições impostas pela COT. Conforme mencionado anteriormente, nesse caso, os autovalores dos orbitais ocupados e de alguns vazios são interpretados, respectivamente, como o negativo dos IPs e das EAs. Seguindo protocolos diferentes, mas respeitando as condições da COT, foram desenvolvidos os funcionais CAM-QTP-00 (VERMA; BARTLETT, 2014), CAM-QTP-01 (JIN; BARTLETT, 2016), CAM-QTP-02 (HAIDUKE; BARTLETT, 2018b) e LC-QTP (HAIDUKE; BARTLETT, 2018b), cujos parâmetros estão resumidos na tabela 1.

Tabela 1 – Lista dos parâmetros utilizados nos funcionais da família QTP.

Funcional	$E_x$			$E_c$
	$\alpha$	$\beta$	$\mu$	$\gamma$
CAM-QTP-00	0,54	0,37	0,29	0,80
CAM-QTP-01	0,23	0,77	0,31	0,80
CAM-QTP-02	0,28	0,72	0,335	1,00
LC-QTP	0,00	1,00	0,457	1,00

O funcional CAM-QTP-00 foi parametrizado considerando 5 valores de IP da molécula de água para gerar o menor erro absoluto médio (*mean absolute deviation*, MAD). Por sua vez, o CAM-QTP-01 foi ajustado para 4 valores de IP da água (excluindo o “caroço”), 34 estados excitados de 4 moléculas diferentes (etileno, formaldeído, acetaldeído e acetona), além de energias totais de atomização disponíveis no banco de dados G2-1.



Finalmente, o CAM-QTP-02 e o LC-QTP, além de considerar as condições de IP impostas pela COT, também usa as relações impostas para EA. Mais especificamente, os parâmetros são ajustados de maneira que as relações:

$$\text{IP}(H_2O) = -\varepsilon_{\text{HOMO}}(H_2O) = \text{EA}(H_2O^+) - \varepsilon_{\text{LUMO}}(H_2O^+) \quad (2.78)$$

e

$$\text{EA}(OH) = -\varepsilon_{\text{LUMO}}(OH) = \text{IP}(OH^-) - \varepsilon_{\text{HOMO}}(OH^-) , \quad (2.79)$$

sejam simultaneamente satisfeitas da melhor forma possível. Além disso, nos funcionais CAM-QTP-02 e o LC-QTP também foi utilizada a condição adicional  $\alpha + \beta = 1$ , reduzindo o número de parâmetros independentes.

## 2.9 Conjunto de Funções de Base

Um conjunto de funções de base é um grupo de funções matemáticas combinadas linearmente para descrever a parte espacial dos orbitais em uma função de onda. Existem dois tipos de funções de base comumente utilizados: as funções de Slater (*Slater type orbital*, STO) e as funções Gaussianas (*Gaussian type orbital*, GTO). As partes radiais das STOs e das GTOs podem ser expressas, respectivamente, como:

$$f(\mathbf{r}) = \mathbf{r}^{n-1} e^{-(Z-s)\mathbf{r}/n} \quad (2.80)$$

e

$$f(\mathbf{r}) = \mathbf{r}^{2n-2-l} e^{-\alpha r^2} , \quad (2.81)$$

onde  $n$  e  $l$  são os números quânticos principal e de momento angular,  $(Z - s)$  é a carga nuclear efetiva sentida pelo elétron devido à interação com o núcleo e o efeito de blindagem dos elétrons internos e  $\alpha$  é uma constante positiva que determina a extensão radial da função. Embora as STOs sejam eficientes na descrição de orbitais atômicos, as integrais de dois elétrons representadas por STOs nem sempre podem ser resolvidas analiticamente, ao contrário das representadas por GTOs (BOYS, 1950). No entanto, é importante observar que as GTOs não descrevem eficientemente os orbitais atômicos em distâncias próximas ao núcleo (a inclinação é nula, enquanto a derivada é descontínua nas STOs), nem em pontos muito afastados (o decaimento é mais rápido do que nas STOs), exigindo assim mais GTOs para obter a mesma qualidade de representação de um orbital descrito por uma STO.

Atualmente, existem vários conjuntos de funções de base disponíveis, como as funções de Pople (HEHRE *et al.*, 1986), Dunning (DUNNING, 1989; WILSON *et al.*, 1999) e Ahlrichs (WEIGEND; FURCHE; AHLRICHS, 2003; WEIGEND; AHLRICHS, 2005). A escolha do conjunto mais adequado depende do sistema em estudo, do nível de precisão desejado e do modelo teórico empregado. Por exemplo, as funções de Pople (3-21G, 3-21G\*, 3-21+G, entre outras) são mais compactas, sendo mais indicadas para

sistemas de porte moderado. Já, as funções de Dunning (cc-pVnZ) foram concebidas para aplicação em métodos pós-HF, podendo proporcionar maior acurácia em comparação às funções de Pople, mas com um custo computacional mais elevado. Importante notar que as funções de Dunning podem não ser as mais apropriadas para cálculos baseados em DFT (JENSEN, 2001). Para contornar essa limitação, foram desenvolvidas as funções def2 de Ahlrichs (HELLWEG; RAPPOPORT, 2014).

## 2.10 Detalhes Computacionais

Neste estudo, todos os cálculos DFT e TD-DFT foram conduzidos utilizando o *software* Gaussian, versão 09, Revision D.01 (FRISCH *et al.*, 2009). Para a obtenção das geometrias de equilíbrio (otimização das estruturas) dos oligômeros, com base nos resultados obtidos em outros estudos (SUN; AUTSCHBACH, 2014), o funcional B3LYP foi escolhido. Além disso, utilizando os funcionais QTP mencionados na seção 2.8.1, foram feitos cálculos DFT *single-point* para obter a energia dos oligômeros em sua forma neutra, bem como em sua forma catiônica e aniônica. Da mesma maneira, os quatro funcionais QTP foram empregados para calcular o *bandgap* óptico via TD-DFT. Para os cálculos DLPNO-CCSD(T), foi empregado o *software* ORCA, versão 5.0.4 (NEESE, 2012; NEESE, 2018). Em todos os casos, o conjunto de funções de base def2-SVP foi selecionado (WEIGEND; FURCHE; AHLRICHS, 2003; WEIGEND; AHLRICHS, 2005). Adicionalmente, os cálculos DLPNO-CCSD(T) utilizam o método da resolução de identidade (*resolution-of-the-identity*, RI) para determinar o valor de integrais de dois elétrons (WHITTEN, 1973; DUNLAP; CONNOLLY; SABIN, 1979; VAHTRAS; ALMLÖF; FEYEREISEN, 1993). Na aproximação RI os produtos de funções de base são representados como uma combinação linear de novas funções auxiliares referidas, nesse contexto, como def2-SVP/C (HELLWEG *et al.*, 2007; CHMELA; HARDING, 2018).

## 2.11 Análises

Para comparar as diferentes propriedades calculadas neste trabalho, o erro relativo, também conhecido como desvio percentual, foi utilizado. Para uma determinada propriedade  $x$ , o desvio percentual  $\Delta_{\%}x$ , foi dado por

$$\Delta_{\%}x_{QTP}^{Refer.} (\%) = \frac{x_{QTP} - x_{Refer.}}{x_{Refer.}} \times 100, \quad (2.82)$$

onde  $x_{QTP}$  representa o valor da propriedade  $x$  calculada com algum dos funcionais QTP, enquanto  $x_{Refer.}$  indica o valor de referência para a mesma propriedade. Neste estudo, os valores de referência serão os dados calculados com DLPNO-CCSD(T) ou os dados experimentais disponíveis para a propriedade em questão. Além disso, algumas propriedades como o *bandgap* também são representadas com o símbolo  $\Delta$  e, portanto, para evitar ambiguidades o subscrito % está sendo utilizado para indicar o desvio percentual.

Além do desvio percentual, em determinadas situações, o desvio absoluto ( $\Delta_{abs}x$ ) também foi utilizado:

$$\Delta_{abs}x = x_{QTP} - x_{Refer.} . \quad (2.83)$$

Para calcular as propriedades do poliedot, polifurano e politiofeno, foi empregado o método da aproximação do oligômero. Nesta abordagem, são inicialmente feitos cálculos para os oligômeros e, então, os resultados obtidos são extrapolados para uma quantidade infinita de monômeros na cadeia. Para tanto, é necessário obter uma equação relacionando a propriedade de interesse com a quantidade de monômeros na cadeia. Neste estudo, isso foi feito utilizando o método dos mínimos quadrados, onde, para obter uma reta do tipo:

$$y = a + bx , \quad (2.84)$$

com  $a$  sendo o coeficiente linear,  $b$  o coeficiente angular,  $x$  é a variável preditora (o recíproco da quantidade de monômeros neste estudo) e  $y$  a variável dependente (*bandgap*, IP, EA ou energia de excitação), são empregadas as seguintes relações:

$$b = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad (2.85)$$

e

$$a = \frac{\sum y_i - b \sum x_i}{n} , \quad (2.86)$$

em que  $n$  é o total de pontos obtidos para a construção da curva.



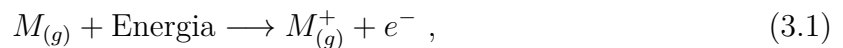
### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Introdução

Aqui são apresentados e discutidos os dados obtidos neste estudo. Na seção 3.2 é feita uma discussão sobre a diferença entre processos de transição verticais e adiabáticos, assim como são apresentados os resultados obtidos para os IP e as EA. Especificamente, na seção 3.2.1, o IP vertical é discutido, enquanto na seção 3.2.2 a EA vertical é o tema da análise. Por sua vez, na seção 3.3, a diferença entre as diversas definições de *bandgap* disponíveis na literatura para sistemas finitos e infinitos é explicada. Posteriormente, na seção 3.3.1, são discutidos os dados obtidos para o  $\Delta E_{Fund.}$  e, por fim, na seção 3.3.2, os resultados calculados para o  $\Delta E_{opt.}$  são examinados. Em todos os casos, a discussão dos resultados está dividida da seguinte maneira: primeiro são analisados os resultados calculados para os oligômeros de edot, furano e tiofeno. Em seguida, a análise se concentra nos dados extrapolados para os polímeros ( $n \rightarrow \infty$ ). Nas duas situações são comparadas as diferenças entre os dados calculados através das energias totais e os dados obtidos das energias orbitais e, então, são analisados os efeitos das diferentes escolhas de funcionais QTP nas duas abordagens.

#### 3.2 Potencial de Ionização e Energia de Afinidade Eletrônica em Processos Verticais

O primeiro IP é definido como a quantidade de energia necessária para remover o elétron mais fracamente ligado de um átomo ou molécula neutra em seu estado fundamental gasoso, resultando na formação de um cátion ( $M^+$ ) (NIČ *et al.*, 2019),



podendo ser calculado facilmente através das energias totais da seguinte maneira:

$$\text{IP} = E(M^+) - E(M) , \quad (3.2)$$

onde  $E(M^+)$  e  $E(M)$  são as energias totais do cátion e da molécula neutra, respectivamente. O IP pode ser considerado uma medida da força de ligação do elétron ao sistema atômico/molecular e, além disso, determina completamente a parte de longo alcance da densidade exata, sendo, portanto uma propriedade muito útil para definir a qualidade de uma implementação DFT (BARTLETT; LOTRICH; SCHWEIGERT, 2005). Certamente, é possível tratar também a ionização de outros elétrons mais fortemente ligados ao sistema sob estudo, de forma que existem outros IPs além do primeiro.

Para o caso de sistemas moleculares, é possível classificar o IP em duas categorias diferentes. Quando a geometria do cátion resultante do processo de ionização é a mesma

do sistema neutro, o processo é dito vertical. Já, quando é usada a estrutura de equilíbrio do cátion, que é diferente da estrutura de equilíbrio do sistema neutro inicial, o IP é classificado como adiabático. A figura 3.2 ilustra a diferença entre os dois processos.

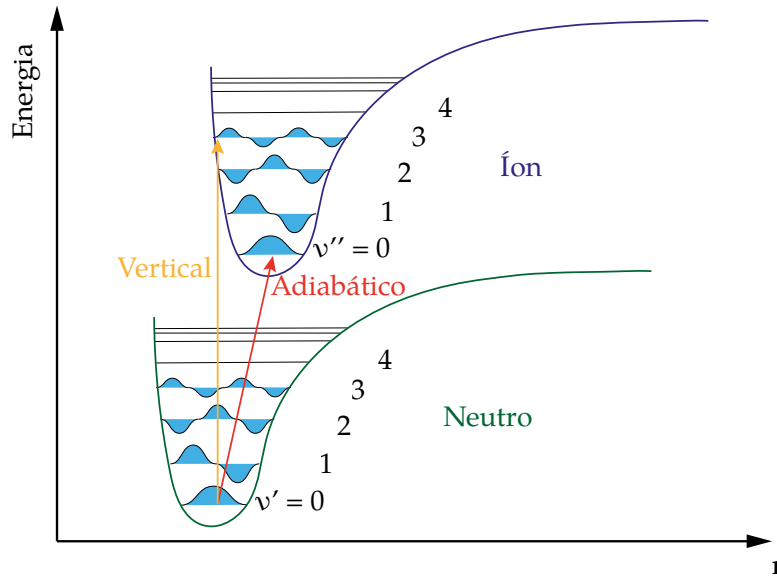


Figura 3 – Diagrama representando a diferença entre o potencial de ionização vertical e o adiabático para o caso de uma molécula diatômica. A notação  $\nu$  indica os níveis vibracionais do sistema.

Conforme o princípio de Franck–Condon (FRANCK; DYMOND, 1926; CONDON, 1926), as transições que conservam a geometria do sistema neutro (transições verticais) são as mais prováveis de acontecer. Essa conclusão decorre do fato de que as transições eletrônicas devem ocorrer em um intervalo temporal muito mais curto do que o movimento nuclear, tornando provável que o estado eletrônico atingido após a transição conserve a geometria e o momento do estado vibracional inicial. No presente estudo, os resultados calculados se referem sempre a processos verticais e a nomenclatura VIP é utilizada para ressaltar este aspecto.

Por sua vez, a EA é definida como a energia liberada quando um átomo ou sistema molecular neutro em seu estado fundamental recebe um elétron adicional, formando um íon negativo (NIČ *et al.*, 2019). A EA é uma medida da tendência de um sistema em atrair elétrons adicionais e pode ser calculada de maneira análoga ao IP, usando a seguinte expressão:

$$EA = E(M) - E(M^-) , \quad (3.3)$$

sendo  $E(M^-)$  a energia do ânion. De forma análoga aos IPs, pode-se classificar as EAs em verticais ou adiabáticas, sendo que os valores aqui calculados se referem somente aos processos verticais (VEAs).

Além disso, no caso de processos verticais, as condições impostas pela COT relacionam VIP e VEA às energias orbitais da seguinte maneira:

$$\text{VIP}(M) = -\varepsilon_{\text{HOMO}}(M) = -\varepsilon_{\text{LUMO}}(M^+) = \text{VEA}(M^+) \quad (3.4)$$

e

$$\text{VEA}(M) = -\varepsilon_{\text{LUMO}}(M) = -\varepsilon_{\text{HOMO}}(M^-) = \text{VIP}(M^-), \quad (3.5)$$

onde  $\varepsilon_{\text{HOMO}}$  e  $\varepsilon_{\text{LUMO}}$  representam as energias dos orbitais HOMO e LUMO, respectivamente.

