

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

RICARDO MONTSERRAT ALMEIDA SILVA

**ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE AGREGADOS MOLECULARES COM
POTENCIAL APLICAÇÃO EM OPTOELETRÔNICA ORGÂNICA**

RIO DE JANEIRO
2026

RICARDO MONTSERRAT ALMEIDA SILVA

**ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE AGREGADOS MOLECULARES COM
POTENCIAL APLICAÇÃO EM OPTOELETRÔNICA ORGÂNICA**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientador: Alexandre Braga da Rocha
Coorientador: Ricardo Rodrigues de Oliveira Junior

RIO DE JANEIRO

2026

CIP - Catalogação na Publicação

S586e Silva, Ricardo Montserrat Almeida
Espectroscopia de absorção de agregados
moleculares com potencial aplicação em optoeletrônica
orgânica / Ricardo Montserrat Almeida Silva. -- Rio
de Janeiro, 2026.
123 f.

Orientador: Alexandre Braga da Rocha.
Coorientador: Ricardo Rodrigues de Oliveira
Junior.

Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio
de Janeiro, Instituto de Química, Programa de Pós
Graduação em Química, 2026.

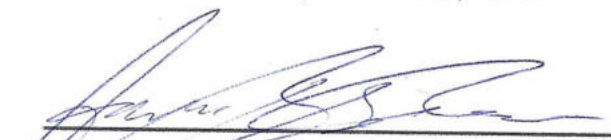
1. Sistemas conjugados. 2. Agregados. 3.
Espectroscopia. 4. Acoplamento vibrônico. I. Rocha,
Alexandre Braga da, orient. II. Oliveira Junior,
Ricardo Rodrigues de, coorient. III. Título.

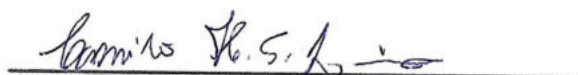
RICARDO MONTSERRAT ALMEIDA SILVA

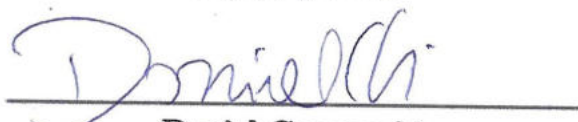
**ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE AGREGADOS MOLECULARES
COM POTENCIAL APLICAÇÃO EM OPTOELETRÔNICA ORGÂNICA**

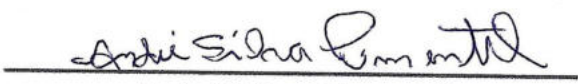
Tese de Doutorado apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Química do Instituto
de Química da Universidade Federal do Rio de
Janeiro, como parte dos requisitos necessários
à obtenção do título de Doutor em Ciências.

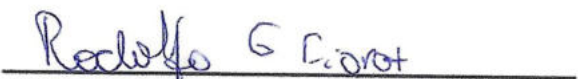
Trabalho aprovado. Rio de Janeiro, 27 de abril, 2026:


Alexandre Braga da Rocha
DFQ/IQ-UFRJ


Camilo Henrique da Silva Lima
DQO/IQ-UFRJ


Daniel Grasseschi
DQI/IQ-UFRJ


André Silva Pimentel
DQ/PUC-Rio


Rodolfo Goetze Fiorot
DQO/IQ-UFF

RIO DE JANEIRO

2026

Dedico este trabalho à minha esposa, ao meu pai, à minha mãe e à minha irmã, que, cada um ao seu modo, me ajudaram a ser um ser humano melhor.

AGRADECIMENTOS

Eu penso que as maiores influências sobre a constituição de um ser humano vêm de sua infância e daqueles que dela fizeram parte. Neste contexto, minha mãe, Joicelita Almeida, foi a pessoa mais importante no desenvolvimento do meu caráter. Ela também foi fundamental para me mostrar que a educação seria o único caminho para a minha ascensão social – independentemente do quão árdua esta trajetória pudesse ser. Eu agradeço por todos os carinhosos ensinamentos que foram deixados antes de sua partida.

Ao meu pai, Henrique, pelo apoio em todos os momentos. Sempre pude contar com seu ombro amigo.

À minha irmã, Flavia, por acreditar em mim e ser minha amiga. Tenho certeza de que sempre teremos um ao outro, tanto para dar suporte nos momentos difíceis quanto para compartilhar risadas nos momentos fáceis.

Aos meus amigos de Cabo Frio, Lucas Silva, Lucas Mendes, Giovanni e Igor por tornarem meus dias mais leves em algum momento da minha vida. Hoje, estamos geograficamente distantes, mas sempre sinto que volto à minha casa quando nos reunimos.

Às minhas grandes amigas desenvolvidas no dia a dia de laboratório, Amanda e Geisa, por tornarem a rotina de pesquisa mais leve. Levarei suas amigas para toda a vida.

Aos meus outros queridos colegas da Universidade, por tornarem o ambiente de pós-graduação tão amigável e solícito.

Aos meus orientadores, Alexandre e Ricardo, por me guiarem na pesquisa, me aconselharem sobre a carreira e proporcionarem um cotidiano saudável na rotina do laboratório. Suas atitudes enquanto líderes são exemplares.

À minha esposa, Júlia, por sua companhia, amizade, incentivo e empatia. Sua coragem e determinação são inspiradoras tanto dentro quanto fora do contexto acadêmico. Seu amor tornou este processo menos árduo. Sua ternura permitiu que eu suportasse os duros percalços enfrentados durante a minha jornada.

*“E como já não sabíamos o que havíamos de dizer, ríamos e chorávamos e
proferíamos palavras sem sentido.”*
(Fiódor Dostoiévski)

RESUMO

SILVA, Ricardo Montserrat Almeida. *Espectroscopia de absorção de agregados moleculares com potencial aplicação em optoeletrônica orgânica*. 2026. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2026.

Compreender propriedades ópticas e eletrônicas de semicondutores orgânicos é fundamental para o melhoramento de seus desempenhos em dispositivos optoeletrônicos, além de permitir o desenho de novos materiais. O presente trabalho investigou o efeito da agregação molecular sobre o espectro de absorção em sistemas orgânicos aromáticos, incluindo compostos com aplicações em optoeletrônica orgânica (benzeno, naftaleno, perileno e perileno diimida [PDI]). Espectros de agregados moleculares e do cristal de benzeno foram estudados em nível TDDFT. Utilizaram-se dois métodos: um procedimento de continuação analítica com funções quadraticamente integráveis (L^2) e a abordagem de Liouville-Lanczos com base de ondas planas. Para os cristais de naftaleno, perileno e PDI, cálculos GW–BSE também foram realizados. O método de Liouville-Lanczos descreveu as formas dos espectros de maneira superior abaixo do primeiro potencial de fotoionização do benzeno. Por outro lado, a continuação analítica se mostrou mais adequada para a região acima do limite de fotoionização. O dímero paralelo deslocado (PD) apresentou a intensa transição permitida $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_{1u}$ próximo a 7 eV em energias ligeiramente menores do que o dímero T distorcido (TT). O espectro de absorção do sólido mostrou um deslocamento típico para o vermelho, acompanhado de uma leve alargamento das bandas. O estudo do efeito do acoplamento vibrônico sobre os espectros do benzeno mostrou que a agregação molecular e as pequenas distorções em relação à geometria de equilíbrio da molécula em fase gás já são capazes de promover as transições proibidas $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{2u}$ e $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1u}$. Entretanto, distorções das geometrias ao longo dos modos normais de vibração indutores das transições proibidas são capazes de aumentar as intensidades das bandas. Em especial, o acoplamento vibrônico impacta mais a transição $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1u}$ nos dímeros do que a formação dos *clusters*. Espectros de absorção para o naftaleno, o perileno e o PDI mostram *gaps* progressivamente menores. Os cálculos para os monômeros e dímeros destes sistemas em nível PBE/PW apresentaram boa concordância com os experimentos, mas subestimaram o *gap* para os cristais. Este problema foi superado em nível GW–BSE. Este estudo permitiu lançar luz sobre propriedades ópticas, eletrônicas e vibracionais de relevantes agregados orgânicos.

Palavras-chave: Sistemas conjugados; agregados; espectroscopia; acoplamento vibrônico.

ABSTRACT

SILVA, Ricardo Montserrat Almeida. *Espectroscopia de absorção de agregados moleculares com potencial aplicação em optoeletrônica orgânica.* 2026. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2026.

Understanding the optical and electronic properties of organic semiconductors is of fundamental importance to improve the performance of optoelectronic devices, facilitating the design of new materials. The present work investigated the effects of molecular aggregation upon the absorption spectrum in aromatic organic systems, including compounds with applications in organic optoelectronics (benzene, naphthalene, perylene, and perylene diimide [PDI]). Spectra of benzene molecular aggregates and crystal were studied at the TDDFT level. Two methods were employed: an analytic continuation procedure with square-integrable functions (L^2), and the Liouville-Lanczos approach with plane wave basis functions. For the naphthalene, perylene, and PDI crystals, GW–BSE calculations were also performed. The Liouville-Lanczos approach adequately described the shapes of the spectra below the first ionization potential. On the other hand, the analytic continuation properly reproduced the region above the ionization threshold. The parallel displaced (PD) dimer presented the intense allowed transition $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_{1u}$ close to 7 eV in an energy slightly below that obtained for the tilted-T (TT) dimer. The absorption spectrum of the solid showed a typical redshift along with a small increase in the bandwidth. The vibronic coupling effects on the benzene spectra indicated that the aggregation, together with small distortions compared to the equilibrium geometry in the gas phase, is already capable of promoting the forbidden transitions $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{2u}$ and $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1u}$. However, geometry distortions along the inducing modes of the selected forbidden transitions are able to augment even more band intensities. Specifically, the vibronic coupling is more relevant for the transition $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1u}$ than the interactions inside the clusters. Absorption spectra of naphthalene, perylene, and PDI show progressively smaller gaps. The calculations for monomers and dimers of these systems at the PBE/PW level agree well with the experiments, but the crystal band gaps were underestimated. This issue was overcome at the GW–BSE level. This study shed light on the optical, electronic, and vibrational properties of relevant aromatic aggregates.

Keywords: Conjugated systems; aggregates; spectroscopy; vibronic coupling.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estruturas químicas de alguns rilenos.	23
Figura 2 – Agregados moleculares diméricos dispostos paralelamente segundo o modelo de Kasha.	36
Figura 3 – Célula unitária do cristal de benzeno.	40
Figura 4 – Estruturas dos agregados empregados neste trabalho. Da esquerda para a direita: dímero 1 (T-distorcido ou TT), dímero 2 (paralelo deslocado ou PD) e tetrâmero.	40
Figura 5 – Espectros de absorção simulados em nível DFT/PBE. As bases empregadas são 6-31+G(d) (acima à esquerda), 6-311+G(d) (acima à direita), aug-cc-pVDZ (abaixo à esquerda) e aug-cc-pVTZ (abaixo à direita).	46
Figura 6 – Orbital σ^* envolvido na transição espúria $\pi \rightarrow \sigma^*$ observada em nível PBE/6-31+G(d). O átomo no centro da molécula de benzeno é o pseudo-átomo, no qual as funções do contínuo são posicionadas.	46
Figura 7 – Espectro de absorção para o monômero simulado em nível TPSS/6-31+G(d).	47
Figura 8 – Espectros de absorção simulados em nível DFT/ ω B97X-D. As bases empregadas foram 6-31+G(d) (acima à esquerda), 6-311+G(d) (acima à direita), aug-cc-pVDZ (abaixo à esquerda) e aug-cc-pVTZ (abaixo à direita).	48
Figura 9 – Comparação entre o espectro de absorção do monômero em níveis ω B97X-D/6-31+G(d) (azul) e PBE/PW (vermelho). O resultado experimental também é mostrado (preto) (KOCH; OTTO, 1976). A linha vertical representa o primeiro potencial de ionização do benzeno (9,24 eV) (NEMETH; SELZLE; SCHLAG, 1993).	49
Figura 10 – Espectros de absorção de dímeros de benzeno em nível PBE/PW. Esquerda: espectros entre 5 e 35 eV. Direita: espectros aproximadamente abaixo do limite de ionização.	50
Figura 11 – Espectros de absorção de dímeros de benzeno em nível ω B97X-D/6-31+G(d).	51
Figura 12 – Espectros de absorção do tetrâmero de benzeno em nível PBE/PW. Esquerda: espectro entre 5 e 35 eV. Direita: espectro aproximadamente abaixo do limite de ionização.	52
Figura 13 – Espectro de absorção do tetrâmero de benzeno em nível ω B97X-D/6-31+G(d).	53
Figura 14 – Espctro de absorção do sólido de benzeno em nível PBE/PW.	54

Figura 15 – Espctro de absorção do sólido de benzeno em nível PBE/PW empregando-se a célula unitária primitiva (acima) e a supercélula replicada 3 vezes em cada direção (abaixo).	55
Figura 16 – Principais modos indutores das primeiras duas transições eletrônicas proibidas para o benzeno. Os modos 3 e 4 são indutores da transição $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{2u}$ e os modos 23 e 24 induzem a transição $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1u}$. .	61
Figura 17 – Espectros de absorção do benzeno calculados pelo método de Liouville-Lanczos para as geometrias moleculares distorcidas ao longo dos modos 3 (esquerda) e 4 (direita) na região em torno da transição $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{2u}$ (painel de cima) e ao longo dos modos 23 (esquerda) e 24 (direita) na região em torno da transição $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1u}$. As porcentagens indicam o nível de deformação ao longo de cada modo. Os espectros do painel superior foram verticalmente deslocados para facilitar a visualização dos dados.	62
Figura 18 – Estruturas dos dímeros de benzeno T distorcido e paralelo deslocado.	63
Figura 19 – Espectros de absorção simulados utilizando a estrutura experimental para os dímeros PD (esquerda) e TT (direita) distorcidos ao longo dos modos indutores 11, 12, 13 e 14 (painéis de cima) e 51, 52, 53 e 54 (painéis de baixo) com deslocamento de 10% em ambas as direções ao longo do modo. Os espectros do painel de cima foram verticalmente deslocados para melhorar a visualização dos dados. Estes modos foram escolhidos por induzirem excitações na mesma faixa de energia que $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{2u}$ e $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1u}$, respectivamente. .	64
Figura 20 – Espectros de absorção simulados utilizando a estrutura otimizada para os dímeros PD (esquerda) e TT (direita) distorcidos ao longo dos modos indutores 11, 12, 13 e 14 (painéis de cima) e 51, 52, 53 e 54 (painéis de baixo) com deslocamento de 10% em ambas as direções ao longo do modo. Os espectros do painel de cima foram verticalmente deslocados para melhorar a visualização dos dados. Estes modos foram escolhidos por induzirem excitações na mesma faixa de energia que $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{2u}$ e $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1u}$, respectivamente. .	65
Figura 21 – Estruturas moleculares empregadas no presente trabalho. Sistemas de naftaleno: monômero (a), dímero PD (b), dímero TT (c) e cristal (d). Sistemas de perileno: monômero (e), dímero PD (f), dímero TT (g) e cristal (h). Sistemas de PDI: monômero (i), dímero PD (k) e cristal (k).	71

Figura 22 – Espectros de absorção do naftaleno. Acima: comparação entre o espectro de absorção experimental (JOCHIMS <i>et al.</i> , 1997) em fase gasosa e os espectros teóricos do monômero, dímero PD e TT e cristal obtidos em nível PBE/PW. O espectro calculado para o cristal em nível GW–BSE também é mostrado. Abaixo: ênfase na região entre 4,3 e 4,9 eV para os espectros do cristal em nível GW–BSE e experimental.	74
Figura 23 – Espectro de absorção do monômero de naftaleno até 35 eV calculado em nível PBE/PW. Uma banda larga é observada entre 15 e 20 eV.	75
Figura 24 – Espectros de absorção do perileno. Comparação entre o espectro EELS (KELLER; COPLAN; GORUGANTHU, 1992) em fase gasosa e espectros teóricos para o monômero, dímeros PD e TT e cristal obtidos em nível PBE/PW. O espectro de absorção do cristal ao longo do eixo $[1\bar{1}0]_{\perp}$ é mostrado para comparação (FUKE <i>et al.</i> , 1976). O espectro calculado para o cristal em nível GW–BSE também é mostrado.	77
Figura 25 – Espectros de absorção do PDI. Comparação entre os espectros experimentais (solução e filme) (FERGUSON; JONES, 2006) e os espectros teóricos para o monômero, dímero PD e cristal obtidos em nível PBE/PW. O espectro calculado para o cristal em nível GW–BSE também é mostrado.	79
Figura 26 – Gráficos de correlação elétron-buraco para o naftaleno: a primeira linha representa os estados S_3 , S_{14} , S_{15} e S_{17} do dímero PD; a segunda linha representa os estados S_3 , S_4 e S_{15} do dímero TT e também mostra a descrição dos eixos.	82
Figura 27 – Gráficos de correlação elétron-buraco para o perileno: a primeira linha representa o estado S_2 do dímero PD e também mostra a descrição dos eixos; a segunda linha representa os estados S_2 , S_{26} e S_{30} do dímero TT e também mostra a descrição dos eixos.	84
Figura 28 – Gráficos de correlação elétron-buraco para o PDI representando o estados S_2 , S_4 e também a descrição dos eixos.	86
Figura 29 – Artigos científicos publicados nos temas da tese.	109

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Coordenadas cartesianas do monômero (Å).	41
Tabela 2 – Coordenadas cartesianas do dímero 1 (Å).	41
Tabela 3 – Coordenadas cartesianas do dímero 2 (Å).	42
Tabela 4 – Coordenadas cartersianas do tetrâmero (Å).	44
Tabela 5 – Funções de base do tipo gaussiana para representação de estados do contínuo.	45
Tabela 6 – Comparação entre as duas principais bandas observadas no espectro de absorção do benzeno obtidas teoricamente com dados experimentais. A primeira banda é a transição permitida $\pi \rightarrow \pi^*$ em torno de 7 eV. O segundo pico é o máximo global acima da energia de ionização. ^a Dados experimentais (KOCH; OTTO, 1976; KILLAT, 1974). ^b A região do contínuo do espectro de absorção do sólido mostra muitos picos com intensidade similar. Dentre as bandas intensas, a mais externa foi escolhida para comparação.	50
Tabela 7 – Contribuição por modo vibracional indutor para as forças do oscilador da transição 1, $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{2u}$ (acima) e da transição 2, $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1u}$ (abaixo), para o monômero de benzeno. f indica a força do oscilador.	63
Tabela 8 – Estados com maiores forças do oscilador óptico ($f \geq 0,01$) do dímero PD do naftaleno calculado em nível ω B97X-D/aug-cc-pVDZ.	81
Tabela 9 – Estados com maiores forças do oscilador óptico ($f \geq 0,01$) do dímero TT do naftaleno calculado em nível ω B97X-D/aug-cc-pVDZ.	82
Tabela 10 – Estados com maiores forças do oscilador óptico ($f \geq 0,01$) do dímero PD do perileno calculado em nível ω B97X-D/aug-cc-pVDZ.	83
Tabela 11 – Estados com maiores forças do oscilador óptico ($f \geq 0,01$) do dímero TT do perileno calculado em nível ω B97X-D/aug-cc-pVDZ.	85
Tabela 12 – Estados com maiores forças do oscilador óptico ($f \geq 0,01$) do dímero PD do PDI calculado em nível ω B97X-D/aug-cc-pVDZ.	85
Tabela 13 – Coordenadas atômicas do monômero de naftaleno (Å).	110
Tabela 14 – Coordenadas atômicas do dímero PD de naftaleno (Å).	111
Tabela 15 – Coordenadas atômicas do dímero TT de naftaleno (Å).	112
Tabela 16 – Coordenadas atômicas do monômero de perileno (Å).	113
Tabela 17 – Coordenadas atômicas do dímero PD do perileno (Å) (continua na próxima página).	114
Tabela 18 – Coordenadas atômicas do dímero TT do perileno (Å) (continua na próxima página).	116

Tabela 19 – Coordenadas atômicas do monômero de PDI (Å) (continua na próxima página).	118
Tabela 20 – Coordenadas atômicas do dímero PD do PDI (Å) (continua nas próximas duas páginas).	120
Tabela 21 – Estados com maiores forças do oscilador óptico ($f \geq 0,01$) do monômero de naftaleno calculado em nível ω B97X-D/aug-cc-pVDZ. . . .	123
Tabela 22 – Estados com maiores forças do oscilador óptico ($f \geq 0,01$) do monômero de perileno calculado em nível ω B97X-D/aug-cc-pVDZ. . . .	123
Tabela 23 – Estados com maiores forças do oscilador óptico ($f \geq 0,01$) do monômero de PDI calculado em nível ω B97X-D/aug-cc-pVDZ.	123

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

1TDM	Matriz de densidade de transição
BSE	Equação de Bethe–Salpeter
CASPT2	Teoria de Perturbação de Segunda Ordem com Espaço Ativo Completo
CC	<i>Coupled Cluster</i>
CCSD	<i>Coupled Cluster Singles and Doubles</i>
CI	Interação de configuração
CR	Ressonância de carga
CT	Transferência de carga
DFT	Teoria do funcional da densidade
DVC	Acoplamento vibrônico direto
EOM-CCSD	<i>Equation-of-Motion Coupled-Cluster Singles and Doubles</i>
FE	Éxciton de Frenkel
GGA	Aproximação do gradiente generalizado
HF	Hartree–Fock
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
HPAs	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
KS	Kohn–Sham
MBPT	Teoria de perturbação de muitos corpos
MP2	Teoria de perturbação Møller–Plesset de segunda ordem
NDI	Naftaleno diimida
OFET	<i>Organic field-Effect Transistor</i>
OLED	<i>Organic Light-Emitting Diode</i>
OSC	Semicondutor orgânico

P3HT	Poli-3-hexiltiofeno
PBC	Condições de contorno periódicas
PD	<i>Parallel Displaced</i>
PDI	Perileno diimida
PW	Ondas planas
QP	Quasipartículas
SEP	Superfície de energia potencial
TDDFT	Teoria do funcional da densidade dependente do tempo
TT	<i>Tilted-T</i>
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta-visível
VASP	<i>Vienna Ab Initio Simulation Package</i>
VUV	Ultravioleta a vácuo

LISTA DE SÍMBOLOS

ρ	densidade eletrônica
ψ, ϕ ou Φ	função de onda
$\mathbf{r}$	coordenada de posição
$\hat{O}$	operador
$\hat{H}$ ou $\hat{h}$	operador hamiltoniano
f	força do oscilador
E	energia
$\hbar$	constante de Planck reduzida
∇^2	operador laplaciano
Z	carga
m ou M	massa
ε	energia de um orbital ou função dielétrica
ε_0	constante de permissividade do vácuo
$\hat{T}$	operador de energia cinética
$\hat{V}$	operador de energia potencial
μ	potencial químico
Σ	autoenergia
G	função de Green
W	potencial de Coulomb blindado
ω	frequência
$\alpha(\omega)$	polarizabilidade dinâmica
$\mathcal{L}$	superoperador de Liouville
J_C	acoplamento coulombiano
L^2	funções quadraticamente integráveis

α, β, γ ou θ ângulo

γ_{0I} matriz de densidade de transição

Ω_{AB} número de transferência de carga entre A e B

S estado singleto

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
2	OBJETIVOS	25
2.1	OBJETIVO GERAL	25
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	25
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	26
3.1	MÉTODOS DE ESTRUTURA ELETRÔNICA PARA O ESTADO FUNDAMENTAL	26
3.1.1	Método de Hartree-Fock	27
3.1.2	Teoria do funcional da densidade	27
3.1.3	Aproximação GW	29
3.2	TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE DEPENDENTE DO TEMPO	31
3.2.1	Aspectos gerais	31
3.2.2	Abordagens baseadas na TDDFT para a descrição de estados ligados e do contínuo	32
3.3	MÉTODO GW-BSE	34
3.4	AGREGADOS MOLECULARES	35
3.4.1	Modelo de éxcitons de Kasha	35
4	ESPECTROSCOPIA DE FOTOABSORÇÃO DE AGREGADOS DE BENZENO EM TODA A REGIÃO DE VALÊNCIA	38
4.1	INTRODUÇÃO	38
4.2	METODOLOGIA	39
4.2.1	Geometrias Moleculares	39
4.2.2	Abordagem de Liouville-Lanczos	42
4.2.3	Continuação analítica com bases quadraticamente integráveis	44
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.3.1	Monômero	45
4.3.2	Dímeros	50
4.3.3	Tetrâmero	53
4.3.4	Cristal	54
4.4	CONCLUSÃO	56
5	ASSINATURAS NO ESPECTRO VIBRÔNICO DE AGREGADOS MOLECULARES DE BENZENO	57

5.1	INTRODUÇÃO	57
5.2	METODOLOGIA	58
5.2.1	Geometrias moleculares	58
5.2.2	Espectros de absorção	59
5.2.3	Acoplamento vibrônico	59
5.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
5.3.1	Acoplamento vibrônico no monômero de benzeno	60
5.3.2	Acoplamento vibrônico em dímeros de benzeno	61
5.3.2.1	<i>Estruturas experimentais</i>	63
5.3.2.2	<i>Estruturas otimizadas</i>	65
5.4	CONCLUSÃO	66
6	SIMULAÇÃO DE ESPECTROS DE ABSORÇÃO DE AGREGADOS AROMÁTICOS PARA APLICAÇÕES COMO SEMICONDUTORES ORGÂNICOS	68
6.1	INTRODUÇÃO	68
6.2	METODOLOGIA	70
6.2.1	Estruturas moleculares	70
6.2.2	Espectros de absorção	70
6.2.3	Análise dos estados excitados	72
6.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	73
6.3.1	Espectros de absorção	73
6.3.1.1	<i>Naftaleno</i>	73
6.3.1.2	<i>Perileno</i>	76
6.3.1.3	<i>PDI</i>	78
6.3.2	Análise dos estados excitados dos dímeros	80
6.3.2.1	<i>Naftaleno</i>	80
6.3.2.2	<i>Perileno</i>	83
6.3.2.3	<i>PDI</i>	85
6.4	CONCLUSÃO	86
7	CONSIDERAÇÕES FINAIS	88
	REFERÊNCIAS	90
	APÊNDICES	108
	APÊNDICE A – ARTIGOS CIENTÍFICOS PUBLICADOS	109
	APÊNDICE B – COORDENADAS ATÔMICAS	110

B.1	Naftaleno	110
B.2	Perileno	113
B.3	PDI	118

APÊNDICE C – CÁLCULOS TDDFT PARA OS MONÔMEROS DE		
	NAFTALENO, PERILENO E PDI	123

1 INTRODUÇÃO

Semicondutores orgânicos têm atraído crescente atenção por suas aplicações em dispositivos optoeletrônicos (HERNÁNDEZ; CRESPO-OTERO, 2023). Dentre alguns usos estão células solares orgânicas (DING *et al.*, 2024; YUAN *et al.*, 2022; YAO; HOU, 2022; YI *et al.*, 2024; FU *et al.*, 2024; GÜNTHER *et al.*, 2023), *organic light-emitting diodes* (OLEDs) (TANKELEVIČIŪTĖ; SAMUEL; ZYSMAN-COLMAN, 2024; BAURI; CHOUDHARY; MANDAL, 2021; SANTOS *et al.*, 2024) e *organic field-effect transistors* (OFETs) (TAO; SUN; LU, 2022; NIU *et al.*, 2023; NAWAZ *et al.*, 2023). O emprego de semicondutores orgânicos apresenta diversas vantagens em relação aos materiais inorgânicos, como o baixo peso, a flexibilidade, menor custo de produção e a possibilidade de ajuste fino das propriedades ópticas e eletrônicas (MORAB; SUNDARAM; PIVRIKAS, 2023). Em particular, a operação de células solares orgânicas envolve diversos processos fotofísicos. A primeira etapa de funcionamento deste tipo de dispositivo envolve a absorção de luz, provocando uma fotoexcitação eletrônica. Em seguida ocorre o transporte de carga pelo material semicondutor e, posteriormente, a separação de carga (SUN *et al.*, 2023). A fase responsável pela absorção de luz e transporte de éxciton – par elétron-buraco ligado por interações coulombianas – envolve um cromóforo doador de elétrons. O cromóforo é a região da molécula responsável pela absorção de luz. Em semicondutores orgânicos, os cromóforos são, geralmente, sistemas π -conjugados. Finalmente, na interface do material doador com o aceitador, ocorre a separação de carga (HERNÁNDEZ; CRESPO-OTERO, 2023).

A eficiência de uma célula solar pode ser medida por um parâmetro conhecido como *Power Conversion Efficiency* (PCE):

$$PCE = \frac{P_{out}}{P_{in}} \cdot 100\% \quad (1.1)$$

em que, na Eq. 1.1, P_{in} é a potência da radiação incidente e P_{out} é a potência elétrica útil gerada pelo dispositivo. Em 1975, a eficiência de células solares contendo moléculas orgânicas era da ordem de 10^{-3} % (TANG; ALBRECHT, 1975). Atualmente, este valor se encontra próximo a 20% (GAN *et al.*, 2023; GUO *et al.*, 2024; GUO *et al.*, 2023), o que representa um significativo avanço na performance. Embora a eficiência de dispositivos fotovoltaicos orgânicos mostre uma evolução promissora, seus análogos inorgânicos ainda apresentam as melhores conversões energéticas. Por exemplo, células solares de silício, e perovskitas mostram eficiências superiores a 25 % (NOMAN; KHAN; JAN, 2024). Portanto, a busca por fotovoltaicos orgânicos com percentuais de conversão cada vez maiores é fundamental para que tais materiais se tornem mais competitivos e

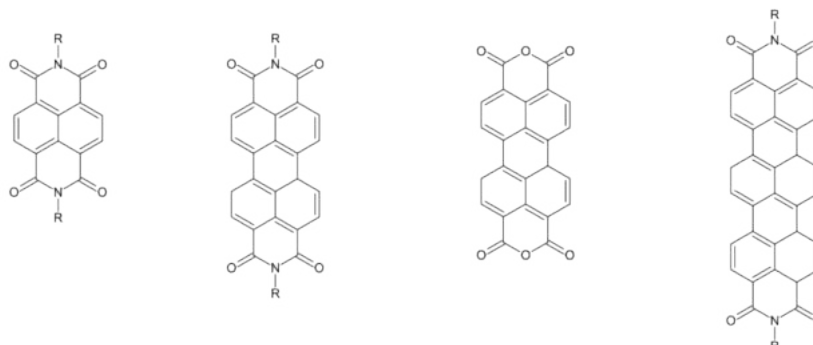
disponíveis aos consumidores.

Dentre diversos materiais com potencial aplicação como aceitadores em células solares, derivados do fulereno, como o PC61BM (YUAN *et al.*, 2025), se destacam devido ao eficiente transporte de carga. Entretanto, derivados do fulereno tipicamente apresentam algumas desvantagens, como uma banda de absorção estreita e fácil agregação (YUAN *et al.*, 2025; HE; LI, 2011). A fim de solucionar tais limitações, outros materiais aceitadores têm sido propostos desde a década de 1990. Os aceitadores não-fulerênicos incluem moléculas orgânicas pequenas e polímeros semicondutores (LUO *et al.*, 2022a; WANG *et al.*, 2024; SALEEM *et al.*, 2021; LI *et al.*, 2023). As propriedades espectroscópicas de tais materiais podem ser finamente ajustadas através da funcionalização e do empacotamento em fase condensada, de forma a melhorar a absorção na região do visível e do ultravioleta (UV) próximo. Por outro lado, moléculas doadoras de elétrons também têm sido amplamente investigadas desde a segunda metade do século XX. Polímeros e moléculas pequenas com propriedades semicondutoras são candidatos relevantes para atuarem como doadores em células fotovoltaicas orgânicas. Um exemplo de sistema doador é o polímero poli-3-hexiltiofeno (P3HT), que tem sido largamente utilizado em células solares orgânicas (IKRAM *et al.*, 2015; ALAM *et al.*, 2022; SURESH *et al.*, 2022; BALRAJ *et al.*, 2025). Em geral, para sistemas doadores-aceitadores orgânicos com aplicações como semicondutores, moléculas com extensos sistemas π -conjugados e boa mobilidade de carga representam os alvos ideais. A escolha de substituintes adequados pode ser útil para o ajuste das energias das quasipartículas (BRONSTEIN *et al.*, 2020), permitindo modificações de suas propriedades fotofísicas.

Além dos exemplos citados anteriormente, pode-se mencionar o uso de corantes da família dos rilenos (e derivados), como o naftaleno diimida (NDI), perileno diimida (PDI) e terrileno diimida (LEE *et al.*, 1999; CHENG; ZHAO; ZHAN, 2022; JAMEEL *et al.*, 2021; DAI *et al.*, 2025) no campo da optoeletrônica orgânica (Figura 1). Os rilenos são oligo(*peri*-naftalenos) caracterizados pela presença de um ou dois grupos imida em anéis de seis membros (LIANG; MENG; WANG, 2021). Substituintes podem ser escolhidos de forma a aperfeiçoar as propriedades de tais moléculas para aplicações como semicondutores. Um exemplo amplamente conhecido é o caso do PDI, que pode ser substituído no nitrogênio do grupo imida ou na posição baía no anel do perileno (SHANG *et al.*, 2021; WILSON-KOVACS *et al.*, 2022; MUNOZ-MARMOL *et al.*, 2021). Outra abordagem eficiente é a síntese de oligômeros ou (co-)polímeros contendo fragmentos derivados dos rilenos (WILSON-KOVACS *et al.*, 2022; CHENG; ZHAO; ZHAN, 2022; EVANS *et al.*, 2022; ZHAO *et al.*, 2023).

Apesar de as propriedades ópticas e eletrônicas de semicondutores orgânicos serem dependentes de suas estruturas químicas, o arranjo molecular em fase conden-

Figura 1 – Estruturas químicas de alguns rilenos.



Fonte: elaborado pelo autor.

sada também interfere no desempenho destes sistemas (MÜLLER *et al.*, 2025). Dessa forma, entender os efeitos da agregação sobre as características fotofísicas de compostos orgânicos é crucial para o desenvolvimento de novos dispositivos fotovoltaicos. A agregação molecular pode impactar o caráter dos estados excitados, assim como o transporte de carga no material. No caso das células solares orgânicas, *clusters* moleculares desempenham um papel importante no perfil do espectro de absorção, influenciando a primeira etapa de funcionamento destes dispositivos. Neste sentido, métodos de química teórica são ferramentas poderosas para o entendimento do efeito da agregação molecular sobre o espectro de fotoabsorção. Além disso, a aplicação de abordagens teóricas contribui para a predição de novos materiais com propriedades físicas especificamente concebidas para o desenvolvimento de semicondutores orgânicos.

Ainda que o campo da optoeletrônica orgânica demonstre importantes avanços nas últimas décadas, desafios como a fotodegradação, baixa estabilidade térmica e menores eficiências do que os materiais inorgânicos permanecem (JAIN *et al.*, 2024). Para melhor compreender as propriedades ópticas e eletrônicas destes sistemas, neste trabalho, métodos teóricos de química quântica são empregados para o estudo de agregados orgânicos π -conjugados de interesse no campo dos semicondutores orgânicos. A seção 2 traz os objetivos do estudo. Na sequência, a seção 3 descreve métodos de estrutura eletrônica e estados excitados em química quântica, dando ênfase naqueles empregados no decorrer de cada abordagem metodológica. Além disso, esta seção discute modelos teóricos para a descrição quanto-mecânica de agregados moleculares. As seções 4–6 tratam dos trabalhos inéditos desenvolvidos nesta pesquisa. O capítulo 4 foi publicado integralmente (MONTSERRAT; OLIVEIRA; ROCHA, 2024a).

O capítulo 5 envolve parte de uma publicação científica (MONTSERRAT *et al.*, 2025a). O Apêndice A reúne os artigos científicos que compõem os capítulos 4 e 5. Por fim, considerações finais (seção 7) são propostas para racionalizar os resultados encontrados.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Investigar o efeito da agregação molecular no espectro de absorção de agregados moleculares orgânicos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Calcular os espectros de absorção de agregados moleculares e dos cristais de benzeno, naftaleno, perileno e PDI.
- Investigar assinaturas espectrais da fase sólida em agregados moleculares.
- Averiguar efeitos do acoplamento vibrônico sobre o espectro de absorção de agregados de benzeno.
- Classificar os estados eletrônicos excitados de dímeros de naftaleno, perileno e PDI utilizando esquema de partição da função de onda.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 MÉTODOS DE ESTRUTURA ELETRÔNICA PARA O ESTADO FUNDAMENTAL

Compreender a estrutura eletrônica de sistemas moleculares é fundamental para a otimização de geometrias, estudo de propriedades das ligações químicas, além de possibilitar posteriores investigações de estados excitados, dentre outras aplicações. A equação de Schrödinger independente do tempo descreve sistemas em nível molecular de forma exata para problemas não-relativísticos:

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (3.1)$$

Na Eq. 3.1, $|\Psi\rangle$ é a função de onda do sistema, $\hat{H}$ é o operador hamiltoniano e E é o autovalor de energia do autoestado $|\Psi\rangle$. O hamiltoniano molecular pode ser escrito como:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{1}{m_e} \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{\alpha\beta}} + \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{\alpha i}} + \sum_j \sum_{i > j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (3.2)$$

Em que o primeiro termo corresponde à energia cinética dos núcleos, o segundo é a energia cinética dos elétrons e os três últimos são os potenciais de interação núcleo-núcleo, elétron-núcleo e elétron-elétron. $\hbar$ é a constante de Planck h dividida por 2π , m_e e M_{α} correspondem às massas dos elétrons e dos núcleos, respectivamente, Z_{α} é a carga nuclear, r é a distância entre duas partículas e ∇^2 é o operador laplaciano. Ao considerar os termos do hamiltoniano molecular que contêm coordenadas eletrônicas, além do potencial de interação núcleo-núcleo, tem-se o hamiltoniano eletrônico, $\hat{H}_e$:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} \quad (3.3)$$

$$\hat{H}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{1}{m_e} \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{\alpha\beta}} + \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{\alpha i}} + \sum_j \sum_{i > j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (3.4)$$

O potencial $\hat{V}_{nn}$ pode ser inserido no hamiltoniano eletrônico porque, após a aproximação de Born-Oppenheimer (seção 3.1.1), o problema eletrônico é desenvolvido

para cada conjunto de coordenadas nucleares fixas, tratando as posições nucleares parametricamente.

3.1.1 Método de Hartree-Fock

Se assumirmos que o movimento nuclear pode ser desacoplado do movimento dos elétrons (aproximação de Born-Oppenheimer) e que a função de onda total para um dado estado está restrita a apenas uma superfície de energia potencial (SEP) (aproximação adiabática), a equação de Schrödinger para o problema eletrônico é:

$$\hat{H}_e(\mathbf{R})\psi_i(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E_i\psi_i(\mathbf{R}, \mathbf{r}). \quad (3.5)$$

A solução aproximada pode ser feita pelo método de Hartree-Fock (HF). Na equação 3.5, ψ_i é a função de onda eletrônica e E_i a energia do estado eletrônico i . No método de Hartree-Fock, a função de onda eletrônica passa a ser aproximadamente representada por um determinante de Slater:

$$\Phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \dots & \phi_N(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \dots & \phi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(N) & \phi_2(N) & \dots & \phi_N(N) \end{vmatrix} \quad (3.6)$$

em que ϕ_i são spin-orbitais. A energia do estado fundamental é dada por:

$$E = \langle \Phi_{SD} | \hat{H}_e | \Phi_{SD} \rangle \quad (3.7)$$

Para ir além da aproximação de Born-Oppenheimer e incluir efeitos associados ao movimento nuclear em transições eletrônicas, diferentes métodos de acoplamento vibrônico foram propostos. Neste sentido, algumas abordagens são discutidas no Capítulo 5.

3.1.2 Teoria do funcional da densidade

O método de Hartree-Fock possui como uma marcante limitação o fato de não computar a correlação eletrônica. Apenas o efeito médio das interações elétron-elétron é incluído nesta aproximação. Ocorre, entretanto, que a descrição precisa da correlação eletrônica é fundamental para o cálculo quantitativo de propriedades de sistemas moleculares. Duas alternativas amplamente empregadas na literatura são *i)* o uso da função de onda HF como referência para cálculos posteriores que

recuperem a correção eletrônica (métodos pós-Hartree-Fock); e *ii*) a teoria do funcional da densidade (DFT, da sigla em inglês). Dentre os métodos pós-HF, pode-se citar a teoria de perturbação Møller-Plesset de segunda ordem (MP2), *Coupled Cluster* (CC), *Configuration Interaction* (CI), métodos multiconfiguracionais, dentre outros. Por outro lado, a DFT apresenta bom desempenho para o cálculo de diversas propriedades do estado fundamental ao mesmo tempo em que demanda custo computacional similar ao método de HF. No caso da DFT, busca-se determinar a densidade do estado fundamental, ρ_0 , ao invés de obter a função de onda. A densidade é função de apenas três coordenadas espaciais e uma coordenada de spin. Comparada à densidade, ψ é função de $3N$ coordenadas espaciais e N coordenadas de spin, em que N é o número total de elétrons. Hohenberg e Kohn (HOHENBERG; KOHN, 1964) mostraram que, para o estado fundamental não-degenerado, o potencial externo, associado às interações elétron-núcleo, ($\hat{V}_{ne}(\mathbf{r}_i)$) é determinado pela densidade do estado fundamental (Teorema 1). Consequentemente, a energia do estado fundamental, E_0 , também é determinada por ρ_0 . Diz-se que a energia é um funcional da densidade, $E_0 = E_0[\rho_0]$.

Hohenberg e Kohn (HOHENBERG; KOHN, 1964) mostraram, ainda, que a densidade exata minimiza o funcional da energia (Teorema 2). A partir dos teoremas de Hohenberg-Kohn, seria possível, em princípio, encontrar a energia exata do estado fundamental. Entretanto, tais resultados mostram apenas que a energia depende da densidade, porém não indicam de que forma pode-se obter ρ_0 . Em 1965, Kohn e Sham (KOHN; SHAM, 1965) desenvolveram um método capaz calcular ρ_0 de maneira aproximada, designado KS-DFT. Na KS-DFT, um sistema fictício de elétrons não-interagentes, sujeito a um potencial externo $\hat{V}_s$, possui densidade ρ_s igual à densidade do sistema de referência: $\rho_s(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})$. O hamiltoniano para este sistema é:

$$\hat{H}_s = \sum_{i=1}^n \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + \hat{V}_s(\mathbf{r}_i) \right] = \sum_{i=1}^n \hat{h}_i^{KS} \quad (3.8)$$

Escrevendo a equação de autovalor para o operador hamiltoniano KS de um elétron, $\hat{h}_i^{KS}$,

$$\hat{h}_i^{KS} \phi_i^{KS} = \varepsilon_i \phi_i^{KS}, \quad (3.9)$$

Do ponto de vista formal, a DFT não requer o uso de orbitais. Entretanto, na formulação de Kohn-Sham, os orbitais são introduzidos para a descrição do sistema eletrônico não-interagente. A conexão entre os orbitais Kohn-Sham e a densidade é dada pela relação:

$$\rho = \sum_{i=1}^n |\phi_i^{KS}|^2 \quad (3.10)$$

Na KS–DFT, a energia do estado fundamental é reescrita como:

$$E_0[\rho] = T_S[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (3.11)$$

em que T_S é a energia cinética do sistema não-interagente, E_{ne} é a interação elétron-núcleo, J é a energia repulsão elétron-elétron e E_{xc} é o funcional de energia de troca e correlação. Nesta formulação, o funcional E_{xc} deve ser aproximado, uma vez que sua forma exata é desconhecida. O desempenho da DFT depende diretamente da aproximação empregada para o funcional de troca e correlação. Pode-se mostrar que os orbitais KS minimizam a energia do estado fundamental, satisfazendo a relação:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + v_{xc}(1) \right] \phi_i^{KS}(1) = \varepsilon_i \phi_i^{KS}(1) \quad (3.12)$$

em que v_{xc} é o potencial de troca e correlação:

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (3.13)$$

Os funcionais de troca e correlação podem ser divididos de acordo com os termos que são incluídos e as aproximações consideradas (JENSEN, 2017). Na *local density approximation* (LDA), o funcional depende apenas da densidade, ρ . Na *generalized gradient approximation* (GGA), os funcionais de troca e correlação dependem de ρ e de sua derivada, $\nabla\rho$. O funcional PBE é um exemplo de funcional GGA. Ao incluir mais correções, podem-se gerar funcionais com dependência em $\nabla^2\rho$ ou na energia cinética dos orbitais, $\tau(\mathbf{r})$. Estes funcionais são do tipo meta-GGA. O funcional TPSS é um exemplo que pertence a esta categoria de funcionais. Funcionais híbridos incluem troca exata HF, como o B3LYP. Finalmente, se o termo de troca for tratado por funcionais distintos em curto e longo alcances, têm-se os métodos *range-separated*. O funcional ω B97X é um exemplo de funcional híbrido *range-separated*. Outras aproximações, como funcionais duplo híbridos ou funcionais com correção de dispersão, também estão disponíveis na literatura (JENSEN, 2017).

3.1.3 Aproximação GW

Outro método para a determinação de estruturas eletrônicas é a aproximação GW. Nesta abordagem, derivada das equações de Hedin (HEDIN, 1965), uma aproximação para a autoenergia (Σ) baseada na função de Green (G) e no potencial blindado

(W) é empregada para o cálculo das energias das quasipartículas (QP). Hedin deduziu um conjunto de cinco equações integro-diferenciais acopladas (Eq. 3.14–3.18):

$$G(1, 2) = G_0(1, 2) + \int d(3, 4) G_0(1, 3) \Sigma(3, 4) G(4, 2) \quad (3.14)$$

$$\chi(1, 2) = \int d(3, 4) G(1, 3) G(4, 1) \Gamma(3, 4; 2) \quad (3.15)$$

$$W(1, 2) = V(1, 2) + \int d(3, 4) V(1, 3) \chi(3, 4) W(4, 2) \quad (3.16)$$

$$\Sigma(1, 2) = \int d(3, 4) G(1, 3) \Gamma(3, 2; 4) W(4, 1) \quad (3.17)$$

$$\Gamma(1, 2; 3) = \delta(1, 2) \delta(1, 3) + \int d(4, 5, 6, 7) \frac{\delta \Sigma(1, 2)}{\delta G(4, 5)} G(4, 6) G(7, 5) \Gamma(6, 7; 3) \quad (3.18)$$

em que os números que ocorrem entre parênteses representem coordenadas de espaço, spin e tempo. G_0 é a função de Green não-interagente, χ é a polarizabilidade, Γ é a correção de vértice e V é o potencial. Na representação de Lehmann, a função de Green de uma partícula é (ZHANG *et al.*, 2023):

$$G_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_n \frac{f_n(\mathbf{r}) f_n^*(\mathbf{r}')}{\omega - E_n + i\eta \operatorname{sgn}(E_n - \mu)} \quad (3.19)$$

em que f_n são funções conhecidas como amplitudes de Lehmann (podendo ser, por exemplo, orbitais HF ou KS), E_n são autovalores de f_n , $\mathbf{r}$ inclui as coordenadas espaciais e de spin e μ é o potencial químico. f_n^* é o complexo conjugado de f_n . $E_n = E_n^{N+1} - E_0^N$ se $E_n > \mu$ e $E_n = E_0^N - E_n^{N-1}$ se $E_n < \mu$, em que E_0^N é a energia total do sistema com N elétrons. ω é a frequência e η é um número real infinitesimal. Os valores de E_n representam os polos da função de Green e estão associados às energias de remoção e adição de elétrons ao sistema. A equação para a quasipartícula pode ser derivada da equação 3.19 (ZHANG *et al.*, 2023):

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_H(\mathbf{r}) + V_{ext}(\mathbf{r}) \right] f_n(\mathbf{r}) + \int \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E_n) f_n(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' = E_n f_n(\mathbf{r}) \quad (3.20)$$

na qual V_H , V_{ext} são os potenciais de Hartree e externo, respectivamente.

Uma das dificuldades ao se lidar com as equações de Hedin (HEDIN, 1965) é a correção de vértice, Γ . Esta correção inclui complicados efeitos de variação da autoenergia em relação à função de Green. Ao aproximar a correção de vértice (Eq. 3.18) tal que $\Gamma(4, 2; 3) = \delta(4, 2) \delta(4, 3)$, pode-se escrever a autoenergia Σ como:

$$\Sigma(1, 2) \approx i G_1(1, 2) W(1, 2) \quad (3.21)$$

E W é o potencial de Coulomb blindado:

$$W(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \int \varepsilon^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}''; \omega) v(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') d\mathbf{r}'' \quad (3.22)$$

em que v é o potencial de Coulomb e ε é a função dielétrica do meio. Apesar de a estrutura da equação 3.20 ser similar àquela da DFT (Eq. 3.12), uma diferença notória pode ser notada para a autoenergia, Σ . Σ é um potencial não-local, dependente da energia, capaz de descrever mais precisamente as interações entre as partículas quando comparado com o potencial de troca e correlação na DFT (ZHANG *et al.*, 2023). Como consequência, o método GW é conhecido por estimar com maior qualidade o *gap* de banda, corrigindo as energias das quasipartículas. Além disso, os autovalores das QPs possuem significados físicos associados aos potenciais de ionização e afinidades eletrônicas. No caso da DFT, apenas a energia do HOMO possui significado físico, correspondendo à primeira energia de ionização.

3.2 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE DEPENDENTE DO TEMPO

3.2.1 Aspectos gerais

A DFT é uma poderosa ferramenta para a descrição da estrutura eletrônica. Entretanto, este método não é capaz de explicar fenômenos dependentes do tempo. Dentre os processos dependentes do tempo de interesse para a química, a fotoabsorção é fundamental para o entendimento das estruturas eletrônica e molecular, além do estudo de reações químicas e processos em estado excitado. Neste contexto, a teoria do funcional da densidade dependente do tempo (TDDFT, *time-dependent density functional theory*) é uma extensão da DFT para processos dependentes do tempo capaz de descrever excitações em sistemas polieletrônicos (SCHIRMER, 2025).

No regime da resposta linear (perturbações fracas), o problema pode ser escrito de forma matricial:

$$\begin{bmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B}^* & \mathbf{A}^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{Y} \\ \mathbf{Z} \end{bmatrix} = \omega \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{Y} \\ \mathbf{Z} \end{bmatrix} \quad (3.23)$$

em que ω são os autovalores de frequência; $\mathbf{Y}$ e $\mathbf{Z}$ são as partes real e imaginária da resposta em primeira ordem, respectivamente; $\mathbf{A}$ e $\mathbf{B}$ são as matrizes associadas às excitações e de-excitações, respectivamente; $\mathbf{A}^*$ e $\mathbf{B}^*$ são os complexos conjugados das matrizes $\mathbf{A}$ e $\mathbf{B}$. As abordagens da TDDFT tradicionalmente implementadas nos *softwares* de química quântica são capazes de descrever apenas excitações envolvendo estados ligados. Isto ocorre devido à ausência de funções adequadas para a

representação de estados do elétron no contínuo. Para que este problema seja contornado, algumas abordagens foram desenvolvidas. A seção 3.2.2 descreverá duas importantes técnicas: a primeira, ancorada em bases de funções quadraticamente integráveis L^2 e, a segunda, fundamentada em base de ondas planas (PW, *plane waves*).

3.2.2 Abordagens baseadas na TDDFT para a descrição de estados ligados e do contínuo

Métodos teóricos simultaneamente adequados para fotoabsorção e fotoionização devem possuir bases capazes de descrever estados do contínuo. Estados do contínuo são altamente difusos e não são quantizados (LUCCHESI; MCKOY, 1980). Desta forma, uma alternativa em abordagens computacionais é a possibilidade de discretizar as funções do contínuo a fim de tornar os cálculos factíveis.

Kaufmann e colaboradores (KAUFMANN; BAUMEISTER; JUNGEN, 1989) propuseram conjuntos de bases com funções gaussianas (quadraticamente integráveis, L^2) para a descrição de estados de Rydberg e do contínuo. As bases de Kaufmann, somadas às bases gaussianas tipicamente empregadas para a descrição de estados ligados, podem ser empregadas para o cálculo da seção de choque de fotoabsorção e fotoionização de sistemas atômicos e moleculares (TENORIO *et al.*, 2016; TENORIO; NASCIMENTO; ROCHA, 2019). A partir do formalismo da mecânica quântica, sabe-se que os polos da polarizabilidade dinâmica ($\alpha(\omega)$) ocorrem nas frequências de excitações, tal que

$$\alpha(\omega) = \int_0^\infty \frac{(df/d\varepsilon)d\varepsilon}{\varepsilon^2 - \omega^2} \quad (3.24)$$

em que f é a força do oscilador e ε a frequência de excitação; $df/d\varepsilon = \sum_{i=1}^\infty f_i \delta(\omega_i - \varepsilon) + g(\omega)$, na qual f_i e g são as forças de oscilador dos estados ligados e do contínuo, respectivamente. A frequência ω pode ser estendida para o plano complexo, num procedimento de continuação analítica da polarizabilidade dinâmica. Desta forma,

$$\alpha(z) = \int_0^\infty \frac{(df/d\varepsilon)d\varepsilon}{\varepsilon^2 - z^2} \quad (3.25)$$

Em que $\alpha(z)$ é a polarizabilidade dinâmica dependente da frequência complexa. A partir da parte imaginária da polarizabilidade dinâmica complexa obtém-se a seção de choque de fotoabsorção e fotoionização. Aproximando $\alpha(z)$ para uma soma finita, pode-se mostrar que (TENORIO; NASCIMENTO; ROCHA, 2018):

$$\alpha(z) = \sum_{i=1}^k \frac{\tilde{f}_i}{\tilde{\omega}_i^2 - z^2} \quad (3.26)$$

em que $\tilde{\omega}_i$ e $\tilde{f}_i$ são as frequências e forças do oscilador obtidas no cálculo TDDFT com a base de funções L^2 (TENORIO; NASCIMENTO; ROCHA, 2018).

Por outro lado, o método de Liouville-Lanczos é outra alternativa para o cálculo das seções de choque de fotoabsorção e fotoionização (MALCIOĞLU *et al.*, 2011). Neste método, uma base de ondas planas é empregada. Ondas planas são funções que naturalmente descrevem o elétron no contínuo, uma vez que apresentam infinita periodicidade e são difusas. Além disso, estas funções não são de quadrado integrável. Caso ondas planas sejam empregadas, não é necessário incluir outras funções específicas para a descrição de estados não ligados.

Um fator limitante em diversas abordagens baseadas na TDDFT é a necessidade de se estimar muitos autoestados do hamiltoniano de KS. Além disso, o número de estados cresce consideravelmente com os tamanhos do sistema e da base, em especial quando largas faixas do espectro de absorção são exploradas (BARONI; GEBAUER, 2012). Para contornar estes problemas, o método de Liouville-Lanczos evita o cálculo de estados individualmente, obtendo-se o espectro de absorção diretamente em função de $\alpha(\omega)$ (BARONI; GEBAUER, 2012). Nesta formulação, os operadores são representados no espaço de Liouville como vetores coluna (GYAMFI, 2020). Os elementos do tensor polarizabilidade podem ser escritos como o traço do produto entre o operador de dipolo $\hat{r}_i$ e a resposta linear da densidade $\hat{\rho}'_j(\omega)$:

$$\alpha_{ij}(\omega) = \text{Tr}[\hat{r}_i \hat{\rho}'_j(\omega)] \quad (3.27)$$

em que $\hat{\rho}'_j(\omega) = \hat{\rho}_j(\omega) - \hat{\rho}_j^{(0)}$, com $\hat{\rho}_j(\omega)$ representando a densidade do sistema na presença de uma perturbação de frequência ω e $\hat{\rho}_j^{(0)}$ a densidade do sistema não perturbado. A resposta da densidade do sistema na presença da perturbação pode ser dada pela equação de Liouville linearizada (MALCIOĞLU *et al.*, 2011):

$$(\omega - \mathcal{L}) \cdot \hat{\rho}'_j(\omega) = [\hat{r}_j, \hat{\rho}^{(0)}] \quad (3.28)$$

onde

$$\mathcal{L} \cdot \hat{\rho}' = [\hat{H}^0, \hat{\rho}'] + [\hat{V}'_{HXC}, \hat{\rho}'] \quad (3.29)$$

$\hat{H}^0$ é o hamiltoniano de KS não perturbado, $\hat{V}'_{HXC}$ é a correção em primeira ordem para o potencial de Hartree mais troca e correlação e $\mathcal{L}$ é o superoperador Liouvillian.

Substituindo a equação 3.28 na equação 3.27, pode-se mostrar que

$$\alpha_{ij}(\omega) = \text{Tr}(\hat{r}_i(\omega - \mathcal{L})^{-1} \cdot [\hat{r}_j, \hat{\rho}^{(0)}]) \quad (3.30)$$

Para detalhes acerca da representação dos operadores (e superoperadores), como evitar o cálculo de estados de KS vazios e como obter eficientemente susceptibilidades a partir da matriz do superoperador de Liouville (método de Lanczos), recomenda-se consultar os trabalhos de Baroni e colaboradores (MALCIOĞLU *et al.*, 2011; BARONI; GEBAUER, 2012; ROCCA *et al.*, 2008; GE *et al.*, 2014).

3.3 MÉTODO GW–BSE

A maioria dos funcionais de troca e correlação empregados em cálculos da TDDFT descrevem de maneiras inadequadas as transições com caráter de transferência de carga (CAMPETELLA *et al.*, 2017; FROITZHEIM *et al.*, 2024). Além disso, a DFT sistematicamente subestima o *gap* de banda. Consequentemente, a TDDFT se torna mais susceptível a encontrar energias para os estados excitados em valores também subestimados. A fim de se superar as desvantagens da TDDFT, a resolução da equação de Bethe–Salpeter (BSE) é um método para o cálculo de estados excitados ligados cada vez mais popular. Em conjunto com um cálculo para o estado fundamental em nível GW, o GW–BSE se torna uma alternativa mais atrativa para cálculos de estado excitado mais precisos.

No cálculo GW–BSE, é possível mostrar que a equação de Bethe–Salpeter pode ser escrita como (ZHANG *et al.*, 2023):

$$\begin{bmatrix} \mathbf{R} & \mathbf{C} \\ -\mathbf{C}^* & -\mathbf{R}^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{A} \\ \mathbf{B} \end{bmatrix} = \Omega \begin{bmatrix} \mathbf{A} \\ \mathbf{B} \end{bmatrix} \quad (3.31)$$

em que Ω são os autovalores de frequência, $\mathbf{A}$ e $\mathbf{B}$ são as matrizes dos coeficientes das transições ressonantes e antirressonantes. $\mathbf{C}^*$ e $\mathbf{R}^*$ são os complexos conjugados de $\mathbf{C}$ e $\mathbf{R}$. Além disso (ROHLFING; LOUIE, 2000),

$$R_{ai,bj} = (\varepsilon_a^{GW} - \varepsilon_i^{GW})\delta_{ij}\delta_{ab} + \kappa(ia|jb) - W_{ij,ab}, \quad (3.32)$$

$$C_{ai,bj} = \kappa(ai|bj) - W_{ib,aj}, \quad (3.33)$$

$$W_{ij,ab} = \int \int \phi_i(\mathbf{r})\phi_j(\mathbf{r})W(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega = 0)\phi_a(\mathbf{r}')\phi_b(\mathbf{r}')d\mathbf{r}d\mathbf{r}', \quad (3.34)$$

$$(ia|jb) = \int \int \phi_i(\mathbf{r}) \phi_a(\mathbf{r}) v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \phi_j(\mathbf{r}') \phi_b(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (3.35)$$

com $\{\phi_i\}$ sendo os orbitais KS, $\{\varepsilon_{i/a}^{GW}\}$ as energias das quasipartículas em nível GW e $\kappa = 2, 0$, para estados singleto e tripleto, respectivamente (BLASE *et al.*, 2020). Quando os coeficientes de C são desprezados, o problema é reduzido a $\mathbf{R}\mathbf{A} = \Omega\mathbf{A}$ (aproximação de Tamm-Dancoff).

Nota-se que a estrutura da equação 3.31 é similar à equação de Casida para a TDDFT (Eq. 3.23). De fato, algumas similaridades podem ser observadas entre as duas abordagens (BLASE *et al.*, 2020). Entretanto, enquanto a TDDFT se vale da variação da densidade em relação a uma perturbação externa local para estimar a susceptibilidade, o formalismo da BSE estima a variação da susceptibilidade generalizada ao avaliar a variação da função de Green em relação a uma perturbação externa não-local (BLASE *et al.*, 2020).

3.4 AGREGADOS MOLECULARES

O arranjo molecular em fase condensada impacta fortemente em propriedades fotofísicas de compostos orgânicos π -conjugados. Compreender as influências das interações não-covalentes e a sobreposição das funções de onda moleculares sobre as energias e forças do oscilador dos estados eletrônicos é fundamental para explicar os espectros de absorção, emissão e processos fotofísicos não-radiativos. Neste contexto, o modelo de éxcitons de Kasha (KASHA, 1963; KASHA; RAWLS; EL-BAYOUMI, 1965) para os agregados moleculares é pioneiro para a descrição das modificações nos estados excitados após a formação de agregados. Outras abordagens mais sofisticada foram propostas posteriormente para descrever efeitos ignorados pela teoria de Kasha.

3.4.1 Modelo de éxcitons de Kasha

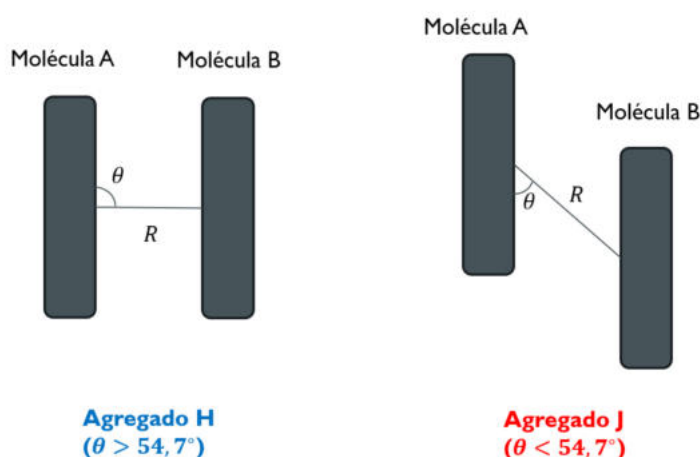
A teoria de Kasha para agregados moleculares (KASHA, 1963; KASHA; RAWLS; EL-BAYOUMI, 1965) assume que, para dímeros em planos paralelos, o acoplamento coulombiano (J_C) é dado pela aproximação do dipolo pontual:

$$J_C = \frac{\mu^2(1 - 3\cos^2\theta)}{4\pi\epsilon R^3} \quad (3.36)$$

em que μ é o momento de dipolo de transição do monômero, R é a distância entre os centros de massa das moléculas e θ é o ângulo entre μ e R . O acoplamento coulombiano induz um desdobramento simétrico nos níveis de energia, levando a dois estados excitados deslocalizados separados por $2|J_C|$ (HESTAND; SPANO, 2017). A

Figura 2 ilustra os dois casos mais relevantes de agregados previstos pelo modelo de Kasha. No caso de $J_C < 0$ – que ocorre quando $0 \leq \theta < 54,7^\circ$ – tem-se agregados do tipo J. Quando $J_C > 0$ (para $54,7^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$), o agregado é do tipo H. Nos agregados J, a transição para o estado de menor energia é permitida, enquanto que a transição para o estado de maior energia é proibida. Nos agregados H, o inverso ocorre. Como consequência, nos agregados do tipo J, a energia da transição eletrônica no agregado dimérico é reduzida em comparação com a molécula isolada. Por outro lado, no agregado H, a energia do estado excitado é elevada. Do ponto de vista geométrico, os agregados J são organizados numa estrutura “cabeça-cauda”, enquanto os agregados H se arranjam em planos paralelos sobrepostos. Tais efeitos criam modificações importantes nos máximos dos espectros de absorção (HESTAND; SPANO, 2017).

Figura 2 – Agregados moleculares diméricos dispostos paralelamente segundo o modelo de Kasha.



Fonte: elaborado pelo autor.

O modelo de Kasha é uma aproximação satisfatória apenas para dímeros que apresentam fracas interações intermoleculares e baixa sobreposição das funções de onda. Estados com caráter de transferência de carga, por exemplo, são desprezados. Além disso, o modelo de Kasha não leva em consideração efeitos vibracionais nas transições eletrônicas. Quando estas premissas são observadas, a interação entre os dipolos de transição é a principal responsável pela modificação do espectro do agregado em comparação com o monômero. Alternativas para modelar os efeitos negligenciados pelo modelo de Kasha incluem outros modelos de éxcitons, como o hamiltoniano de Frenkel-Holstein (HESTAND; SPANO, 2018). Além disso, outros métodos atomísticos comumente empregados para o estudo de agregados podem ser classificados em: centrados na molécula, *clusters* e sistemas inteiros (HERNÁNDEZ; CRESPO-OTERO, 2023). Os métodos centrados na molécula geralmente empregam sistemas embebidos ou modelos contínuos de solvatação. Abordagens de *clusters* selecionam um pequeno

número de moléculas representativas dos processos fotofísicos de interesse. E, por fim, metodologias que utilizam o sistema inteiro incluem todas as moléculas do cristal e são adequadas para a descrição de sistemas periódicos.

4 ESPECTROSCOPIA DE FOTOABSORÇÃO DE AGREGADOS DE BENZENO EM TODA A REGIÃO DE VALÊNCIA

4.1 INTRODUÇÃO

A espectroscopia de fotoabsorção é uma ferramenta essencial para a investigação das estruturas eletrônica e molecular. Métodos teóricos, como a TDDFT (RUNGE; GROSS, 1984), contribuem para explicar espectros experimentais e transições eletrônicas. Apesar do notável desempenho da TDDFT para a descrição de estados eletrônicos excitados, estudar a região acima do potencial de ionização envolve um alto custo computacional. Dentre algumas alternativas para viabilizar o estudo de transições para estados do contínuo, pode-se citar o método de Liouville-Lanczos (WALKER *et al.*, 2006; ROCCA *et al.*, 2008; MALCIOĞLU *et al.*, 2011). Este método emprega uma base de ondas planas, naturalmente adequadas para a descrição de elétrons no contínuo. O método de Liouville-Lanczos está eficientemente implementado utilizando condições periódicas de contorno, de modo que é possível não apenas tratar sistemas moleculares isolados, como também sólidos.

Por outro lado, também é possível obter excitações usando bases de funções quadraticamente integráveis (L^2) (LANGHOFF, 1973). Neste caso, uma representação discretizada do espectro do contínuo é empregada com funções L^2 . Nosso grupo e colaboradores reportaram previamente um procedimento de continuação analítica para a obtenção do espectro de fotoabsorção empregando funções quadraticamente integráveis para cálculos de *coupled cluster singles and doubles* (CCSD) (TENORIO *et al.*, 2016) e TDDFT (TENORIO; NASCIMENTO; ROCHA, 2018). Este método permite que se calcule tanto transições de valência como camada interna, sendo validado para diversas moléculas e íons (TENORIO *et al.*, 2016; TENORIO; NASCIMENTO; ROCHA, 2018; TENORIO; NASCIMENTO; ROCHA, 2019; TENORIO *et al.*, 2018). Além das abordagens citadas, há uma vasta quantidade de outros métodos eficientes para a simulação de fenômenos dependentes do tempo baseados na TDDFT, porém não serão discutidos aqui (YABANA; BERTSCH, 1996; MARQUES *et al.*, 2003; STENER; DECLEVA, 2000; KOLESOV *et al.*, 2016; JORNET-SOMOZA; LEBEDEVA, 2019; BRABEC *et al.*, 2015).

Nesse contexto, a TDDFT também pode ser útil para a sondagem de estados eletrônicos excitados em agregados moleculares. *Clusters* moleculares podem exibir perfis espectrais únicos comparados com espécies isoladas. Os efeitos da agregação molecular sobre o espectro de absorção têm sido extensivamente simulados para que se entendam e melhorem dispositivos optoeletrônicos (MA *et al.*, 2021). Por exemplo,

entender fenômenos relacionados à agregação é relevante para aplicações no campo das células solares (MAO *et al.*, 2020; NABIL *et al.*, 2021; MALL; TIWARI; SOLANKI, 2022), OFETs (SONALIN *et al.*, 2020; HOFFMANN *et al.*, 2021; LORENZONI *et al.*, 2016), OLEDs (FURUE *et al.*, 2016; HUO *et al.*, 2023), dentre outros sistemas.