Sendo assim, há três maneiras distintas de obter VIPs e VEAs com funcionais da família QTP: (1) como diferença entre energias eletrônicas ( $\text{VIP}_{\text{SCF}}$  e  $\text{VEA}_{\text{SCF}}$ ), (2) através do HOMO e LUMO do sistema neutro e (3) por meio do LUMO do cátion molecular ou do HOMO do ânion. Assim, os valores de VIP e VEA calculados neste trabalho utilizando os funcionais CAM-QTP-00, CAM-QTP-01, CAM-QTP-02 e LC-QTP estão apresentados nas figuras 4 e 5.

### 3.2.1 Potencial de Ionização Vertical

O VIP diminui à medida que o número de monômeros aumenta e, portanto, é mais fácil o sistema perder um elétron à medida que  $n \rightarrow \infty$ . Esta observação já era esperada neste tipo de sistema e decorre da maior delocalização de elétrons em sistemas com maior número de ligações conjugadas e do preenchimento de níveis de maior energia, em vista do aumento do número de elétrons  $\pi$ . Conforme mencionado anteriormente, o VIP pode ser calculado utilizando as energias totais dos sistemas moleculares através da equação 3.2 ( $\text{VIP}_{\text{SCF}}$ ) ou, ainda, através das energias orbitais. Mais especificamente, é possível utilizar o negativo da energia do HOMO do sistema neutro ( $\text{VIP}_{\text{HOMO}}$ ) ou o negativo da energia do LUMO do cátion ( $\text{VIP}_{\text{LUMO}}$ ). Os resultados obtidos mostram que, embora os diferentes métodos para determinar o VIP levem a resultados distintos, as curvas obtidas tem perfis semelhantes, independentemente dos monômeros que compõem o sistema. Especificamente, tanto para sistemas compostos por monômeros de edot, furano ou tiofeno, os maiores valores de VIP são obtidos pelo método  $\text{VIP}_{\text{HOMO}}$ , enquanto os menores são obtidos pelo método  $\text{VIP}_{\text{LUMO}}$ . Matematicamente,  $\text{VIP}_{\text{HOMO}} > \text{VIP}_{\text{SCF}} > \text{VIP}_{\text{LUMO}}$ . Em comparação com os dados calculados com DLPNO-CCSD(T), tanto o método  $\text{VIP}_{\text{SCF}}$  quanto o método do orbital HOMO superestimam o potencial de ionização, enquanto o método  $\text{VIP}_{\text{LUMO}}$  subestima o VIP. Em geral, os menores desvios percentuais (em módulo) são obtidos pelo método  $\text{VIP}_{\text{SCF}}$ , enquanto os maiores são dados pelo LUMO, isto é,  $\Delta_{\%}^{\text{CCSD}} \text{VIP}_{\text{SCF}} < \Delta_{\%}^{\text{CCSD}} \text{VIP}_{\text{HOMO}} < \Delta_{\%}^{\text{CCSD}} \text{VIP}_{\text{LUMO}}$ .

A diferença entre  $\text{VIP}_{n-1}$  e  $\text{VIP}_n$  também diminui à medida que o número de monômeros aumenta, ou seja, a curva de VIP converge assintoticamente para um valor específico à medida que o oligômero se transforma em um polímero. Portanto, o coeficiente

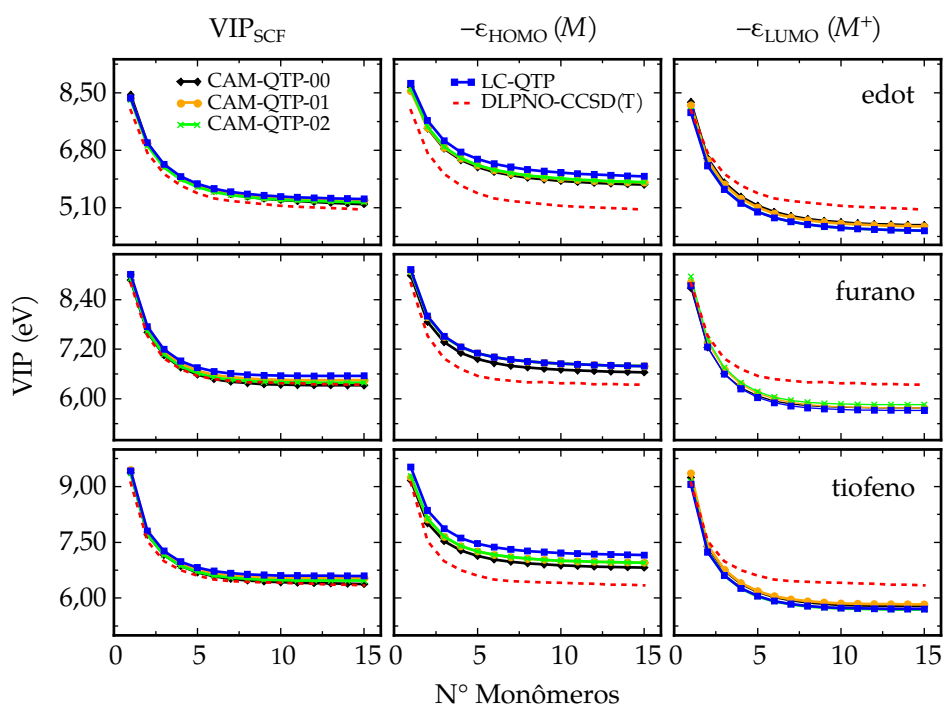


Figura 4 – VIP para os sistemas contendo monômeros de edot (acima), furano (centro) e tiofeno (abaixo), calculados com os funcionais QTP utilizando três abordagens diferentes e DLPNO-CCSD(T). O  $VIP_{SCF}$  indica valores de VIP calculados com a equação 3.2, enquanto  $-\varepsilon_{HOMO}(M)$  e  $-\varepsilon_{LUMO}(M^+)$  são dados de VIP obtidos com a equação 3.4.

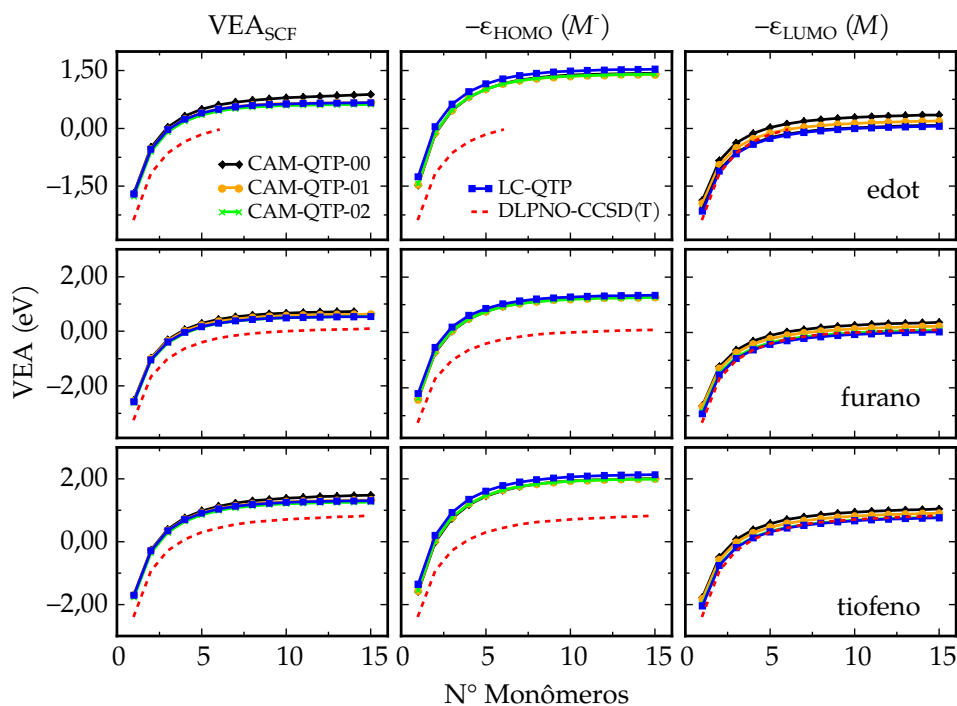


Figura 5 – VEA para os sistemas contendo monômeros de edot (acima), furano (centro) e tiofeno (abaixo), calculados com os funcionais QTP utilizando três abordagens diferentes e DLPNO-CCSD(T). O  $VEA_{SCF}$  indica as VEAs calculadas com a equação 3.3, enquanto  $-\varepsilon_{HOMO}(M^-)$  e  $-\varepsilon_{LUMO}(M)$  são dados de VEA obtidos com a equação 3.5.



linear da curva de VIP em relação a  $\frac{1}{n}$ , que pode ser obtido por regressão linear, deve ser equivalente ao valor de VIP do polímero. Os resultados do coeficiente linear de VIP em relação a  $\frac{1}{n}$  estão apresentados na Tabela 2. De maneira semelhante ao que foi observado para os oligômeros de edot, furano e tiofeno, os melhores valores extrapolados resultaram de dados  $VIP_{SCF}$  (desvio absoluto máximo de 0,25 eV). De maneira geral, os menores desvios em relação ao DLPNO-CCSD(T) para o potencial de ionização foram obtidos com o funcional CAM-QTP-00. Além disso, considerando  $VIP_{SCF}$  e  $VIP_{LUMO}$ , não há uma grande diferença nos desvios percentuais entre os polímeros comparando os resultados obtidos com o mesmo método, mas variando o funcional. Uma observação importante é que no caso do poliedot, devido a limitações da implementação do DLPNO-CCSD(T) no ORCA, não foi possível obter todos os pontos da curva. Mais especificamente, estão faltando os valores de  $n = 8$ ,  $n = 9$  e  $n = 13$ . Os desvios percentuais estão na tabela 6, no anexo A.

Tabela 2 – Coeficiente linear (dados em eV) e os desvios absolutos (em parênteses) resultantes das curvas de VIP contra o recíproco do número de monômeros ( $1/n$ ) para os diferentes funcionais QTP e o método de referência.

Polímero	Funcional	$VIP_{SCF}$	$VIP_{HOMO}$	$VIP_{LUMO}$
Poliedot	CAM-QTP-00	5,01 (0,13)	5,62 (0,73)	4,31 (−0,57)
	CAM-QTP-01	5,09 (0,21)	5,70 (0,81)	4,28 (−0,60)
	CAM-QTP-02	5,04 (0,15)	5,70 (0,82)	4,16 (−0,72)
	LC-QTP	5,14 (0,25)	5,88 (0,99)	4,17 (−0,72)
	DLNPO-CCSD(T)	4,88	-	-
Polifurano	CAM-QTP-00	6,07 (−0,03)	6,46 (0,36)	5,49 (−0,61)
	CAM-QTP-01	6,18 (0,08)	6,61 (0,51)	5,55 (−0,55)
	CAM-QTP-02	6,13 (0,03)	6,61 (0,50)	5,42 (−0,68)
	LC-QTP	6,29 (0,19)	6,83 (0,72)	5,49 (−0,61)
	DLNPO-CCSD(T)	6,10	-	-
Politiofeno	CAM-QTP-00	6,10 (0,02)	6,63 (0,55)	5,45 (−0,63)
	CAM-QTP-01	6,22 (0,14)	6,76 (0,68)	5,48 (−0,60)
	CAM-QTP-02	6,16 (0,08)	6,76 (0,68)	5,35 (−0,73)
	LC-QTP	6,29 (0,21)	6,96 (0,88)	5,37 (−0,71)
	DLNPO-CCSD(T)	6,08	-	-

A figura 6 exibe os desvios percentuais de VIP em relação aos dados experimentais ( $VIP_{exp.}$ ) para o politiofeno. O valor experimental para o VIP é igual a 5,00 eV (SEIDEL, 1987). Os resultados obtidos com o método  $VIP_{LUMO}$  são os que mais se aproximam do valor experimental (desvios percentuais menores do que 10,00%). Por sua vez, os desvios calculados com o método do negativo das energias do HOMO são os maiores. Todos os

métodos superestimam o  $VIP_{\text{exp.}}$ . Agora, no caso de  $VIP_{\text{LUMO}}$ , o desvio calculado para o CAM-QTP-02 foi o menor (6,96 %).

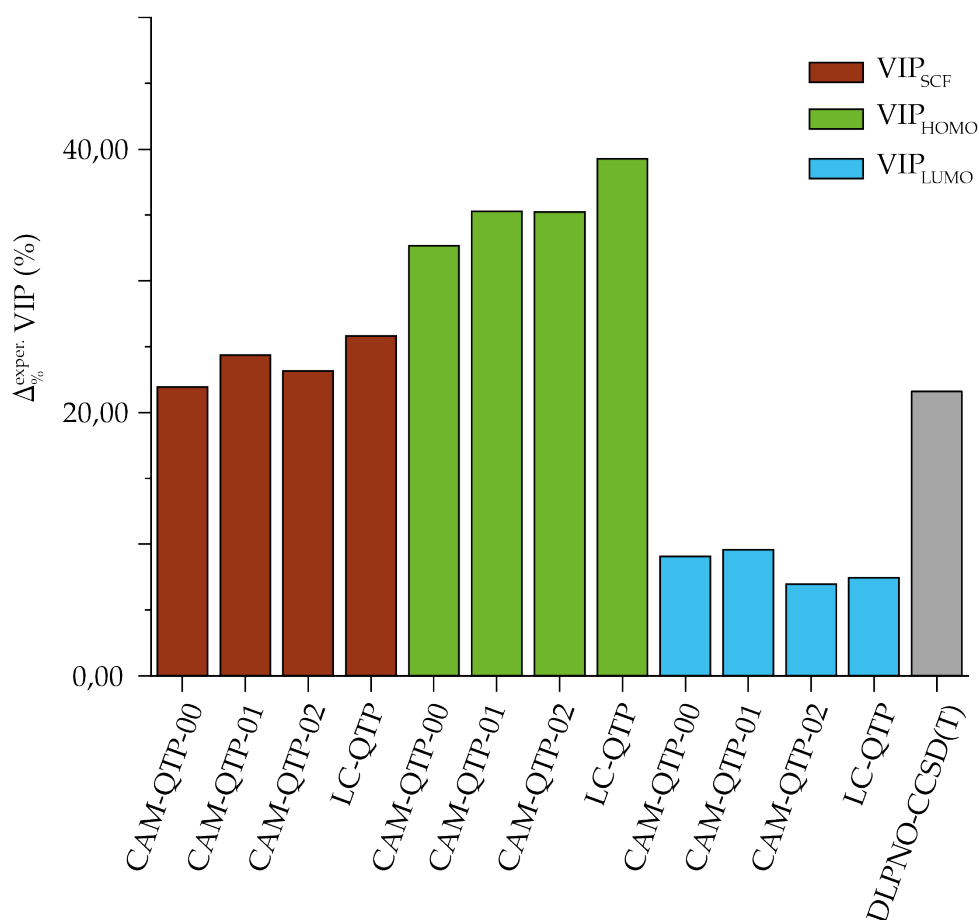


Figura 6 – Desvios percentuais de VIP em relação a dados experimentais para o politiofeno, calculados com os funcionais QTP utilizando três equações diferentes e DLPNO-CCSD(T). O  $VIP_{\text{SCF}}$  indica valores de VIP calculados com a equação 3.2 (coluna vermelha), enquanto  $-\varepsilon_{\text{HOMO}}(M)$  e  $-\varepsilon_{\text{LUMO}}(M^+)$  são dados de VIP obtidos com a equação 3.4 (coluna verde e azul, respectivamente). Os dados experimentais estão disponíveis no *Handbook of Conducting Polymers* (SEIDEL, 1987).

### 3.2.2 Energia de Afinidade Eletrônica

Em comparação ao que foi observado para o VIP, a VEA segue uma relação inversa com  $n$ . Portanto, conforme  $n$  aumenta, a VEA também aumenta. Para os menores valores de  $n$ , o sinal da VEA é negativo (indicando que o ânion não seria estável). Contudo, à medida que  $n$  aumenta, a VEA passa a assumir valores positivos. O ponto exato em que o sinal de VEA muda depende do funcional QTP utilizado e do método ( $VEA_{\text{SCF}}$ ,  $VEA_{\text{HOMO}}$  ou  $VEA_{\text{LUMO}}$ ). No entanto, independentemente da identidade dos monômeros, a mudança de sinal ocorre mais cedo (menor  $n$ ) no método  $VEA_{\text{LUMO}}$ , seguido pelo  $VEA_{\text{SCF}}$  e, então, pelo método  $VEA_{\text{HOMO}}$ . Lembrando que, para o caso da VEA, o método  $VEA_{\text{HOMO}}$  e o método  $VEA_{\text{LUMO}}$  usam o negativo, respectivamente, da energia do orbital HOMO do

ânion e do orbital LUMO do sistema neutro. À semelhança dos dados obtidos para o VIP, o valor da VEA depende do método utilizado. Contudo, os dados seguem a mesma tendência, isso a despeito da identidade dos monômeros. Novamente, a relação entre os diferentes métodos é dada por  $VEA_{\text{HOMO}} > VEA_{\text{SCF}} > VEA_{\text{LUMO}}$ .

Tabela 3 – Coeficiente linear (dados em eV) e os desvios absolutos (em parênteses) resultantes das curvas de VEA contra o recíproco do número de monômeros ( $1/n$ ) para os diferentes funcionais QTP e o método de referência.

Polímero	Funcional	$VEA_{\text{SCF}}$	$VEA_{\text{HOMO}}$	$VEA_{\text{LUMO}}$
Poliedot	CAM-QTP-00	1,06 (0,71)	1,67 (1,33)	0,51 (0,17)
	CAM-QTP-01	0,89 (0,55)	1,64 (1,30)	0,34 (0,00)
	CAM-QTP-02	0,84 (0,50)	1,64 (1,30)	0,24 (−0,11)
	LC-QTP	0,89 (0,54)	1,77 (1,43)	0,22 (−0,13)
	DLNPO-CCSD(T)	0,34	-	-
Polifurano	CAM-QTP-00	1,00 (0,66)	1,60 (1,26)	0,57 (0,23)
	CAM-QTP-01	0,90 (0,56)	1,57 (1,24)	0,42 (0,08)
	CAM-QTP-02	0,82 (0,48)	1,56 (1,22)	0,29 (−0,05)
	LC-QTP	0,82 (0,48)	1,64 (1,30)	0,23 (−0,11)
	DLNPO-CCSD(T)	0,34	-	-
Politiofeno	CAM-QTP-00	1,70 (0,67)	2,28 (1,25)	1,22 (0,19)
	CAM-QTP-01	1,58 (0,55)	2,27 (1,25)	1,08 (0,06)
	CAM-QTP-02	1,51 (0,49)	2,27 (1,24)	0,96 (−0,06)
	LC-QTP	1,55 (0,53)	2,40 (1,37)	0,94 (−0,08)
	DLNPO-CCSD(T)	1,02	-	-

De forma análoga ao VIP, o coeficiente linear da curva da VEA em relação a  $\frac{1}{n}$  deve ser equivalente ao valor da VEA do polímero. Os valores de VEA obtidos para o poliedot, polifurano e politiofeno estão na tabela 3. Os resultados calculados para o  $\Delta_{\%}^{\text{CCSD}}\text{VEA}$  são relativamente maiores que os valores obtidos para  $\Delta_{\%}^{\text{CCSD}}\text{VIP}$ , por conta dos valores de referência diminutos das EAs. Comparando método a método, ao contrário do que foi observado para o potencial de ionização, os dados calculados com o método  $VEA_{\text{LUMO}}$  foram os que mais se aproximaram dos resultados de referência (desvios percentuais menores que 67%). Neste caso, em geral, os melhores valores foram obtidos com o funcional CAM-QTP-01. Por sua vez, os maiores desvios para métodos foram encontrados para  $VEA_{\text{HOMO}}$ .

De uma maneira geral, nos três métodos, os valores de VEA para o politiofeno foram os que mais se aproximaram dos dados de DLPNO-CCSD(T) quando comparados a VEA para o poliedot e para o polifurano. Novamente, devido a limitações da implementação da

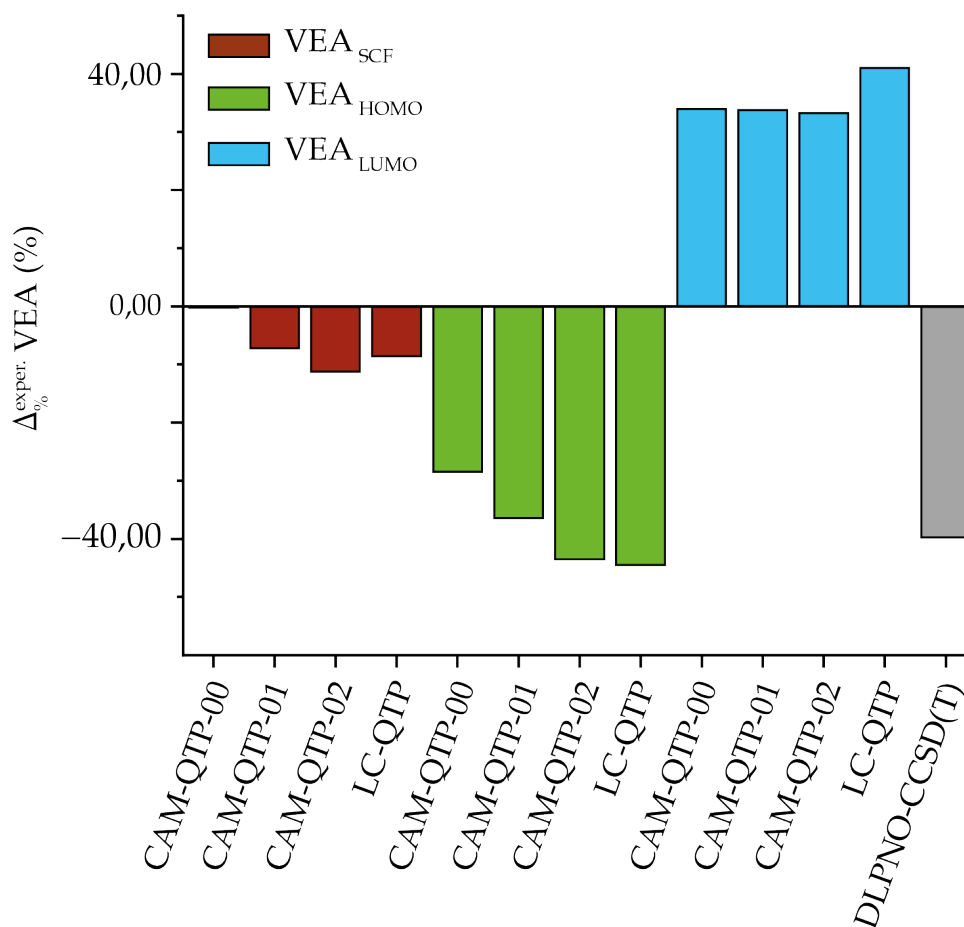


Figura 7 – Desvios percentuais de VEA em relação a dados experimentais para o politiofeno, calculados com os funcionais QTP utilizando três equações diferentes e DLPNO-CCSD(T). O  $VEA_{SCF}$  indica valores de VEA calculados com a equação 3.3 (coluna vermelha), enquanto  $-\varepsilon_{HOMO}(M)$  e  $-\varepsilon_{LUMO}(M^+)$  são dados de VEA obtidos com a equação 3.5 (coluna verde e azul, respectivamente). Os dados experimentais foram obtidos por Siegert *et al.* através da extrapolação dos dados experimentais obtidos para oligômeros (SIEGERT *et al.*, 2011).

DLPNO-CCSD(T) no ORCA, a curva de referência para o poliedot não possui a mesma quantidade de pontos que as curvas para o polifurano e para o politiofeno. Neste caso, a curva contém dados apenas até  $n = 6$ .

A figura 7 apresenta os desvios percentuais para as VEA calculadas com os funcionais QTP em relação a dados experimentais. Neste caso, a VEA foi medida por Siegert *et al.* para o politiofeno como sendo igual a 1,70 eV. Os menores desvios percentuais em relação aos dados experimentais são obtidos através do método das energias totais. Por sua vez, os maiores desvios em relação aos dados experimentais são calculados com  $VEA_{LUMO}$ . Nos métodos  $VEA_{SCF}$  e  $VEA_{HOMO}$  os dados calculados com o funcional CAM-QTP-00 foram os que mais aproximaram do dado experimental. Mais especificamente, o valor de  $\Delta_{\%}^{exper.} VEA$  foi igual a  $-0,23\%$  e  $-28,46\%$ , no método das energias totais e no método da energia do orbital HOMO, respectivamente.

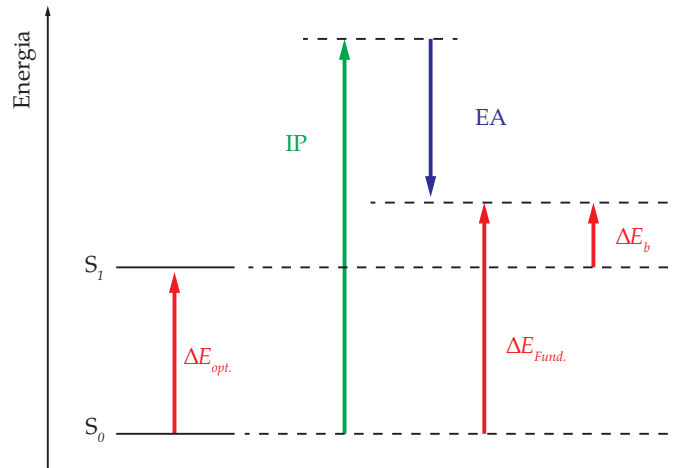


Figura 8 – Diagrama ilustrando as diferentes maneiras de definir o *bandgap* para um sistema molecular finito. O termo  $S_0$  indica o estado eletrônico fundamental (singlete), enquanto o termo  $S_1$  denomina o estado excitado de mais baixa energia (singlete) acessível através da absorção de um único fóton. Figura adaptada de (BREDAS, 2013).

### 3.3 *Bandgap* Fundamental, *Bandgap* Óptico e Transições Singlete-Tripleto

O *bandgap* fundamental ( $\Delta E_{Fund.}$ ) é uma propriedade importante para estudar as propriedades eletrônicas de condutores e semicondutores. Para um sistema molecular de dimensões finitas,  $\Delta E_{Fund.}$  pode ser definido como:

$$\Delta E_{Fund.} = VIP - VEA, \quad (3.6)$$

onde VIP e VEA são o potencial de ionização vertical e a energia de afinidade eletrônica analisados na seção 3.2. Assim, a diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO ( $\Delta E_{HOMO-LUMO}$ ) é uma aproximação ao valor de  $\Delta E_{Fund.}$  (BREDAS, 2013). Além do *gap* fundamental, é possível definir também o *bandgap* óptico ( $\Delta E_{opt.}$ ) que é uma propriedade correlacionada ao estudo das características ópticas de um sistema. O  $\Delta E_{opt.}$  é descrito como a energia da menor transição eletrônica permitida via a absorção de um único fóton. Em sistemas moleculares excitados, o buraco e o elétron associado ao sistema permanecem eletricamente ligados, ao contrário do que é observado em sistemas ionizados. Dessa maneira, a diferença  $\Delta E_{Fund.} - \Delta E_{opt.}$  é equivalente à energia de ligação do par buraco-elétron ( $E_b$ ) e, conseqüentemente,  $\Delta E_{Fund.}$  tem a tendência de ser maior que  $\Delta E_{opt.}$  (BREDAS, 2013). A figura 8 ilustra de forma resumida a diferença entre as definições de *bandgap* para o caso de moléculas finitas.

Em relação ao caso de sistemas infinitos, para definir o *bandgap* é necessário conhecer o conceito de estrutura de bandas. Em sistemas finitos, os elétrons podem ocupar apenas alguns níveis discretos de energia, mas, quando um grande conjunto de átomos se une em

um sistema infinito, a diferença de energia entre os estados permitidos se torna pequena e há formação de bandas de energia. O *bandgap* é definido como a faixa de energia na estrutura eletrônica do material em que não existe estado eletrônico acessível. Nesse caso, o *bandgap* é dado como a diferença de energia entre o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução, que é equivalente a  $VIP - VEA$ , ou seja, uma situação análoga ao  $\Delta E_{Fund.}$  para sistemas finitos. Como o *bandgap* é descrito como a diferença entre a energia mínima necessária para criar um portador de carga positiva e um portador de carga negativa, o termo *gap* de transporte também pode ser empregado em algumas situações. De forma análoga, a menor transição óptica que ocorre devido a absorção de um único fóton define  $\Delta E_{opt.}$  (BREDAS, 2013).

Para o caso de sistemas infinitos, o par buraco-elétron é considerado uma quasi-partícula de nome de excíton (HYBERTSEN; LOUIE, 1986). A definição de  $\Delta E_{opt.}$  feita neste trecho considera que a transição  $S_0 \rightarrow S_1$  como permitida. No entanto, é importante ter em mente que existem situações mais complexas, onde essa transição é proibida e, portanto, a força de oscilador é muito pequena. Os dados obtidos para avaliar o  $\Delta E_{Fund.}$  e o  $\Delta E_{opt.}$  calculados com os funcionais QTP estão disponíveis nas figuras 9, 10 e 11.