Neste capítulo, nós revisitamos o espectro de absorção do benzeno e seus agregados, os quais são protótipos de sistemas aromáticos para estudos espectroscópicos. Há diversos resultados teóricos (TESTOFF *et al.*, 2022; WALKER *et al.*, 2006; LI; WAN; XU, 2007; LI *et al.*, 2010; BORGES *et al.*, 2003; STENER; FRONZONI; DECLEVA, 2005a; MIURA; AOKI; CHAMPAGNE, 2007) e experimentais (DAWES *et al.*, 2017; CAPALBO *et al.*, 2016; KILLAT, 1974; KOCH; OTTO, 1976; SANCHE; MICHAUD, 1981; KILLAT, 1973; FENG; COOPER; BRION, 2002) disponíveis para comparação. O estado eletrônico fundamental do benzeno tem simetria $^1A_{1g}$ e os primeiros estados singletons excitados são $^1B_{2u}$, $^1B_{1u}$ and $^1E_{1u}$. As transições para os primeiros dois estados ($^1B_{2u}$ e $^1B_{1u}$) são proibidas por simetria, mas são acessíveis via acoplamento vibrônico (MURRELL; POPE, 1956; BERNHARDSSON *et al.*, 2000; THULSTRUP, 1969; BORGES *et al.*, 2003). Já os agregados de benzeno apresentam simetrias reduzidas em comparação com a molécula isolada na geometria de equilíbrio. Além da baixa simetria, interações intermoleculares entre as unidades moleculares podem modificar drasticamente o espectro de absorção. Portanto, este trabalho possui dois objetivos principais: i) estudar os efeitos da agregação molecular sobre o espectro de absorção de benzeno para estados ligados e do contínuo; e ii) comparar diferentes métodos baseados na TDDFT para calcular os espectros teóricos. Em relação à primeira meta, tipicamente, o estudo dos efeitos da agregação molecular sobre o espectro é principalmente focado nas primeiras excitações eletrônicas (PETRUSHENKO; PETRUSHENKO, 2022; PRECIADO-RIVAS *et al.*, 2019; WALTER; KRAEMER; ENGELS, 2017; MUHAMMED; MOKKATH, 2019; CARDOZO *et al.*, 2019). Portanto, pretende-se investigar uma faixa de estados mais extensa do espectro, dirigindo-se até estados altamente energéticos e a região acima do limite de fotoionização. O segundo objetivo deste trabalho tem como alvo uma comparação entre metodologias baseadas na TDDFT discutidas previamente (usando funções de base PW ou L^2) para obter o espectro de absorção.

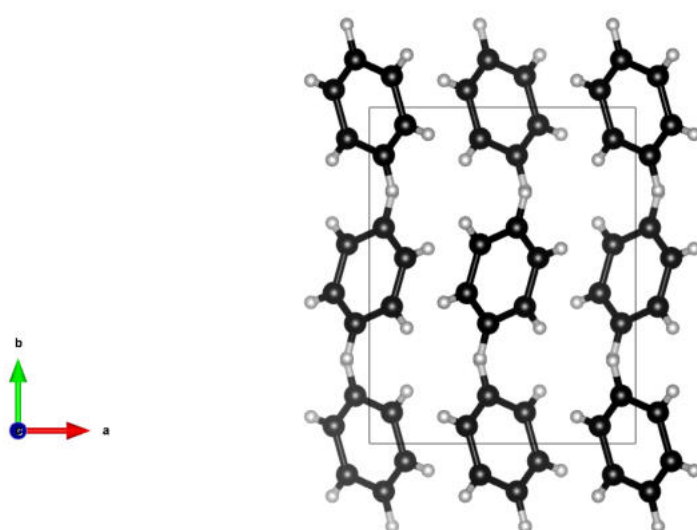
4.2 METODOLOGIA

4.2.1 Geometrias Moleculares

Os sistemas moleculares empregados neste trabalho são o monômero, dois dímeros distintos e o cristal de benzeno. As coordenadas moleculares dos agregados e o cristal foram extraídos dos dados experimentais (BUDZIANOWSKI; KATRUSIAK, 2006). A célula unitária do cristal é ortorrômbica com parâmetros de rede: $\alpha = \beta =$

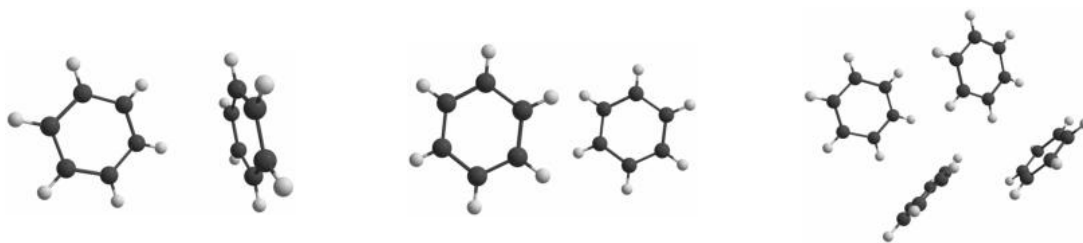
$\gamma = 90^\circ$ e $a = 7,287 \text{ \AA}$, $b = 9,20 \text{ \AA}$, $c = 6,688 \text{ \AA}$ (Figura 3). As geometrias dos *clusters* dos dímeros e do tetrâmero foram previamente utilizadas noutro trabalho (TESTOFF *et al.*, 2022). A geometria do monômero foi otimizada com o funcional PBE0 (ADAMO; BARONE, 1999) e base def2-TZVP (WEIGEND; AHLRICHS, 2005). A otimização foi realizada com o software Gaussian 09 (FRISCH *et al.*, 2016a). Os agregados são mostrados na Figura 4. O dímero **1** possui uma geometria T distorcida (*tilted-T*, TT) e o dímero **2** é um *cluster* paralelo deslocado (*parallel displaced*, PD). O tetrâmero é a combinação dos dois dímeros. As coordenadas cartesianas são mostradas nas Tabelas 1–4.

Figura 3 – Célula unitária do cristal de benzeno.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 4 – Estruturas dos agregados empregados neste trabalho. Da esquerda para a direita: dímero **1** (T-distorcido ou TT), dímero **2** (paralelo deslocado ou PD) e tetrâmero.



Fonte: elaborado pelo autor.

Elemento	x	y	z
C	0.000000	1.387858	0.000000
C	1.201921	0.693929	0.000000
C	1.201921	-0.693929	0.000000
C	-0.000000	-1.387858	0.000000
C	-1.201921	0.693929	0.000000
C	-1.201921	-0.693929	0.000000
H	2.140956	-1.236082	0.000000
H	0.000000	2.472163	0.000000
H	2.140956	1.236082	0.000000
H	-0.000000	-2.472163	0.000000
H	-2.140956	1.236082	0.000000
H	-2.140956	-1.236082	0.000000

Tabela 1 – Coordenadas cartesianas do monômero (Å).

Elemento	x	y	z
C	7.237018	5.341687	6.37253
H	6.489674	5.281308	5.822208
C	8.235164	4.35168	6.318648
H	8.153569	3.622774	5.746772
C	9.330113	4.48767	7.131918
H	10.00234	3.846341	7.094559
C	7.371344	6.39153	7.236809
H	6.699116	7.032859	7.274168
C	8.117802	8.061487	11.58838
C	9.464438	5.537513	7.996197
C	5.890383	8.257313	9.964712
H	8.865147	8.001108	12.1387
H	10.21178	5.597892	8.546519
H	5.143038	8.317692	9.41439
C	7.119657	7.07148	11.64226
C	8.466292	6.52752	8.050079
C	6.888528	9.24732	9.910829
H	7.201251	6.342574	12.21414
H	8.547887	7.256426	8.621955
H	6.806934	9.976226	9.338954
C	7.983477	9.11133	10.7241
C	6.024708	7.20747	10.82899
H	8.655704	9.752659	10.68674
H	5.352481	6.566141	10.86635

Tabela 2 – Coordenadas cartesianas do dímero 1 (Å).

Elemento	x	y	z
C	1.715018	5.341687	6.37253
H	0.967674	5.281308	5.822208
C	2.713164	4.35168	6.318648
H	2.631569	3.622774	5.746772
C	7.237018	5.341687	6.37253
H	6.489674	5.281308	5.822208
C	8.235164	4.35168	6.318648
H	8.153569	3.622774	5.746772
C	3.808113	4.48767	7.131918
C	9.330113	4.48767	7.131918
H	4.48034	3.846341	7.094559
H	10.00234	3.846341	7.094559
C	1.849344	6.39153	7.236809
H	1.177116	7.032859	7.274168
C	7.371344	6.39153	7.236809
H	6.699116	7.032859	7.274168
C	3.942438	5.537513	7.996197
C	9.464438	5.537513	7.996197
H	4.689783	5.597892	8.546519
H	10.21178	5.597892	8.546519
C	2.944292	6.52752	8.050079
C	8.466292	6.52752	8.050079
H	3.025887	7.256426	8.621955
H	8.547887	7.256426	8.621955

Tabela 3 – Coordenadas cartesianas do dímero **2** (Å).

4.2.2 Abordagem de Liouville-Lanczos

Os espectros de absorção foram simulados usando-se a abordagem de Liouville-Lanczos, disponível no Quantum ESPRESSO 6.4 (GIANNOZZI *et al.*, 2009; GIANNOZZI *et al.*, 2017; GIANNOZZI *et al.*, 2020a), com o auxílio do código `turboTDDFT` (MALCIOĞLU *et al.*, 2011). Bases PW foram utilizadas em combinação com o funcional PBE (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996) e um pseudopotencial *ultrasoft* (VANDERBILT, 1990a). Um energia cinética de corte de 60 Ry foi usada. Esse valor para a energia cinética de corte é mais do que o necessário para alcançar a convergência das funções de onda com pseudopotenciais *ultrasoft* (KRESSE; JOUBERT, 1999). A energia de corte para a densidade de carga foi fixada em 480 Ry. Condições periódicas de contorno foram aplicadas em todas as direções, com uma célula unitária cúbica com arestas de 30 Å. Um critério de convergência para a autoconsistência de $1 \cdot 10^{-12}$ Ry foi empregado. A parte imaginária da frequência complexa foi fixada em 0,007 Ry. O número de etapas recursivas em todas as simulações foi de 2500. As cadeias recursivas de Lanczos foram extrapoladas para 40000. Para o cálculo dos espectros de absorção do cristal,

Elemento	x	y	z
C	1.715018	5.341687	6.37253
H	0.967674	5.281308	5.822208
C	2.713164	4.35168	6.318648
H	2.631569	3.622774	5.746772
C	7.237018	5.341687	6.37253
H	6.489674	5.281308	5.822208
C	8.235164	4.35168	6.318648
H	8.153569	3.622774	5.746772
C	3.808113	4.48767	7.131918
C	9.330113	4.48767	7.131918
H	4.48034	3.846341	7.094559
H	10.00234	3.846341	7.094559
C	1.849344	6.39153	7.236809
H	1.177116	7.032859	7.274168
C	0.368383	8.257313	9.964712
H	-0.37896	8.317692	9.41439
C	1.366528	9.24732	9.910829
H	1.284934	9.976226	9.338954
C	0.502708	7.20747	10.82899
H	-0.16952	6.566141	10.86635
C	7.371344	6.39153	7.236809
H	6.699116	7.032859	7.274168
C	2.595802	8.061487	11.58838
C	8.117802	8.061487	11.58838
C	3.942438	5.537513	7.996197
C	9.464438	5.537513	7.996197
C	5.890383	8.257313	9.964712
H	3.343147	8.001108	12.1387
H	8.865147	8.001108	12.1387
H	4.689783	5.597892	8.546519
H	10.21178	5.597892	8.546519
H	5.143038	8.317692	9.41439
C	1.597657	7.07148	11.64226
C	7.119657	7.07148	11.64226
C	2.944292	6.52752	8.050079
C	8.466292	6.52752	8.050079
C	6.888528	9.24732	9.910829
H	1.679251	6.342574	12.21414
H	7.201251	6.342574	12.21414
H	3.025887	7.256426	8.621955
H	8.547887	7.256426	8.621955
H	6.806934	9.976226	9.338954
C	2.461477	9.11133	10.7241
C	7.983477	9.11133	10.7241

C	6.024708	7.20747	10.82899
H	3.133704	9.752659	10.68674
H	8.655704	9.752659	10.68674
H	5.352481	6.566141	10.86635

Tabela 4 – Coordenadas cartesianas do tetrâmero (Å).

a célula unitária primitiva foi replicada 3 vezes na direção x e 2 vezes nas direções y e z . A célula unitária estendida foi empregada também com condições periódicas de contorno. Este procedimento foi necessário para diminuir o volume da primeira zona de Brillouin dado que o cálculo só pode ser realizado no ponto gama. Esta escolha resulta numa amostragem mais eficiente do espaço recíproco. De fato, esta abordagem mostra melhores resultados do que o uso da célula unitária primitiva. Para simplificar as discussões, este protocolo, baseado no método de Liouville-Lanczos, será chamado de PBE/PW daqui em diante.

4.2.3 Continuação analítica com bases quadraticamente integráveis

A continuação analítica com bases L^2 também foi usada para o cálculo dos espectros de absorção. Brevemente, nesta abordagem, a discretização das funções do contínuo permite que se represente a polarizabilidade dinâmica, a qual é posteriormente estendida ao plano complexo. Finalmente, a polarizabilidade dinâmica complexa é obtida através de um procedimento de continuação analítica. O espectro é obtido a partir da parte imaginária da polarizabilidade complexa. Todos os cálculos TDDFT com bases localizadas foram realizados usando-se o *software* Gaussian 09 (FRISCH *et al.*, 2016a). Os funcionais PBE (GGA) (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996), TPSS (meta-GGA) (TAO *et al.*, 2003) e ω B97X-D (híbrido) (CHAI; HEAD-GORDON, 2008a) foram testados para a molécula em fase gasosa. Um *benchmark* das bases também foi realizado. Para este propósito, as bases the 6-31+G(d) (HARIHARAN; POPLE, 1973), 6-311+G(d) (MCLEAN; CHANDLER, 1980), aug-cc-pVDZ e aug-cc-pVTZ (JR, 1989) foram examinadas também para o monômero de benzeno. Posteriormente, o restante dos cálculos para os agregados foi feito somente em nível ω B97X-D/6-31+G(d), o qual mostrou um excelente acordo entre a acurácia e um custo computacional acessível. Todas as simulações foram performadas com bases de funções do tipo gaussianas para a representação do contínuo derivadas por Kaufmann e colaboradores (KAUFMANN; BAUMEISTER; JUNGEN, 1989) (Tabela 5). Estas funções de base foram adicionadas a um pseudo-átomo no centro de massa dos sistemas para a descrição de estados do contínuo. O número de singletos excitados nos cálculos TDDFT variou entre 1500 e 4000 dependendo do tamanho do agregado molecular. Somente os espectros do monômero, dímeros e tetrâmero foram calculados com este protocolo

devido à natureza aperiódica do método.

Funções de base	Coeficientes
S	0.098495700, 0.0327748, 0.0161822, 0.00961463, 0.00636349
P	0.169341000, 0.0556100, 0.0273116, 0.0161800, 0.0106899
D	0.242161, 0.078835, 0.0385827, 0.0225182

Tabela 5 – Funções de base do tipo gaussiana para representação de estados do contínuo.

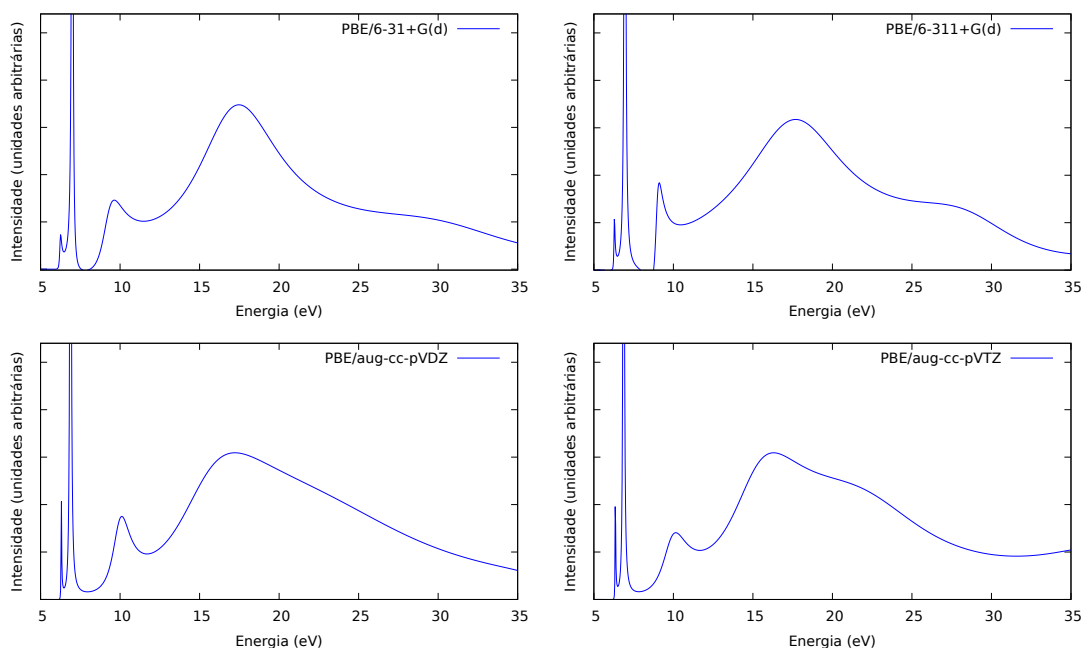
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 Monômero

Procedimento de continuação analítica com bases L^2

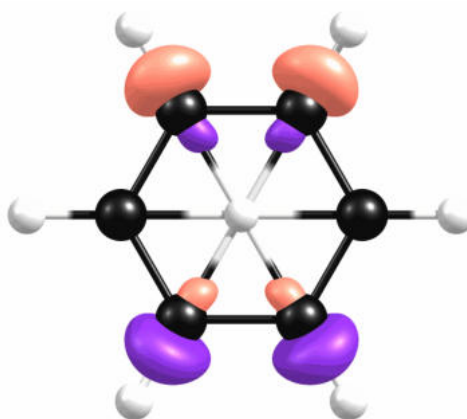
A continuação analítica com bases quadraticamente integráveis utilizou, em trabalho anterior, bases robustas para atingir o melhor acordo com os experimentos e corretamente explicar os espectros de absorção (TENORIO; NASCIMENTO; ROCHA, 2018). Entretanto, se *clusters* moleculares ou moléculas grandes forem os objetos de estudo, é preciso avaliar a possibilidade de se usar bases menores. Portanto, quatro bases foram comparadas para o monômero de benzeno junto com o funcional PBE (Figura 5). Surpreendentemente, os resultados são bastante similares, indicando que mesmo a menor das bases empregadas (6-31+G(d)) já descreve adequadamente o espectro de absorção em comparação ao experimental, em conjunto com as bases de Kaufmann para a descrição do contínuo. Todos os espectros de absorção calculados para o monômero mostram uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$ intensa próximo a 7 eV. Esta banda corresponde a uma transição $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_{1u}$. Outras transições $\pi \rightarrow \pi^*$ na região de baixa energia do espectro não são observadas, pois são proibidas por simetria na geometria de equilíbrio do benzeno (BORGES *et al.*, 2003). Contudo, estes estados são detectados experimentalmente devido ao acoplamento vibrônico próximos a 5 eV ($^1B_{2u}$) e 6 eV ($^1B_{1u}$) (DAWES *et al.*, 2017). As bandas que ocorrem nos espectros calculados em 6,3 eV, imediatamente antes da transição mais intensa, são consideradas espúrias, uma vez que não podem corresponder à transição $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1u}$, pois não foi incluído qualquer tratamento para o acoplamento vibrônico. Uma análise do orbital com a maior contribuição para a banda espúria revela que se trata de um orbital σ^* (Figura 6). Portanto, o pico em 6,3 eV representa uma inesperada transição $\pi \rightarrow \sigma^*$. Limitações no funcional de troca e correlação PBE representam uma possível origem para esta transição anormal.

Figura 5 – Espectros de absorção simulados em nível DFT/PBE. As bases empregadas são 6-31+G(d) (acima à esquerda), 6-311+G(d) (acima à direita), aug-cc-pVDZ (abaixo à esquerda) e aug-cc-pVTZ (abaixo à direita).



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 6 – Orbital σ^* envolvido na transição espúria $\pi \rightarrow \sigma^*$ observada em nível PBE/6-31+G(d). O átomo no centro da molécula de benzeno é o pseudo-átomo, no qual as funções do contínuo são posicionadas.

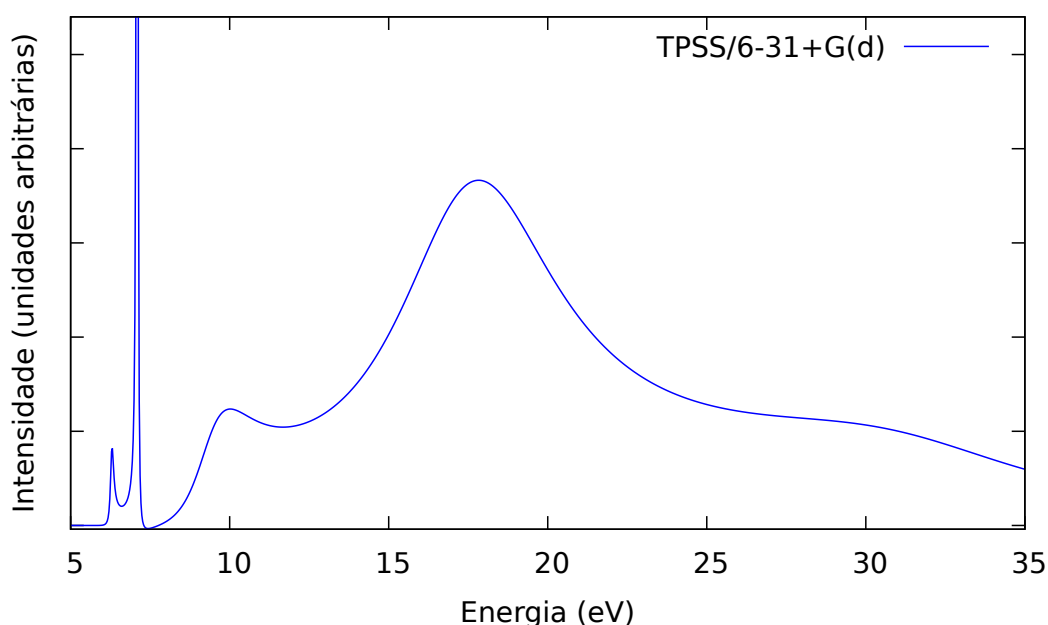


Fonte: elaborado pelo autor.

Para melhor descrever as bandas abaixo do limite de fotoionização, outros funcionais foram testados. A Figura 7 mostra o espectro no nível de teoria TPSS/6-31+G(d). A banda espúria antes da transição mais intensa ainda ocorre, mostrando que outro funcional ainda pode ser necessário para melhorar a descrição desta região do espectro. Este resultado mostra que os funcionais PBE (GGA) e TPSS (meta-GGA) não são capazes de descrever corretamente o espectro teórico. Portanto, posteriormente,

o funcional híbrido ω B97X-D foi empregado (Figura 8). Neste caso, a banda anterior à transição intensa $\pi \rightarrow \pi^*$ não ocorre, independentemente da base utilizada. Este resultado corrobora a hipótese inicial de que a banda espúria era resultado de limitações nos funcionais previamente usados. Uma possível explicação para o surgimento desta banda é a presença de estados fantasmas, representando estados excitados não-realísticos (NEESE, 2006; CHAI; HEAD-GORDON, 2008b; GOERIGK; GRIMME, 2009; GOERIGK; CASANOVA-PAÉZ, 2021). A base utilizada, novamente, não apresenta grande influência sobre a qualidade do espectro calculado. A excitação $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_{1u}$ ocorre em 7,13 eV em nível ω B97X-D/6-31+G(d), em bom acordo com o resultado experimental (6,94 eV (KILLAT, 1974; KOCH; OTTO, 1976)). Além disso, a energia deste estado está em um acordo aceitável com resultado teórico obtido com CASPT2 e base de *Atomic Natural Orbitals* (ANO) (6,92 eV) (ROCHA-RINZA *et al.*, 2006). Note que há algumas diferenças nas intensidades das transições acima do potencial de ionização de acordo com a base utilizada. Contudo, estas divergências podem ser consideradas pequenas mudanças no espectro que não justificam o uso de bases maiores. Uma vez que a base 6-31+G(d) é a menor base do *benchmark*, esta será utilizada para os próximos sistemas a serem estudados, em conjunto com a base de Kaufmann e o funcional ω B97X-D.

Figura 7 – Espectro de absorção para o monômero simulado em nível TPSS/6-31+G(d).

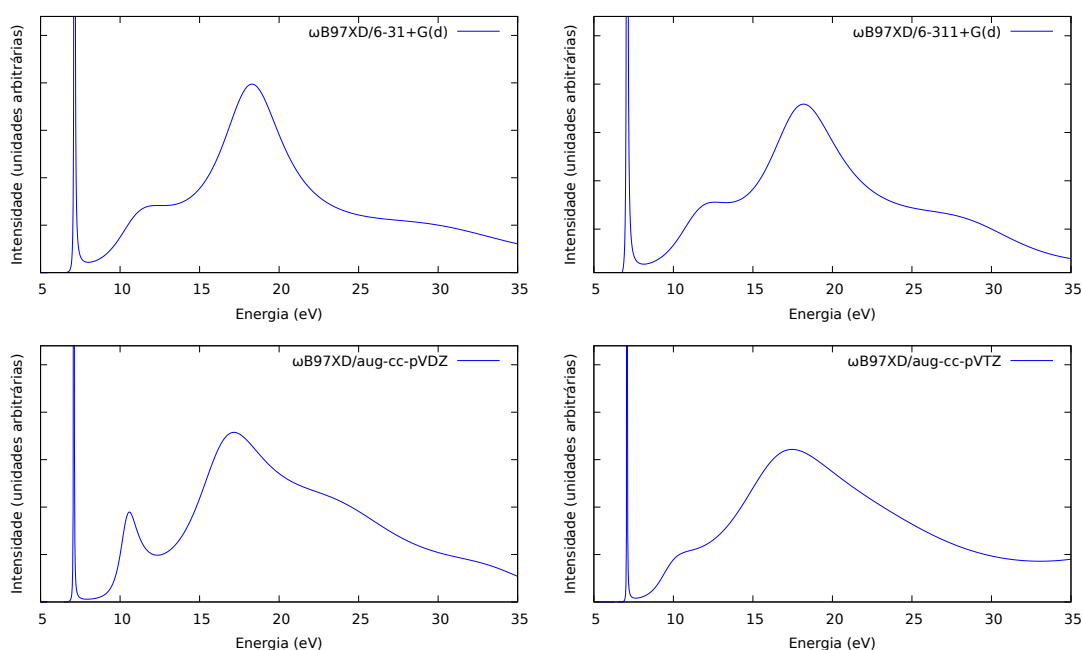


Fonte: elaborado pelo autor.

Como mencionado anteriormente, nosso grupo e colaboradores usaram o mesmo método para obter a representação da polarizabilidade complexa e o espectro eletrônico para vários sistemas (TENORIO; NASCIMENTO; ROCHA, 2018). Naquele

estudo, um cálculo TDDFT (TENORIO; NASCIMENTO; ROCHA, 2018) realizado em nível PBE/d-aug-cc-pVTZ mostrou resultados similares para o monômero de benzeno comparado ao espectro obtido em nível ω B97X-D/6-31+G(d) do presente trabalho. Uma vez que foi mostrada a eficiência de bases menores no atual estudo, é possível investigar sistemas moleculares ainda maiores utilizando este protocolo.

Figura 8 – Espectros de absorção simulados em nível DFT/ ω B97X-D. As bases empregadas foram 6-31+G(d) (acima à esquerda), 6-311+G(d) (acima à direita), aug-cc-pVDZ (abaixo à esquerda) e aug-cc-pVTZ (abaixo à direita).



Fonte: elaborado pelo autor.

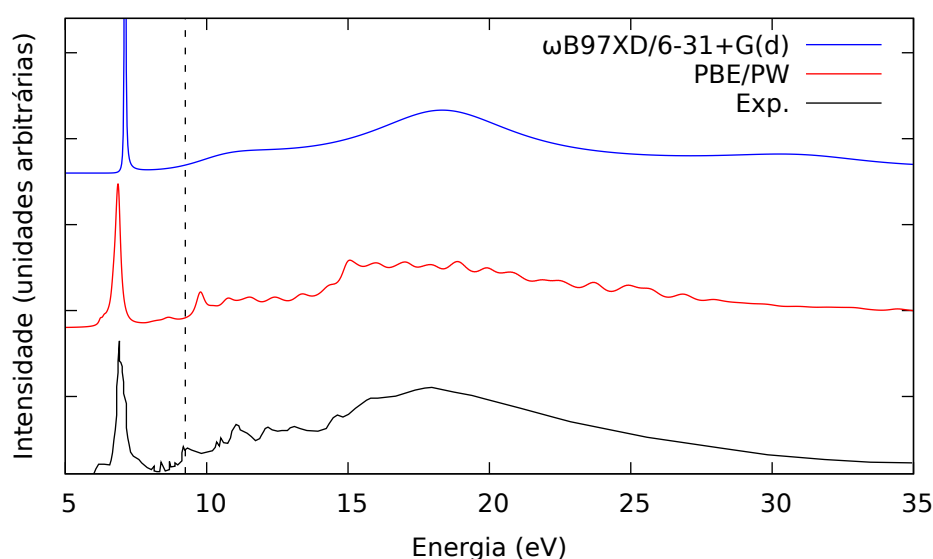
Comparação entre o método de Liouville-Lanczos e a continuação analítica

O método de Liouville-Lanczos foi utilizado para simular o espectro de absorção em nível PBE/PW. O resultado é mostrado na Figura 9 junto com os resultados experimental e da continuação analítica em nível ω B97X-D/6-31+G(d). A Tabela 6 mostra as energias da transição $\pi \rightarrow \pi^*$ e o máximo observado na região do contínuo para cada espectro. Pode-se notar que a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ obtida com o procedimento de continuação analítica está ligeiramente deslocada para o azul enquanto que em nível PBE/PW esta excitação foi bem descrita em comparação com o experimento. Entretanto, há um ombro antes da transição $\pi \rightarrow \pi^*$ em nível PBE/PW. Esta estrutura também foi verificada na continuação analítica com o funcional PBE, como discutido acima, e é considerada um artefato relacionado ao funcional. De fato, há uma transição proibida por simetria nesta região do espectro experimental. Portanto, não seria esperada qualquer banda nesta faixa do espectro calculado na simetria D_{6h} do monômero.

Esta transição ocorre devido a acoplamento vibrônico no experimento (BORGES *et al.*, 2003). Ao observar a ocorrência desta banda na geometria de equilíbrio, pode-se concluir que se trata de uma limitação do funcional PBE.

Entre 8 e 9 eV, estados de Rydberg são observados no espectro experimental (Figura 9). Estas transições, contudo, não são detectadas no procedimento de continuação analítica com funções L^2 . Há uma banda não estruturada nesta região com a simulação realizada com a base de ondas planas. Por outro lado, a região do contínuo exibe um padrão complexo do espectro experimental, principalmente devido a muitos processos superpostos. Na região acima de 14 eV, transições $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ocorrem junto a processos de ionização e dissociação (KILLAT, 1974). Isso explica a banda larga nos resultados experimental e simulados. Ainda assim, o dado experimental apresenta o máximo próximo a 17,8 eV (veja a Tabela 6). Esta é a principal banda na região dos estados do contínuo e ocorre em 18,3 eV em nível ω B97X-D/6-31+G(d). Além disso, a região de alta energia do espectro em nível ω B97X-D/6-31+G(d) mostra uma diminuição de intensidade suave acima de 20 eV. O método de Liouville-Lanczos mostra oscilações não naturais nesta região devido ao tamanho finito da célula de simulação. Células maiores poderiam minimizar este efeito, segundo reportado na literatura (ROCCA *et al.*, 2008).

Figura 9 – Comparação entre o espectro de absorção do monômero em níveis ω B97X-D/6-31+G(d) (azul) e PBE/PW (vermelho). O resultado experimental também é mostrado (preto) (KOCH; OTTO, 1976). A linha vertical representa o primeiro potencial de ionização do benzeno (9,24 eV) (NEMETH; SELZLE; SCHLAG, 1993).

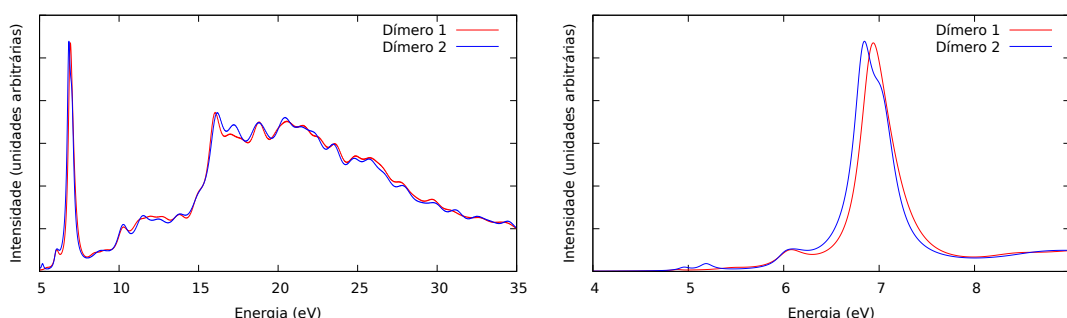


Fonte: elaborado pelo autor.

Transição	E (eV)				
	Mon.	Dím. 1	Dím. 2	Tet.	Crystal
$^1A_{1g} \rightarrow ^1E_{1u}$ [PBE/PW]	6.86	6.94	6.85	6.91	6.58
$^1A_{1g} \rightarrow ^1E_{1u}$ [ω B97X-D/6-31+G(d)]	7.13	7.29	7.13	7.24	-
$^1A_{1g} \rightarrow ^1E_{1u}$ [Exp.] ^a	6.94	-	-	-	6.33
PBE/PW (Máximo)	15.1	16.0	16.2	20.5	17.1
ω B97X-D/6-31+G(d) (Máximo)	18.3	20.1	19.8	-	-
Exp. (Máximo) ^a	17.8	-	-	-	16.6 ^b

Tabela 6 – Comparação entre as duas principais bandas observadas no espectro de absorção do benzeno obtidas teoricamente com dados experimentais. A primeira banda é a transição permitida $\pi \rightarrow \pi^*$ em torno de 7 eV. O segundo pico é o máximo global acima da energia de ionização. ^aDados experimentais (KOCH; OTTO, 1976; KILLAT, 1974). ^bA região do contínuo do espectro de absorção do sólido mostra muitos picos com intensidade similar. Dentre as bandas intensas, a mais externa foi escolhida para comparação.