### 3.3.1 *Bandgap* Fundamental

O  $\Delta E_{Fund.}$ , conforme definido na equação 3.6, pode ser calculado utilizando os valores do VIP e da VEA para o sistema que está sendo analisado. Ambos os valores podem ser obtidos utilizando as energias totais dos sistemas neutros e de seus respectivos cátions e ânions. Além disso, conforme o discutido na seção 3.2, dentro do contexto da COT, utilizando o negativo das energias orbitais, é possível escrever diferentes expressões para obter VIP e VEA (equações 3.4 e 3.5). Também na seção 3.2, é possível observar que o método (energias totais ou energias orbitais) escolhido para obter o VIP e a VEA leva à resultados diferentes. Portanto, é pertinente investigar se as mesma observações podem ser feitas para o caso do  $\Delta E_{Fund.}$ . Em resumo, segundo o discutido nesse parágrafo, o  $\Delta E_{Fund.}$  pode ser escrito das seguintes maneiras:

$$\Delta E_{Fund.}^{SCF} = VIP_{SCF} - VEA_{SCF} , \quad (3.7)$$

$$\Delta E_{Fund.}^{Neutro} = \varepsilon_{LUMO}(M) - \varepsilon_{HOMO}(M) , \quad (3.8)$$

$$\Delta E_{Fund.}^{Íon} = \varepsilon_{HOMO}(M^-) - \varepsilon_{LUMO}(M^+) , \quad (3.9)$$

$$\Delta E_{Fund.}^{NI} = \varepsilon_{HOMO}(M^-) - \varepsilon_{HOMO}(M) , \quad (3.10)$$

$$\Delta E_{Fund.}^{IN} = \varepsilon_{LUMO}(M) - \varepsilon_{LUMO}(M^+) , \quad (3.11)$$

onde NI e IN indicam, respectivamente, Neutro-Íon e Íon-Neutro. É possível observar nas figuras 9 e 10 que o  $\Delta E_{Fund.}$  apresenta uma relação aproximadamente linear com o recíproco de  $n$ . Tal observação é consistente com os dados relatados por outros autores para os oligômeros de edot, furano e tiofeno (YANG; OLISHEVSKI; KERTESZ, 2004;

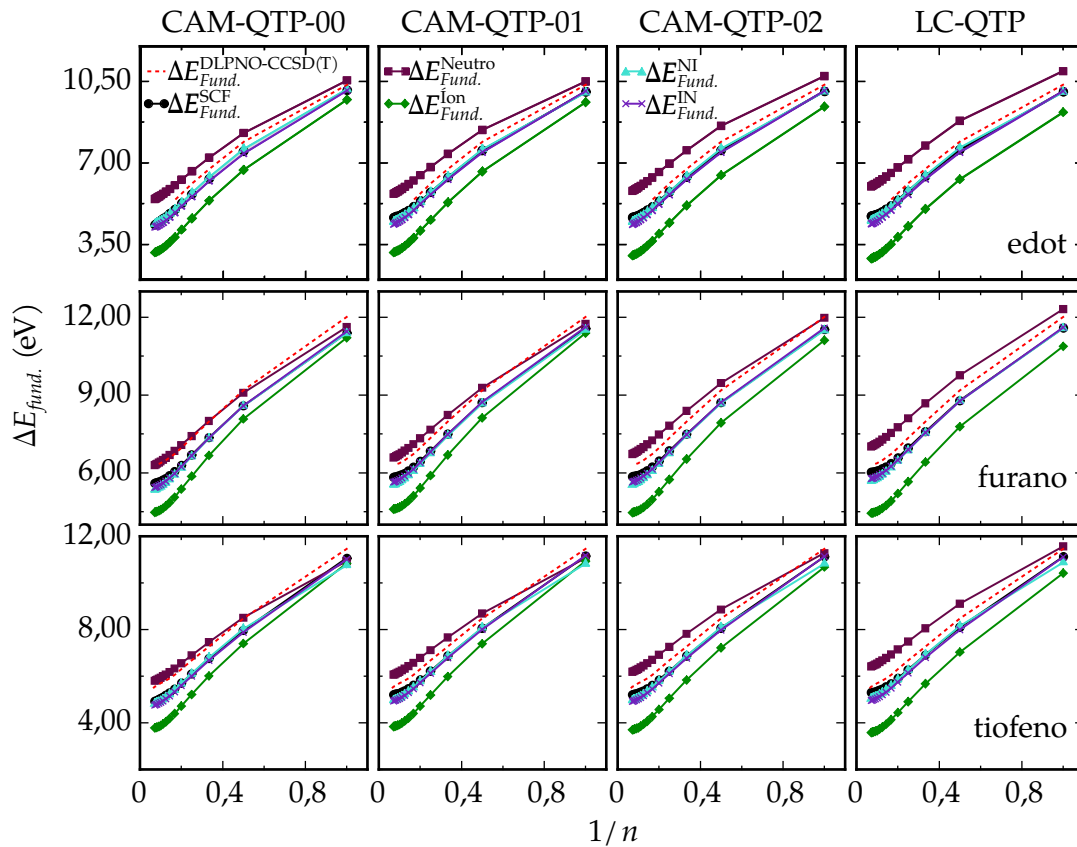


Figura 9 – *Bandgap* fundamental para os sistemas contendo monômeros de edot (acima), furano (meio) e tiofeno (abaixo). As colunas indicam o funcional QTP utilizado.

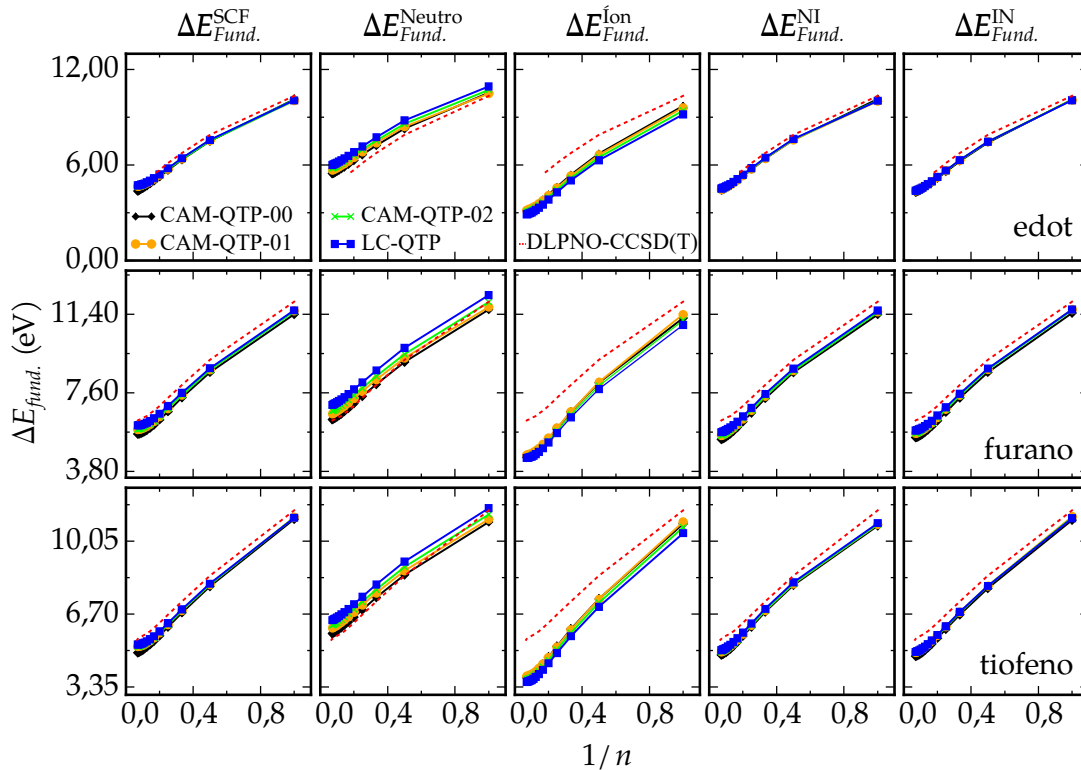


Figura 10 – *Bandgap* fundamental para os sistemas contendo monômeros de edot (acima), furano (meio) e tiofeno (abaixo). As colunas indicam as diferentes equações utilizadas.

GIERSCHNER; CORNIL; EGELHAAF, 2007; SUN; AUTSCHBACH, 2014). Um sistema de ligações  $\pi$ -conjugadas pode ser aproximado inicialmente pelo modelo da partícula numa caixa (PIELA, 2006). No contexto do modelo da partícula na caixa, observa-se que um aumento no comprimento da caixa resulta em estabilização de todos os níveis energéticos e numa redução da diferença de energia entre dois níveis adjacentes. Analogamente, ao considerar a extensão de um sistema de ligações  $\pi$ -conjugadas, espera-se que algo similar ocorra. No entanto, a questão é mais complexa. Por exemplo, a ocupação destes níveis deve variar ao se aumentar o tamanho da cadeia. Porém, ao final se observa uma diminuição em  $\Delta E_{Fund.}$ . Para o caso em que  $n = 1$ , o valor de  $\Delta E_{Fund.}$  excede 10 eV, indicativo das características de um isolante elétrico. No entanto, à medida que a quantidade de monômeros aumenta, a extensão do sistema de ligações  $\pi$  conjugadas se amplia, e  $\Delta E_{Fund.}$  diminui, sugerindo a propensão do sistema para assumir características semicondutoras. De maneira semelhante ao que foi observado para os dados do VIP e da VEA na seção 3.2, os valores de  $\Delta E_{Fund.}$  seguem tendências semelhantes conforme  $n$  aumenta, independentemente do sistema molecular considerado. Mais especificamente, é possível observar que:  $\Delta E_{Fund.}^{Neutro} > \Delta E_{Fund.}^{SCF} \approx \Delta E_{Fund.}^{NI} \approx \Delta E_{Fund.}^{IN} > \Delta E_{Fund.}^{Ion}$ . Além disso, quando comparados com os valores obtidos com DLPNO-CCSD(T),  $\Delta E_{Fund.}^{Neutro}$  superestima  $\Delta E_{Fund.}^{CCSD}$ , enquanto os demais métodos subestimam o valor de referência. Para o caso dos oligofuranos e oligotiofenos, a curva de  $\Delta E_{Fund.}^{Neutro}$  é a que mais se sobrepõe ao DLPNO-CCSD(T), enquanto para os oligoedot, os dados de  $\Delta E_{Fund.}^{NI}$  foram os mais próximos do método de referência.

Com exceção da curva obtida com o método  $\Delta E_{Fund.}^{NI}$ , os funcionais QTP seguem a tendência:  $\Delta E_{Fund.}^{LC-QTP} > \Delta E_{Fund.}^{CAM-QTP-02} > \Delta E_{Fund.}^{CAM-QTP-01} > \Delta E_{Fund.}^{CAM-QTP-00}$ . Para o caso de  $\Delta E_{Fund.}^{NI_s}$ , considerando os monômeros de edot, é possível observar que:  $\Delta E_{Fund.}^{CAM-QTP-00} > \Delta E_{Fund.}^{CAM-QTP-01} > \Delta E_{Fund.}^{CAM-QTP-02} > \Delta E_{Fund.}^{LC-QTP}$ , ou seja, a relação inversa do que as demais formulações descrevem. Para os oligofuranos e oligotiofenos, os dados calculados com CAM-QTP-01 são maiores que os calculados com CAM-QTP-00.

Em relação aos resultados obtidos com DLPNO-CCSD(T), considerando  $\Delta E_{Fund.}^{SCF}$ ,  $\Delta E_{Fund.}^{NI}$  e  $\Delta E_{Fund.}^{IN}$ , a curva calculada com LC-QTP é a que mais se sobrepõe à curva de referência. Por sua vez, os dados obtidos com CAM-QTP-00 são os mais distantes do método de referência. A situação inversa é observada para o caso dos valores obtidos através das energias orbitais dos sistemas neutros. Quanto aos valores de  $\Delta E_{Fund.}^{Ion}$ , os resultados provenientes do CAM-QTP-01 são os que mais concordam com a curva de referência. Uma vez mais, o LC-QTP é o mais distante.

Assim como foi feito com o VIP e a VEA, é possível obter o  $\Delta E_{Fund.}$  do polímero extrapolando os dados da curva contra  $1/n$  para  $n \rightarrow \infty$ . Os resultados obtidos por extrapolação estão na tabela 4. Da mesma forma que nos oligômeros, tanto para o poliedot, quanto para o polifurano e o politiofeno, a seguinte relação é válida:  $\Delta E_{Fund.}^{Neutro} > \Delta E_{Fund.}^{SCF} \approx$



Tabela 4 – Coeficiente linear (dados em eV) e os desvios absolutos (em parênteses) resultantes das curvas de  $\Delta E_{Fund.}$  contra o recíproco do número de monômeros ( $1/n$ ) para os diferentes funcionais QTP e o método de referência.

Polímero	Funcional	$\Delta E_{Fund.}^{SCF}$	$\Delta E_{Fund.}^{Neutro}$	$\Delta E_{Fund.}^{Ion}$	$\Delta E_{Fund.}^{NI}$	$\Delta E_{Fund.}^{IN}$
Poliedot	CAM-QTP-00	3,95 (−0,69)	5,11 (0,47)	2,65 (−1,99)	3,95 (−0,69)	3,80 (−0,84)
	CAM-QTP-01	4,20 (−0,44)	5,35 (0,71)	2,64 (−2,00)	4,06 (−0,58)	3,94 (−0,70)
	CAM-QTP-02	4,19 (−0,44)	5,47 (0,83)	2,52 (−2,12)	4,06 (−0,58)	3,93 (−0,71)
	LC-QTP	4,25 (−0,39)	5,66 (1,02)	2,40 (−2,24)	4,11 (−0,53)	3,95 (−0,69)
	DLNPO- CCSD(T)	4,64	-	-	-	-
Polifurano	CAM-QTP-00	5,06 (−0,70)	5,89 (0,13)	3,89 (−1,87)	4,86 (−0,91)	4,93 (−0,83)
	CAM-QTP-01	5,28 (−0,48)	6,19 (0,43)	3,97 (−1,79)	5,04 (−0,73)	5,12 (−0,64)
	CAM-QTP-02	5,31 (−0,46)	6,32 (0,55)	3,86 (−1,90)	5,04 (−0,72)	5,13 (−0,63)
	LC-QTP	5,47 (−0,29)	6,60 (0,83)	3,85 (−1,91)	5,19 (−0,58)	5,26 (−0,51)
	DLNPO- CCSD(T)	5,76	-	-	-	-
Politiofeno	CAM-QTP-00	4,40 (−0,66)	5,42 (0,36)	3,18 (−1,88)	4,36 (−0,70)	4,24 (−0,82)
	CAM-QTP-01	4,64 (−0,42)	5,68 (0,63)	3,20 (−1,85)	4,49 (−0,57)	4,40 (−0,66)
	CAM-QTP-02	4,65 (−0,41)	5,80 (0,74)	3,08 (−1,97)	4,50 (−0,56)	4,39 (−0,67)
	LC-QTP	4,74 (−0,32)	6,02 (0,96)	2,98 (−2,08)	4,57 (−0,49)	4,43 (−0,67)
	DLNPO- CCSD(T)	5,06	-	-	-	-

$\Delta E_{Fund.}^{NI} \approx \Delta E_{Fund.}^{IN} > \Delta E_{Fund.}^{Ion}$ . Também como nos oligômeros, em comparação com o DLPNO-CCSD(T), o desvio percentual obtido para  $\Delta E_{Fund.}^{Ion}$  é o maior entre todas as formulações avaliadas. Por sua vez, os dados que mais se aproximam do valor de referência dependem do funcional QTP utilizado. Mais especificamente, utilizando o CAM-QTP-00, os menores desvios são obtidos calculando  $\Delta E_{Fund.}$  com a equação 3.8 –  $\Delta E_{Fund.}^{Neutro}$ . Contudo, com CAM-QTP-01, CAM-QTP-02 e LC-QTP, os menores desvios percentuais são encontrados utilizando o método das energias totais em detrimento das energias orbitais. A única exceção a ser considerada, é para o caso do polifurano, onde, com CAM-QTP-01, o método  $\Delta E_{Fund.}^{Neutro}$  se sobressai em relação a  $\Delta E_{Fund.}^{SCF}$ . Para os demais casos avaliados, é difícil encontrar tendências claras. Não foram encontrados dados experimentais de  $\Delta E_{Fund.}$  para os polímeros avaliados neste trabalho.

Entretanto, com exceção aos dados que foram obtidos somente das energias orbitais dos íons ( $\Delta E_{Fund.}^{Ion}$ ), todos os funcionais QTP forneceram resultados excelentes quando comparados aos dados DLPNO-CCSD(T), com desvios percentuais máximos de 22%, em módulo, seja usando energias SCF ou energias orbitais.