Figura 10 – Espectros de absorção de dímeros de benzeno em nível PBE/PW. Esquerda: espectros entre 5 e 35 eV. Direita: espectros aproximadamente abaixo do limite de ionização.



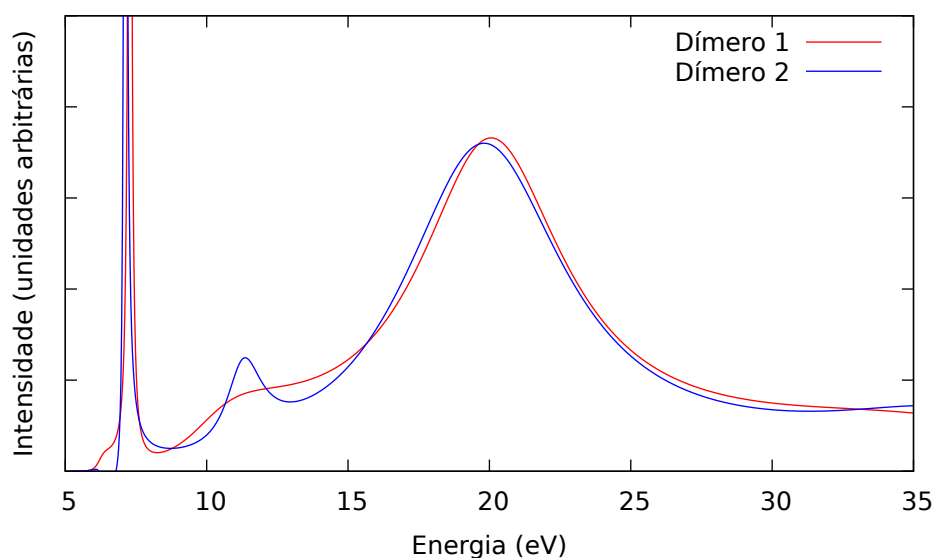
Fonte: elaborado pelo autor.

4.3.2 Dímeros

O menor *cluster* molecular de benzeno é o dímero. A fim de ser investigar a influência da agregação no espectro, as estruturas dos dímeros extraídas do cristal de benzeno foram empregadas. A Figura 10 (esquerda) mostra os espectros de absorção de ambos os dímeros em nível PBE/PW. Novamente, há oscilações na região do contínuo que podem ser atribuídas a efeitos de tamanho finito da supercélula. Os formatos das bandas são similares em todas as energias. Isso sugere que as excitações são predominantemente localizadas nas unidades moleculares, uma vez que os espectros são parecidos um com o outro e também se assemelham ao resultado do monômero.

Há algumas bandas com diferentes formas para cada dímero na região aproxi-

Figura 11 – Espectros de absorção de dímeros de benzeno em nível ω B97X-D/6-31+G(d).

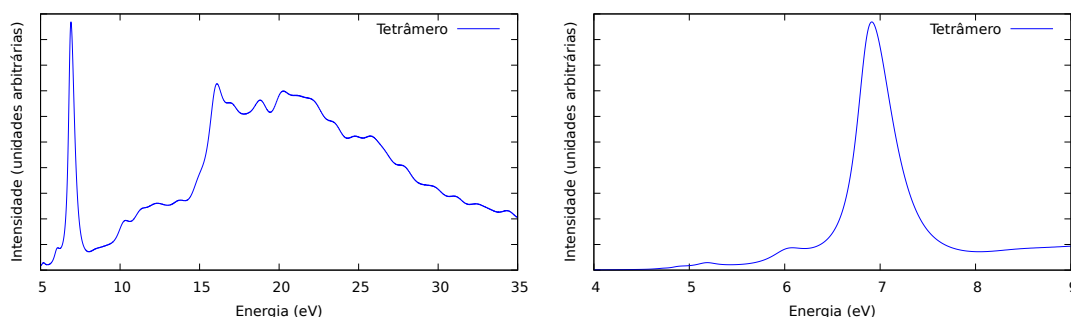


Fonte: elaborado pelo autor.

madamente abaixo do limite de fotoionização. Portanto, a Figura 10 (direita) ilustra esta região do espectro. O dímero 1 claramente mostra um deslocamento hipsocrômico na transição $\pi \rightarrow \pi^*$ comparado ao dímero 2. Além disso, uma banda levemente acima de 5 eV aparece para o dímero 2. É notável que apenas o dímero 2 mostre esta banda, sugerindo que há uma sensível dependência das intensidades em relação às estruturas dos agregados. O espectro experimental em fase gasosa mostra uma banda nessa região devido à transição proibida $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{2u}$. No caso do dímero, alguns fatores podem originar esta banda. Uma razão possível para explicar a ocorrência desta transição é a sobreposição entre as funções de onda moleculares, podendo levar à ocorrência de estados de transferência de carga e ao acoplamento coulombiano. Ademais, as geometrias moleculares estão levemente distorcidas em relação à estrutura de equilíbrio na simetria D_{6h} . Isso pode aumentar a força do oscilador óptico desta transição. Cálculos em nível EOM-CCSD para dímeros de benzeno, incluindo uma estrutura paralelo deslocada, foram reportados na literatura (DIRI; KRYLOV, 2012). Apesar de as estruturas usadas no presente trabalho terem sido extraídas dos cristal experimental, o dímero 2 exhibe também uma estrutura relativamente similar a um dímero paralelo deslocado. Portanto, uma comparação qualitativa pode ser feita. No resultado em nível EOM-CCSD (DIRI; KRYLOV, 2012), notou-se uma fraca transição um pouco acima de 5,2 eV para o dímero paralelo deslocado. O resultado está em acordo com o padrão observado para o dímero 2.

Uma banda em 6,1 eV ocorre para ambos os dímeros. Notavelmente, um ombro inesperado também pode ser visto para o monômero nesta região em nível PBE/PW

Figura 12 – Espectros de absorção do tetrâmero de benzeno em nível PBE/PW. Esquerda: espectro entre 5 e 35 eV. Direita: espectro aproximadamente abaixo do limite de ionização.



Fonte: elaborado pelo autor.

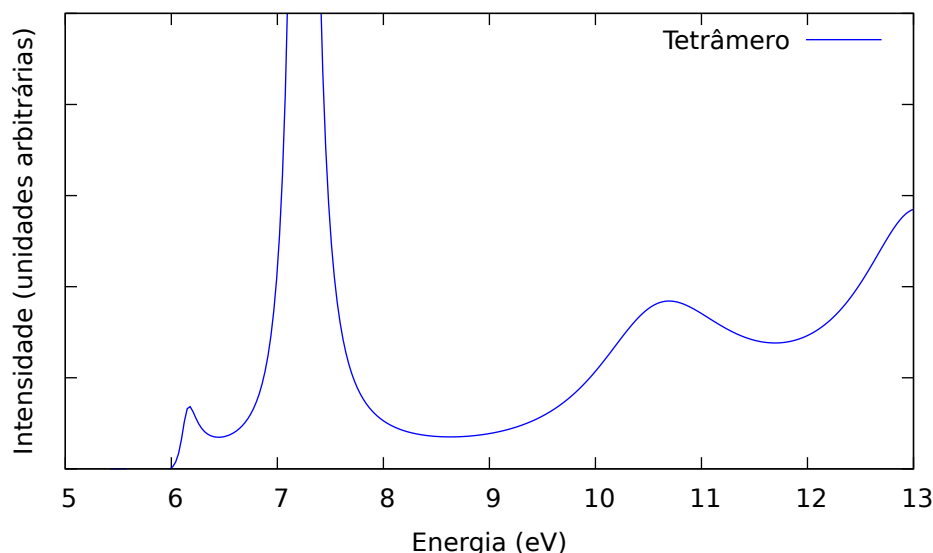
(Figura 9). Esta banda também está presente em nível PBE/6-31+G(d) na continuação analítica para o monômero (Figura 5). Isto sugere, novamente, que a escolha do funcional pode ter grande impacto nesta porção do espectro. A molécula de benzeno mostra uma transição proibida por simetria nesta faixa de energia na geometria de equilíbrio que foi mencionada anteriormente na análise do monômero. Contudo, é esperado que a baixa simetria dos dímeros induza a ocorrência desta transição. De fato, a intensidade desta transição é maior para os dímeros quando comparados ao monômero. Este comportamento indica que, apesar de o funcional PBE ter levado a uma transição inesperada nesta região, outros efeitos (por exemplo, a baixa simetria dos dímeros ou a sobreposição de suas funções de onda moleculares) também afetam a intensidade desta transição.

O procedimento de continuação analítica também foi empregado para simular os espectros eletrônicos dos dímeros. O resultado é mostrado na Figura 11. Novamente, o dímero 1 mostrou um deslocamento hipsocrômico para a principal transição $\pi \rightarrow \pi^*$. Isto está em acordo com o resultado calculado com o método de Liouville-Lanczos. Ainda assim, a continuação analítica leva a curvas mais suavizadas, especialmente na região inicial do espectro. Portanto, não foi possível verificar quaisquer transições fracas na região de 5 eV. O dímero 1 mostra um ombro antes da transição $\pi \rightarrow \pi^*$ mais intensa, indicando que mais transições permitidas estão ocorrendo nesta região em comparação com o monômero. Todos os resultados em nível PBE/PW mostraram uma banda nesta região, incluindo o monômero. No caso do monômero, isto se trata, provavelmente, de uma limitação do funcional PBE, uma vez que esta transição é proibida por simetria no grupo de ponto D_{6h} . O funcional PBE possivelmente erra no ordenamento das energias dos estados nesta faixa do espectro. Contudo, esta explicação não necessariamente se aplica ao dímeros, pois estes possuem simetria menor do que o monômero. Portanto, devido a diferenças nos resultados dos dois métodos, o ombro visto na continuação

analítica deve ser investigado futuramente para que se possa entender sua origem.

4.3.3 Tetrâmero

Figura 13 – Espectro de absorção do tetrâmero de benzeno em nível ω B97X-D/6-31+G(d).



Fonte: elaborado pelo autor.

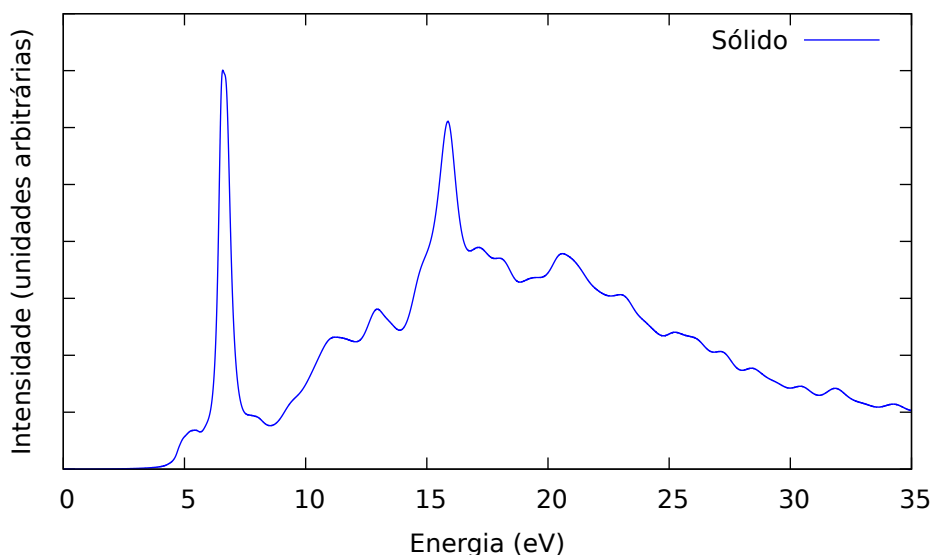
O espectro de absorção do tetrâmero de benzeno em nível PBE/PW é mostrado na Figura 12. O tetrâmero é a combinação das estruturas dos dois dímeros investigados na Seção 4.3.2. A estrutura deste *cluster* se reflete no espectro de absorção, uma vez que há muitas similaridades entre este espectro e aqueles calculados para os dímeros. A Figura 12 (direita) mostra a região abaixo do potencial de ionização. O pico da principal banda $\pi \rightarrow \pi^*$ em 6,91 eV está entre os valores observados para cada um dos dímeros (Tabela 6). Além disso, pode ser vista uma pequena banda pouco acima de 5 eV. Esta banda é observada para o dímero 2, mas não é vista no espectro do dímero 1. Isso sugere que o impacto da geometria do dímero 2 nesta porção do espectro é mantida para o tetrâmero.

O procedimento de continuação analítica com bases quadraticamente integráveis para o tetrâmero foi mais desafiador. O número de estados de TDDFT computacionalmente acessíveis é menor do que o necessário para alcançar as mesmas energias atingidas para o monômero e os dímeros. Portanto, a Figura 13 mostra o espectro até 13 eV, num cálculo envolvendo 2000 estados. Uma banda ocorre em 6,2 eV, em acordo com o resultado observado na simulação em nível PBE/PW. Novamente, esta banda pode ser atribuída a uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$ proibida no grupo de ponto D_{6h} . A transição mais intensa do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ encontra-se em 7,24 eV. Este valor está entre as energias

observadas para cada um dos dímeros, também em acordo com o resultado em nível PBE/PW.

4.3.4 Cristal

Figura 14 – Espetro de absorção do sólido de benzeno em nível PBE/PW.

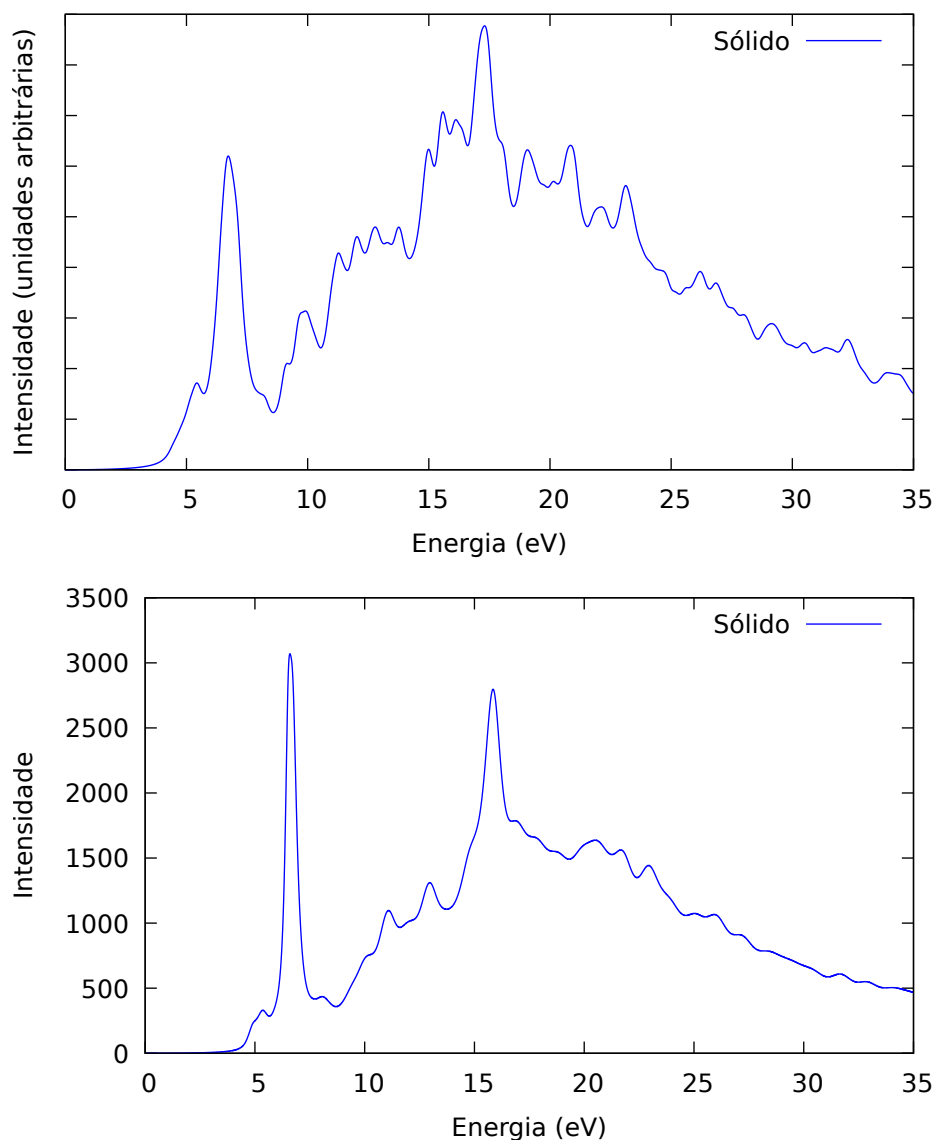


Fonte: elaborado pelo autor.

O espectro de absorção para o cristal de benzeno utilizando a célula unitária replicada 3 vezes na direção x e 2 vezes nas direções y e z é mostrado na Figura 14. A supercélula foi empregada devido ao resultado inconsistente obtido ao empregar a célula unitária primitiva (Figura 15, acima). A transição em 5 eV exibe uma banda mais larga em comparação às bandas do monômero e dos agregados (dímeros e tetrâmero). Além disso, a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ está deslocada para o vermelho comparada à fase gás (Tabela 6). No cristal, a transição permitida $\pi \rightarrow \pi^*$ ocorre em 6,58 eV. Por outro lado, o pico desta banda para o monômero está em 6,86 eV em nível PBE/PW. O deslocamento da energia para valores menores, acompanhado da mudança da fase gasosa para a fase sólida, é um fenômeno conhecido experimentalmente para o benzeno (KILLAT, 1974; DAWES *et al.*, 2017). Entretanto, os *clusters* moleculares discutidos previamente não exibiram deslocamento para o vermelho quando comparados ao monômero. Portanto, este efeito é, provavelmente, relacionado ao ambiente cristalino e agregados maiores seriam necessários para eventualmente se verificar o deslocamento batocrômico. Uma análise minuciosa das transições $\pi \rightarrow \pi^*$ para o cristal mostra que seus máximos estão levemente alargados em comparação com os agregados. Ademais, a região do contínuo mostra pequenas oscilações que não

ocorrem experimentalmente, assim como foi observado para os sistemas anteriormente investigados.

Figura 15 – Espctro de absorção do sólido de benzeno em nível PBE/PW empregando-se a célula unitária primitiva (acima) e a supercélula replicada 3 vezes em cada direção (abaixo).



Fonte: elaborado pelo autor.

A fim de avaliar a influência do número de células unitárias replicadas na formação da supercélula, um cálculo TDDFT com a célula $3 \times 3 \times 3$ também foi realizado (Figura 15, abaixo). Os resultados são similares àqueles obtidos para a supercélula $3 \times 2 \times 2$ discutida no parágrafo anterior, mostrando que o espectro já estava suficientemente convergido.

4.4 CONCLUSÃO

O presente trabalho realizou um estudo sistemático da influência da agregação molecular no espectro de absorção de moléculas de benzeno. Para atingir este propósito, cálculos TDDFT foram feitos para que se simulassem os espectros. Duas abordagens foram empregadas, e suas capacidades e limitações puderam ser investigadas: (i) um procedimento de continuação analítica com funções quadraticamente integráveis (L^2); e (ii) o método de Liouville-Lanczos, referido como PBE/PW. O *benchmark* para as bases utilizadas no procedimento de continuação analítica com funções L^2 mostrou que as funções Gaussianas selecionadas performam de maneira similar. Este resultado permitiu que a menor base fosse usada, a fim de se reduzir o custo computacional envolvido nos cálculos. Outrossim, o funcional híbrido *range-separated* ω B97X-D exibiu a melhor descrição para o espectro do monômero. Em ambas as metodologias testadas uma forte banda foi observada próximo a 7 eV para todos os sistemas. A continuação analítica mostrou energias deslocadas para o azul para esta transição em comparação com o método de Liouville-Lanczos. Em geral, o modelo baseado em ondas planas reproduziu melhor a região contendo transições para estados ligados nos espectros. Contudo, a continuação analítica apresentou melhor desempenho na descrição de estados do contínuo, especialmente na região acima de 20 eV. Ambos os dímeros mostraram o mesmo comportamento para a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ permitida em cada método: o dímero 1 produz esta excitação numa energia ligeiramente superior àquela encontrada para o dímero 2. O tetrâmero possui um espectro similar àqueles dos dímeros. Este resultado pode ser explicado pelo fato de que o *cluster* do tetrâmero é composto pela união dos dois dímeros. O espectro do cristal calculado com a abordagem baseada em ondas planas exibiu um bom acordo com o resultado experimental. O espectro mostra um deslocamento para o vermelho para a transição $\pi \rightarrow \pi^*$. Os resultados deste trabalho destacam a importância do impacto da agregação sobre os perfis dos espectros de absorção de *clusters* moleculares abaixo e acima do limite de fotoionização.

5 ASSINATURAS NO ESPECTRO VIBRÔNICO DE AGREGADOS MOLECULARES DE BENZENO

5.1 INTRODUÇÃO

A agregação molecular impacta fortemente em propriedades espectroscópicas e eletrônicas de cristais moleculares. Este efeito pode ser usado para modificar características de materiais orgânicos para variadas aplicações. Por exemplo, uma área ativa de pesquisa neste campo é o desenvolvimento de materiais em optoeletrônica orgânica (CHEN; OBAID; LU, 2019; OSTROVERKHOVA, 2016; LEE *et al.*, 2021). Portanto, ajustar a performance de dispositivos optoeletrônicos, como OLEDs, OFETs e células solares orgânicas, é possível através de modificações na organização molecular em fase condensada (OSTROVERKHOVA, 2016; YU *et al.*, 2019). Um semicondutor orgânico (OSC, *organic semiconductor*) pode passar por diferentes caminhos fotofísicos nestes materiais, tais como absorção, emissão, separação de carga, fissão de singleto, aniquilação tripleto-tripletto, dentre outros (HERNÁNDEZ; CRESPO-OTERO, 2023). Compreender estas etapas contribui para a elaboração de estratégias para a melhora do desempenho de OSCs. Especificamente, a fotoabsorção na região do UV-Vis, que é explicada por transições vibrônicas, é um estágio de crítica relevância para o funcionamento destes sistemas. A esse respeito, progresso tem sido feito para um maior entendimento dos efeitos relacionados à estrutura dos agregados e ao acoplamento vibrônico (SPANNO, 2010; SEIBT *et al.*, 2009; POLYUTOV; KÜHN; PULLERITS, 2012).

Em relação à influência da estrutura do *cluster* no espectro de absorção, a teoria de Kasha para éxcitons moleculares pode descrever as mudanças energéticas de estados excitados em agregados moleculares (KASHA; RAWLS; EL-BAYOUMI, 1965; KASHA, 1963; MCRAE; KASHA, 1958). Éxcitons em agregados orgânicos frequentemente exibem pequena sobreposição das funções de onda, e as excitações são predominantemente localizadas nas unidades moleculares (HERNÁNDEZ; CRESPO-OTERO, 2023). Portanto, esta aproximação considera que o acoplamento coulombiano intermolecular é o único fator a levar a mudanças nos estados eletrônicos excitados em agregados H e J. Apesar do sucesso mostrado pelo modelo de Kasha para explicar o espectro eletrônico de absorção em *clusters* moleculares ser notável, este não inclui efeitos vibracionais e sobreposições entre as funções de onda moleculares (BIALAS *et al.*, 2021). Desta forma, se interações de curto alcance entre as moléculas não são desprezíveis ou transições vibrônicas são relevantes, o modelo de Kasha pode falhar ao prever e explicar os espectros de agregados. Atualmente, abordagens mais sofisticadas estão disponíveis para racionalizar os efeitos da agregação nos es-

pectros (HOLZINGER *et al.*, 2024; HESTAND; SPANO, 2018; CHUANG *et al.*, 2019; CRACIUNESCU *et al.*, 2023).

Moléculas aromáticas (como acenos, derivados de naftaleno e perileno, dentre outras) são constantemente empregadas como OSCs para o desenvolvimento de materiais optoeletrônicos (CRACIUNESCU *et al.*, 2022; ZEISER *et al.*, 2020; CAO; YANG, 2022; BHOSALE *et al.*, 2021). Neste contexto, o benzeno é um protótipo para a simulação do comportamento do espectro de absorção em função da agregação. Apesar de apresentar um *band gap* maior do que os OSCs citados (~ 3.6 eV (BLASE; ATTACALITE, 2011; HANAZAKI, 1972)), este é um composto aromático simples e exibe interações $\pi-\pi$ em seus agregados, assim como OSCs típicos.

A geometria de equilíbrio do monômero de benzeno (molécula isolada em fase gasosa) pertence ao grupo de ponto D_{6h} . O estado eletrônico fundamental é $^1A_{1g}$, e os estados excitados de mais baixas energias são $^1B_{2u}$, $^1B_{1u}$ e $^1E_{1u}$. As transições entre o estado fundamental $^1A_{1g}$ e os três estados excitados citados são do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$. As transições $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{2u}$ (4.9 eV) (PANTOS; PHILIS; BOLOVINOS, 1978) e $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1u}$ (6.19 eV) (PANTOS; PHILIS; BOLOVINOS, 1978) são proibidas pela aproximação do dipolo elétrico. Por outro lado, a transição $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_{1u}$ (6.96 eV) (PANTOS; PHILIS; BOLOVINOS, 1978) é permitida. Devido ao acoplamento vibrônico, as duas primeiras transições proibidas podem ocorrer fracamente através da fotoabsorção. Além disso, essas transições mostram uma razão entre suas intensidades de, aproximadamente, 1:10:100 (PANTOS; PHILIS; BOLOVINOS, 1978). Um estudo aprofundado das características do espectro de absorção do benzeno pode ser feito devido à grande disponibilidade de dados experimentais (DAWES *et al.*, 2017; CAPALBO *et al.*, 2016; KILLAT, 1974; KOCH; OTTO, 1976; SANCHE; MICHAUD, 1981; KILLAT, 1973; FENG; COOPER; BRION, 2002; DAWES *et al.*, 2018) e teóricos (TESTOFF *et al.*, 2022; WALKER *et al.*, 2006; LI; WAN; XU, 2007; LI *et al.*, 2010; BORGES *et al.*, 2003; STENER; FRONZONI; DECLEVA, 2005b; MIURA; AOKI; CHAMPAGNE, 2007; MONTSERRAT; OLIVEIRA; ROCHA, 2024a; KABIR *et al.*, 2024) disponíveis para este composto. Portanto, este capítulo tem como objetivo estudar assinaturas espectroscópicas nos espectros vibrônicos de agregados de benzeno.

5.2 METODOLOGIA

5.2.1 Geometrias moleculares

Otimizações de geometrias moleculares para o monômero e dímeros (PD e TT) foram realizadas com o *software* Gaussian 16 (FRISCH *et al.*, 2016b). Os dímeros foram estudados com o Gaussian 16 em nível ω B97X-D/aug-cc-pVTZ. Ambos os dímeros

usados neste trabalho foram retirados da estrutura cristalina do benzeno obtida em alta pressão (0.7 GPa) (BUDZIANOWSKI; KATRUSIAK, 2006). Os dímeros referidos como “estruturas experimentais” tiveram apenas seus hidrogênios otimizados, a fim de eliminar frequências imaginárias. Os dímeros chamados de “estruturas otimizadas” foram completamente otimizados.

5.2.2 Espectros de absorção

Espectros de absorção de *clusters* moleculares selecionados foram calculados utilizando-se a teoria do funcional da densidade dependente do tempo (TDDFT, da sigla em inglês). A abordagem de Liouville-Lanczos, disponível no *software* QUANTUM ESPRESSO 6.4 (GIANNOZZI *et al.*, 2009; GIANNOZZI *et al.*, 2017; MALCIOĞLU *et al.*, 2011), foi usada para calcular intensidades e energias para as transições em nível PBE/PW. A abordagem de Liouville-Lanczos é um método poderoso para o cálculo de amplas faixas do espectro de absorção de valência (incluindo estados do contínuo) dentro do regime de resposta linear da TDDFT. Condições de contorno periódicas (PBC, *periodic boundary conditions*). foram usadas em células cúbicas com parâmetros de rede de 30 Å.

5.2.3 Acoplamento vibrônico

Os efeitos do acoplamento vibrônico foram estudados qualitativamente utilizando-se espectros obtidos com a abordagem de Liouville-Lanczos. Analisou-se o comportamento do espectro com as moléculas sujeitas a distorções ao longo de modo indutores de transições eletrônicas selecionadas. As frequências vibracionais foram obtidas em nível ω B97X-D/aug-cc-pVTZ. Para o monômero, após escolherem-se os modos indutores que mais contribuem para cada transição proibida, calcularam-se espectros de absorção com deformações progressivamente maiores ao longo dos modos. Dez espectros foram gerados e comparados com distorções moleculares de 1–10% ao longo de cada modo. Para os dímeros, somente simularam-se espectros em 10% de distorção dos agregados moleculares ao longo de modos indutores. Este procedimento se fez necessário uma vez que o número de modos indutores cresce consideravelmente em comparação com o monômero. É importante notar que as intensidades não são normalizadas considerando-se a contribuição de cada modo, como se faz em métodos de acoplamento vibrônico, como o *Direct Vibronic Coupling* (DVC) (ROCHA; BIELSCHOWSKY, 2000; ROCHA; BIELSCHOWSKY, 2001; ROCHA, 2007; TORRES *et al.*, 2022b).

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1 Acoplamento vibrônico no monômero de benzeno

É sabido que o espectro de absorção computado na geometria de equilíbrio do benzeno falha em reproduzir o espectro experimental devido a transições proibidas que são ativadas somente através do acoplamento vibrônico. As transições eletrônicas são $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{2u}$ e $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1u}$ nas duas primeiras bandas, respectivamente (PANTOS; PHILIS; BOLOVINOS, 1978). Uma vez que o benzeno pertence ao grupo de ponto D_{6h} , o momento de dipolo, o qual se transforma segundo os vetores de posição (x , y e z), é de simetrias E_{1g} e A_{2u} . Para que haja a uma transição vibrônica, o momento de dipolo de transição deve conter a representação totalmente simétrica, ou seja, o produto direto do operador de momento de dipolo e as funções de onda eletrônica e vibracional iniciais e finais deve resultar na representação irredutível A_{1g} . Para a primeira transição eletrônica (B_{2u}), os modos indutores de transições vibrônicas são das simetrias:

$$\langle A_{1g}A_{1g}|E_{1g}A_{2u}|\chi_f B_{2u}\rangle$$

$$\chi_f = B_{1g}, E_{2g}$$

Para a segunda transição (B_{1u}), os modos indutores são:

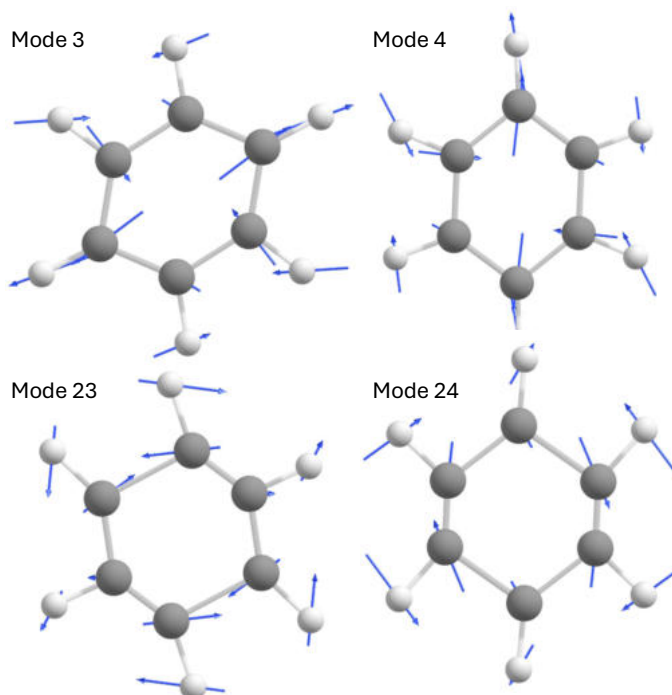
$$\langle A_{1g}A_{1g}|E_{1g}A_{2u}|\chi_f B_{1u}\rangle$$

$$\chi_f = B_{2g}, E_{2g}$$

Um estudo detalhado dos principais modos indutores para as transições $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{2u}$ e $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1u}$ foi realizado por nosso grupo (MONTSERRAT *et al.*, 2025a). Neste trabalho, verificou-se que os modos vibracionais 3 e 4 (de simetrias $^1E_{2g}$) são significativamente os mais importantes para induzir a transição proibida $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{2u}$ (Tabela 7 e Figura 16). Por outro lado, os modos 23 e 24 (simetrias $^1E_{2g}$) se destacam como os principais modos indutores da transição $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1u}$. A Figura 17 (painel à esquerda acima) mostra a região em torno de 4,9 eV (transição $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{2u}$). Quando a geometria molecular é apenas levemente distorcida, nenhum novo pico é observado nesta região do espectro. Contudo, com a crescente distorção ao longo do modo normal 3 até 10% de deformação molecular, uma banda surge em 5,2 eV, confirmando que este modo induz a transição $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{2u}$. A baixa intensidade desta banda está de acordo com os valores experimentais. O outro modo fortemente indutor desta transição (modo 4) é analisado na Figura 17 (painel à direita acima). O resultado obtido para este modo é marcadamente similar àquele obtido para o modo 3. Para ambos os modos

indutores analisados até agora (modos 3 e 4), um deslocamento para o azul de 0,3 eV ocorre em comparação com a energia experimental.

Figura 16 – Principais modos indutores das primeiras duas transições eletrônicas proibidas para o benzeno. Os modos 3 e 4 são indutores da transição ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$ e os modos 23 e 24 induzem a transição ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1u}$.



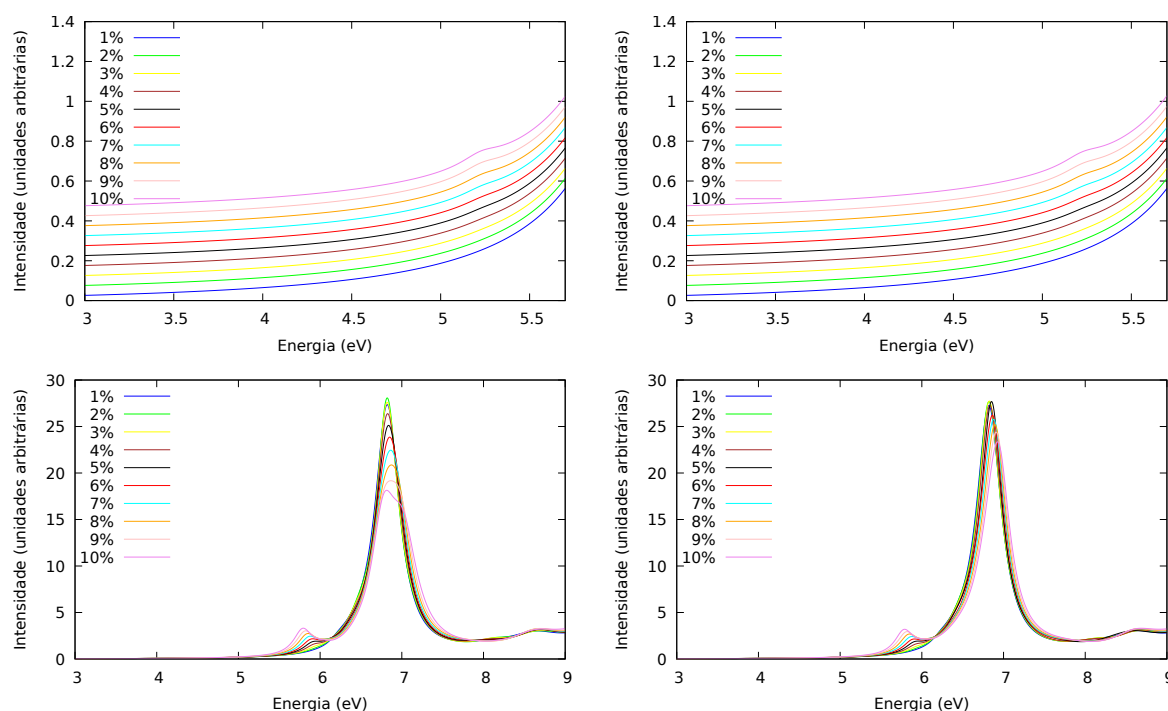
Fonte: elaborado pelo autor.

O segundo estado acessado via acoplamento vibrônico (${}^1B_{1u}$), induzido principalmente pelos modos 23 (E_{2g}) e 24 (E_{2g}), também foi investigado (Tabela 7). A Figura 17 (painel à esquerda abaixo) mostra que com crescentes distorções ao longo do modo 23, uma banda emerge em torno de 5,8 eV. De maneira similar, este comportamento está presente no caso do modo 24 (Figura 17, painel à direita abaixo). Apesar de a força do oscilador da transição ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_{1u}$ aumentar quase identicamente para os dois modos, observam-se tendências surpreendentes para a transição permitida ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_{1u}$ em 6,8 eV. Ambos os modos vibracionais causam uma redução na intensidade da transição ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_{1u}$, porém o efeito é significativamente mais pronunciado com as distorções ao longo do modo 23. Além disso, as deformações estruturais ao longo do modo 23 levam a uma separação do máximo em 6,8 eV em duas bandas distintas, com o aparecimento de um ombro imediatamente à direita do pico.

5.3.2 Acoplamento vibrônico em dímeros de benzeno

Um estudo semelhante àquele conduzido para os monômeros foi feito para agregados de benzeno: um par com geometrias PD; e um par com geometrias TT. As

Figura 17 – Espectros de absorção do benzeno calculados pelo método de Liouville-Lanczos para as geometrias moleculares distorcidas ao longo dos modos 3 (esquerda) e 4 (direita) na região em torno da transição $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{2u}$ (painel de cima) e ao longo dos modos 23 (esquerda) e 24 (direita) na região em torno da transição $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1u}$. As porcentagens indicam o nível de deformação ao longo de cada modo. Os espectros do painel superior foram verticalmente deslocados para facilitar a visualização dos dados.



Fonte: elaborado pelo autor.

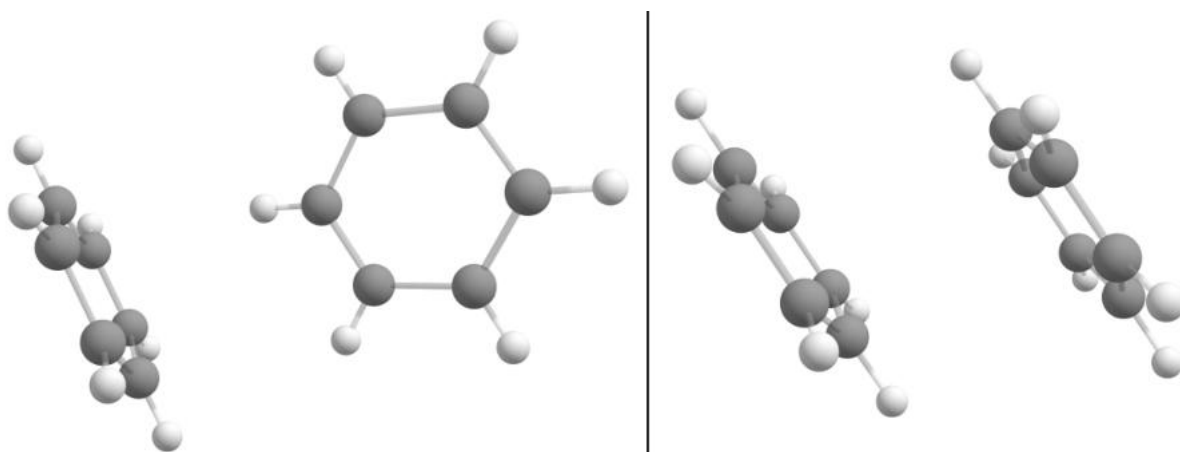
estruturas são mostradas na Figura 18. Cálculos quânticos de alto nível (PITONAK *et al.*, 2008; AVOIRD *et al.*, 2010) e resultados experimentais (HENSON *et al.*, 1992; ARUNAN; GUTOWSKY, 1993) indicam que a estrutura TT é o mínimo global do dímero em fase gasosa. Contudo, a TDDFT tende a prever o dímero PD como o mínimo, com o dímero TT sendo quase isoenergético em relação ao PD (SCHNELL *et al.*, 2013). Esta discrepância surge da descrição pobre das forças de van der Waals pela DFT (AVOIRD *et al.*, 2010). Consequentemente, ambas as estruturas são consideradas neste trabalho. É sabido que as posições dos átomos de hidrogênio não são bem resolvidas em medidas de difração de raios X. Portanto, em uma das frentes do estudo dos agregados, os dímeros tiveram seus hidrogênios otimizados. Ainda assim, consideraremos estas estruturas como sendo representativas das geometrias experimentais. Paralelamente, as geometrias PD e TT foram completamente otimizadas e seus resultados comparados com as geometrias experimentais descritas anteriormente.

${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$	Simetria	f	%
Modo 3	E_{2g}	5.35×10^{-3}	49.86
Modo 4	E_{2g}	5.27×10^{-3}	49.12
Modo 17	E_{2g}	2.02×10^{-7}	0.00
Modo 18	E_{2g}	5.23×10^{-7}	0.00
Modo 23	E_{2g}	6.28×10^{-6}	0.06
Modo 24	E_{2g}	9.66×10^{-6}	0.09
Modo 26	E_{2g}	4.49×10^{-5}	0.42
Modo 27	E_{2g}	4.72×10^{-5}	0.44
TOTAL	-	1.07×10^{-2}	-

${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1u}$	Simetria	f	%
Modo 3	E_{2g}	3.79×10^{-3}	1.25
Modo 4	E_{2g}	3.22×10^{-3}	1.07
Modo 6	B_{2g}	2.86×10^{-4}	0.09
Modo 12	B_{2g}	1.48×10^{-3}	0.49
Modo 17	E_{2g}	8.08×10^{-3}	2.67
Modo 18	E_{2g}	9.11×10^{-3}	3.01
Modo 23	E_{2g}	1.39×10^{-1}	45.85
Modo 24	E_{2g}	1.38×10^{-1}	45.53
Modo 26	E_{2g}	2.90×10^{-5}	0.01
Modo 27	E_{2g}	7.50×10^{-5}	0.02
TOTAL	-	3.02×10^{-1}	-

Tabela 7 – Contribuição por modo vibracional indutor para as forças do oscilador da transição 1, ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$ (acima) e da transição 2, ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1u}$ (abaixo), para o monômero de benzeno. f indica a força do oscilador.

Figura 18 – Estruturas dos dímeros de benzeno T distorcido e paralelo deslocado.

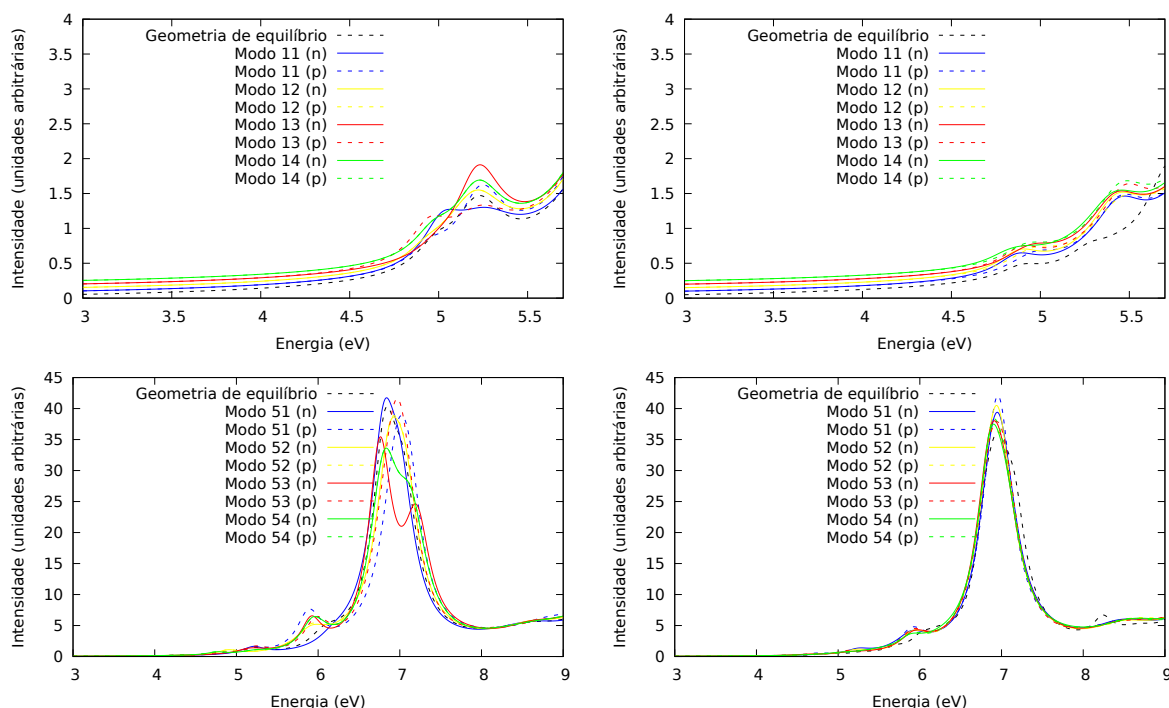


Fonte: elaborado pelo autor.

5.3.2.1 Estruturas experimentais

Somente distorções para os principais modos indutores foram consideradas para os dímeros: quatro deformações angulares e quatro estiramentos de anel (com

Figura 19 – Espectros de absorção simulados utilizando a estrutura experimental para os dímeros PD (esquerda) e TT (direita) distorcidos ao longo dos modos indutores 11, 12, 13 e 14 (painéis de cima) e 51, 52, 53 e 54 (painéis de baixo) com deslocamento de 10% em ambas as direções ao longo do modo. Os espectros do painel de cima foram verticalmente deslocados para melhorar a visualização dos dados. Estes modos foram escolhidos por induzirem excitações na mesma faixa de energia que $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{2u}$ e $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1u}$, respectivamente.

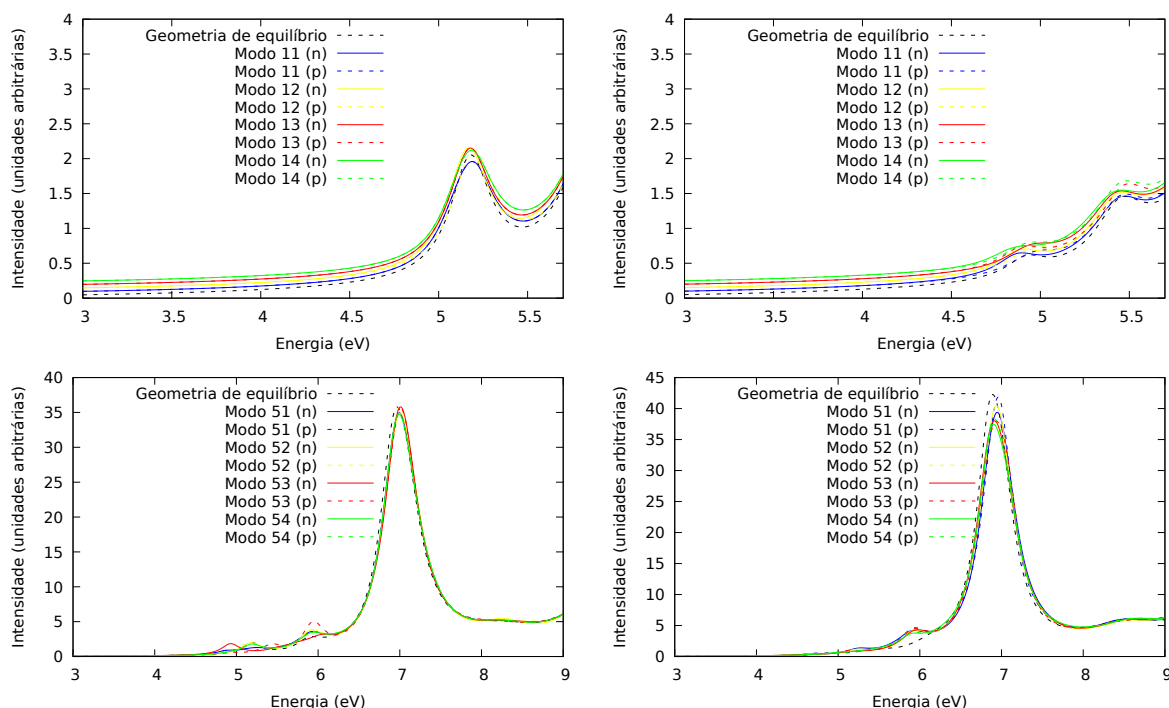


Fonte: elaborado pelo autor.

distorções positiva (p) e negativa (n) ao longo de cada modo). O critério para a seleção dos modos dos dímeros foi a similaridade entre estes modos e aqueles análogos no monômero em termos de energia e movimentos nucleares. Como esperado para os dímeros, dois modos quase duplamente degenerados foram observados para cada deformação ao invés de apenas um, como observado para o monômero.

Os resultados obtidos com a abordagem de Liouville-Lanczos para o dímero PD experimental na região da primeira transição eletrônica são mostrados na Figura 19 (painel esquerdo acima). Observa-se uma banda proeminente já presente na geometria de equilíbrio (5,25 eV). As geometrias distorcidas ao longo dos modos indutores não mostram um aumento expressivo nas forças dos osciladores comparadas com a geometria de equilíbrio – exceto para o modo 13 (n). O modo 11 (n) divide a banda em duas excitações com energias distintas. Por outro lado, no dímero TT experimental, os modos indutores aumentam as intensidades das transições na região da primeira excitação (Figura 19, painel direito acima). Além disso, nota-se que duas transições

Figura 20 – Espectros de absorção simulados utilizando a estrutura otimizada para os dímeros PD (esquerda) e TT (direita) distorcidos ao longo dos modos indutores 11, 12, 13 e 14 (painéis de cima) e 51, 52, 53 e 54 (painéis de baixo) com deslocamento de 10% em ambas as direções ao longo do modo. Os espectros do painel de cima foram verticalmente deslocados para melhorar a visualização dos dados. Estes modos foram escolhidos por induzirem excitações na mesma faixa de energia que $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{2u}$ e $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1u}$, respectivamente.



Fonte: elaborado pelo autor.

ocorrem em 4,9 e 5,4 eV, aproximadamente. No caso da segunda transição proibida, a Figura 19 (painel esquerdo abaixo) mostra o espectro para o dímero PD experimental. Os modos indutores se mostram cruciais para o aumento da intensidade da transição em torno de 6 eV (exceto o modo 51(n)). Na geometria de equilíbrio, apenas um pequeno ombro está presente nesta região. Curiosamente, a transição permitida $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_{1u}$ (em torno de 7 eV) é altamente afetada dependendo das distorções impostas às moléculas. Por exemplo, os modos 53 (n) e 54 (n) quebram a degenerescência do estado $^1E_{1u}$. Para o dímero TT (Figura 19, painel direito abaixo), todos os modos indutores aumentam a intensidade da banda em 6 eV. Simultaneamente, ocorre um pequeno decréscimo na intensidade da transição em 7 eV.

5.3.2.2 Estruturas otimizadas

Após as otimizações das estruturas dos agregados, os dímeros mantiveram suas geometrias PD e TT, indicando modificações geométricas mínimas. Para as estruturas

otimizadas (Figura 20) obtiveram-se dois espectros para cada modo indutor (com distorções positiva e negativa ao longo de cada modo). Usou-se o mesmo procedimento previamente empregado (Seção 5.3.2.1) para a escolha dos modos indutores. Os espectros para os dímeros PD e TT completamente otimizados enfatizam as mesmas regiões ao redor das duas primeiras transições proibidas no monômero – assim como foi feito para as estruturas experimentais. O dímero PD exibe um significativo aumento na intensidade da transição em torno de 5,2 eV em comparação com o monômero (Figura 20, painel esquerdo acima). O dímero TT apresenta duas bandas, em 4,9 eV e 5,4 eV (Figura 20, painel direito acima), na região em que ocorre a primeira transição proibida no monômero. Além deste efeito, nota-se que, para ambos os dímeros, a primeira transição é minimamente afetada pelas distorções ao longo dos modos indutores.

Na Figura 20 (painel esquerdo abaixo), pode ser visto que o dímero PD otimizado apresenta a banda em 6 eV, correspondente à transição ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1u}$ no monômero, elevada por uma distorção positiva no modo indutor 53. Interessantemente, uma distorção negativa no mesmo modo provoca uma alteração mínima na intensidade desta banda comparada com o espectro na geometria de equilíbrio. Os outros modos aumentam moderadamente a força do oscilador nesta região. Na Figura 20 (painel direito abaixo), as distorções em todos os modos indutores reduzem a intensidade da transição permitida ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_{1u}$ para o dímero TT otimizado. Esta tendência é distinta daquela observada para o dímero PD. Surpreendentemente, todos os modos selecionados induziram significativamente – e de maneira similar – a transição ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1u}$ em 6 eV em comparação com a geometria de equilíbrio.

5.4 CONCLUSÃO

Neste capítulo, espectros de absorção de *clusters* de benzeno foram simulados. Os sistemas em estudo foram o monômero, dois dímeros extraídos do cristal (PD e TT experimentais) e seus análogos otimizados (PD e TT otimizados). O método de Liouville-Lanczos demonstrou que a agregação molecular impacta fortemente tanto a primeira transição proibida (${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$) quanto a segunda (${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1u}$), aumentando ambas as intensidades das respectivas bandas. A banda associada à transição permitida (${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_{1u}$) é mais impactada no caso do dímero PD experimental em função das distorções geométricas. Ambos os dímeros TT experimental e otimizado mostram uma leve redução na intensidade da transição ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_{1u}$ quando as distorções ao longo dos modos indutores 51–54 são realizadas. Tais modificações mostram assinaturas espectroscópicas da formação dos dímeros.

Nossos resultados destacam os efeitos do acoplamento vibrônico como fatores-chave para a descrição dos espectros eletrônicos do monômero e de agregados de

benzeno. As interações intermoleculares nos agregados também modificam de formas distintas os espectros dependendo da estrutura subjacente de cada dímero. Além disso, as magnitudes de cada efeito – acoplamento vibrônico e interações intermoleculares – são diferentes para cada transição e para cada agregado analisado. Finalmente, o acoplamento vibrônico foi combinado com a abordagem de Liouville-Lanczos pela primeira vez na literatura para a descrição de espectros de agregados de benzeno.

6 SIMULAÇÃO DE ESPECTROS DE ABSORÇÃO DE AGREGADOS AROMÁTICOS PARA APLICAÇÕES COMO SEMICONDUTORES ORGÂNICOS

6.1 INTRODUÇÃO

Agregados orgânicos exibem propriedades ópticas únicas em comparação com moléculas isoladas. O desenvolvimento de materiais orgânicos para aplicações optoeletrônicas depende não apenas da descoberta de novas moléculas, como também do arranjo molecular que adotam em fase condensada. A organização molecular pode influenciar processos fotofísicos diversos, tais como absorção, emissão, fissão de singleto, dentre outros (HERNÁNDEZ; CRESPO-OTERO, 2023). Portanto, um entendimento profundo da interação entre a agregação e os mecanismos fotofísicos em materiais orgânicos é fundamental. Semicondutores orgânicos recebem atenção especial devido aos seus desempenhos em optoeletrônica. Semicondutores orgânicos exibem vantagens em relação aos materiais inorgânicos devido à flexibilidade, baixo peso e capacidade de ajustes finos de suas propriedades (BRONSTEIN *et al.*, 2020; BHAT; CALLAWAY; RISK, 2023). A fotoabsorção, nestes sistemas, é uma etapa crucial para muitas aplicações. Por exemplo, esta é a primeira etapa para o funcionamento de células solares orgânicas (COROPCEANU *et al.*, 2007; BRÉDAS *et al.*, 2004; BRÉDAS *et al.*, 2009).

Sistemas compostos por moléculas aromáticas são comumente empregados como semicondutores orgânicos. Alguns exemplos conhecidos são os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados (UNGER *et al.*, 2024; KLUES; WITTE, 2018; ANTHONY, 2008; JIANG *et al.*, 2022). Derivados de tetraceno (WANG *et al.*, 2023), pentaceno (ALJAWFI *et al.*, 2022), NDI (BHOSALE; JANI; LANGFORD, 2008; BHOSALE *et al.*, 2021; BAYINDIR *et al.*, 2023; KOBALSI *et al.*, 2016) e outros, são atraídos devido às potenciais aplicações em eletrônica e optoeletrônica orgânicas. Neste contexto, muitos sistemas π estendidos têm emergido como eficientes aceitadores não-fulerênicos (LUO *et al.*, 2022b). Tanto moléculas pequenas como polímeros têm se mostrado excelentes candidatos, dadas as suas propriedades ópticas e eletrônicas.

Investigações envolvendo derivados do perileno diimida (PDI) frequentemente o empregam como semicondutores orgânicos (KIŞNIŞCI; YÜKSEL; KUŞ, 2014; YANG; CHEN, 2019). Dentre outras aplicações, pesquisas em optoeletrônica orgânica utilizam o PDI como aceitador (KIM *et al.*, 2020; GUO *et al.*, 2018; CHEN *et al.*, 2015; SUN *et al.*, 2017; HE *et al.*, 2020). De forma similar a outros compostos π conjugados, o PDI é uma alternativa aos derivados fullerênicos em células solares orgânicas (YAN *et al.*, 2018) e exibem uma forte absorção na região do visível. Sua larga faixa de absorção é

uma vantagem em relação aos aceitadores fullerênicos (CHEN *et al.*, 2015). Além disso, estas moléculas podem ser modificadas para o ajuste fino de suas propriedades (LONG *et al.*, 2015) de acordo com a aplicação final pretendida. Há duas estratégias principais para a síntese de derivados do PDI. Por um lado, é possível variar o substituinte ligado ao grupo imida. Por outro lado, a posição baía pode também ser substituída. Além destas possibilidades, oligômeros e (co-)polímeros de PDI também tem sido cada vez mais explorados (SUN *et al.*, 2017; CHENG; ZHAO; ZHAN, 2022; YOU *et al.*, 2021; HUANG *et al.*, 2024; YANG *et al.*, 2017).

Como um exemplo do impacto da substituição no PDI, foi mostrado que a variação dos grupos na posição baía pode torcer os anéis fundidos, modificando propriedades eletrônicas, ópticas e estruturais do cristal (GRAAF *et al.*, 2011; SHANG *et al.*, 2021; YU *et al.*, 2018; VAJIRAVELU *et al.*, 2009). Ademais, muitos materiais têm sido reportados com substituintes na posição imida (YASUDA; SAKAMOTO, 2018; NAQVI; KUMAR; KUMAR, 2019), afetando as estruturas e propriedades destes sistemas. Para um estudo mais detalhado deste tópico, discussões podem ser encontradas em outros trabalhos (KOZMA; CATELLANI, 2013; ROSTAMI-TAPEH-ESMAIL *et al.*, 2020).

Apesar de os substituintes exercerem um papel central na fotoabsorção por moléculas de PDI (QUARTAROLO; CHIODO; RUSSO, 2012; HUSSAIN *et al.*, 2024), a agregação também afeta significativamente o desempenho do material (LIJINA *et al.*, 2023; SEBASTIAN; HARIHARAN, 2021; WALTER; KRAEMER; ENGELS, 2017; WÜRTHNER *et al.*, 2016). O impacto da agregação sobre o espectro de absorção é conhecido para vários sistemas. Por exemplo, o fenômeno da emissão induzida por agregação afeta os padrões de emissão em comparação com moléculas isoladas em solução (XU *et al.*, 2022). A agregação também pode levar à mitigação da emissão, apesar de este efeito ser indesejado para algumas aplicações (HUANG *et al.*, 2022). A formação de *clusters* em solução e a organização molecular em cristais pode induzir transições eletrônicas devido à redução da simetria e sobreposição das funções de onda moleculares, até mesmo para pequenos sistemas aromáticos como o benzeno (MONTSERRAT; OLIVEIRA; ROCHA, 2024b; MONTSERRAT *et al.*, 2025b). Portanto, investigar os efeitos da agregação sobre os estados excitados de compostos conjugados é tão importante quanto a busca por novas moléculas (ZUBIRIA-ULACIA; MATXAIN; CASANOVA, 2020; DAI *et al.*, 2022; DAI; RAMBALDI; NEGRI, 2024; SHI *et al.*, 2019). Os espectros de absorção do naftaleno, perileno e PDI são dominados por transições $\pi-\pi^*$. Esta é uma característica comum em moléculas altamente conjugadas. Contudo, as energias e as forças do oscilador de cada estado são bastante distintas. Além disso, a formação de *clusters* e, em última análise, o ambiente cristalino modificam severamente os espectros eletrônicos em comparação ao monômero.

Neste trabalho, investigou-se o espectro de absorção e caracterizaram-se os

estados excitados de agregados e cristais de naftaleno, perileno e PDI. Adicionalmente, realizaram-se análises dos estados excitados para a elucidação da natureza de cada estado, ou seja, se são transições localizadas nas unidades moleculares ou deslocalizadas pelo agregado.

6.2 METODOLOGIA

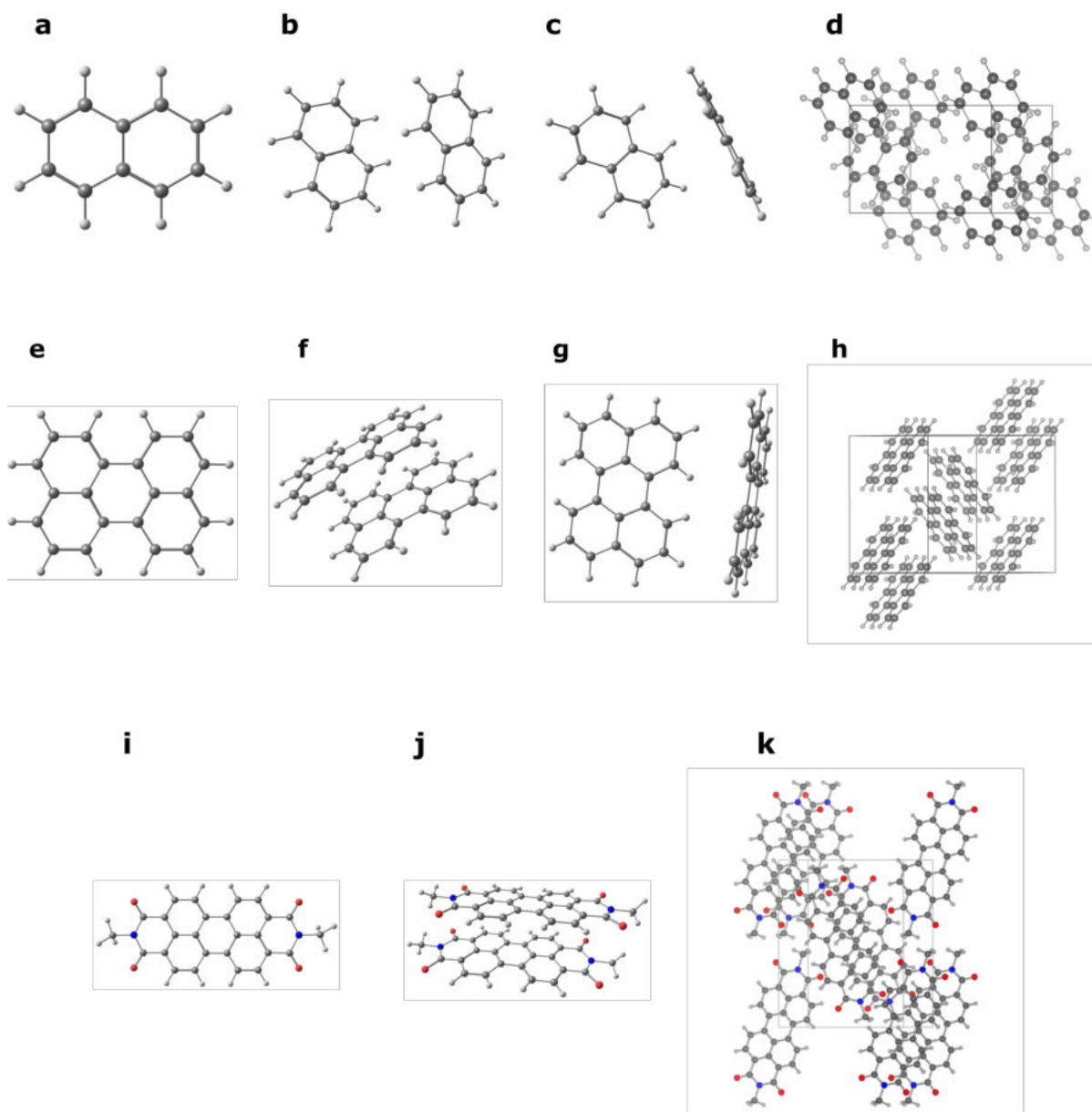
6.2.1 Estruturas moleculares

As geometrias moleculares dos monômeros de naftaleno, perileno e PDI foram otimizadas em nível ω B97X-D/aug-cc-pVTZ (A Figura 21 mostra todas as estruturas estudadas neste trabalho). Os dímeros e as estruturas cristalinas foram obtidas diretamente do sólido experimental sem posterior otimização de geometria. Dímeros PD e TT de naftaleno e perileno foram estudados, de maneira similar ao estudo com benzeno feito anteriormente (MONTSERRAT *et al.*, 2025b). Para o PDI, apenas o dímero PD foi investigado. Células unitárias dos cristais (ODDERSHEDE; LARSEN, 2004; BOTOSHANSKY; HERBSTEIN; KAPON, 2003; HÄDICKE; GRASER, 1986) foram estendidas duas vezes em todas as direções ($2 \times 2 \times 2$), uma vez que este procedimento apresentou melhores resultados para o cristal de benzeno (MONTSERRAT; OLIVEIRA; ROCHA, 2024b). Por outro lado, supercélulas com parâmetros de rede de 30 Å foram empregadas para simular monômeros e dímeros. As coordenadas atômicas de monômeros e dímeros são mostradas no Apêndice B. O perileno possui duas formas cristalinas conhecidas como α e β . Neste trabalho, estudou-se o α -perileno. Para o PDI, hidrogênio ou diversos diferentes substituintes podem ser ligados aos átomos de nitrogênio. Para reduzir o custo computacional, escolheu-se o derivado de PDI contendo $R=CH_3$ em ambos os átomos de nitrogênio do grupo imida. Esta molécula é nomeada *N,N'*-dimetil-3,4,9,10-perilenotetracarboxílico diimida. Daqui em diante, será utilizada apenas a abreviação PDI, mas esta substância também é conhecida como PTCDI-C1, Me-PTCDI, PDI- CH_3 ou *pigment red 179* (MUNIZ-MIRANDA *et al.*, 2019) na literatura.

6.2.2 Espectros de absorção

Os espectros de absorção do naftaleno, perileno e PDI foram calculados usando-se TDDFT (BARONI *et al.*, 2001) nas regiões do UV/Vis e ultravioleta vácuo (VUV). Foi seguido um protocolo similar a um trabalho anterior utilizando-se benzeno (MONTSERRAT; OLIVEIRA; ROCHA, 2024b). Para simular os espectros, o funcional de troca e correlação PBE foi usado (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996). Bases de ondas planas (PW, da sigla em língua inglesa) foram empregadas em combinação com um

Figura 21 – Estruturas moleculares empregadas no presente trabalho. Sistemas de naftaleno: monômero (a), dímero PD (b), dímero TT (c) e cristal (d). Sistemas de perileno: monômero (e), dímero PD (f), dímero TT (g) e cristal (h). Sistemas de PDI: monômero (i), dímero PD (j) e cristal (k).



Fonte: elaborado pelo autor.

pseudopotencial *ultrasoft* (VANDERBILT, 1990b) em todos os cálculos. O *software* Quantum ESPRESSO (versão 6.4) foi empregado para a simulação dos espectros com o método de Liouville-Lanczos (GIANNOZZI *et al.*, 2009; GIANNOZZI *et al.*, 2017; MALCIOĞLU *et al.*, 2011; GIANNOZZI *et al.*, 2020b). Os valores de corte para a energia cinética e a densidade foram 60 e 480 Ry, respectivamente, e um critério de convergência de $1 \cdot 10^{-12}$ Ry foi empregado. Utilizou-se 2500 passos no cálculo de

Liouville-Lanczos e a cadeia recursiva de Lanczos foi extrapolada para 40000. A parte imaginária da frequência foi fixada em 0,01 Ry.