### 3.3.2 *Bandgap* Óptico e Excitações Singlete-Tripleto

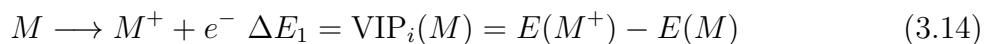
Além das condições feitas em relação aos VIPs e as VEAs, a COT também faz considerações a respeito de processos de excitações eletrônicas (HAIDUKE; BARTLETT, 2018a). Por exemplo, supondo um sistema molecular neutro ( $M$ ) onde ocorre uma transição eletrônica de um orbital inicialmente ocupado  $i$  para um orbital vazio  $a$  ( $i \rightarrow a$ ), ou seja:



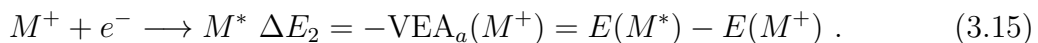
em que  $M^*$  representa a molécula no seu estado excitado. Nesse caso, a energia de excitação vertical é definida como:

$$\omega_{ia} = E(M^*) - E(M) , \quad (3.13)$$

sendo  $E(M^*)$  a energia da molécula no estado excitado. Note que o processo de excitação vertical representado na equação 3.12 também pode ser representado como um processo que ocorre em duas etapas:



e



Uma observação importante nesse momento é que o orbital  $a$  pertencente ao cátion ( $M^+$ ) não corresponde ao orbital  $i$  do sistema neutro. Considerando que  $M^*$  na equação 3.15 é o mesmo estado representado na equação 3.12, então a energia de excitação vertical é calculada como:

$$\omega_{ia} = \Delta E_1 + \Delta E_2 = \text{VIP}_i(M) - \text{VEA}_a(M^+) . \quad (3.16)$$

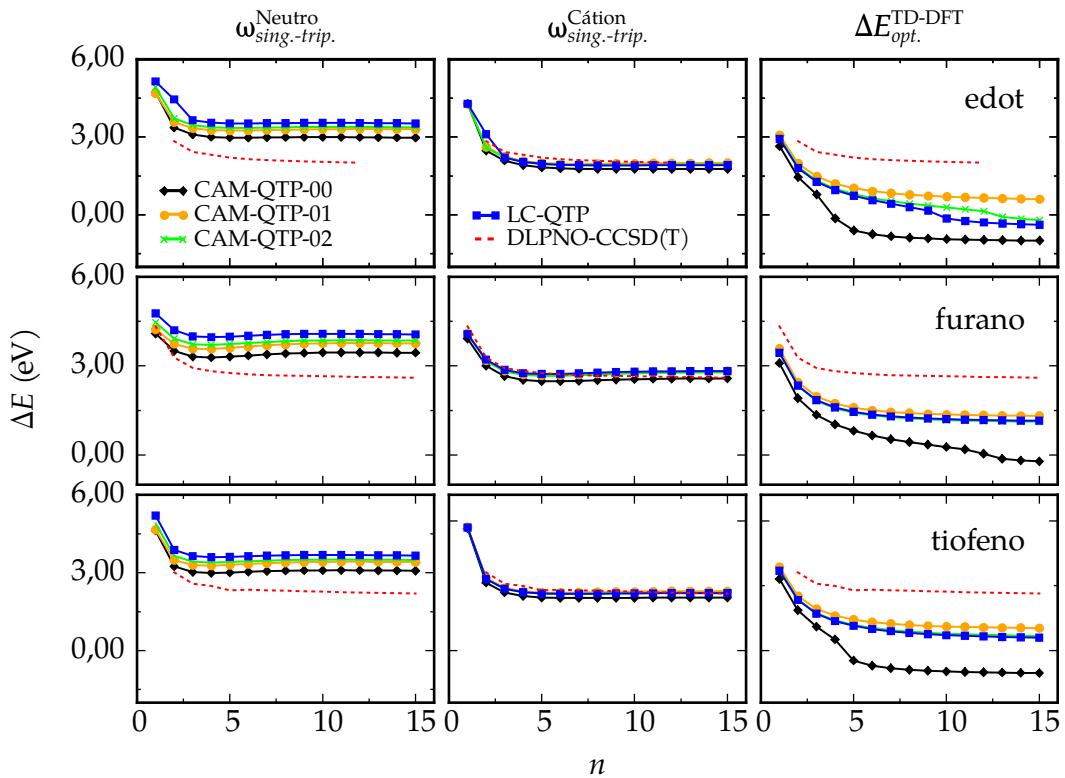


Figura 11 – Resultados calculados para as transições singleto-triplete considerando as condições impostas pela COT (método neutro e método do cátion), assim como, o *gap* óptico obtido com TD-DFT para sistemas contendo diferentes quantidades de monômeros de edot, furano e tiofeno.

Considerando agora as condições impostas pela COT, a expressão 3.16 pode ser reescrita como:

$$\omega_{ia} = -\varepsilon_i(M) + \varepsilon_a(M^+) . \quad (3.17)$$

Além disso, como  $VIP_i(M) = VEA_i(M^+)$ , também é possível escrever:

$$\omega_{ia} = -\varepsilon_i(M^+) + \varepsilon_a(M^+) . \quad (3.18)$$

Como na equação 3.18 a energia de excitação vertical é obtida considerando apenas as energias orbitais do cátion, esse método será denominado método do cátion ( $\omega_{ia}^{\text{Cátion}}$ ). Por sua vez, utilizando a equação 3.17 o método neutro está sendo examinado ( $\omega_{ia}^{\text{Neutro}}$ ). Fazendo as devidas considerações, a transição  $i \rightarrow a$  representa uma excitação vertical singleto-triplete. A transição eletrônica singleto-triplete é proibida. Contudo, ela pode ser utilizada para avaliar o  $\Delta E_{opt.}$  frente a dados de referência facilmente obtidos com DLPNO-CCSD(T). A figura 11 contém os dados obtidos para  $\Delta E_{opt.}$  com as condições da COT, assim como os dados obtidos via TD-DFT.

Os valores obtidos para  $\Delta E_{opt.}$  são menores que os valores calculados para  $\Delta E_{fund.}$  Conforme mencionado no início desta seção, este resultado é consequência de o par buraco-elétron permanecer conectado quando uma transição óptica ocorre, enquanto o mesmo não

é observado em um estado ionizado (BREDAS, 2013). Para os três sistemas observados, a partir de  $n > 2$  a seguinte relação é observada  $\omega_{ia}^{\text{Neutro}} > \omega_{ia}^{\text{Cátion}} > \Delta E_{opt}^{\text{TD-DFT}}$ . Em comparação aos dados obtidos com DPLNO-CCSD(T), a curva de  $\omega_{ia}^{\text{Cátion}}$  foi a que mais se aproximou da curva de referência, enquanto os dados de TD-DFT foram os mais se desviaram.

Quanto aos funcionais QTP, no método  $\omega_{ia}^{\text{Neutro}}$  o funcional CAM-QTP-00 foi o mais próximo dos valores de referência, enquanto os dados calculados com LC-QTP foram os menos acurados. No método  $\omega_{ia}^{\text{Cátion}}$ , para os oligômeros de furano, a curva obtida com CAM-QTP-00 é a que mais se sobrepõem aos dados de referência. Já para os oligômeros de edot e tiofeno, os calculados com CAM-QTP-01 foram os mais próximos da curva de referência. Além disso, não existe diferença significativa entre os funcionais CAM-QTP-02 e LC-QTP. Nos cálculos TD-DFT, também não existe diferença significativa entre os funcionais CAM-QTP-02 e LC-QTP. Em todos sistemas, o CAM-QTP-01 foi o mais próximo da curva de referência. Já os resultados determinados com CAM-QTP-00 foram os mais distantes entre todos comparados ao DLPNO-CCSD(T), por exemplo, para os oligotiofenos com  $n > 7$  os desvios são maiores 3,00 eV.

Outra informação importante disponível na figura 11 são os valores de excitação vertical negativos. Nos cálculos TD-DFT, utilizando CAM-QTP-00, resultados negativos de  $\omega_{ia}$  aparecem para os três conjuntos de sistemas considerados. Por sua vez, LC-QTP e CAM-QTP-02 resultam em dados negativos apenas para alguns oligômeros de edot ( $n > 9$  e  $n > 12$ , respectivamente). Já, com CAM-QTP-01, nenhuma energia de excitação negativa foi encontrada. A instabilidade dos tripletos, é um problema conhecido da TD-DFT (HIRATA; HEAD-GORDON, 1999; DREUW; HEAD-GORDON, 2005; CORDOVA *et al.*, 2007; PEACH; WILLIAMSON; TOZER, 2011; PEACH; TOZER, 2012). Quando  $\omega_{ia} < 0$ , significa que existe algum problema com o estado fundamental auto-consistente utilizado para calcular a excitação ( $E_{ia} = E_0 + \omega_{ia}$ ). Mesmo que a função de onda SCF não tenha nenhum problema de estabilidade, problemas com o estado tripleto podem aparecer quando existem estados fundamentais degenerados, ou ainda em tripletos próximos à instabilidade (energia do estado excitado é próxima do estado fundamental) (HIRATA; HEAD-GORDON, 1999), levando a valores de energia de excitação negativos. Assim como foi feito no caso do  $\Delta E_{Fund.}$ , os dados para a  $\omega_{ia}$  e  $\Delta E_{opt.}$  podem ser extrapolados para  $n \rightarrow \infty$ . Os resultados estão na tabela 5.

Tabela 5 – Coeficiente linear (dados em eV) e os desvios absolutos (em parênteses) resultantes das curvas de  $\omega_{ia}$  e  $\Delta E_{opt.}$  contra o recíproco do número de monômeros ( $1/n$ ) para os diferentes funcionais QTP e o método de referência.

Polímero	Funcional	$\omega_{ia}^{Neutro}$	$\omega_{ia}^{Cátion}$	$\Delta E_{opt.}^{TD-DFT}$
Poliedot	CAM-QTP-00	2,756 (0,90)	1,453 (−0,40)	−1,288 (−3,14)
	CAM-QTP-01	3,104 (1,25)	1,691 (−0,16)	0,461 (−1,39)
	CAM-QTP-02	3,172 (1,32)	1,632 (−0,22)	−0,054 (−1,91)
	LC-QTP	3,319 (1,47)	1,609 (−0,24)	−0,304 (−2,16)
	DLNPO-CCSD(T)	1,851	-	-
Polifurano	CAM-QTP-00	3,318 (0,88)	2,355 (−0,09)	−0,104 (−2,54)
	CAM-QTP-01	3,650 (1,21)	2,586 (0,15)	1,120 (−1,32)
	CAM-QTP-02	3,740 (1,30)	2,554 (0,11)	0,930 (−1,51)
	LC-QTP	3,956 (1,52)	2,618 (0,18)	0,965 (−1,48)
	DLNPO-CCSD(T)	2,441	-	-
Politiofeno	CAM-QTP-00	2,856 (0,78)	1,678 (−0,40)	−1,126 (−3,20)
	CAM-QTP-01	3,213 (1,14)	1,928 (−0,15)	0,682 (−1,39)
	CAM-QTP-02	3,285 (1,21)	1,871 (−0,21)	0,402 (−1,68)
	LC-QTP	3,449 (1,37)	1,860 (−0,22)	0,345 (−1,73)
	DLNPO-CCSD(T)	2,077	-	-

Mais uma vez, como observado para os oligômeros, a seguinte relação pode ser escrita para o caso dos polímeros:  $\omega_{ia}^{Neutro} > \omega_{ia}^{Cátion} > \Delta E_{opt.}^{TD-DFT}$ . Os menores desvios percentuais foram encontrados para as excitações calculadas no método do cátion, enquanto os maiores desvios percentuais foram obtidos com TD-DFT. Além disso, para  $\omega_{ia}^{Neutro}$ , os resultados mais próximos aos dados de referência foram encontrados com CAM-QTP-00, enquanto os maiores desvios são vistos com LC-QTP. Já, para  $\omega_{ia}^{Cátion}$ , o melhor desempenho foi obtido com CAM-QTP-01 para o poliedot e o politiofeno, ao passo que o cálculo com CAM-QTP-02 apresentou o menor desvio percentual para o polifurano. Entretanto, é impressionante observar que este método mostra um grande sucesso com todos os funcionais QTP (desvios percentuais menores que 22%). No que concerne os dados TD-DFT para os três sistemas avaliados, os resultados com CAM-QTP-00 foram os mais distantes do valor obtido com DLPNO-CCSD(T), enquanto o CAM-QTP-01 foi o mais próximo. Nos cálculos TD-DFT, o *gap* óptico apresentou valores negativos em todos os cálculos com CAM-QTP-00, assim como nos cálculos CAM-QTP-02 e LC-QTP para o poliedot.

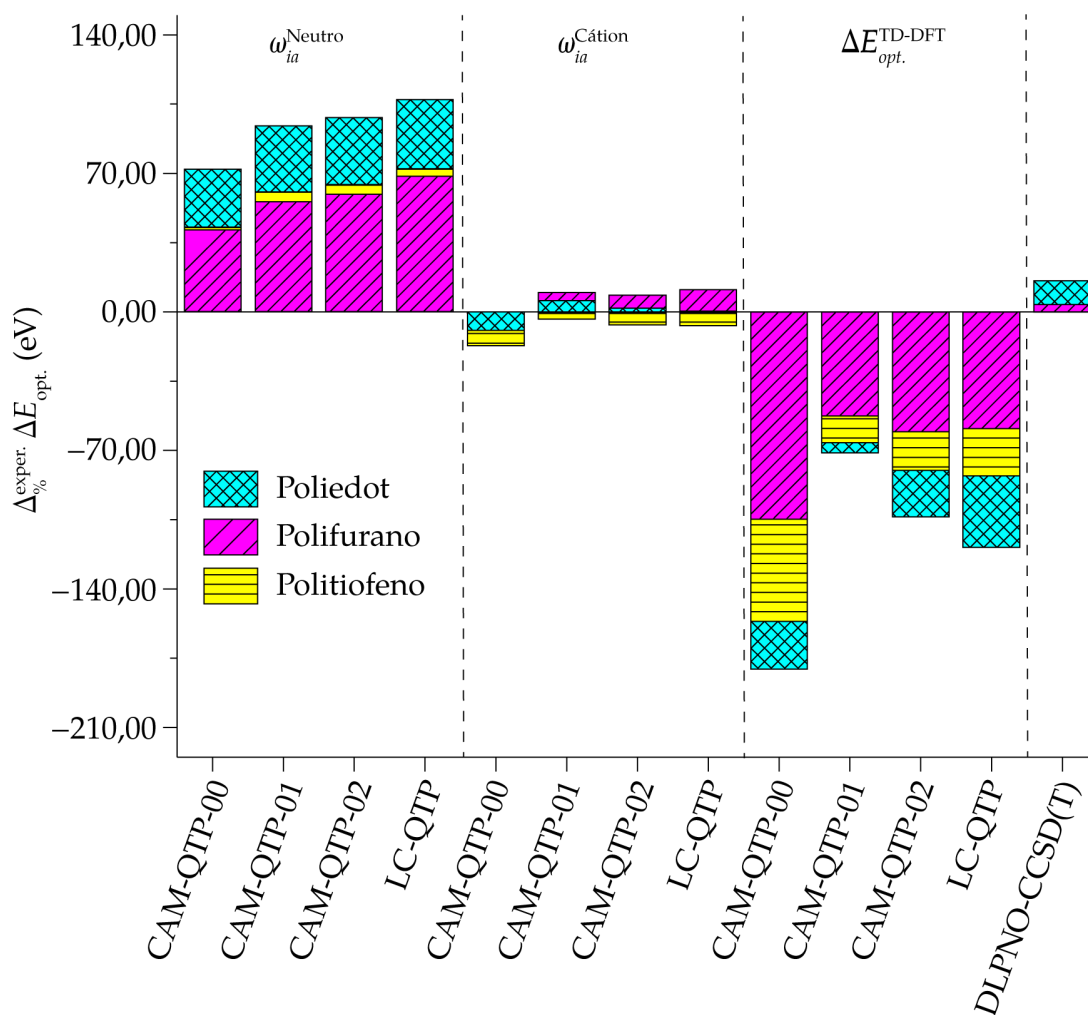


Figura 12 – Desvios percentuais de  $\omega_{ia}$  e  $\Delta E_{opt}^{TD-DFT}$  em relação aos dados experimentais para o poliedot (ciano), polifurano (magenta) e politiofeno (amarelo) calculados com os funcionais QTP. Os valores experimentais para os três polímeros foram obtidos através do início da banda espectral (CHUNG *et al.*, 1984; DIETRICH *et al.*, 1994; GLENIS *et al.*, 1993).