Adicionalmente, é sabido que sólidos cristalinos exibem efeitos excitônicos que não estão presentes em fase gasosa ou em moléculas em solução (VALENCIA *et al.*, 2023). Técnicas baseadas em teoria de perturbação de muitos corpos (MBPT, *many-body perturbation theory*) representam o estado da arte para o estudo de excitações neutras nestes sistemas. Portanto, o pacote Vienna Ab initio Simulation (VASP 6.4) também foi empregado para a simulação dos espectros para os sistemas cristalinos em nível GW-BSE. Em todos os casos, o cálculo do estado fundamental seguiu três etapas sequenciais: (i) um cálculo DFT/HSE06 para o estado fundamental; (ii) uma nova etapa DFT/HSE06 iniciada a partir dos orbitais Kohn-Sham da primeira etapa, com um número maior de bandas e diagonalização exata, e (iii) o cálculo *one-shot* G_0W_0 . Na sequência, a equação de Bethe-Salpeter (BSE) foi resolvida para a obtenção da função dielétrica dependente da frequência. A energia de corte estabelecida para a base foi de 500 eV. O número de bandas para o naftaleno, perileno e PDI foi de 600, 700 e 800, respectivamente. O *grid* para os pontos- k foi $3 \times 3 \times 3$ para o naftaleno, $1 \times 1 \times 1$ para o perileno e $2 \times 1 \times 1$ para o PDI.

6.2.3 Análise dos estados excitados

Para elucidar a natureza dos estados excitados nos dímeros, cálculos TDDFT foram realizados com o programa Orca 5.4 (NEESE, 2022). Neste estudo, o funcional híbrido *range-separated* ω B97X-D (CHAI; HEAD-GORDON, 2008b) foi empregado junto à base aug-cc-pVDZ. Na sequência, uma análise detalhada dos estados excitados foi feita com o auxílio do *software* TheoDORE (PLASSER, 2020). Este estudo foi feito para os dímeros a fim de compreender se as transições são localizadas nas unidades moleculares ou se algum caráter de transferência de carga intermolecular é observado. As moléculas, individualmente, foram consideradas fragmentos em cada dímero. Portanto, cada dímero é composto por dois fragmentos. Análises populacionais foram realizadas utilizando o esquema de ortogonalização de Löwdin (VOITYUK, 2014), para que, na sequência, fossem determinados os números de transferência de carga (Ω_{AB}) entre os fragmentos A and B :

$$\Omega_{AB} = \int_A \int_B |\gamma_{0I}(r_h, r_e)|^2 dr_e dr_h \quad (6.1)$$

Em que γ_{0I} é a matriz de densidade de transição (1TDM) de um elétron, r_e e r_h são as coordenadas do elétron e do buraco, respectivamente. Gráficos de correlação elétron-buraco (também chamados de matrizes Ω) são plotados usando-se os valores de Ω_{AB} . Então, pseudo-matrizes de cores (em escala azul) foram geradas considerando

os dois fragmentos de cada dímero. Nestas matrizes, a diagonal principal é definida a partir do lado esquerdo inferior até o lado direito superior. A diagonal principal representa estados excitados localizados, ou seja, quanto mais intensa a cor de azul, maior o caráter localizado do estado excitado. Por sua vez, elementos fora da diagonal representam algum caráter de transferência de carga ou ressonância de carga. Uma explicação detalhada das matrizes Ω é dada em outro trabalho (PLASSER, 2020).

6.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

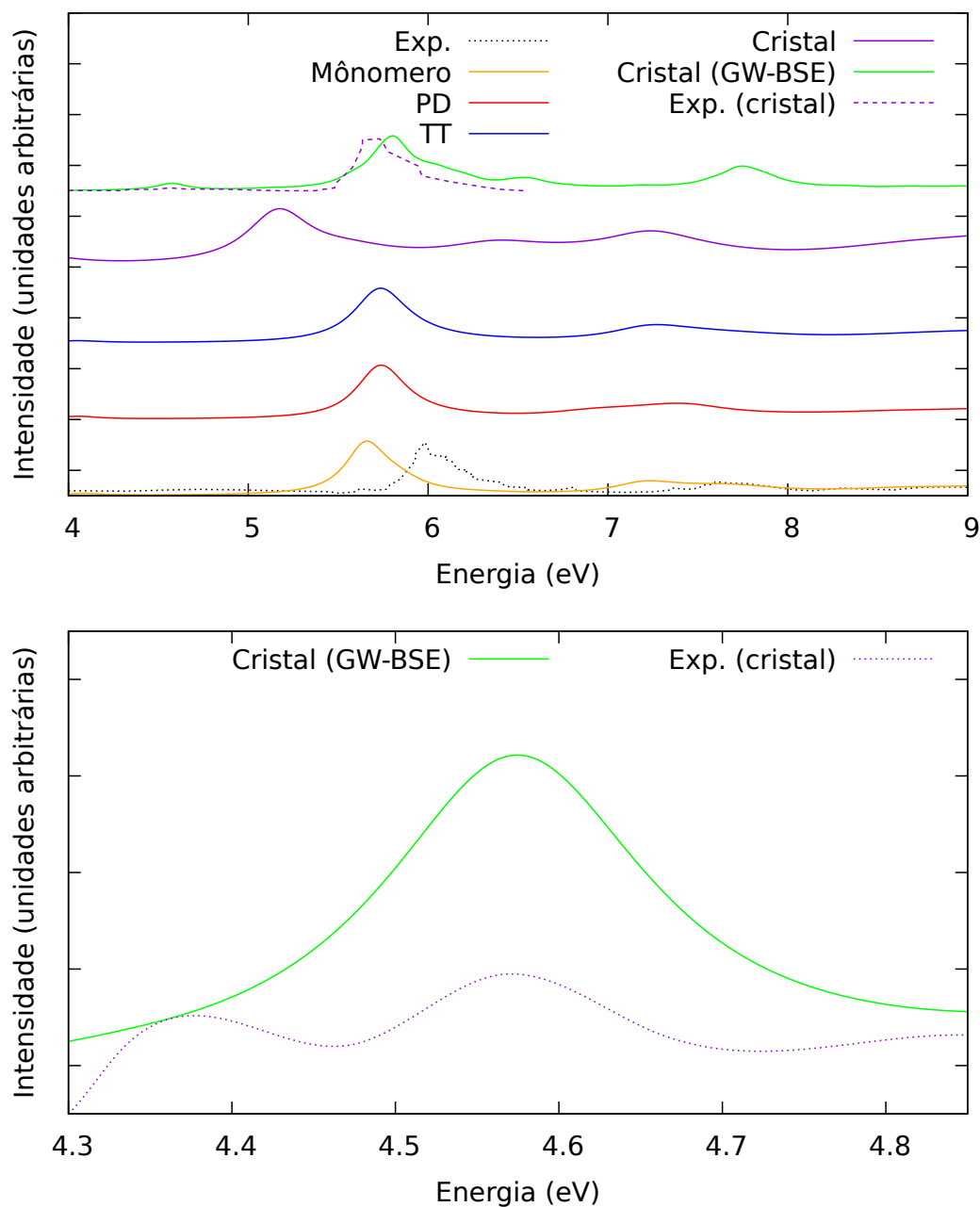
6.3.1 Espectros de absorção

6.3.1.1 Naftaleno

O grupo de ponto do naftaleno é D_{2h} . A Figura 21 (**a**, **b**, **c** e **d**) mostra os sistemas de naftaleno estudados neste trabalho. Seus três primeiros estados excitados opticamente ativos possuem as representações irredutíveis $^1B_{3u}$, $^1B_{2u}$, and $^1B_{3u}$, respectivamente (RUBIO *et al.*, 1994). O espectro experimental exhibe transições $\pi-\pi^*$ na região de baixa energia (abaixo de 7 eV). Os espectros experimentais em fase gasosa (JOCHIMS *et al.*, 1997) e cristalina (SUTHAN *et al.*, 2010), e o espectros teóricos do monômero, dímeros PD e TT e cristal em nível PBE/PW são mostrados na Figura 22. O espectro do cristal em nível GW-BSE também é exibido. O primeiro estado excitado ($^1B_{3u}$) possui uma intensidade extremamente baixa no espectro experimental, ocorrendo próximo a 4 eV em fase gasosa (GEORGE; MORRIS, 1968). Acredita-se que, devido à sua baixa força do oscilador, esta banda não pode ser detectada no espectro experimental do monômero. Ainda assim, há uma fraca banda em 4,1 eV no espectro calculado para a molécula isolada. Apesar de esta banda estar próxima àquela medida em fase gasosa, esta transição é provavelmente a $^1B_{2u} \leftarrow ^1A_g$ (segundo estado excitado), uma vez que sua intensidade é cerca de 100 vezes maior do que $^1B_{3u} \leftarrow ^1A_g$ (primeiro estado excitado) (GEORGE; MORRIS, 1968; RUBIO *et al.*, 1994). Outra evidência que reforça esta hipótese é que o espectro calculado está deslocado para o vermelho em comparação com o experimento. Portanto, é esperado encontrar a segunda transição numa energia um pouco menor. De fato, a transição $^1B_{2u} \leftarrow ^1A_g$ ocorre como uma banda achatada em 4,4 eV no espectro experimental.

Uma banda intensa é observada em 5,7 eV no espectro do monômero devido à transição $^1B_{3u} \leftarrow ^1A_g$. Esta transição ocorre em 5,9 eV no espectro em fase gasosa (GEORGE; MORRIS, 1968), em bom acordo entre o resultado calculado e o observado experimentalmente. A região acima desta transição possui diversas excitações sobrepostas, como $\sigma-\pi^*$, $\sigma-\sigma^*$, $\pi-\sigma^*$ e estados de Rydberg (JOCHIMS *et al.*, 1997), que são tipicamente encontradas em HPAs. Uma banda larga com máximo em 7,2 eV no

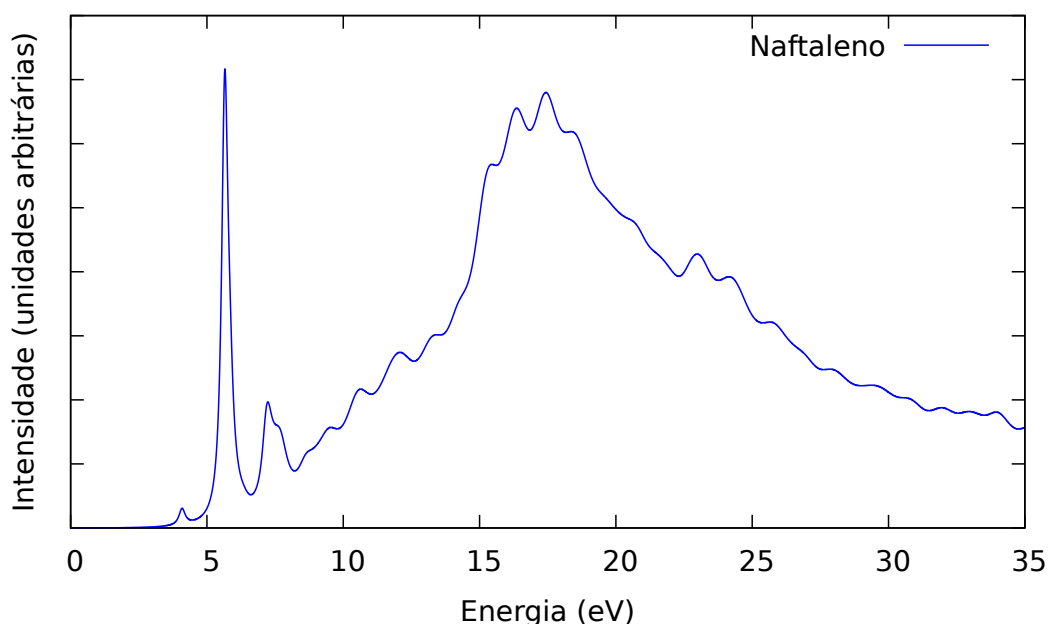
Figura 22 – Espectros de absorção do naftaleno. Acima: comparação entre o espectro de absorção experimental (JOCHIMS *et al.*, 1997) em fase gasosa e os espectros teóricos do monômero, dímero PD e TT e cristal obtidos em nível PBE/PW. O espectro calculado para o cristal em nível GW-BSE também é mostrado. Abaixo: ênfase na região entre 4,3 e 4,9 eV para os espectros do cristal em nível GW-BSE e experimental.



Fonte: elaborado pelo autor.

espectro teórico está relacionada à transição $^1B_{2u} \leftarrow ^1A_g$. Na medida em fase gasosa, esta banda possui pico em 7,7 eV (KOCH; OTTO; RADLER, 1972). Em 17,4 eV, ocorre uma banda larga no contínuo no espectro calculado (Figura 23). Este perfil é comum para diversos HPAs (KILLAT, 1974) .

Figura 23 – Espectro de absorção do monômero de naftaleno até 35 eV calculado em nível PBE/PW. Uma banda larga é observada entre 15 e 20 eV.



Fonte: elaborado pelo autor.

Apesar de os dois dímeros – PD e TT – serem estruturalmente diferentes, seus espectros são qualitativamente idênticos. A baixa intensidade do estado $^1B_{2u}$ em 4,1 eV permanece similar àquela do monômero. A energia associada a esta excitação também não mudou em comparação com a obtida para a molécula isolada. Em ambos os dímeros, a transição $^1B_{3u} \leftarrow ^1A_g$ se manifesta deslocada para o azul em comparação com o monômero (5,80 eV para o dímero PD e 5,75 eV para o dímero TT). Os picos em 7,8 eV ($^1B_{2u}$) também estão ligeiramente deslocado para o azul.

No caso do espectro do cristal em nível PBE/PW, o estado $^1B_{2u}$ está deslocado para cerca de 4 eV comparado ao monômero e aos dímeros, mostrando um típico deslocamento entre a fase gasosa para o cristal (HESTAND; SPANO, 2018; MEGOW *et al.*, 2015). Além disso, o espectro do cristal exibe um alto deslocamento batocrômico na transição $^1B_{3u} \leftarrow ^1A_g$. Este estado está 5,2 eV acima do estado fundamental, representando uma variação de 0,7 eV em comparação com o monômero. Em parte, este efeito surge da estabilização dos estados excitados pelas forças de dispersão (HESTAND; SPANO, 2018). Contudo, as descrições grosseiras do *gap* de banda dadas pela DFT para sólidos levam a um deslocamento exagerado para o vermelho. Quando se comparam os espectros do cristal com aqueles dos dímeros, é importante notar que as estruturas dos dímeros foram extraídas do sólido e não foram otimizadas. Ainda assim, o efeito do ambiente cristalino não se revela nos espectros dos dímeros. Outrossim, uma nova banda em 6,5 eV aparece no espectro do cristal. Este pico não é

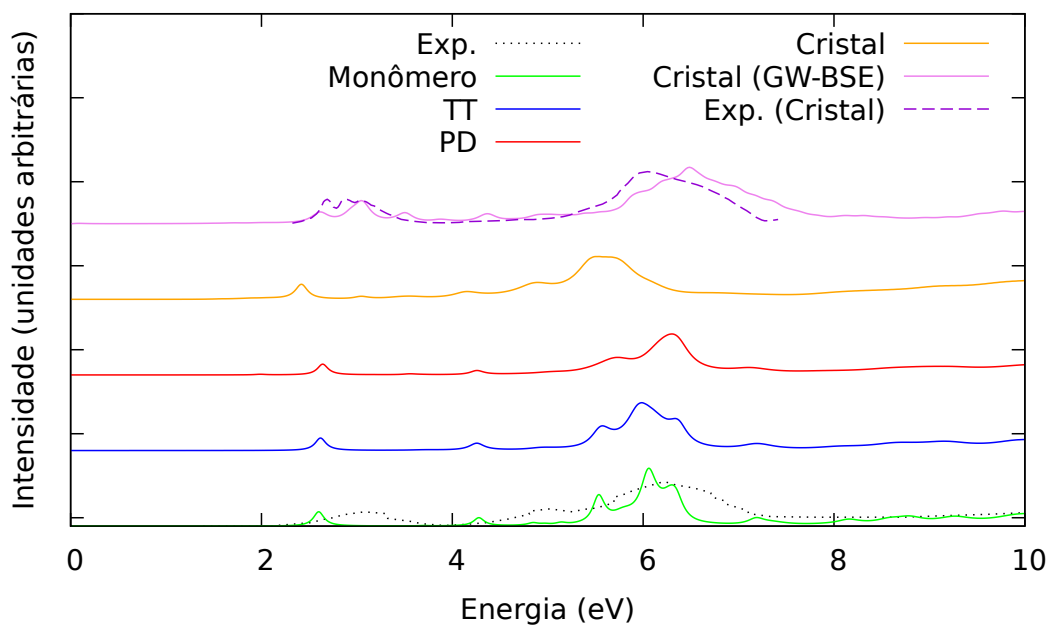
visto nos casos do monômero ou dos dímeros. Ainda assim, esta banda é visível no espectro em fase gasosa, com baixa intensidade, em 6,7 eV. Argumenta-se que esta região é dominada por transições de Rydberg (JOCHIMS *et al.*, 1997; KOCH; OTTO; RADLER, 1972).

A fim de se obter uma melhor descrição do *gap* de banda óptico e formatos das bandas no cristal, um cálculo GW–BSE foi realizado. A Figura 22 mostra que o espectro de absorção calculado para o cristal descreve adequadamente o pico de energia da banda mais intensa em 5,7 eV (estado $^1B_{3u}$). Este resultado contrasta com o grande deslocamento para o vermelho obtido em nível PBE/PW. Além disso, uma banda larga e fraca em 4,4–4,6 eV ($^1B_{2u}$) é observada no espectro experimental para o sólido (Figura 22, abaixo). Esta banda é relativamente bem reproduzida em nível GW–BSE, com um máximo em 4,56 eV. Contudo, a intensidade desta transição na abordagem teórica é superestimada. Ainda assim, o método GW–BSE mostrou um acordo superior com os dados experimentais em relação à abordagem em nível PBE/PW para o sólido.

6.3.1.2 Perileno

A geometria de equilíbrio do perileno possui simetria D_{2h} (CASANOVA, 2015). A Figura 21 (**e**, **f**, **g** e **h**) apresenta as geometrias moleculares dos *clusters* de perileno. A região de baixa energia do espectro exibe transições $\pi-\pi^*$, de maneira análoga a outros HPAs. Os espectros calculados para o perileno (monômero, dímeros PD e TT e cristal) são mostrados na Figura 24. Para comparação, o espectro de perda de energia de elétrons (EELS) em fase gasosa também é exibido na Figura 24 (KELLER; COPLAN; GORUGANTHU, 1992). Adicionalmente, o espectro de absorção do α -perileno polarizado ao longo do eixo $[1\bar{1}0]_{\perp}$ também é mostrado (FUKE *et al.*, 1976). Devido a limitações na resolução, o espectro experimental em fase gasosa mostra bandas largas. Entretanto, as bandas calculadas e experimentais apresentam concordância razoável em relação às energias e intensidades. A banda calculada em 2,6 eV para o monômero aparece como uma banda larga no espectro experimental em fase gasosa entre 2,6 e 3,5 eV, aproximadamente (KELLER; COPLAN; GORUGANTHU, 1992). Esta banda corresponde à transição $^1B_{3u} \leftarrow ^1A_g$. Esta transição é ligeiramente deslocada para o vermelho no espectro calculado em comparação com o experimento (KELLER; COPLAN; GORUGANTHU, 1992; FERGUSON, 1966; TANAKA, 1963). O monômero possui uma banda em 4,3 eV. A princípio, esta banda pode estar relacionada à transição $^1B_{2u} \leftarrow ^1A_g$ em 4,2 eV no espectro de absorção experimental (HUDSON *et al.*, 2023). Algumas bandas ocorrem em torno de 6 eV – em 5,5, 6,1 e 6,3 eV – em excelente acordo com o experimento em fase gasosa (6,2 eV). Estes picos são interpretados como excitações para os estados B_{2u} e B_{3u} , mas aparentemente outros estados ocorrem nesta faixa de energia.

Figura 24 – Espectros de absorção do perileno. Comparação entre o espectro EELS (KELLER; COPLAN; GORUGANTHU, 1992) em fase gasosa e espectros teóricos para o monômero, dímeros PD e TT e cristal obtidos em nível PBE/PW. O espectro de absorção do cristal ao longo do eixo $[1\bar{1}0]_{\perp}$ é mostrado para comparação (FUKE *et al.*, 1976). O espectro calculado para o cristal em nível GW-BSE também é mostrado.



Fonte: elaborado pelo autor.

Ambos os dímeros de perileno mostram o primeiro estado excitado ($^1B_{3u}$) levemente deslocado para maiores energias em comparação com o espectro do monômero. De fato, esta banda em cada dímero está em melhor acordo com o resultado experimental do que o calculado para o monômero. O primeiro pico no monômero ocorre em 2,60 eV, enquanto que este ocorre em 2,64 e 2,62 eV para os dímeros PD e TT, respectivamente. O pico em 4,3 eV no monômero ocorre praticamente inalterado para ambos os dímeros, mostrando baixa influência de interações intermoleculares para este estado. Em contraste, a banda em 5,5 eV aparece em 5,6 e 5,7 eV para os dímeros TT e PD, respectivamente. A transição mais intensa em 6,1 eV para a molécula isolada, a qual é seguida por outro pico em 6,3 eV, é fortemente afetada pelas interações intermoleculares em cada dímero. No dímero TT ainda é possível observar dois picos distintos nesta região. Contudo, o dímero PD mostra uma única banda larga, sugerindo a aproximação das energias dos estados nesta região. Como consequência, somente uma banda é observada no espectro. Nesta faixa de energia, os máximos ocorrem em 6,0 e 6,3 eV para os dímeros TT e PD, respectivamente. Em geral, o espectro do dímero TT é qualitativamente mais similar àquele do monômero. Isto pode ser resultado das interações π entre as moléculas de perileno. No caso do dímero PD, a distância entre

as moléculas é reduzida, aumentando as interações de dispersão e a sobreposição das funções de onda. Consequentemente, o espectro é mais significativamente afetado em comparação ao monômero.

O espectro de absorção do cristal de perileno exhibe deslocamento batocrômico na excitação $^1B_{3u} \leftarrow ^1A_g$ em nível TDDFT. No cálculo PBE/PW para o estado sólido, esta banda possui máximo em 2,4 eV. Isto representa um deslocamento para o vermelho de 0,2 eV em comparação com a molécula isolada. Na realidade, um deslocamento desta magnitude está em acordo com a medida experimental, partindo do espectro da molécula isolada em solução para o cristal (FUKE *et al.*, 1976). Além disso, há uma banda em 4,15 eV (estado $^1B_{2u}$), que corresponde a um deslocamento para o vermelho de 0,15 eV em comparação com o monômero e os dímeros. O pico mais intenso aparece como uma banda larga com máximo em 5,5 eV (deslocamento batocrômico de 0,6 eV em comparação com o monômero). Este forte deslocamento é inesperado em comparação com a banda medida experimentalmente (6,13 eV).

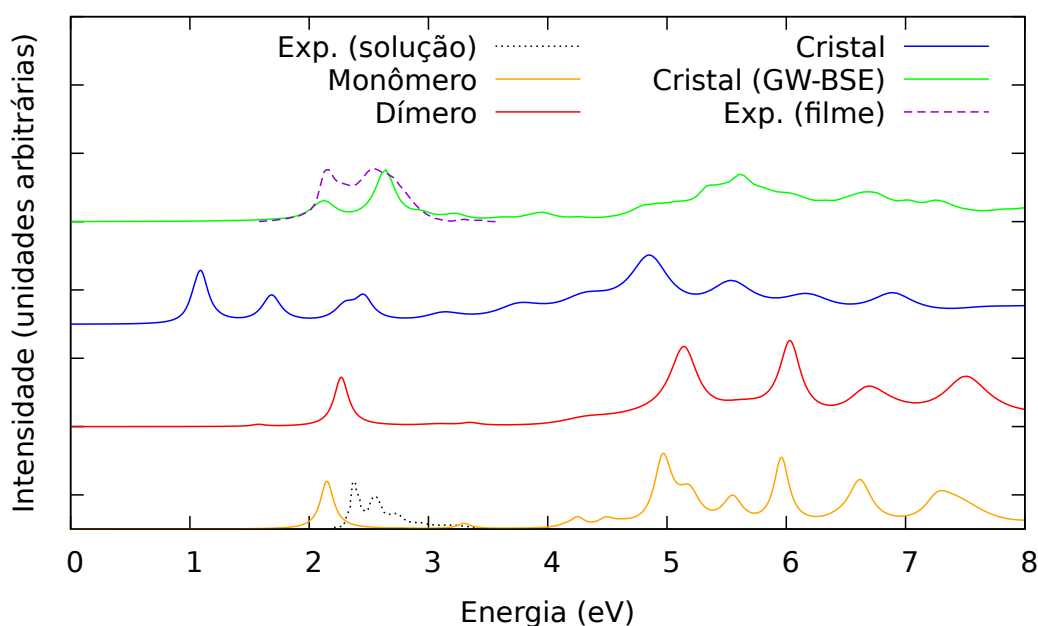
O espectro GW–BSE do cristal concorda de forma superior com o experimento na região entre 2,6 e 3,5 eV (estado $^1B_{3u}$) (FUKE *et al.*, 1976). Ademais, uma transição é evidenciada por uma fraca banda em 4,36 eV. A mesma transição ocorre em 4,15 eV no espectro PBE/PW, mas não é vista no espectro do cristal. Na verdade, uma fraca banda pode ser observada nesta região quando o espectro de absorção polarizado ou no eixo *a* ou *b* é medido (FUKE *et al.*, 1976). A banda mais intensa e larga em 6,13 eV no cristal possui forma similar no espectro GW–BSE. Neste caso, o pico está em 6,48 eV, aproximadamente 0,35 eV deslocado para o azul em comparação com o experimento.

6.3.1.3 PDI

Uma diferença marcante no PDI em comparação com o naftaleno e o perileno é a presença de pares de elétrons isolados na molécula. Estes pares isolados permitem a ocorrência de transições $n-\pi^*$, além daquelas $\pi-\pi^*$ também observadas nos sistemas anteriores. Adicionalmente, o PDI possui um *gap* de banda menor, fazendo com que o PDI seja amplamente utilizado em materiais optoeletrônicos. A Figura 21 (i, j e k) mostra os agregados moleculares de PDI. Os espectros de absorção calculados para o monômero, dímero PD e cristal em nível PBE/PW são mostrados na Figura 25. O espectro do cristal em nível GW–BSE também é exibido. Para fins de comparação, os espectros da molécula isolada e do filme também foram incluídos (FERGUSON; JONES, 2006). O espectro de fotoabsorção do monômero mostra um pico na região do visível em 2,2 eV. No espectro experimental da molécula isolada, um pico em 2,35 eV é observado, em bom acordo com o resultado teórico. Uma progressão vibrônica é

observada nesta região. Este efeito não poderia ser obtido neste trabalho, uma vez que não foram incluídos quaisquer tratamentos para o acoplamento vibrônico (KIM *et al.*, 2022; TORRES *et al.*, 2022a; NEGRIN-YUVERO *et al.*, 2022; BIALAS; SPANO, 2022). Diversas outras bandas ocorrem entre 4 e 8 eV para o monômero.

Figura 25 – Espectros de absorção do PDI. Comparação entre os espectros experimentais (solução e filme) (FERGUSON; JONES, 2006) e os espectros teóricos para o monômero, dímero PD e cristal obtidos em nível PBE/PW. O espectro calculado para o cristal em nível GW-BSE também é mostrado.



Fonte: elaborado pelo autor.

Neste trabalho, apenas o dímero PD do PDI foi investigado. Esta estrutura foi escolhida porque o dímero de PDI mostra fortes interações e grande proximidade entre as unidades moleculares no cristal. Adicionalmente, não há um dímero TT com uma proximidade similar entre as moléculas na estrutura experimental. A região de baixa energia do espectro do dímero é similar àquela do monômero. Contudo, a primeira excitação ocorre com deslocamento hipsocrômico em relação ao espectro do monômero. Esta banda tem máximo em 2,3 eV, um pouco acima daquele observado para o monômero, além de ser próximo do resultado experimental para a molécula em solução. Todas as bandas acima de 4 eV também estão ligeiramente deslocadas para o azul no dímero em comparação com o monômero. Nota-se, além disso, que estas bandas aparecem mais largas.

O espectro do cristal em nível PBE/PW se mostra altamente deslocado para o vermelho, mostrando um *gap* de banda óptico menor do que o experimental. Apesar de um deslocamento do gás para o cristal ser conhecido para diversos sistemas (MEGOW *et al.*, 2015), a banda experimental apresenta máximo ainda acima de 2 eV. No espectro

calculado para o cristal, esta banda tem máximo em 1,1 eV, muito abaixo do espectro de absorção do filme. O desvio pode ter ocorrido por conta de limitações da DFT para a predição do *gap* de banda corretamente. Contudo, um aspecto intrigante do espectro é que a região acima de 4,5 eV retém alguma similaridade com os resultados para o monômero e dímero, mostrando que um impacto maior nas restrições do método ocorrem para estados de menor energia.

O espectro de absorção do cristal do PDI se mostrou particularmente desafiador para se reproduzir via TDDFT. A DFT é conhecida por subestimar o *gap* de banda, mas este efeito afetou mais significativamente o PDI do que o naftaleno e o perileno. Em nível GW-BSE, pode-se ver que o *gap* de banda óptico é corretamente previsto em comparação com o experimento. A energia calculada para a primeira banda é de 2,18 eV, comparada com 2,16 eV no espectro experimental. Há uma banda larga pouco acima da primeira em 2,54 eV no experimento. Uma banda ocorre em 2,64 eV no resultado teórico. As energias das duas primeiras bandas no cristal são bem reproduzidas no resultado teórico. Contudo, suas intensidades relativas são diferentes daquelas encontradas no experimento. Isto pode estar relacionado a diferentes fatores. Primeiramente, o sistema não foi otimizado, o que pode afetar o formato das bandas. Em segundo lugar, o espectro do filme experimental (FERGUSON, 1966) não é necessariamente representativo do espectro do cristal. Finalmente, vibrações de rede, que não são explicitamente tratadas aqui, podem afetar as formas das bandas e as intensidades.

6.3.2 Análise dos estados excitados dos dímeros

Para um melhor entendimento da natureza dos estados excitados nos dímeros, em relação à influência das interações intermoleculares e da sobreposição das funções de onda, esta seção apresenta uma análise detalhada do caráter dos primeiros estados excitados opticamente ativos. A classificação dos estados excitados como excitações localizadas, éxcitons de Frenkel deslocalizados (FE, *Frenkel excitons*), transferências de carga (CT, *charge transfer*) e ressonâncias de carga (CR, *charge resonance*) contribui para a compreensão do impacto da agregação nas forças do oscilador e as mudanças nas energias dos estados.

6.3.2.1 Naftaleno

O dímero PD do naftaleno foi separado em dois fragmentos. O fragmento 1 é a molécula no lado esquerdo e o fragmento 2 é a aquela localizada no lado direito (Figura 21b). Os primeiros estados excitados permitidos no dímero PD são mostrados na Tabela 8. Nota-se que todas as energias estão deslocadas para o azul em comparação com os cálculos com a abordagem de Liouville-Lanczos e o espectro em fase gasosa (Figura

22). Apesar de as transições estarem deslocadas, deve-se enfatizar que importantes tendências podem ser observadas devido às intensidades relativas de cada banda. Adicionalmente, é possível verificar a associação entre alguns dos estados na Tabela 8 e bandas na Figura 22. Por exemplo, o estado S_3 (4,996 eV) pode ser correlacionado à banda em 4,1 eV no dímero PD. Os estados singletos S_{14} , S_{15} e S_{17} mostram as maiores forças dos oscilador e explicam o espectro em torno de 6 eV. As energias dos estados excitados e as intensidades para o monômero também foram calculadas e são mostradas na Tabela 21 (Apêndice C). Também nota-se que os estados excitados estão deslocados para o azul para a molécula isolada, o que se mostra como um artefato do método.

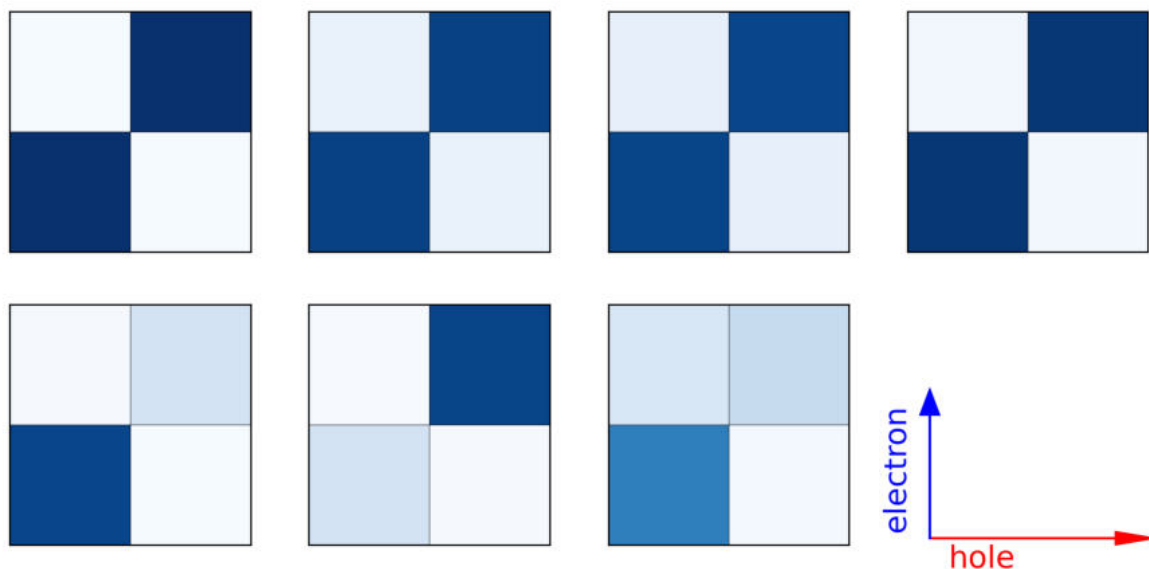
Estado	Energia (eV)	f
S_3	4.996	0.228
S_9	6.373	0.087
S_{13}	6.603	0.030
S_{14}	6.681	1.590
S_{15}	6.708	1.588
S_{17}	6.785	1.156
S_{19}	6.862	0.353

Tabela 8 – Estados com maiores forças do oscilador óptico ($f \geq 0,01$) do dímero PD do naftaleno calculado em nível ω B97X-D/aug-cc-pVDZ.

Os gráficos de correlação elétron-buraco do dímero PD são mostrados na Figura 26 para os estados S_3 , S_{14} , S_{15} e S_{17} (primeira linha). Em todos os casos, os gráficos mostram predominante caráter de estados de Frenkel deslocalizados. Para os estados S_{14} e S_{15} , um caráter de transferência de carga extremamente baixo também é observado.

A definição dos fragmentos no dímero TT foi feita como descrita a seguir. O fragmento 1 é a molécula da esquerda e o fragmento 2, a molécula da direita (Figura 21c). No caso do dímero TT, muitas transições permitidas por dipolo ocorrem entre os primeiros 20 estados singletos (Tabela 9). Os estados S_3 e S_4 são relacionados à banda em 4,1 eV. Diferentemente do dímero PD, o estado S_{15} apresenta sozinho a maior intensidade, originando a banda em 6 eV. A Figura 26 (segunda linha) mostra os gráficos de correlação elétron-buraco para os estados S_3 , S_4 e S_{15} do dímero TT do naftaleno. Em contraste com o dímero PD, os estados excitados mostra caracteres bastante distintos. Os estados S_3 e S_4 são localizados em cada fragmento. Estes dois estados possuem energias próximas. Notavelmente, os gráficos mostram um padrão simétrico, sugerindo a ocorrência de um desdobramento de Davydov. Além disso, a excitação ao estado S_{15} , que é a principal transição em torno de 6 eV, mostra um caráter de excitação localizada no fragmento 1, além de pequenas contribuições do

Figura 26 – Gráficos de correlação elétron-buraco para o naftaleno: a primeira linha representa os estados S_3 , S_{14} , S_{15} e S_{17} do dímero PD; a segunda linha representa os estados S_3 , S_4 e S_{15} do dímero TT e também mostra a descrição dos eixos.



Fonte: elaborado pelo autor.

fragmento 2 e caráter de CT. O espectro de emissão do naftaleno, determinado noutro trabalho, mostrou forte caráter de CT a depender da estrutura do dímero (DUBINETS; SAFONOV; BAGATURYANTS, 2016). Ainda que o presente trabalho lide com o espectro de absorção, também é esperado que os estados excitados sejam largamente sensíveis à estrutura do agregado, o que foi confirmado pela análise realizada na presente seção.

Estado	Energia (eV)	f
S_3	5.003	0.054
S_4	5.024	0.109
S_7	6.272	0.047
S_9	6.326	0.042
S_{10}	6.361	0.014
S_{11}	6.528	0.022
S_{12}	6.575	0.018
S_{14}	6.595	0.135
S_{15}	6.652	1.774
S_{16}	6.676	0.257
S_{17}	6.738	0.265
S_{18}	6.750	0.451
S_{20}	6.825	0.869

Tabela 9 – Estados com maiores forças do oscilador óptico ($f \geq 0,01$) do dímero TT do naftaleno calculado em nível ω B97X-D/aug-cc-pVDZ.

6.3.2.2 Perileno

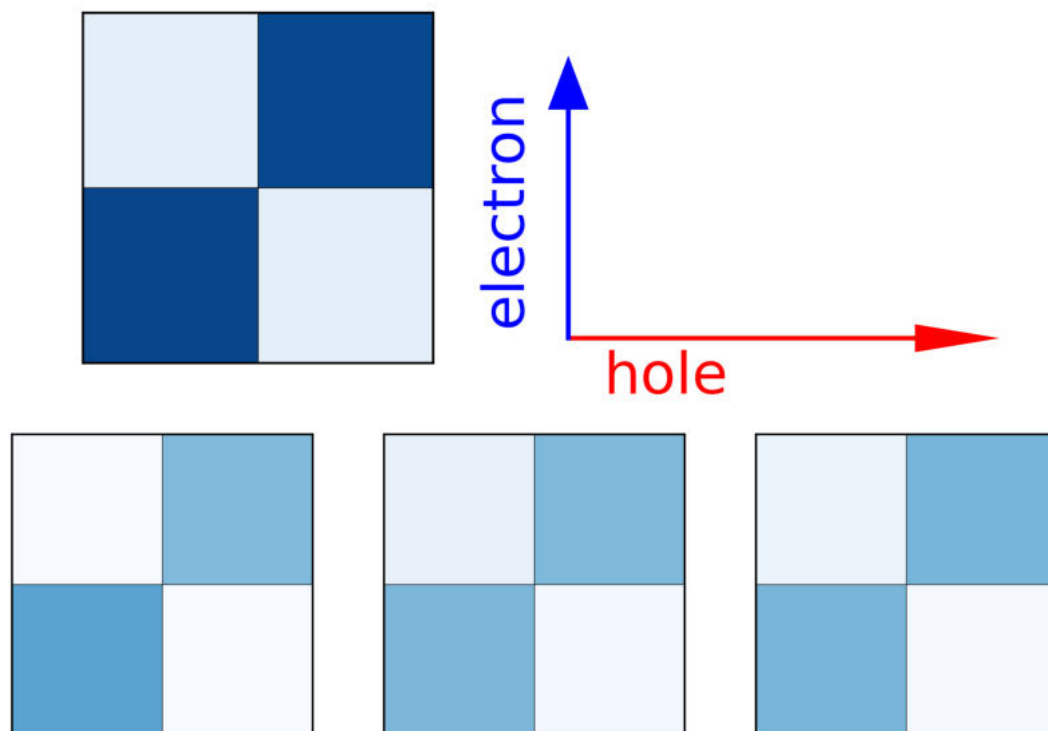
A Figura 21f mostra o dímero PD do naftaleno. A molécula de cima foi definida como o fragmento 1 e a debaixo o fragmento 2. As energias e forças do oscilador das primeiras transições permitidas por dipolo elétrico para o dímero PD do naftaleno são mostradas na Tabela 10. Os estados também estão deslocados para o azul em comparação com o resultado em nível PBE/PW e ao espectro experimental, mas as intensidades relativas apresentam bom acordo. O estado S_2 (3,602 eV) está relacionado à banda larga entre 2,5 e 3,5 eV. Os outros estados na Tabela 10 são próximos em energia e mostram baixas forças do oscilador óptico. Não há qualquer transição que se destaque individualmente para representar algum pico no espectro do dímero PD (Figura 24). Portanto, é difícil assinalar estas transições às bandas do espectro. Ainda assim, a banda larga em torno de 5 eV pode ser originada da soma dos muitos estados reportados na Tabela 10 na faixa de energia entre os singletos S_{24} e S_{40} . Resultados de TDDFT para os estados singletos do monômero são reportados na Tabela 22 (Apêndice C), mostrando que os estados calculados estão em energias similares em comparação ao dímero PD (e também comparados ao dímero TT, conforme discutido adiante).

Estado	Energia (eV)	f
S_2	3.602	0.903
S_4	3.997	0.072
S_{24}	5.725	0.046
S_{31}	5.906	0.015
S_{32}	5.956	0.015
S_{34}	6.038	0.059
S_{36}	6.092	0.096
S_{38}	6.109	0.021
S_{40}	6.160	0.039

Tabela 10 – Estados com maiores forças do oscilador óptico ($f \geq 0,01$) do dímero PD do perileno calculado em nível ω B97X-D/aug-cc-pVDZ.

A correlação elétron-buraco para a transição $S_0 \rightarrow S_2$ no dímero PD do perileno é mostrada na Figura 27 (primeira linha). Esta excitação pode ser associada sozinha à primeira banda no espectro. Este estado é predominantemente um excitação de Frenkel deslocalizada com pequenas contribuições de transferências de cargas nas unidades de perileno. Nota-se a simetria das cores no espectro, indicando que ambas as moléculas contribuem similarmente para a excitação. Este efeito pode ser racionalizado como sendo consequência da simetria do dímero PD. Já foi mostrado que este estado tem uma contribuição variável de CR, dependendo da geometria do dímero na simetria D_{2h} (CASANOVA, 2015). Esta tendência é confirmada no presente trabalho pelo pequeno caráter de CT do estado S_2 .

Figura 27 – Gráficos de correlação elétron-buraco para o perileno: a primeira linha representa o estado S_2 do dímero PD e também mostra a descrição dos eixos; a segunda linha representa os estados S_2 , S_{26} e S_{30} do dímero TT e também mostra a descrição dos eixos.



Fonte: elaborado pelo autor.

A Tabela 11 mostra as primeiras transições permitidas do dímero TT do perileno. A Figura 21g mostra este dímero: o fragmento 1 está à direita e o fragmento 2 à esquerda. O singlete S_2 mostra uma forte intensidade relacionada à primeira banda no espectro calculado em nível PBE/PW (Figura 24). Em geral, os estados excitados do dímero TT exibem um ordenamento ligeiramente diferente em comparação com o dímero PD. Em particular, destaca-se a alta intensidade do estado S_{26} (6,058 eV). O estado S_{30} (6,189 eV) também mostra uma intensidade relativamente alta, pouco acima da transição principal. A Figura 27 (segunda linha) mostra a análise dos singletos S_2 , S_{26} e S_{30} . O estado S_2 mostra um caráter de Frenkel deslocalizado com contribuição predominante do fragmento 1. No caso do estado S_{26} , este também é um estado FE deslocalizado, mas há uma pequena contribuição de CT do fragmento 2 para o fragmento 1. Isto é indicado pela fraca cor azul no quadrado esquerdo superior no gráfico de correlação elétron-buraco. Finalmente, a excitação ao estado S_{30} leva também a um FE deslocalizado.

Estado	Energia (eV)	f
S_2	3.603	1.069
S_{23}	5.901	0.013
S_{25}	6.018	0.202
S_{26}	6.058	1.910
S_{27}	6.067	0.020
S_{29}	6.100	0.021
S_{30}	6.189	0.736
S_{31}	6.238	0.026
S_{32}	6.267	0.027
S_{36}	6.351	0.104
S_{39}	6.428	0.015

Tabela 11 – Estados com maiores forças do oscilador óptico ($f \geq 0,01$) do dímero TT do perileno calculado em nível ω B97X-D/aug-cc-pVDZ.

6.3.2.3 PDI

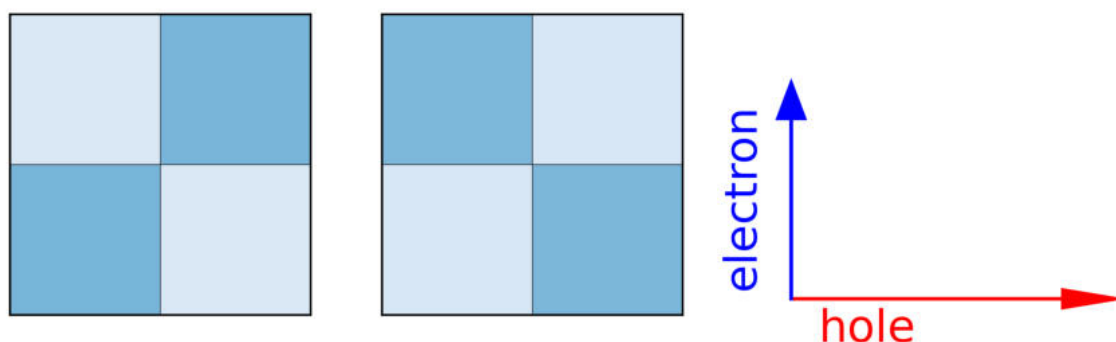
Os estados excitados opticamente ativos do PDI são mostrados na Tabela 12. A Figura 21j mostra o dímero PD do PDI. A estrutura molecular de cima foi definida como o fragmento 1 e a debaixo como o fragmento 2. O estado S_2 está deslocado para o azul, mas pode ser relacionado à primeira banda do espectro na Figura 25. Além disso, o estado S_4 pode ser atribuído à segunda banda vista para o dímero PD em 3,1 eV. Acima de 4 eV, alguns estados com baixas intensidades aparecem e podem ser relacionados às bandas de 4 a 5 eV em nível PBE/PW. Para comparação, a Tabela 23 (Apêndice C) mostra as energias e intensidades das transições para o monômero.

Estado	Energia (eV)	f
S_2	3.171	1.451
S_4	3.546	0.423
S_{10}	4.293	0.045
S_{12}	4.298	0.031
S_{28}	5.147	0.038
S_{35}	5.386	0.024

Tabela 12 – Estados com maiores forças do oscilador óptico ($f \geq 0,01$) do dímero PD do PDI calculado em nível ω B97X-D/aug-cc-pVDZ.

Para aprofundar o entendimento das primeiras duas bandas no dímero, os estados S_2 and S_4 foram analisados. Os gráficos de correlação elétron-buraco para o dímero de PDI podem ser visualizados na Figura 28. A primeira excitação (estado S_2) é uma FE deslocalizada com pequenas contribuições de CT simetricamente distribuídas entre os dois fragmentos. Curiosamente, o estado S_4 mostra uma característica não observada nos dímeros de naftaleno e perileno (Seções 6.3.2.1 and 6.3.2.2). Este

Figura 28 – Gráficos de correlação elétron-buraco para o PDI representando o estados S_2 , S_4 e também a descrição dos eixos.



Fonte: elaborado pelo autor.

estado mostra um significativo caráter de ressonância de carga com pequeno caráter de estado de Frenkel deslocalizado. Sabe-se que o segundo estado opticamente ativo do dímero de PDI (com R=H no grupo imida) pode ter caráter de CR dependendo do deslocamento longitudinal entre as moléculas (DAI *et al.*, 2022). É importante ressaltar que o presente trabalho lida com uma estrutura substituída no PDI. Além disso, a geometria do dímero e a orientação relativa entre as estruturas são diferentes daquelas utilizadas no trabalho de Dai et al (DAI *et al.*, 2022). Contudo, um caráter comparável de CR no segundo estado opticamente ativo ocorre em ambos os estudos.

6.4 CONCLUSÃO

No presente trabalho, propriedades de estados eletrônicos excitados de agregados orgânicos de naftaleno, perileno e PDI foram estudados na faixa de comprimentos de onda entre o visível e o VUV. As análises dos formatos das bandas, energias, intensidades e caráter dos estados excitados revelaram tendências relevantes. As interações intermoleculares mostraram grande impacto nos espectros de absorção destes sistemas quando comparados às espécies isoladas. Em geral, os cálculos TDDFT, utilizando a abordagem de Liouville-Lanczos, resultaram em bons acordos com os espectros experimentais para as moléculas isoladas. Além disso, a estrutura de cada dímero induziu diferentes efeitos em cada espectro. No caso do naftaleno, ambos os espectros dos dímeros são similares. Contudo, os dímeros PD e TT do perileno exibiram perfis espectrais bastante distintos. Ademais, apesar de a investigação ter envolvido apenas o espectro do dímero PD do PDI, percebe-se que a agregação também provoca modificações no espectro comparado com a molécula em fase gasosa.

Deve-se ressaltar que um funcional GGA foi empregado (PBE), o qual possui uma capacidade limitada para descrever fenômenos em sistemas discretos não-

periódicos, como moléculas e *clusters*. Ainda assim, formas de bandas e intensidades aceitáveis foram obtidas. De fato, alguns espectros deslocados para o vermelho foram obtidos para os monômeros e dímeros, mas este resultado era esperado, em algum grau, devido ao nível de cálculo. Enquanto a TDDFT pôde ser considerada adequada para prever excitações para os monômeros e dímeros, altos deslocamentos para o vermelho foram obtidos para os cristais, com o PDI sendo o caso mais extremo. Uma vez que a TDDFT, em nível PBE/PW, se mostrou menos capaz de descrever os espectros para os sólidos, cálculos GW-BSE também foram realizados. Com efeito, os espectros obtidos neste nível mostram excelentes *gaps* de banda ópticos. As formas das bandas são descritas de forma similar nos níveis GW-BSE e PBE/PW, mas não apresentam deslocamento batocrômico nos cálculos GW-BSE. Portanto, ainda que os desvios batocrômicos sejam preocupantes nos cristais, as intensidades são previstas corretamente nos cálculos PBE/PW. Outro aspecto em comum nos espectros dos sólidos são as bandas de absorção mais largas em comparação com os monômeros, em quaisquer dos métodos empregado.

A análise dos caracteres dos estados excitados dos dímeros mostrou características diferentes para cada agregado. O dímero PD do naftaleno apresenta predominantemente estados FE deslocalizados. Além disso, o dímero TT do naftaleno mostrou excitações altamente localizadas. Todos os estados excitados estudados para os dímeros PD e TT do perileno mostram caráter de estados FE com pequenas contribuições de CT. Adicionalmente, o dímero PD do PDI foi o único a mostrar um estado opticamente ativo com caráter de CR.

Os resultados deste estudo permitiram determinar os impactos da formação de agregados sobre os espectros de absorção e as naturezas de estados excitados. Os resultados apresentados mostram tendências consistentes nas propriedades de estados excitados. Este é um passo fundamental no aprofundamento do conhecimento de processos fotofísicos em materiais orgânicos. Portanto, este trabalho lança luz sobre a necessidade de que o desenvolvimento de novos dispositivos deve almejar não apenas novos compostos, mas também o aprimoramento do arranjo molecular para alavancar propriedades optoeletrônicas.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O impacto da agregação molecular sobre os espectros de fotoabsorção de sistemas contendo moléculas aromáticas foi investigado com o auxílio de abordagens teóricas. Moléculas com aplicações fundamentais como semicondutores orgânicos tiveram seus espectros detalhadamente descritos. Amplas faixas de energia foram investigadas, permitindo que regiões dos espectros de *clusters* raramente estudadas pudessem ser exploradas – como a região do VUV, acima da região de fotoionização dos compostos escolhidos. Os aglomerados moleculares deste trabalho envolveram as moléculas de benzeno, naftaleno, perileno e PDI. Ainda que o benzeno não seja adequado para aplicações como semicondutor devido ao alto *gap* de banda, seu estudo serviu como *benchmark* para o método – que seria posteriormente empregado para os outros agregados. Todos os sistemas foram examinados com pelo menos alguma metodologia fundamentada na TDDFT (método da continuação analítica com funções L^2 e método de Liouville-Lanczos). Além disso, o método GW-BSE também foi utilizado para a melhor descrição do *gap* de banda.

Em geral, nota-se que o efeito da agregação molecular é bastante relevante sobre as forças do oscilador e energias dos estados eletrônicos de menores energias (abaixo da fotoionização). A geometria do agregado também se mostrou crucial para a modificação dos perfis dos espectros, com dímeros PD e TT se mostrando significativamente distintos nas regiões de baixa energia para todos os compostos. Nas regiões acima dos limites de fotoionização, os espectros dos agregados se mostraram bastante similares para o benzeno. Ainda para o benzeno, transições proibidas foram observadas devido à superposição das funções de onda das unidades moleculares e também a pequenas distorções nas geometrias em comparação com as estruturas no grupo de ponto D_{6h} . O efeito da agregação molecular se mostrou tão relevante quanto o acoplamento vibrônico para a indução de transições proibidas. Notou-se que, dependendo da transição em estudo e da estrutura dimérica empregada, uma transição poderia ser mais impactada por um efeito ou por outro.

No que diz respeito aos espectros de naftaleno, perileno e PDI, o método de Liouville-Lanczos foi eficiente para os monômeros e dímeros, a um baixo custo computacional, já que se trata de uma abordagem baseada em TDDFT. Além disso, este método permite a determinação de largas faixas do espectro de fotoabsorção, apresentando um desempenho satisfatório, apesar de empregar-se um funcional GGA. Entretanto, a partir dos espectros dos sistemas cristalinos, nota-se que há um deslocamento batocrômico significativo para os três compostos. Em particular, o PDI teve seu espectro em nível PBE/PW mais de 1 eV deslocado para o vermelho. A fim de se

obter espectros compatíveis com os experimentais, cálculos *one shot* GW–BSE foram realizados. O método GW foi capaz de corrigir o *gap* de banda. Percebe-se, a partir da comparação entre os espectros PBE/PW e GW–BSE, que os espectros obtidos a partir do método com funções de Green não estão deslocados para o vermelho e apresentam boa concordância com os resultados experimentais.

Como perspectiva, futuros estudos podem investigar o desempenho do método GW–BSE em comparação com as abordagens de Liouville-Lanczos e a continuação analítica com funções L^2 para sistemas em fase gasosa e pequenos *clusters* moleculares. Sabe-se que o método GW–BSE é extremamente eficiente para o cálculo do espectro de absorção, porém apresenta alta demanda computacional. Uma comparação com os outros métodos citados – que são baseados na TDDFT – pode servir como um *benchmark* para que se avaliem as potencialidades e limitações destas abordagens.

REFERÊNCIAS

ADAMO, C.; BARONE, V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The pbe0 model. **The Journal of chemical physics**, American Institute of Physics, v. 110, n. 13, p. 6158–6170, 1999.

ALAM, S. *et al.* P3ht: Pcbm polymer solar cells from a didactic perspective. **Journal of Photonics for Energy**, Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers, v. 12, n. 3, p. 035501–035501, 2022.

ALJAWFI, R. N. *et al.* Photon harvesting and light trapping in pentacene and ptc-di-c13h27 for organic solar cell application. **Optik**, Elsevier, v. 258, p. 168931, 2022.

ANTHONY, J. E. The larger acenes: versatile organic semiconductors. **Angewandte Chemie International Edition**, Wiley Online Library, v. 47, n. 3, p. 452–483, 2008.

ARUNAN, E.; GUTOWSKY, H. S. The rotational spectrum, structure and dynamics of a benzene dimer. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 5, p. 4294–4296, 1993. ISSN 0021-9606. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.465035>>.

AVOIRD, A. van der *et al.* Vibration–rotation–tunneling states of the benzene dimer: an ab initio study. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, The Royal Society of Chemistry, v. 12, p. 8219–8240, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C002653K>>.

BALRAJ, B. *et al.* A critical review on decade progress and future prospects of p3ht: Pcbm bulk heterojunction solar cells. **Solar Energy**, Elsevier, v. 297, p. 113574, 2025.

BARONI, S.; GEBAUER, R. The liouville-lanczos approach to time-dependent density-functional (perturbation) theory. In: **Fundamentals of Time-Dependent Density Functional Theory**. [S.l.]: Springer, 2012. p. 375–390.

BARONI, S. *et al.* Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. **Reviews of Modern Physics**, v. 73, n. 2, p. 515–562, jul 2001. ISSN 0034-6861. Disponível em: <<http://journals.aps.org/rmp/abstract/10.1103/RevModPhys.73.515>><https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.73.515>>.

BAURI, J.; CHOUDHARY, R. B.; MANDAL, G. Recent advances in efficient emissive materials-based oled applications: a review. **Journal of Materials Science**, Springer, v. 56, n. 34, p. 18837–18866, 2021.

BAYINDIR, S. *et al.* The electrical and photophysical performances of axially-substituted naphthalene diimide-based small molecules as interface layer. **Materials Science and Engineering: B**, Elsevier, v. 294, p. 116510, 2023.

BERNHARDSSON, A. *et al.* A theoretical study of the 1B2u and 1B1u vibronic bands in benzene. **The Journal of Chemical Physics**, v. 112, n. 6, p. 2798–2809, 02 2000.

BHAT, V.; CALLAWAY, C. P.; RISKÓ, C. Computational approaches for organic semiconductors: from chemical and physical understanding to predicting new materials. **Chemical Reviews**, ACS Publications, v. 123, n. 12, p. 7498–7547, 2023.

BHOSALE, S. V.; JANI, C. H.; LANGFORD, S. J. Chemistry of naphthalene diimides. **Chemical Society Reviews**, Royal Society of Chemistry, v. 37, n. 2, p. 331–342, 2008.

BHOSALE, S. V. *et al.* Naphthalene diimides: perspectives and promise. **Chem. Soc. Rev.**, The Royal Society of Chemistry, v. 50, p. 9845–9998, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/D0CS00239A>>.

BIALAS, A. L.; SPANO, F. C. A holstein–peierls approach to excimer spectra: The evolution from vibronically structured to unstructured emission. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 126, n. 8, p. 4067–4081, 2022.

BIALAS, D. *et al.* Perspectives in dye chemistry: A rational approach toward functional materials by understanding the aggregate state. **Journal of the American Chemical Society**, v. 143, n. 12, p. 4500–4518, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jacs.0c13245>>.

BLASE, X.; ATTACCALITE, C. Charge-transfer excitations in molecular donor-acceptor complexes within the many-body bethe-salpeter approach. **Applied Physics Letters**, v. 99, n. 17, p. 171909, 10 2011. ISSN 0003-6951. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.3655352>>.

BLASE, X. *et al.* The bethe–salpeter equation formalism: From physics to chemistry. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, ACS Publications, v. 11, n. 17, p. 7371–7382, 2020.

BORGES, I. *et al.* Forbidden transitions in benzene. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 621, n. 1, p. 99–105, 2003. ISSN 0166-1280. 2001 Quitel S.I. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0166128002005377>>.

BOTOSHANSKY, M.; HERBSTEIN, F. H.; KAPON, M. Towards a complete description of a polymorphic crystal: The example of perylene: Redetermination of the structures of the (z= 2 and 4) polymorphs. **Helvetica chimica acta**, Wiley Online Library, v. 86, n. 4, p. 1113–1128, 2003.

BRABEC, J. *et al.* Efficient algorithms for estimating the absorption spectrum within linear response tddft. **Journal of chemical theory and computation**, ACS Publications, v. 11, n. 11, p. 5197–5208, 2015.

BRÉDAS, J.-L. *et al.* Charge-transfer and energy-transfer processes in π -conjugated oligomers and polymers: A molecular picture. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 11, p. 4971–5004, 2004.

BRÉDAS, J.-L. *et al.* Molecular understanding of organic solar cells: The challenges. **Accounts of Chemical Research**, v. 42, n. 11, p. 1691–1699, 2009.

BRONSTEIN, H. *et al.* The role of chemical design in the performance of organic semiconductors. **Nature Reviews Chemistry**, Nature Publishing Group UK London, v. 4, n. 2, p. 66–77, 2020.

BUDZIANOWSKI, A.; KATRUSIAK, A. Pressure-frozen benzene i revisited. **Acta Crystallographica Section B: Structural Science**, International Union of Crystallography, v. 62, n. 1, p. 94–101, 2006.

CAMPETELLA, M. *et al.* Charge transfer excitations in tddft: A ghost-hunter index. **Journal of Computational Chemistry**, Wiley Online Library, v. 38, n. 25, p. 2151–2156, 2017.

CAO, J.; YANG, S. Progress in perylene diimides for organic solar cell applications. **RSC Adv.**, The Royal Society of Chemistry, v. 12, p. 6966–6973, 2022. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/D1RA08484D>>.

CAPALBO, F. J. *et al.* New benzene absorption cross sections in the vuv, relevance for titan's upper atmosphere. **Icarus**, Elsevier, v. 265, p. 95–109, 2016.

CARDOZO, T. M. *et al.* Dynamics of benzene excimer formation from the parallel-displaced dimer. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 21, n. 26, p. 13916–13924, 2019.

CASANOVA, D. Theoretical investigations of the perylene electronic structure: Monomer, dimers, and excimers. **International Journal of Quantum Chemistry**, Wiley Online Library, v. 115, n. 7, p. 442–452, 2015.

CHAI, J.-D.; HEAD-GORDON, M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 10, n. 44, p. 6615–6620, 2008.

CHAI, J. D.; HEAD-GORDON, M. Systematic optimization of long-range corrected hybrid density functionals. **Journal of Chemical Physics**, v. 128, n. 8, 2008. ISSN 00219606.

CHEN, W. *et al.* A perylene diimide (pdi)-based small molecule with tetrahedral configuration as a non-fullerene acceptor for organic solar cells. **Journal of Materials Chemistry C**, Royal Society of Chemistry, v. 3, n. 18, p. 4698–4705, 2015.

CHEN, Z.; OBAID, S. N.; LU, L. Recent advances in organic optoelectronic devices for biomedical applications. **Opt. Mater. Express**, Optica Publishing Group, v. 9, n. 9, p. 3843–3856, 2019. Disponível em: <<https://opg.optica.org/ome/abstract.cfm?URI=ome-9-9-3843>>.

CHENG, P.; ZHAO, X.; ZHAN, X. Perylene diimide-based oligomers and polymers for organic optoelectronics. **Accounts of Materials Research**, ACS Publications, v. 3, n. 3, p. 309–318, 2022.

CHUANG, C. *et al.* Generalized kasha's model: T-dependent spectroscopy reveals short-range structures of 2d excitonic systems. **Chem**, v. 5, n. 12, p. 3135–3150, 2019. ISSN 2451-9294. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2451929419303821>>.

COROPCEANU, V. *et al.* Charge transport in organic semiconductors. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 4, p. 926–952, 2007.

CRACIUNESCU, L. *et al.* Cluster-based approach utilizing optimally tuned td-dft to calculate absorption spectra of organic semiconductor thin films. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 19, n. 24, p. 9369–9387, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jctc.3c01107>>.

CRACIUNESCU, L. *et al.* Accurate polarization-resolved absorption spectra of organic semiconductor thin films using first-principles quantum-chemical methods: Pentacene as a case study. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 13, n. 16, p. 3726–3731, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.2c00573>>.

DAI, L. *et al.* Helical π -extended terrylene diimide dimer based on ring-fused ethylene bridge for organic solar cells. **Asian Journal of Organic Chemistry**, Wiley Online Library, v. 14, n. 2, p. e202400548, 2025.

DAI, Y. *et al.* Intermolecular interactions and charge resonance contributions to triplet and singlet exciton states of oligoacene aggregates. **Molecules**, MDPI, v. 28, n. 1, p. 119, 2022.

DAI, Y.; RAMBALDI, F.; NEGRI, F. Eclipsed and twisted excimers of pyrene and 2-azapyrene: How nitrogen substitution impacts excimer emission. **Molecules**, MDPI, v. 29, n. 2, 2024.

DAI, Y. *et al.* Impact of charge-resonance excitations on ct-mediated j-type aggregation in singlet and triplet exciton states of perylene di-imide aggregates: A tddft investigation. **Computation**, MDPI, v. 10, n. 2, p. 18, 2022.

DAWES, A. *et al.* Vacuum ultraviolet photoabsorption spectroscopy of crystalline and amorphous benzene. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 19, n. 40, p. 27544–27555, 2017.

DAWES, A. *et al.* Probing the interaction between solid benzene and water using vacuum ultraviolet and infrared spectroscopy. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 20, n. 22, p. 15273–15287, 2018.

DING, P. *et al.* Stability of organic solar cells: toward commercial applications. **Chemical Society Reviews**, Royal Society of Chemistry, v. 53, n. 5, p. 2350–2387, 2024.

DIRI, K.; KRYLOV, A. I. Electronic states of the benzene dimer: a simple case of complexity. **The Journal of Physical Chemistry A**, ACS Publications, v. 116, n. 1, p. 653–662, 2012.

DUBINETS, N.; SAFONOV, A.; BAGATURYANTS, A. Structures and binding energies of the naphthalene dimer in its ground and excited states. **The Journal of Physical Chemistry A**, ACS Publications, v. 120, n. 17, p. 2779–2782, 2016.

EVANS, A. M. *et al.* Controlled n-doping of naphthalene-diimide-based 2d polymers. **Advanced Materials**, Wiley Online Library, v. 34, n. 22, p. 2101932, 2022.

FENG, R.; COOPER, G.; BRION, C. Dipole (e, e) spectroscopic studies of benzene: quantitative photoabsorption in the uv, vuv and soft x-ray regions. **Journal of electron spectroscopy and related phenomena**, Elsevier, v. 123, n. 2-3, p. 199–209, 2002.

FERGUSON, A.; JONES, T. Photophysics of ptcda and me-ptcdi thin films: effects of growth temperature. **The Journal of Physical Chemistry B**, ACS Publications, v. 110, n. 13, p. 6891–6898, 2006.

FERGUSON, J. Absorption and emission spectra of the perylene dimer. **The Journal of Chemical Physics**, American Institute of Physics, v. 44, n. 7, p. 2677–2683, 1966.

FRISCH, M. J. *et al.* **Gaussian09 Revision A.01**. 2016. <<https://gaussian.com/>>.

FRISCH, M. J. *et al.* **Gaussian16 Revision C.01**. 2016. Gaussian Inc. Wallingford CT.

FROITZHEIM, T. *et al.* Benchmarking charge-transfer excited states in tadf emitters: δ dft outperforms td-dft for emission energies. **The Journal of Physical Chemistry A**, ACS Publications, v. 128, n. 30, p. 6324–6335, 2024.

FU, J. *et al.* Rational molecular and device design enables organic solar cells approaching 20% efficiency. **Nature communications**, Nature Publishing Group UK London, v. 15, n. 1, p. 1830, 2024.

FUKE, K. *et al.* The polarized reflection and absorption spectra of perylene crystals in monomeric and dimeric forms. **Journal of Molecular Spectroscopy**, Elsevier, v. 63, n. 1, p. 98–107, 1976.

FURUE, R. *et al.* Aggregation-induced delayed fluorescence based on donor/acceptor-tethered janus carborane triads: Unique photophysical properties of nondoped oleds. **Angewandte Chemie International Edition**, Wiley Online Library, v. 55, n. 25, p. 7171–7175, 2016.

GAN, Z. *et al.* Electrostatic force promoted intermolecular stacking of polymer donors toward 19.4% efficiency binary organic solar cells. **Nature communications**, Nature Publishing Group UK London, v. 14, n. 1, p. 6297, 2023.

GE, X. *et al.* turbotddft 2.0—hybrid functionals and new algorithms within time-dependent density-functional perturbation theory. **Computer Physics Communications**, Elsevier, v. 185, n. 7, p. 2080–2089, 2014.

GEORGE, G.; MORRIS, G. The intensity of absorption of naphthalene from 30 000 cm^{-1} to 53 000 cm^{-1} . **Journal of Molecular Spectroscopy**, Elsevier, v. 26, n. 1, p. 67–71, 1968.

GIANNOZZI, P. *et al.* Advanced capabilities for materials modelling with quantum espresso. **Journal of physics: Condensed matter**, IOP Publishing, v. 29, n. 46, p. 465901, 2017.

GIANNOZZI, P. *et al.* Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. **Journal of physics: Condensed matter**, IOP Publishing, v. 21, n. 39, p. 395502, 2009.

GIANNOZZI, P. *et al.* Quantum espresso toward the exascale. **The Journal of chemical physics**, AIP Publishing, v. 152, n. 15, 2020.

GIANNOZZI, P. *et al.* Quantum espresso toward the exascale. **The Journal of Chemical Physics**, v. 152, n. 15, p. 154105, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/5.0005082>>.