Por fim, as energias de excitação verticais podem ser comparadas com valores experimentais. Para o politiofeno, Chung *et al.* determinaram um valor igual a 2,00 eV para o  $\Delta E_{opt}$ . No caso do polifurano, Glenis *et al.* obtiveram 2,35 eV para  $\Delta E_{opt}$ , enquanto Dietrich *et al.* determinaram que o *gap* óptico para o poliedot é equivalente a 1,60 eV. Os valores obtidos para os desvios experimentais estão na figura 12. Tanto  $\omega_{ia}^{Neutro}$  quanto  $\omega_{ia}^{Cation}$  (exceto CAM-QTP-00) superestimam o valor experimental. Já, os dados obtidos com TD-DFT subestimam a referência. Para os três polímeros, os desvios experimentais calculados com o método  $\omega_{ia}^{Cation}$  foram os menores, enquanto os desvios calculados com TD-DFT, de maneira geral, foram os maiores. Portanto, para o  $\Delta E_{opt}$ , dentro do contexto dos funcionais QTP, as energias orbitais fornecem valores mais precisos do que as energias obtidas por TD-DFT. Por sua vez, os desvios experimentais obtidos por DLPNO-CCSD(T) foram iguais a 15,70 %, 3,87 % e 3,86 % para o poliedot, polifurano e politiofeno, respectivamente.

Estes valores são comparáveis aos desvios encontrados com funcionais QTP ao usar  $\omega_{ia}^{\text{Cation}}$ , o que evidencia um grande potencial destes funcionais no estudo desta propriedade em polímeros condutores.





## 4 CONCLUSÃO

O desempenho dos funcionais baseados em argumentos da COT, CAM-QTP-00, CAM-QTP-01, CAM-QTP-02 e LC-QTP, foi avaliado para descrever os VIPs e as VEAs, além dos *gaps* ópticos e fundamentais do poliedot, polifurano e politiofeno (polímeros condutores). Para tanto, a aproximação do oligômero foi utilizada. Neste caso, tais funcionais fornecem mais de um caminho para obter tais propriedades, seja em termos de variações de energias totais SCF e cálculos TD-DFT (para o *gap* óptico) ou por meio de energias de orbitais ocupados e (alguns) orbitais vazios, que possuem interpretação física dentro da COT ( $\varepsilon_i$  e  $\varepsilon_a$ , respectivamente).

Em todas as propriedades calculadas, as tendências inicialmente observadas para os oligômeros se mantiveram para os dados extrapolados para os polímeros. O VIP e a VEA seguem relações opostas conforme  $n$  aumenta. Mais especificamente, o VIP decresce e a VEA aumenta. Quando os dados obtidos com o VIP são comparados ao método de referência teórico, o DLPNO-CCSD(T), os desvios percentuais para os resultados obtidos com as energias orbitais são um pouco maiores do que aqueles encontrados com as energias totais. De maneira geral, quando o CAM-QTP-00 foi selecionado, os desvios obtidos foram os menores para o VIP. No caso da VEA, o uso dos valores do LUMO do sistema neutro fornece melhores estimativas, sendo possível observar que  $\Delta_{\%}^{\text{CCSD}} \text{VEA}_{\text{LUMO}} < \Delta_{\%}^{\text{CCSD}} \text{VEA}_{\text{SCF}} < \Delta_{\%}^{\text{CCSD}} \text{VEA}_{\text{HOMO}}$ . Além disso, os menores desvios são agora obtidos com CAM-QTP-01 e CAM-QTP-02.

Quanto aos dados de  $\Delta E_{\text{Fund.}}$ , o maior desvio percentual em relação ao DLPNO-CCSD(T) foi calculado com energias HOMO e LUMO do ânion e do cátion, respectivamente,  $\Delta E_{\text{Fund.}}^{\text{Íon}}$ . Por sua vez, as demais abordagens usando diferenças de energias orbitais e valores SCF forneceram resultados comparáveis, sendo que os menores desvios foram geralmente aqueles do funcional QTP com o método  $\Delta E_{\text{Fund.}}^{\text{Neutro}}$ , ou seja, com a equação 3.8.

Por sua vez, os dados calculados para  $\Delta E_{\text{Opt.}}$ , quando comparados aos resultados DLPNO-CCSD(T), mostram que o desvio do método das energias orbitais do cátion é menor do que os resultados obtidos com TD-DFT. Mais especificamente,  $\Delta_{\%}^{\text{CCSD}} \omega_{ia}^{\text{Cátion}} < \Delta_{\%}^{\text{CCSD}} \omega_{ia}^{\text{Neutro}} < \Delta_{\%}^{\text{CCSD}} \Delta E_{\text{opt.}}^{\text{TD-DFT}}$ . Neste caso, para  $\omega_{ia}^{\text{Cátion}}$ , os menores desvios para o poliedot e politiofeno foram calculados com CAM-QTP-01, enquanto CAM-QTP-02 se saiu melhor para o polifurano. As mesmas observações são válidas para os dados experimentais, sendo que um acordo excelente foi observado a partir dos resultados obtidos com  $\omega_{ia}^{\text{Cátion}}$ .

Portanto, este trabalho mostra que os funcionais QTP possuem um enorme potencial para a descrição de propriedades desafiadoras de para sistemas como polímeros condutores. Neste caso, não é apenas possível utilizar os valores das energias orbitais para

calcular propriedades como VIP, VEA e *bandgaps*, como esses valores podem ser superiores aqueles obtidos utilizando energias totais. Além disto, as energias orbitais podem ser usadas de formas diferentes, sendo que algumas dessas maneiras oferecem resultados mais acurados que outras. Os funcionais QTP já haviam sido testados anteriormente para moléculas pequenas. Contudo, apenas um único estudo havia sido feito até hoje para polímeros (WINDOM; PERERA; BARTLETT, 2022). Logo, este trabalho deve servir para compreender melhor o funcionamento e as capacidades da abordagem dos funcionais QTP.

## REFERÊNCIAS

ADAMO, C.; BARONE, V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. **J. Chem. Phys.**, Melville, v. 110, n. 13, p. 6158–6170, 1999.

ALMBLADH, C.-O.; BARTH, U. Exact results for the charge and spin densities, exchange-correlation potentials, and density-functional eigenvalues. **Phys. Rev. B**, College Park, v. 31, n. 6, p. 3231–3244, 1985.

AR, H.; BÜYÜKMUMCU, Z. Comparison of DFT functionals for prediction of band gap of conjugated polymers and effect of HF exchange term percentage and basis set on the performance. **Comput. Mater. Sci.**, Amsterdam, v. 138, p. 70–76, 2017.

BARTLETT, R. J. Towards an exact correlated orbital theory for electrons. **Chem. Phys. Lett.**, Amsterdam, v. 484, n. 1, p. 1–9, 2009.

BARTLETT, R. J.; LOTRICH, V. F.; SCHWEIGERT, I. V. Ab initio density functional theory: the best of both worlds? **J. Chem. Phys.**, Melville, v. 123, n. 6, 2005.

BARTLETT, R. J.; RANASINGHE, D. S. The power of exact conditions in electronic structure theory. **Chem. Phys. Lett.**, Amsterdam, v. 669, p. 54–70, 2017.

BARTÓK, A. P.; YATES, J. R. Regularized SCAN functional. **J. Chem. Phys.**, Melville, v. 150, n. 16, p. 161101, 2019.

BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Phys. Rev. A**, College Park, v. 38, n. 6, p. 3098–3100, 1988.

BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur Quantentheorie der Molekeln. **Ann. Phys.**, Chichester, v. 389, n. 20, p. 457–484, 1927.

BOYS, S. F. Electronic wave functions - I. A general method of calculation for the stationary states of any molecular system. **Proc. R. Soc. London A: math. phys. sci.**, London, v. 200, n. 1063, p. 542–554, 1950.

BREDAS, J.-L. Mind the gap! **Mater. Horiz.**, London, v. 1, n. 1, p. 17–19, 2013.

BURKE, K.; WERSCHNIK, J.; GROSS, E. K. U. Time-dependent density functional theory: past, present, and future. **J. Chem. Phys.**, Melville, v. 123, n. 6, p. 062206, 2005.

CASIDA, M. E. Time-dependent density functional response theory for molecules. *In*: CHONG, D. P. (ed.). **Recent advances in density functional methods**. Singapore: World Scientific, 1995. v. 1, p. 155–192.

ČÍŽEK, J. On the use of the cluster expansion and the technique of diagrams in calculations of correlation effects in atoms and molecules. *In*: LeFebvre, R.; Moser, C. **Advances in Chemical Physics**. Chichester: John Wiley & Sons, 1969. p. 35–89.

CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. **Phys. Rev. Lett.**, College Park, v. 45, n. 7, p. 566–569, 1980.

CHIANG, C. K.; FINCHER, C. R.; PARK, Y. W.; HEEGER, A. J.; SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; GAU, S. C.; MACDIARMID, A. G. Electrical conductivity in doped polyacetylene. **Phys. Rev. Lett.**, College Park, v. 39, n. 17, p. 1098–1101, 1977.

CHMELA, J.; HARDING, M. E. Optimized auxiliary basis sets for density fitted post-Hartree–Fock calculations of lanthanide containing molecules. **Mol. Phys.**, London, v. 116, n. 12, p. 1523–1538, 2018.

CHUNG, T.-C.; KAUFMAN, J. H.; HEEGER, A. J.; WUDL, F. Charge storage in doped poly(thiophene): optical and electrochemical studies. **Phys. Rev. B**, College Park, v. 30, n. 2, p. 702–710, 1984.

COHEN, A. J.; MORI-SÁNCHEZ, P.; YANG, W. Fractional spins and static correlation error in density functional theory. **J. Chem. Phys.**, Melville, v. 129, n. 12, 2008.

CONDON, E. A Theory of Intensity Distribution in Band Systems. **Phys. Rev.**, College Park, v. 28, n. 6, p. 1182–1201, 1926.

CORDOVA, F.; DORIOL, L. J.; IPATOV, A.; CASIDA, M. E.; FILIPPI, C.; VELA, A. Troubleshooting time-dependent density-functional theory for photochemical applications: Oxirane. **J. Chem. Phys.**, Melville, v. 127, n. 16, 2007.

DIETRICH, M.; HEINZE, J.; HEYWANG, G.; JONAS, F. Electrochemical and spectroscopic characterization of polyalkylenedioxythiophenes. **J. Electroanal. Chem.**, Amsterdam, v. 369, n. 1, p. 87–92, 1994.

DREUW, A.; HEAD-GORDON, M. Single-reference ab initio methods for the calculation of excited states of large molecules. **Chem. Rev.**, New York, v. 105, n. 11, p. 4009–4037, 2005.

DUNLAP, B. I.; CONNOLLY, J. W. D.; SABIN, J. R. On some approximations in applications of  $X\alpha$  theory. **J. Chem. Phys.**, Melville, v. 71, n. 8, p. 3396–3402, 1979.

DUNNING, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. **J. Chem. Phys.**, Melville, v. 90, n. 2, p. 1007–1023, 1989.

FACCHETTI, A.  $\pi$ -conjugated polymers for organic electronics and photovoltaic cell applications. **Chem. Mater.**, New York, v. 23, n. 3, p. 733–758, 2011.

FRANCK, J.; DYMOND, E. G. Elementary processes of photochemical reactions. **Trans. Faraday Soc.**, London, v. 21, p. 536–542, 1926.

FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; SCALMANI, G.; BARONE, V.; MENNUCCI, B.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; CARICATO, M.; LI, X.; HRATCHIAN, H. P.; IZMAYLOV, A. F.; BLOINO, J.; ZHENG, G.; SONNENBERG, J. L.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K.; FUKUDA, R.; HASEGAWA, J.; ISHIDA, M.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; KITAO, O.; NAKAI, H.; VREVEN, T.; MONTGOMERY, J. A.; PERALTA, J. E.; OGLIARO, F.; BEARPARK, M.; HEYD, J. J.; BROTHERS, E.; KUDIN, K. N.; STAROVEROV, V. N.; KOBAYASHI, R.; NORMAND, J.; RAGHAVACHARI, K.; RENDELL, A.; BURANT, J. C.; IYENGAR, S. S.; TOMASI, J.; COSSI, M.; REGA, N.; MILLAM, J. M.; KLENE, M.; KNOX, J. E.; CROSS, J. B.; BAKKEN, V.; ADAMO,

C.; JARAMILLO, J.; GOMPERS, R.; STRATMANN, R. E.; YAZYEV, O.; AUSTIN, A. J.; CAMMI, R.; POMELLI, C.; OCHTERSKI, J. W.; MARTIN, R. L.; MOROKUMA, K.; ZAKRZEWSKI, V. G.; VOTH, G. A.; SALVADOR, P.; DANNENBERG, J. J.; DAPPRICH, S.; DANIELS, A. D.; FARKAS, Ö.; FORESMAN, J. B.; ORTIZ, J. V.; CIOSLOWSKI, J.; FOX, D. J. **Gaussian 09 Revision D.01**. Wallingford: Gaussian, 2009.

GAO, Y.; LIU, M.; ZHANG, Y.; LIU, Z.; YANG, Y.; ZHAO, L. Recent development on narrow bandgap conjugated polymers for polymer solar cells. **Polymers**, Basel, v. 9, n. 2, p. 39, 2017.

GIERSCHNER, J.; CORNIL, J.; EGELHAAF, H.-J. Optical Bandgaps of  $\pi$ -conjugated organic materials at the polymer limit: experiment and theory. **Adv. Mater.**, Chichester, v. 19, n. 2, p. 173–191, 2007.

GLENIS, S.; BENZ, M.; LEGOFF, E.; SCHINDLER, J. L.; KANNEWURF, C. R.; KANATZIDIS, M. G. Polyfuran: a new synthetic approach and electronic properties. **J. Am. Chem. Soc.**, Washington, v. 115, n. 26, p. 12519–12525, 1993.

HaiduKE, R. L. A.; BARTLETT, R. J. Communication: can excitation energies be obtained from orbital energies in a correlated orbital theory? **J. Chem. Phys.**, Melville, v. 149, n. 13, 2018.

HaiduKE, R. L. A.; BARTLETT, R. J. Non-empirical exchange-correlation parameterizations based on exact conditions from correlated orbital theory. **J. Chem. Phys.**, Melville, v. 148, n. 18, 2018.

HALL, G. G. The molecular orbital theory of chemical valency VIII. A method of calculating ionization potentials. **Proc. R. Soc. London A: math. phys. sci.**, London, v. 205, n. 1083, p. 541–552, 1951.

HARTREE, D. R. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. Part II. Some results and discussion. **Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.**, Cambridge, v. 24, n. 1, p. 111–132, 1928.

HEEGER, A. J. Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials (Nobel Lecture). **Angew. Chem. Int. Ed.**, Chichester, v. 40, n. 14, p. 2591–2611, 2001.

HEHRE, W. J.; RADOM, L.; SCHLEYER, P. V.; POPLE, J. A. **AB INITIO** molecular orbital theory. John Wiley & Sons, New York, 1986.

HELLWEG, A.; HÄTTIG, C.; HÖFENER, S.; KLOPPER, W. Optimized accurate auxiliary basis sets for RI-MP2 and RI-CC2 calculations for the atoms Rb to Rn. **Theor. Chem. Acc.**, Berlin, v. 117, n. 4, p. 587–597, 2007.

HELLWEG, A.; RAPPOPORT, D. Development of new auxiliary basis functions of the Karlsruhe segmented contracted basis sets including diffuse basis functions (def2-SVPD, def2-TZVPPD, and def2-QVPPD) for RI-MP2 and RI-CC calculations. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, London, v. 17, n. 2, p. 1010–1017, 2014.

HEYD, J.; SCUSERIA, G. E. Efficient hybrid density functional calculations in solids: Assessment of the Heyd–Scuseria–Ernzerhof screened Coulomb hybrid functional. **J. Chem. Phys.**, Melville, v. 121, n. 3, p. 1187–1192, 2004.

HEYD, J.; SCUSERIA, G. E.; ERNZERHOF, M. Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. **J. Chem. Phys.**, Melville, v. 118, n. 18, p. 8207–8215, 2003.

HEYD, J.; SCUSERIA, G. E.; ERNZERHOF, M. Erratum: “Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential” [J. Chem. Phys. 118, 8207 (2003)]. **J. Chem. Phys.**, Melville, v. 124, n. 21, p. 219906, 2006.

HIRATA, S.; HEAD-GORDON, M. Time-dependent density functional theory within the Tamm–Dancoff approximation. **Chem. Phys. Lett.**, Amsterdam, v. 314, n. 3, p. 291–299, 1999.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, College Park, v. 136, n. 3B, p. B864–B871, 1964.

HÜMMELGEN, I. A.; ROMAN, L. S.; LIMA, J. R. d. Polímeros conjugados como camada ativa de diodos emissores de luz e fotodetectores. **Polímeros**, São Carlos, v. 8, p. 55–63, 1998.

HYBERTSEN, M. S.; LOUIE, S. G. Electron correlation in semiconductors and insulators: band gaps and quasiparticle energies. **Phys. Rev. B**, College Park, v. 34, n. 8, p. 5390–5413, 1986.

JANAK, J. F. Proof that  $\frac{\partial E}{\partial n_i} = \varepsilon$  in density-functional theory. **Phys. Rev. B**, College Society, College Park, v. 18, n. 12, p. 7165–7168, 1978.

JENSEN, F. Polarization consistent basis sets: Principles. **J. Chem. Phys.**, Melville, v. 115, n. 20, p. 9113–9125, 2001.

JIN, Y.; BARTLETT, R. J. The QTP family of consistent functionals and potentials in Kohn-Sham density functional theory. **J. Chem. Phys.**, Melville, v. 145, n. 3, p. 034107, 2016.

KOCH, W.; HOLTHAUSEN, M. C. **A chemist’s guide to density functional theory**. 2. ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2001.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Phys. Rev.**, College Park, v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, 1965.

KOOPMANS, T. Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms. **Physica**, Amsterdam, v. 1, n. 1, p. 104–113, 1934.

KRUKAU, A. V.; VYDROV, O. A.; IZMAYLOV, A. F.; SCUSERIA, G. E. Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals. **J. Chem. Phys.**, Melville, v. 125, n. 22, p. 224106, 2006.

LAGRANGE Multiplier. *In*: THE CONCISE encyclopedia of statistics. New York: Springer New York, 2008. p. 292–294.

LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle–Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Phys. Rev. B**, College Park, v. 37, n. 2, p. 785–789, 1988.

LEEUWEN, R. van. Mapping from densities to potentials in time-dependent density-functional theory. **Phys. Rev. Lett.**, College Park, v. 82, n. 19, p. 3863, 1999.

- MACDIARMID, A. G. “Synthetic Metals”: a novel role for organic polymers (Nobel Lecture). **Angew. Chem. Int. Ed.**, Chichester, v. 40, n. 14, p. 2581–2590, 2001.
- MARQUES, M. A. L.; GROSS, E. K. U. Time-dependent density functional theory. **Annu. Rev. Phys. Chem.**, Palo Alto, v. 55, n. 1, p. 427–455, 2004.
- MENDES, R. A. **Avaliação de novos funcionais da densidade na determinação de energias de excitação verticais, afinidades protônicas e de ligações de hidrogênio**. 2021. Tese (Doutorado) — Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2021.
- MENDES, R. A.; HAIDUKE, R. L. A.; BARTLETT, R. J. The Devil’s Triangle of Kohn–Sham density functional theory and excited states. **J. Chem. Phys.**, Melville, v. 154, n. 7, 2021.
- MORI-SÁNCHEZ, P.; COHEN, A. J. The derivative discontinuity of the exchange–correlation functional. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, London, v. 16, n. 28, p. 14378–14387, 2014.
- MORI-SÁNCHEZ, P.; COHEN, A. J.; YANG, W. Localization and delocalization errors in density functional theory and implications for Band-Gap prediction. **Phys. Rev. Lett.**, College Park, v. 100, n. 14, p. 146401, 2008.
- MURAD, A. R.; IRAQI, A.; AZIZ, S. B.; ABDULLAH, S. N.; BRZA, M. A. Conducting polymers for optoelectronic devices and organic solar cells: A review. **Polymers**, Basel, v. 12, n. 11, p. 2627, 2020.
- NEESE, F. The ORCA program system. **WIREs Comput. Mol. Sci.**, Chichester, v. 2, n. 1, p. 73–78, 2012.
- NEESE, F. Software update: the ORCA program system, version 4.0. **WIREs Comput. Mol. Sci.**, Chichester, v. 8, n. 1, p. e1327, 2018.
- NIČ, M.; JIRÁT, J.; KOŠATA, B.; JENKINS, A.; MCNAUGHT, A. (ed.). **The IUPAC compendium of chemical terminology**. 2. ed. Research Triangle Park: IUPAC, 2019.
- PARR, R. G.; WEITAO, Y. **Density-functional theory of atoms and molecules**. New York: Oxford University Press, 1994. (International Series of Monographs on Chemistry).
- PEACH, M. J. G.; HELGAKER, T.; SALEK, P.; KEAL, T. W.; LUTNÆS, O. B.; TOZER, D. J.; HANDY, N. C. Assessment of a Coulomb-attenuated exchange–correlation energy functional. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, London, v. 8, n. 5, p. 558–562, 2006.
- PEACH, M. J. G.; TOZER, D. J. Overcoming low orbital overlap and triplet instability problems in TDDFT. **J. Phys. Chem. A**, New York, v. 116, n. 39, p. 9783–9789, 2012.
- PEACH, M. J. G.; WILLIAMSON, M. J.; TOZER, D. J. Influence of triplet instabilities in TDDFT. **J. Chem. Theory Comput.**, New York, v. 7, n. 11, p. 3578–3585, 2011.
- PERDEW, J. P. Density functional theory and the band gap problem. **Int. J. Quantum Chem.**, Chichester, v. 28, n. S19, p. 497–523, 1985.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Phys. Rev. Lett.**, College Park, v. 77, n. 18, p. 3865–3868, 1996.

PERDEW, J. P.; PARR, R. G.; LEVY, M.; BALDUZ, J. L. Density-Functional Theory for fractional particle number: derivative discontinuities of the energy. **Phys. Rev. Lett.**, College Park, v. 49, n. 23, p. 1691–1694, 1982.

PERDEW, J. P.; SCHMIDT, K. Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy. **AIP Conf. Proc.**, Melville, v. 577, n. 1, p. 1–20, 2001.

PIELA, L. **Ideas of quantum chemistry**. Amsterdam: Elsevier Science, 2006.

POPLE, J. A.; NESBET, R. K. Self-Consistent Orbitals for Radicals. **J. Chem. Phys.**, Melville, v. 22, n. 3, p. 571–572, 1954.

RIPLINGER, C.; NEESE, F. An efficient and near linear scaling pair natural orbital based local coupled cluster method. **J. Chem. Phys.**, Melville, v. 138, n. 3, 2013.

RIPLINGER, C.; PINSKI, P.; BECKER, U.; VALEEV, E. F.; NEESE, F. Sparse maps—a systematic infrastructure for reduced-scaling electronic structure methods. II. linear scaling domain based pair natural orbital coupled cluster theory. **J. Chem. Phys.**, Melville, v. 144, n. 2, 2016.

RIPLINGER, C.; SANDHOEFER, B.; HANSEN, A.; NEESE, F. Natural triple excitations in local coupled cluster calculations with pair natural orbitals. **J. Chem. Phys.**, Melville, v. 139, n. 13, 2013.

ROOTHAAN, C. C. J. New developments in molecular orbital theory. **Rev. Mod. Phys.**, College Park, v. 23, n. 2, p. 69–89, 1951.

RUNGE, E.; GROSS, E. K. U. Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems. **Phys. Rev. Lett.**, College Park, v. 52, n. 12, p. 997, 1984.

SALZNER, U. Theoretical design of conjugated organic polymers. **Curr. Org. Chem.**, Xarja, v. 8, n. 7, p. 569–590, 2004.

SCHRÖDINGER, E. An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. **Phys. Rev.**, College Park, v. 28, n. 6, p. 1049–1070, 1926.

SEIDEL, C. Handbook of Conducting Polymers. **Acta Polym.**, Chichester, v. 38, n. 1, p. 101–101, 1987.

SHIRAKAWA, H. The discovery of polyacetylene film: the dawning of an era of conducting polymers (Nobel Lecture). **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, Chichester, v. 40, n. 14, p. 2574–2580, 2001.

SIEGERT, S.; VOGELER, F.; MARIAN, C. M.; WEINKAUF, R. Throwing light on dark states of  $\alpha$ -oligothiophenes of chain lengths 2 to 6: radical anion photoelectron spectroscopy and excited-state theory. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, London, v. 13, n. 21, p. 10350–10363, 2011.

SLATER, J. C. The self consistent field and the structure of atoms. **Phys. Rev.**, College Park, v. 32, n. 3, p. 339, 1928.



SLATER, J. C. A Simplification of the Hartree-Fock Method. **Phys. Rev.**, College Park, v. 81, n. 3, p. 385–390, 1951.

STEPHENS, P. J.; DEVLIN, F. J.; CHABALOWSKI, C. F.; FRISCH, M. J. Ab Initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. **J. Phys. Chem.**, Washington, v. 98, n. 45, p. 11623–11627, 1994.

SUN, H.; AUTSCHBACH, J. Electronic energy gaps for  $\pi$ -Conjugated oligomers and polymers calculated with density functional theory. **J. Chem. Theory Comput.**, New York, v. 10, n. 3, p. 1035–1047, 2014.

TAO, J.; PERDEW, J. P.; STAROVEROV, V. N.; SCUSERIA, G. E. Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids. **Phys. Rev. Lett.**, College Park, v. 91, n. 14, p. 146401, 2003.

TAWADA, Y.; TSUNEDA, T.; YANAGISAWA, S.; YANAI, T.; HIRAO, K. A long-range-corrected time-dependent density functional theory. **J. Chem. Phys.**, Melville, v. 120, n. 18, p. 8425–8433, 2004.

TORRAS, J.; CASANOVAS, J.; ALEMÁN, C. Reviewing extrapolation procedures of the electronic properties on the  $\pi$ -Conjugated polymer limit. **J. Phys. Chem. A**, Washington, v. 116, n. 28, p. 7571–7583, 2012.

VAHTRAS, O.; ALMLÖF, J.; FEYEREISEN, M. W. Integral approximations for LCAO-SCF calculations. **Chem. Phys. Lett.**, Amsterdam, v. 213, n. 5, p. 514–518, 1993.

VERMA, P.; BARTLETT, R. J. Increasing the applicability of density functional theory. IV. Consequences of ionization-potential improved exchange-correlation potentials. **J. Chem. Phys.**, Melville, v. 140, n. 18, p. 18A534, 2014.

VIANNA, J. D. M.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. **Teoria quântica de moléculas e sólidos: simulação computacional**. São Paulo: Livraria da Física, 2004.

VOSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. **Can. J. Phys.**, Ottawa, v. 58, n. 8, p. 1200–1211, 1980.

WEIGEND, F.; AHLRICHS, R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: design and assessment of accuracy. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, London, v. 7, n. 18, p. 3297–3305, 2005.

WEIGEND, F.; FURCHE, F.; AHLRICHS, R. Gaussian basis sets of quadruple zeta valence quality for atoms H–Kr. **J. Chem. Phys.**, Melville, v. 119, n. 24, p. 12753–12762, 2003.

WHITTEN, J. L. Coulombic potential energy integrals and approximations. **J. Chem. Phys.**, Melville, v. 58, n. 10, p. 4496–4501, 1973.

WILSON, A. K.; WOON, D. E.; PETERSON, K. A.; DUNNING, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. IX. The atoms gallium through krypton. **J. Chem. Phys.**, Melville, v. 110, n. 16, p. 7667–7676, 1999.

WINDOM, Z. W.; PERERA, A.; BARTLETT, R. J. Examining fundamental and excitation gaps at the thermodynamic limit: A combined (QTP) DFT and coupled cluster study on trans-polyacetylene and polyacene. **J. Chem. Phys.**, Melville, v. 156, n. 20, 2022.

YANAI, T.; TEW, D. P.; HANDY, N. C. A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). **Chem. Phys. Lett.**, Amsterdam, v. 393, n. 1-3, p. 51–57, 2004.

YANG, S.; OLISHEVSKI, P.; KERTESZ, M. Bandgap calculations for conjugated polymers. **Synth. Met.**, Amsterdam, v. 141, n. 1, p. 171–177, 2004.

YANG, W. Dynamic linear response of many-electron systems: an integral formulation of density-functional theory. **Phys. Rev. A**, College Park, v. 38, n. 11, p. 5512, 1988.

ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions. **J. Chem. Phys.**, Melville, v. 125, n. 19, p. 194101, 2006.

## **ANEXOS**



## ANEXO A – DESVIOS PERCENTUAIS PARA A EXTRAPOLAÇÃO DOS DADOS DOS OLIGÔMEROS DE EDOT, FURANO E TIOFENO

### A.1 Potencial de Ionização Vertical

Tabela 6 – Coeficiente linear (dados em eV) e os desvios percentuais (em parênteses) resultantes das curvas de VIP contra o recíproco do número de monômeros ( $1/n$ ) para os diferentes funcionais QTP e o método de referência.

Polímero	Funcional	VIP <sub>SCF</sub>	VIP <sub>HOMO</sub>	VIP <sub>LUMO</sub>
Poliedot	CAM-QTP-00	5,01 (2,57)	5,62 (15,04)	4,31 (−11,66)
	CAM-QTP-01	5,09 (4,29)	5,70 (16,69)	4,28 (−12,26)
	CAM-QTP-02	5,04 (3,11)	5,70 (16,76)	4,16 (−14,77)
	LC-QTP	5,14 (5,20)	5,88 (20,37)	4,17 (−14,65)
	DLNPO-CCSD(T)	4,88	-	-
Polifurano	CAM-QTP-00	6,07 (−0,50)	6,46 (5,85)	5,49 (−9,94)
	CAM-QTP-01	6,18 (1,32)	6,61 (8,35)	5,55 (−9,09)
	CAM-QTP-02	6,13 (0,43)	6,61 (8,27)	5,42 (−11,17)
	LC-QTP	6,29 (3,08)	6,83 (11,88)	5,49 (−10,06)
	DLNPO-CCSD(T)	6,10	-	-
Politiofeno	CAM-QTP-00	6,10 (0,27)	6,63 (9,08)	5,45 (−10,30)
	CAM-QTP-01	6,22 (2,24)	6,76 (11,25)	5,48 (−9,89)
	CAM-QTP-02	6,16 (1,26)	6,76 (11,19)	5,35 (−12,05)
	LC-QTP	6,29 (3,45)	6,96 (14,52)	5,37 (−11,62)
	DLNPO-CCSD(T)	6,08	-	-

## A.2 Energia de Afinidade Eletrônica

Tabela 7 – Coeficiente linear (dados em eV) e os desvios percentuais (em parênteses) resultantes das curvas de VEA contra o recíproco do número de monômeros ( $1/n$ ) para os diferentes funcionais QTP e o método de referência.

Polímero	Funcional	VEA <sub>SCF</sub>	VEA <sub>HOMO</sub>	VEA <sub>LUMO</sub>
Poliedot	CAM-QTP-00	1,06 (207,92)	1,67 (385,88)	0,51 (48,66)
	CAM-QTP-01	0,89 (160,10)	1,64 (378,16)	0,34 (0,32)
	CAM-QTP-02	0,84 (144,85)	1,64 (378,48)	0,24 (−30,98)
	LC-QTP	0,89 (157,83)	1,77 (415,14)	0,22 (−36,40)
	DLNPO-CCSD(T)	0,34	-	-
Polifurano	CAM-QTP-00	1,00 (196,07)	1,60 (372,58)	0,57 (67,15)
	CAM-QTP-01	0,90 (166,62)	1,57 (365,02)	0,42 (24,61)
	CAM-QTP-02	0,82 (142,78)	1,56 (361,21)	0,29 (−14,27)
	LC-QTP	0,82 (141,33)	1,64 (384,28)	0,23 (−31,99)
	DLNPO-CCSD(T)	0,34	-	-
Politiofeno	CAM-QTP-00	1,70 (65,76)	2,28 (122,55)	1,22 (18,86)
	CAM-QTP-01	1,58 (54,11)	2,27 (122,27)	1,08 (5,65)
	CAM-QTP-02	1,51 (47,50)	2,27 (121,42)	0,96 (−6,11)
	LC-QTP	1,55 (51,84)	2,40 (134,37)	0,94 (−7,83)
	DLNPO-CCSD(T)	1,02	-	-

### A.3 Bandgap Fundamental

Tabela 8 – Coeficiente linear (dados em eV) e os desvios percentuais (em parênteses) resultantes das curvas de  $\Delta E_{Fund.}$  contra o recíproco do número de monômeros ( $1/n$ ) para os diferentes funcionais QTP e o método de referência.

Polímero	Funcional	$\Delta E_{Fund.}^{SCF}$	$\Delta E_{Fund.}^{Neutro}$	$\Delta E_{Fund.}^{Íon}$	$\Delta E_{Fund.}^{NI}$	$\Delta E_{Fund.}^{IN}$
Poliedot	CAM-QTP-00	3,95 (−14,83)	5,11 (10,09)	2,65 (−42,97)	3,95 (−14,87)	3,80 (−18,01)
	CAM-QTP-01	4,20 (−9,48)	5,35 (15,40)	2,64 (−43,03)	4,06 (−12,57)	3,94 (−15,07)
	CAM-QTP-02	4,19 (−9,59)	5,47 (17,80)	2,52 (−45,71)	4,06 (−12,51)	3,93 (−15,40)
	LC-QTP	4,25 (−8,35)	5,66 (22,00)	2,40 (−48,29)	4,11 (−11,43)	3,95 (−14,87)
	DLNPO- CCSD(T)	4,64	-	-	-	-
Polifurano	CAM-QTP-00	5,06 (−12,18)	5,89 (2,25)	3,89 (−32,53)	4,86 (−15,72)	4,93 (−14,47)
	CAM-QTP-01	5,28 (−8,39)	6,19 (7,39)	3,97 (−31,07)	5,04 (−12,61)	5,12 (−11,07)
	CAM-QTP-02	5,31 (−7,93)	6,32 (9,60)	3,86 (−33,04)	5,04 (−12,46)	5,13 (−10,99)
	LC-QTP	5,47 (−5,04)	6,60 (14,45)	3,85 (−33,23)	5,19 (−10,00)	5,26 (−8,77)
	DLNPO- CCSD(T)	5,76	-	-	-	-
Politiofeno	CAM-QTP-00	4,40 (−12,97)	5,42 (7,11)	3,18 (−37,17)	4,36 (−13,87)	4,24 (−16,20)
	CAM-QTP-01	4,64 (−8,25)	5,68 (12,38)	3,20 (−36,63)	4,49 (−11,21)	4,40 (−13,03)
	CAM-QTP-02	4,65 (−8,09)	5,80 (14,70)	3,08 (−39,05)	4,50 (−11,11)	4,39 (−13,25)
	LC-QTP	4,74 (−6,34)	6,02 (19,04)	2,98 (−41,15)	4,57 (−9,73)	4,43 (−12,38)
	DLNPO- CCSD(T)	5,06	-	-	-	-

#### A.4 Bandgap Óptico e Excitações Singlete-Tripleto

Tabela 9 – Coeficiente linear (dados em eV) e os desvios percentuais (em parênteses) resultantes das curvas de  $\omega_{ia}$  e  $\Delta E_{opt.}$  contra o recíproco do número de monômeros ( $1/n$ ) para os diferentes funcionais QTP e o método de referência.

Polímero	Funcional	$\omega_{ia}^{Neutro}$	$\omega_{ia}^{Cátion}$	$\Delta E_{opt.}^{TD-DFT}$
Poliedot	CAM-QTP-00	2,756 (48,89)	1,453 (−21,54)	−1,288 (−169,60)
	CAM-QTP-01	3,104 (67,69)	1,691 (−8,67)	0,461 (−75,09)
	CAM-QTP-02	3,172 (71,33)	1,632 (−11,87)	−0,054 (−102,91)
	LC-QTP	3,319 (79,29)	1,609 (−13,10)	−0,304 (−116,42)
	DLNPO-CCSD(T)	1,851	-	-
Polifurano	CAM-QTP-00	3,318 (35,94)	2,355 (−3,53)	−0,104 (−104,25)
	CAM-QTP-01	3,650 (49,53)	2,586 (5,95)	1,120 (−54,10)
	CAM-QTP-02	3,740 (53,22)	2,554 (4,63)	0,930 (−61,90)
	LC-QTP	3,956 (62,08)	2,618 (7,24)	0,965 (−60,47)
	DLNPO-CCSD(T)	2,441	-	-
Politiofeno	CAM-QTP-00	2,856 (37,50)	1,678 (−19,24)	−1,126 (−154,19)
	CAM-QTP-01	3,213 (54,68)	1,928 (−7,20)	0,682 (−67,14)
	CAM-QTP-02	3,285 (58,13)	1,871 (−9,91)	0,402 (−80,65)
	LC-QTP	3,449 (66,07)	1,860 (−10,44)	0,345 (−83,40)
	DLNPO-CCSD(T)	2,077	-	-



## ANEXO B – CURVAS OBTIDAS EM RELAÇÃO AO RECÍPROCO DO NÚMERO DE MONÔMEROS ( $1/n$ )

### B.1 Potencial de Ionização Vertical

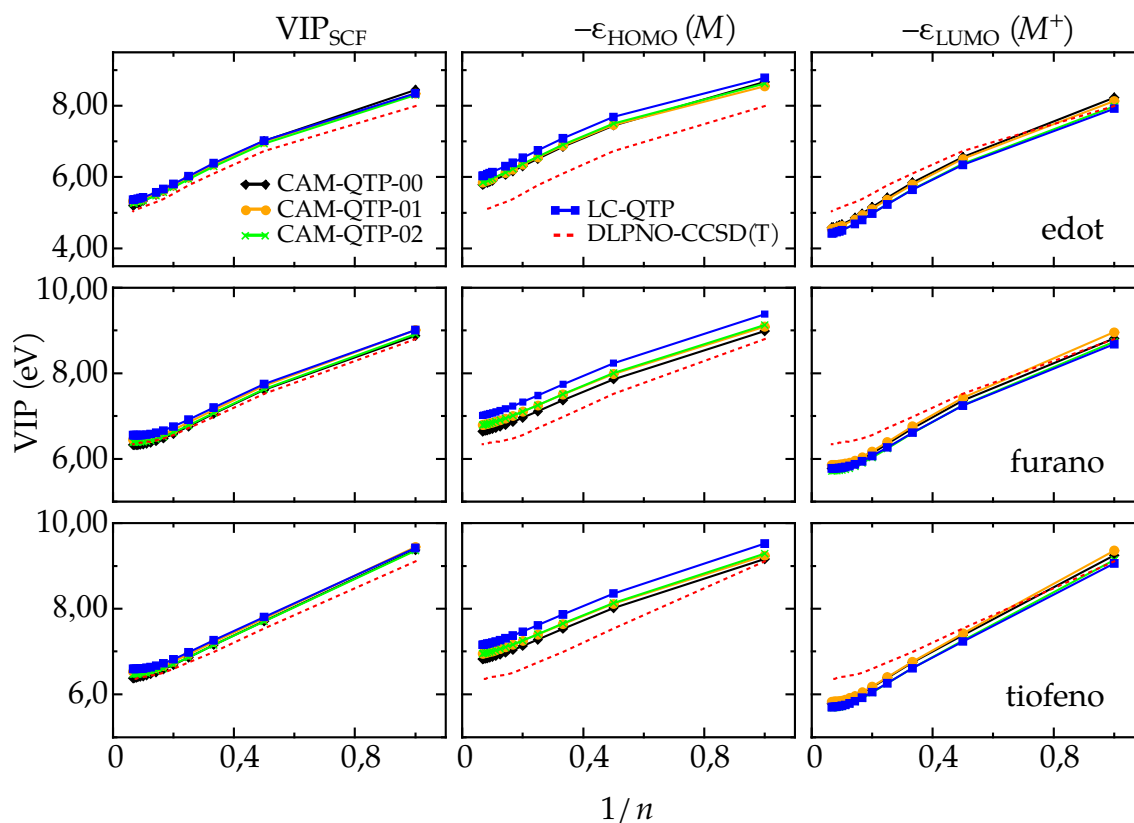


Figura 13 – VIP para os sistemas contendo monômeros de edot (acima), furano (centro) e tiofeno (abaixo) em relação ao recíproco do número de monômeros no sistema, calculados com os funcionais QTP utilizando três abordagens diferentes e DLPNO-CCSD(T). O  $VIP_{SCF}$  indica valores de VIP calculados com a equação 3.2, enquanto  $-\epsilon_{HOMO}(M)$  e  $-\epsilon_{LUMO}(M^+)$  são dados de VIP obtidos com a equação 3.4.

## B.2 Energia de Afinidade Eletrônica

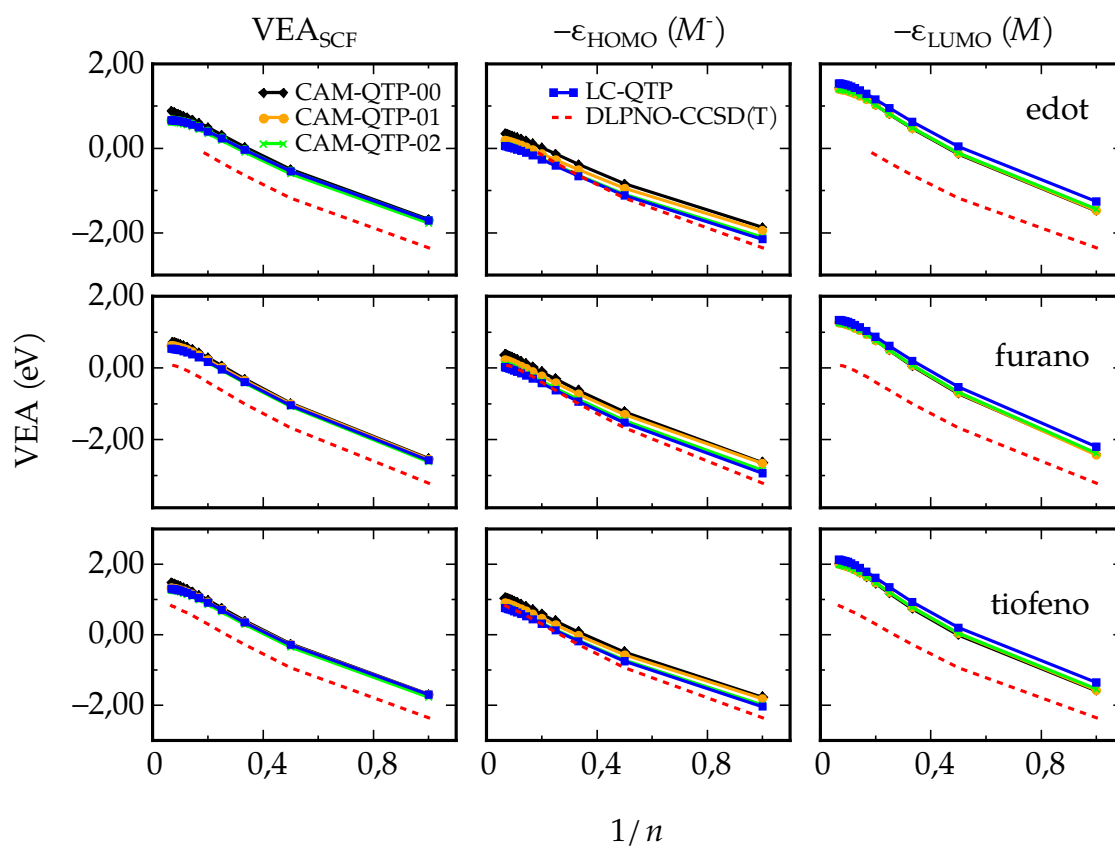


Figura 14 – VEA para os sistemas contendo monômeros de edot (acima), furano (centro) e tiofeno (abaixo) em relação ao recíproco do número de monômeros no sistema, calculados com os funcionais QTP utilizando três abordagens diferentes e DLPNO-CCSD(T). O  $VEA_{SCF}$  indica as VEAs calculadas com a equação 3.3, enquanto  $-\epsilon_{HOMO}(M^-)$  e  $-\epsilon_{LUMO}(M)$  são dados de VEA obtidos com a equação 3.5.