GOERIGK, L.; CASANOVA-PAÉZ, M. The Trip to the Density Functional Theory Zoo Continues: Making a Case for Time-Dependent Double Hybrids for Excited-State Problems. **Australian Journal of Chemistry**, v. 74, n. 1, p. 3–15, 2021. ISSN 14450038.

- GOERIGK, L.; GRIMME, S. Calculation of electronic circular dichroism spectra with time-dependent double-hybrid density functional theory. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 113, n. 4, p. 767–776, 2009. ISSN 10895639.
- GRAAF, H. *et al.* Optical spectroscopy of trap states in amorphous perylene derivative films. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 115, n. 16, p. 8150–8154, 2011.
- GÜNTHER, M. *et al.* Models and mechanisms of ternary organic solar cells. **Nature Reviews Materials**, Nature Publishing Group UK London, v. 8, n. 7, p. 456–471, 2023.
- GUO, C. *et al.* A polycrystalline polymer donor as pre-aggregate toward ordered molecular aggregation for 19.3% efficiency binary organic solar cells. **Advanced Materials**, Wiley Online Library, v. 35, n. 41, p. 2304921, 2023.
- GUO, C. *et al.* Light-induced quinone conformation of polymer donors toward 19.9% efficiency organic solar cells. **Energy & Environmental Science**, Royal Society of Chemistry, v. 17, n. 7, p. 2492–2499, 2024.
- GUO, Z. *et al.* Supramolecular self-assembly of perylene bisimide derivatives assisted by various groups. **Langmuir**, ACS Publications, v. 35, n. 2, p. 342–358, 2018.
- GYAMFI, J. A. Fundamentals of quantum mechanics in liouville space. **European Journal of Physics**, IOP Publishing, v. 41, n. 6, p. 063002, 2020.
- HÄDICKE, E.; GRASER, F. Structures of eleven perylene-3, 4: 9, 10-bis (dicarboximide) pigments. **Crystal Structure Communications**, International Union of Crystallography, v. 42, n. 2, p. 189–195, 1986.
- HANAZAKI, I. Vapor-phase electron donor-acceptor complexes of tetracyanoethylene and of sulfur dioxide. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 76, n. 14, p. 1982–1989, 1972. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/j100658a012>>.
- HARIHARAN, P. C.; POPLÉ, J. A. The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies. **Theoretica chimica acta**, Springer, v. 28, p. 213–222, 1973.
- HE, Q. *et al.* Ring fusion in tetrathienylethene cored perylene diimide tetramers affords acceptors with strong and broad absorption in the near-uv to visible region. **Journal of Materials Chemistry C**, Royal Society of Chemistry, v. 8, n. 48, p. 17237–17244, 2020.
- HE, Y.; LI, Y. Fullerene derivative acceptors for high performance polymer solar cells. **Physical chemistry chemical physics**, Royal Society of Chemistry, v. 13, n. 6, p. 1970–1983, 2011.
- HEDIN, L. New method for calculating the one-particle green's function with application to the electron-gas problem. **Physical Review**, APS, v. 139, n. 3A, p. A796, 1965.
- HENSON, B. F. *et al.* Raman-vibronic double-resonance spectroscopy of benzene dimer isotopomers. **The Journal of Chemical Physics**, v. 97, n. 4, p. 2189–2208, 1992. ISSN 0021-9606. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.463111>>.

HERNÁNDEZ, F. J.; CRESPO-OTERO, R. Modeling excited states of molecular organic aggregates for optoelectronics. **Annual Review of Physical Chemistry**, Annual Reviews, v. 74, p. 547–571, 2023.

HESTAND, N. J.; SPANO, F. C. Molecular aggregate photophysics beyond the kasha model: novel design principles for organic materials. **Accounts of chemical research**, ACS Publications, v. 50, n. 2, p. 341–350, 2017.

HESTAND, N. J.; SPANO, F. C. Expanded theory of h-and j-molecular aggregates: the effects of vibronic coupling and intermolecular charge transfer. **Chemical reviews**, ACS Publications, v. 118, n. 15, p. 7069–7163, 2018.

HOFFMANN, J. *et al.* Tuning the aggregation behaviour of bn-coronene diimides with imide substituents and their performance in devices (oleds and ofets). **Journal of Materials Chemistry C**, Royal Society of Chemistry, v. 9, n. 41, p. 14720–14729, 2021.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical review**, APS, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964.

HOLZINGER, R. *et al.* Scaling law for kasha's rule in photoexcited molecular aggregates. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 128, n. 19, p. 3910–3915, 2024. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpca.4c00342>>.

HUANG, H. *et al.* Aggregation caused quenching to aggregation induced emission transformation: a precise tuning based on bn-doped polycyclic aromatic hydrocarbons toward subcellular organelle specific imaging. **Chemical Science**, Royal Society of Chemistry, v. 13, n. 11, p. 3129–3139, 2022.

HUANG, S. *et al.* Enhancing internal electric field of 3d porous chitosan-pdi polymer with donor-acceptor structure for efficient photocatalytic advanced oxidation. **Applied Catalysis B: Environment and Energy**, Elsevier, v. 347, p. 123790, 2024.

HUDSON, R. J. *et al.* Quantifying the relaxation dynamics of higher electronic excited states in perylene. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, ACS Publications, v. 14, n. 36, p. 8000–8008, 2023.

HUO, Y. *et al.* Aggregation-induced narrowband isomeric fluorophores for ultraviolet nondoped oleds by engineering multiple nonbonding interactions. **Aggregate**, Wiley Online Library, p. e391, 2023.

HUSSAIN, W. *et al.* A comprehensive analysis of electronic transitions in naphthalene and perylene diimide derivatives through computational methods. **International Journal of Quantum Chemistry**, Wiley Online Library, v. 124, n. 1, p. e27223, 2024.

IKRAM, M. *et al.* Efficient inverted hybrid solar cells using both cuo and p3ht as an electron donor materials. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, Springer, v. 26, n. 9, p. 6478–6483, 2015.

JAIN, A. *et al.* Advances in organic solar cells: Materials, progress, challenges and amelioration for sustainable future. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, Elsevier, v. 63, p. 103632, 2024.

JAMEEL, M. A. *et al.* Naphthalene diimide-based electron transport materials for perovskite solar cells. **Journal of Materials Chemistry A**, Royal Society of Chemistry, v. 9, n. 48, p. 27170–27192, 2021.

JENSEN, F. **Introduction to computational chemistry**. [S.l.]: John Wiley & sons, 2017.

JIANG, H. *et al.* High-performance five-ring-fused organic semiconductors for field-effect transistors. **Chemical Society Reviews**, Royal Society of Chemistry, v. 51, n. 8, p. 3071–3122, 2022.

JOCHIMS, H. *et al.* Vuv peaks in absorption spectra and photoion yield curves of polycyclic aromatic hydrocarbons and related compounds. **International journal of mass spectrometry and ion processes**, Elsevier, v. 167, p. 35–53, 1997.

JORNET-SOMOZA, J.; LEBEDEVA, I. Real-time propagation tddft and density analysis for exciton coupling calculations in large systems. **Journal of Chemical Theory and Computation**, ACS Publications, v. 15, n. 6, p. 3743–3754, 2019.

JR, T. H. D. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. i. the atoms boron through neon and hydrogen. **The Journal of chemical physics**, American Institute of Physics, v. 90, n. 2, p. 1007–1023, 1989.

KABIR, E. *et al.* Chemical, spectral, biological, and toxicological studies of some benzene derivatives used in pharmaceuticals: In silico approach. **Journal of Tropical Pharmacy and Chemistry**, v. 8, n. 2, p. 101–115, Dec. 2024. Disponível em: <<https://jtpc.jurnalfamul.com/index.php/jtpc/article/view/621>>.

KASHA, M. Energy transfer mechanisms and the molecular exciton model for molecular aggregates. **Radiation research**, JSTOR, v. 20, n. 1, p. 55–70, 1963.

KASHA, M.; RAWLS, H. R.; EL-BAYOUMI, M. A. The exciton model in molecular spectroscopy. **Pure and Applied Chemistry VIIIth**, De Gruyter, v. 11, n. 3-4, p. 371–392, 1965.

KAUFMANN, K.; BAUMEISTER, W.; JUNGEN, M. Universal gaussian basis sets for an optimum representation of rydberg and continuum wavefunctions. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, IOP Publishing, v. 22, n. 14, p. 2223, 1989.

KELLER, J. W.; COPLAN, M.; GORUGANTHU, R. Electron energy loss spectra of polycyclic aromatic hydrocarbons. **Astrophysical Journal, Part 1 (ISSN 0004-637X)**, vol. 391, no. 2, June 1, 1992, p. 872-875., v. 391, p. 872–875, 1992.

KILLAT, U. Optical properties of solid benzene derived from electron energy losses. **Zeitschrift für Physik**, Springer, v. 263, n. 1, p. 83–88, 1973.

KILLAT, U. Optical properties of c₆h₁₂, c₆h₁₀, c₆h₈, c₆h₆, c₇h₈, c₆h₅cl and c₅h₅n in the solid and gaseous state derived from electron energy losses. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, IOP Publishing, v. 7, n. 13, p. 2396, 1974.

KIM, T. *et al.* π -stacking-dependent vibronic couplings drive excited-state dynamics in perylenediimide assemblies. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 144, n. 25, p. 11386–11396, 2022.

KIM, Y.-J. *et al.* Hierarchical self-assembly of perylene diimide (pdi) crystals. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, ACS Publications, v. 11, n. 10, p. 3934–3940, 2020.

KIŞNIŞCI, Z.; YÜKSEL, Ö.; KUŞ, M. Optical properties of perylene-monoimide (pmi) and perylene-diimide (pdi) organic semiconductor thin films. **Synthetic metals**, Elsevier, v. 194, p. 193–197, 2014.

KLUES, M.; WITTE, G. Crystalline packing in pentacene-like organic semiconductors. **CrystEngComm**, Royal Society of Chemistry, v. 20, n. 1, p. 63–74, 2018.

KOBAISI, M. A. *et al.* Functional naphthalene diimides: synthesis, properties, and applications. **Chemical reviews**, ACS Publications, v. 116, n. 19, p. 11685–11796, 2016.

KOCH, E.-E.; OTTO, A. Vacuum ultra-violet and electron energy loss spectroscopy of gaseous and solid organic compounds. **International Journal for Radiation Physics and Chemistry**, Elsevier, v. 8, n. 1-2, p. 113–150, 1976.

KOCH, E.-E.; OTTO, A.; RADLER, K. The vacuum ultraviolet spectrum of naphthalene vapour for photon energies from 5 to 30 ev. **Chemical Physics Letters**, Elsevier, v. 16, n. 1, p. 131–135, 1972.

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

KOLESOV, G. *et al.* Real-time td-dft with classical ion dynamics: Methodology and applications. **Journal of Chemical Theory and Computation**, ACS Publications, v. 12, n. 2, p. 466–476, 2016.

KOZMA, E.; CATELLANI, M. Perylene diimides based materials for organic solar cells. **Dyes and Pigments**, Elsevier, v. 98, n. 1, p. 160–179, 2013.

KRESSE, G.; JOUBERT, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. **Physical review b**, APS, v. 59, n. 3, p. 1758, 1999.

LANGHOFF, P. Stieltjes imaging of atomic and molecular photoabsorption profiles. **Chemical Physics Letters**, Elsevier, v. 22, n. 1, p. 60–64, 1973.

LEE, H. *et al.* Stretchable organic optoelectronic devices: Design of materials, structures, and applications. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 146, p. 100631, 2021. ISSN 0927-796X. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927796X21000267>>.

LEE, S. K. *et al.* Electrochemistry, spectroscopy and electrogenerated chemiluminescence of perylene, terrylene, and quaterrylene diimides in aprotic solution. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 121, n. 14, p. 3513–3520, 1999.

LI, G. *et al.* What is the role of non-fullerene acceptor symmetry in polymer solar cell efficiency? **Joule**, Elsevier, v. 7, n. 9, p. 2152–2173, 2023.

LI, J. *et al.* Symmetry forbidden vibronic spectra and internal conversion in benzene. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 12, n. 45, p. 14967–14976, 2010.

LI, Y.; WAN, J.; XU, X. Theoretical study of the vertical excited states of benzene, pyrimidine, and pyrazine by the symmetry adapted cluster—configuration interaction method. **Journal of Computational Chemistry**, Wiley Online Library, v. 28, n. 10, p. 1658–1667, 2007.

LIANG, N.; MENG, D.; WANG, Z. Giant rylene imide-based electron acceptors for organic photovoltaics. **Accounts of chemical research**, ACS Publications, v. 54, n. 4, p. 961–975, 2021.

LIJINA, M. *et al.* Keeping the chromophores crossed: evidence for null exciton splitting. **Chemical Society Reviews**, Royal Society of Chemistry, v. 52, n. 19, p. 6664–6679, 2023.

LONG, S. *et al.* Energy transfer and spectroscopic characterization of a perylenetetracarboxylic diimide (pdi) hexamer. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 17, n. 28, p. 18567–18576, 2015.

LORENZONI, A. *et al.* Theoretical insights on morphology and charge transport properties of two-dimensional n, n'-ditridecylperylene-3, 4, 9, 10-tetra carboxylic diimide aggregates. **RSC advances**, Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 47, p. 40724–40730, 2016.

LUCCHESI, R. R.; MCKOY, V. Application of the schwinger variational principle to electron-ion scattering in the static-exchange approximation. **Physical Review A**, APS, v. 21, n. 1, p. 112, 1980.

LUO, D. *et al.* Recent progress in organic solar cells based on non-fullerene acceptors: materials to devices. **Journal of Materials Chemistry A**, Royal Society of Chemistry, v. 10, n. 7, p. 3255–3295, 2022.

LUO, D. *et al.* Recent progress in organic solar cells based on non-fullerene acceptors: materials to devices. **J. Mater. Chem. A**, The Royal Society of Chemistry, v. 10, p. 3255–3295, 2022.

MA, S. *et al.* Organic molecular aggregates: From aggregation structure to emission property. **Aggregate**, Wiley Online Library, v. 2, n. 4, p. e96, 2021.

MALCIOĞLU, O. B. *et al.* turbotddft—a code for the simulation of molecular spectra using the liouville–lanczos approach to time-dependent density-functional perturbation theory. **Computer Physics Communications**, Elsevier, v. 182, n. 8, p. 1744–1754, 2011.

MALL, C.; TIWARI, S.; SOLANKI, P. P. A plausible mechanism in premicellar aggregates for photocurrent generation in photogalvanic cell for simultaneously solar power conversion and storage. **Energy Conversion and Management**, Elsevier, v. 268, p. 116039, 2022.

MAO, L. *et al.* Rational design of phenothiazine-based organic dyes for dye-sensitized solar cells: the influence of π -spacers and intermolecular aggregation on their photovoltaic performances. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 124, n. 17, p. 9233–9242, 2020.

MARQUES, M. A. *et al.* octopus: a first-principles tool for excited electron–ion dynamics. **Computer Physics Communications**, Elsevier, v. 151, n. 1, p. 60–78, 2003.

MCLEAN, A.; CHANDLER, G. Contracted gaussian basis sets for molecular calculations. i. second row atoms, $z = 11-18$. **The Journal of chemical physics**, American Institute of Physics, v. 72, n. 10, p. 5639–5648, 1980.

MCRAE, E. G.; KASHA, M. Enhancement of phosphorescence ability upon aggregation of dye molecules. **The Journal of Chemical Physics**, American Institute of Physics, v. 28, n. 4, p. 721–722, 1958.

MEGOW, J. *et al.* Calculating optical absorption spectra of thin polycrystalline organic films: Structural disorder and site-dependent van der waals interaction. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 119, n. 10, p. 5747–5751, 2015.

MIURA, M.; AOKI, Y.; CHAMPAGNE, B. Assessment of time-dependent density functional schemes for computing the oscillator strengths of benzene, phenol, aniline, and fluorobenzene. **The Journal of chemical physics**, AIP Publishing, v. 127, n. 8, 2007.

MONTSERRAT, R.; OLIVEIRA, R. R.; ROCHA, A. B. Total absorption spectrum of benzene aggregates obtained from two different approaches. **Journal of Molecular Modeling**, Springer, v. 30, n. 3, p. 66, 2024. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/BF02351864#citeas>>.

MONTSERRAT, R.; OLIVEIRA, R. R.; ROCHA, A. B. Total absorption spectrum of benzene aggregates obtained from two different approaches. **Journal of Molecular Modeling**, v. 30, n. 3, p. 66, mar 2024. ISSN 1610-2940. Disponível em: <<https://link.springer.com/10.1007/s00894-024-05859-7>>.

MONTSERRAT, R. *et al.* Signatures in vibrational and vibronic spectra of benzene molecular clusters. **The Journal of Physical Chemistry A**, ACS Publications, v. 129, n. 15, p. 3435–3444, 2025.

MONTSERRAT, R. *et al.* Signatures in Vibrational and Vibronic Spectra of Benzene Molecular Clusters. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 129, n. 15, p. 3435–3444, apr 2025. ISSN 1089-5639. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpca.4c08700>>.

MORAB, S.; SUNDARAM, M. M.; PIVRIKAS, A. Review on charge carrier transport in inorganic and organic semiconductors. **Coatings**, MDPI, v. 13, n. 9, p. 1657, 2023.

MUHAMMED, M. M.; MOKKATH, J. H. Linear acene molecules in plasmonic cavities: mapping evolution of optical absorption spectra and electric field intensity enhancements. **New Journal of Chemistry**, Royal Society of Chemistry, v. 43, n. 27, p. 10774–10783, 2019.

MÜLLER, M. *et al.* Bnb-modified perylene, terrylene, and quaterrylene diimides: Introduction of the π -accepting and aggregation-suppressing diborinic imide group in rylene dyes. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, 2025.

MUNIZ-MIRANDA, F. *et al.* Aggregation effects on pigment coatings: Pigment red 179 as a case study. **ACS omega**, ACS Publications, v. 4, n. 23, p. 20315–20323, 2019.

MUNOZ-MARMOL, R. *et al.* Effect of substituents at imide positions on the laser performance of 1, 7-bay-substituted perylenediimide dyes. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 125, n. 22, p. 12277–12288, 2021.

MURRELL, J. N.; POPLE, J. A. The intensities of the symmetry-forbidden electronic bands of benzene. **Proceedings of the Physical Society. Section A**, v. 69, n. 3, p. 245, mar 1956. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1088/0370-1298/69/3/307>>.

NABIL, E. *et al.* Optimizing the cosensitization effect of sq02 dye on bp-2 dye-sensitized solar cells: A computational quantum chemical study. **Journal of Chemical Information and Modeling**, ACS Publications, v. 61, n. 10, p. 5098–5116, 2021.

NAQVI, S.; KUMAR, M.; KUMAR, R. Facile synthesis and evaluation of electron transport and photophysical properties of photoluminescent pdi derivatives. **ACS omega**, ACS Publications, v. 4, n. 22, p. 19735–19745, 2019.

NAWAZ, A. *et al.* Impact of planar and vertical organic field-effect transistors on flexible electronics. **Advanced Materials**, Wiley Online Library, v. 35, n. 11, p. 2204804, 2023.

NEESE, F. A critical evaluation of DFT, including time-dependent DFT, applied to bioinorganic chemistry. **Journal of Biological Inorganic Chemistry**, v. 11, n. 6, p. 702–711, 2006. ISSN 09498257.

NEESE, F. Software update: The orca program system—version 5.0. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, Wiley Online Library, v. 12, n. 5, p. e1606, 2022.

NEGRIN-YUVERO, H. *et al.* Vibronic photoexcitation dynamics of perylene diimide: Computational insights. **The Journal of Physical Chemistry A**, ACS Publications, v. 126, n. 5, p. 733–741, 2022.

NEMETH, G.; SELZLE, H.; SCHLAG, E. Magnetic zeke experiments with mass analysis. **Chemical physics letters**, Elsevier, v. 215, n. 1-3, p. 151–155, 1993.

NIU, Y. *et al.* Expanding the potential of biosensors: a review on organic field effect transistor (ofet) and organic electrochemical transistor (oect) biosensors. **Materials Futures**, IOP Publishing, v. 2, n. 4, p. 042401, 2023.

NOMAN, M.; KHAN, Z.; JAN, S. T. A comprehensive review on the advancements and challenges in perovskite solar cell technology. **RSC advances**, Royal Society of Chemistry, v. 14, n. 8, p. 5085–5131, 2024.

ODDERSHEDE, J.; LARSEN, S. Charge density study of naphthalene based on x-ray diffraction data at four different temperatures and theoretical calculations. **The Journal of Physical Chemistry A**, ACS Publications, v. 108, n. 6, p. 1057–1063, 2004.

OSTROVERKHOVA, O. Organic optoelectronic materials: Mechanisms and applications. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 22, p. 13279–13412, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00127>>.

PANTOS, E.; PHILIS, J.; BOLOVINOS, A. The extinction coefficient of benzene vapor in the region 4.6 to 36 ev. **Journal of Molecular Spectroscopy**, v. 72, n. 1, p. 36–43, 1978. ISSN 0022-2852. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022285278900413>>.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical review letters**, APS, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996.

PETRUSHENKO, I.; PETRUSHENKO, K. Electronic transitions in noncovalent bodipy dimers: Td-dft study. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Elsevier, v. 275, p. 121151, 2022.

PITONAK, M. *et al.* Benzene dimer: High-level wave function and density functional theory calculations. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 4, n. 11, p. 1829–1834, 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ct800229h>>.

PLASSER, F. Theodore: A toolbox for a detailed and automated analysis of electronic excited state computations. **The Journal of chemical physics**, AIP Publishing, v. 152, n. 8, 2020.

POLYUTOV, S.; KÜHN, O.; PULLERITS, T. Exciton-vibrational coupling in molecular aggregates: Electronic versus vibronic dimer. **Chemical Physics**, v. 394, n. 1, p. 21–28, 2012. ISSN 0301-0104. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301010411005520>>.

PRECIADO-RIVAS, M. R. *et al.* Optical excitations of chlorophyll a and b monomers and dimers. **The Journal of Chemical Physics**, AIP Publishing, v. 151, n. 17, 2019.

QUARTAROLO, A. D.; CHIODO, S. G.; RUSSO, N. A tddft investigation of bay substituted perylenediimides: Absorption and intersystem crossing. **Journal of Computational Chemistry**, Wiley Online Library, v. 33, n. 11, p. 1091–1100, 2012.

ROCCA, D. *et al.* Turbo charging time-dependent density-functional theory with lanczos chains. **The Journal of Chemical Physics**, American Institute of Physics, v. 128, n. 15, p. 154105, 2008.

ROCHA, A. B. Intensity of $d - d$ symmetry-forbidden electronic transition in $\text{Cr}(\text{CO})_6$. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 111, n. 21, p. 4711–4713, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp070334b>>.

ROCHA, A. B.; BIELSCHOWSKY, C. E. Vibronic coupling for H_2CO and CO_2 . **Chemical Physics**, v. 253, n. 1, p. 51–57, 2000. ISSN 0301-0104. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301010499003791>>.

ROCHA, A. B.; BIELSCHOWSKY, C. E. Intensity of the $n \rightarrow \pi^*$ symmetry-forbidden electronic transition in acetone by direct vibronic coupling mechanism. **Chemical Physics Letters**, v. 337, n. 4, p. 331–334, 2001. ISSN 0009-2614. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261401002135>>.

ROCHA-RINZA, T. *et al.* A theoretical study of singlet low-energy excited states of the benzene dimer. **Chemical Physics Letters**, v. 426, n. 4, p. 268–272, 2006. ISSN 0009-2614. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261406008311>>.

ROHLFING, M.; LOUIE, S. G. Electron-hole excitations and optical spectra from first principles. **Physical Review B**, APS, v. 62, n. 8, p. 4927, 2000.

ROSTAMI-TAPEH-ESMAIL, E. *et al.* Perylene-3, 4, 9, 10-tetracarboxylic diimide and its derivatives: Synthesis, properties and bioapplications. **Dyes and Pigments**, Elsevier, v. 180, p. 108488, 2020.

RUBIO, M. *et al.* A theoretical study of the electronic spectrum of naphthalene. **Chemical physics**, Elsevier, v. 179, n. 3, p. 395–409, 1994.

RUNGE, E.; GROSS, E. K. Density-functional theory for time-dependent systems. **Physical review letters**, APS, v. 52, n. 12, p. 997, 1984.

SALEEM, R. *et al.* Designing of small molecule non-fullerene acceptors with cyanobenzene core for photovoltaic application. **Computational and Theoretical Chemistry**, Elsevier, v. 1197, p. 113154, 2021.

SANCHE, L.; MICHAUD, M. Electron energy-loss vibronic spectroscopy of matrix-isolated benzene and multilayer benzene films. **Chemical Physics Letters**, Elsevier, v. 80, n. 1, p. 184–187, 1981.

SANTOS, P. L. dos *et al.* Recent advances in highly-efficient near infrared oled emitters. **Materials Chemistry Frontiers**, Royal Society of Chemistry, v. 8, n. 7, p. 1731–1766, 2024.

SCHIRMER, J. Review of the foundations of time-dependent density-functional theory (tddft). **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 27, n. 10, p. 4992–5005, 2025.

SCHNELL, M. *et al.* Structure of the benzene dimer—governed by dynamics. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 52, n. 19, p. 5180–5183, 2013. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.201300653>>.

SEBASTIAN, E.; HARIHARAN, M. Null exciton-coupled chromophoric dimer exhibits symmetry-breaking charge separation. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 143, n. 34, p. 13769–13781, 2021.

SEIBT, J. *et al.* Vibronic transitions and quantum dynamics in molecular oligomers: A theoretical analysis with an application to aggregates of perylene bisimides. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 113, n. 48, p. 13475–13482, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp904892v>>.

SHANG, X. *et al.* Bay-substitution effect of perylene diimides on supramolecular chirality and optoelectronic properties of their self-assembled nanostructures. **ACS Applied Materials & Interfaces**, ACS Publications, v. 13, n. 10, p. 12278–12285, 2021.

SHI, B. *et al.* Excited states and excitonic interactions in prototypic polycyclic aromatic hydrocarbon dimers as models for graphitic interactions in carbon dots. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 21, n. 18, p. 9077–9088, 2019.

SONALIN, S. *et al.* Aggregation behavior and high charge-carrier ofet-mobility of functionalized phenanthro [9, 10-d] imidazoles. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 124, n. 24, p. 13053–13062, 2020.

SPANNO, F. C. The spectral signatures of frenkel polarons in h- and j-aggregates. **Accounts of Chemical Research**, v. 43, n. 3, p. 429–439, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ar900233v>>.

STENER, M.; DECLEVA, P. Time-dependent density functional calculations of molecular photoionization cross sections: N 2 and ph 3. **The Journal of Chemical Physics**, American Institute of Physics, v. 112, n. 24, p. 10871–10879, 2000.

STENER, M.; FRONZONI, G.; DECLEVA, P. Time-dependent density-functional theory for molecular photoionization with noniterative algorithm and multicenter b-spline basis set: Cs2 and c6h6 case studies. **The Journal of chemical physics**, AIP Publishing, v. 122, n. 23, 2005.

STENER, M.; FRONZONI, G.; DECLEVA, P. Time-dependent density-functional theory for molecular photoionization with noniterative algorithm and multicenter b-spline basis set: Cs2 and c6h6 case studies. **The Journal of Chemical Physics**, v. 122, n. 23, p. 234301–11, 06 2005. ISSN 0021-9606. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1937367>>.

SUN, H. *et al.* Pdi derivative through fine-tuning the molecular structure for fullerene-free organic solar cells. **ACS Applied Materials & Interfaces**, ACS Publications, v. 9, n. 35, p. 29924–29931, 2017.

SUN, L. *et al.* Organic solar cells: physical principle and recent advances. **Chemistry–An Asian Journal**, Wiley Online Library, v. 18, n. 5, p. e202300006, 2023.

SURESH, D. *et al.* Low cost synthesis and characterization of donor p3ht polymer for fabrication of organic solar cell. In: IOP PUBLISHING. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**. [S.l.], 2022. v. 1221, n. 1, p. 012060.

SUTHAN, T. *et al.* Growth and characterization of naphthalene single crystals grown by modified vertical bridgman method. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Elsevier, v. 75, n. 1, p. 69–73, 2010.

TANAKA, J. The electronic spectra of aromatic molecular crystals. ii. the crystal structure and spectra of perylene. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, Oxford University Press, v. 36, n. 10, p. 1237–1249, 1963.

TANG, C.; ALBRECHT, A. Photovoltaic effects of metal–chlorophyll-a–metal sandwich cells. **The Journal of chemical physics**, American Institute of Physics, v. 62, n. 6, p. 2139–2149, 1975.

TANKELEVIČIŪTĖ, E.; SAMUEL, I. D.; ZYSMAN-COLMAN, E. The blue problem: Oled stability and degradation mechanisms. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, ACS Publications, v. 15, n. 4, p. 1034–1047, 2024.

TAO, J. *et al.* Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta–generalized gradient approximation designed for molecules and solids. **Physical review letters**, APS, v. 91, n. 14, p. 146401, 2003.

TAO, J.; SUN, W.; LU, L. Organic small molecule semiconductor materials for ofet-based biosensors. **Biosensors and Bioelectronics**, Elsevier, v. 216, p. 114667, 2022.

TENORIO, B. N. C. *et al.* Coupled cluster study of photoionization and photodetachment cross sections. **Journal of Chemical Theory and Computation**, ACS Publications, v. 12, n. 9, p. 4440–4459, 2016.

TENORIO, B. N. C.; NASCIMENTO, M. A. C.; ROCHA, A. B. Time-dependent density functional theory description of total photoabsorption cross sections. **The Journal of Chemical Physics**, AIP Publishing, v. 148, n. 7, 2018.

TENORIO, B. N. C.; NASCIMENTO, M. A. C.; ROCHA, A. B. Theoretical study of the absolute inner-shell photoionization cross sections of the formic acid and some of its hydrogen-bonded clusters. **The Journal of Chemical Physics**, AIP Publishing, v. 150, n. 15, 2019.

TENORIO, B. N. C. *et al.* Coupled cluster and time-dependent density functional theory description of inner shell photoabsorption cross sections of molecules. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 14, n. 10, p. 5324–5338, 2018.

TESTOFF, T. T. *et al.* Dft studies of aggregation induced energy splitting and excitonic diversification in benzene and anthracene multimers. **Chemical Physics**, Elsevier, v. 562, p. 111641, 2022.

THULSTRUP, E. W. Assignment of the lowest electronic transitions in benzene. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 4, n. S3B, p. 641–649, 1969.

TORRES, A. D. *et al.* Comparison among several vibronic coupling methods. **Journal of Molecular Modeling**, Springer, v. 28, n. 9, p. 253, 2022.

TORRES, A. D. *et al.* Comparison among several vibronic coupling methods. **Journal of Molecular Modeling**, Springer Berlin Heidelberg, v. 28, n. 9, p. 253, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s00894-022-05230-8>>.

UNGER, F. *et al.* Optical absorption properties in pentacene/tetracene solid solutions. **The Journal of Physical Chemistry A**, ACS Publications, v. 128, n. 4, p. 747–760, 2024.

VAJIRAVELU, S. *et al.* Effect of substituents on the electron transport properties of bay substituted perylene diimide derivatives. **Journal of Materials Chemistry**, Royal Society of Chemistry, v. 19, n. 24, p. 4268–4275, 2009.

VALENCIA, A. M. *et al.* Excitons in organic materials: revisiting old concepts with new insights. **Electronic Structure**, IOP Publishing, v. 5, n. 3, p. 033003, 2023.

VANDERBILT, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. **Physical review B**, APS, v. 41, n. 11, p. 7892, 1990.

VANDERBILT, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. **Physical Review B**, v. 41, n. 11, p. 7892–7895, apr 1990. ISSN 0163-1829. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.41.7892>><https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.41.7892>>.

VOITYUK, A. A. Fragment transition density method to calculate electronic coupling for excitation energy transfer. **The Journal of chemical physics**, AIP Publishing, v. 140, n. 24, 2014.

WALKER, B. *et al.* Efficient approach to time-dependent density-functional perturbation theory for optical spectroscopy. **Physical review letters**, APS, v. 96, n. 11, p. 113001, 2006.

WALTER, C.; KRAEMER, V.; ENGELS, B. On the applicability of time-dependent density functional theory (tddft) and semiempirical methods to the computation of excited-state potential energy surfaces of perylene-based dye-aggregates. **International Journal of Quantum Chemistry**, Wiley Online Library, v. 117, n. 6, p. e25337, 2017.

WANG, J. *et al.* Physical insights into non-fullerene organic photovoltaics. **Nature Reviews Physics**, Nature Publishing Group UK London, v. 6, n. 6, p. 365–381, 2024.

WANG, T. *et al.* Intramolecular singlet fission and triplet exciton harvesting in tetracene oligomers for solar energy conversion. **Journal of Materials Chemistry A**, Royal Society of Chemistry, v. 11, n. 16, p. 8515–8539, 2023.

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. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 18, p. 3297–3305, 2005.

WILSON-KOVACS, R. S. *et al.* Design and control of perylene supramolecular polymers through imide substitutions. **Chemistry—A European Journal**, Wiley Online Library, v. 28, n. 3, p. e202103443, 2022.

WÜRTHNER, F. *et al.* Perylene bisimide dye assemblies as archetype functional supramolecular materials. **Chemical reviews**, ACS Publications, v. 116, n. 3, p. 962–1052, 2016.

XU, L. *et al.* Simultaneously enhancing aggregation-induced emission and boosting two-photon absorption of perylene diimides through regioisomerization. **Journal of Materials Chemistry C**, Royal Society of Chemistry, v. 10, n. 18, p. 7039–7048, 2022.

YABANA, K.; BERTSCH, G. Time-dependent local-density approximation in real time. **Physical Review B**, APS, v. 54, n. 7, p. 4484, 1996.

YAN, C. *et al.* Non-fullerene acceptors for organic solar cells. **Nature Reviews Materials**, Nature Publishing Group, v. 3, n. 3, p. 1–19, 2018.

YANG, J. *et al.* Comparison among perylene diimide (pdi), naphthalene diimide (ndi), and naphthodithiophene diimide (ndti) based n-type polymers for all-polymer solar cells application. **Macromolecules**, ACS Publications, v. 50, n. 8, p. 3179–3185, 2017.

YANG, Z.; CHEN, X. Semiconducting perylene diimide nanostructure: multifunctional phototheranostic nanoplatform. **Accounts of Chemical Research**, ACS Publications, v. 52, n. 5, p. 1245–1254, 2019.

YAO, H.; HOU, J. Recent advances in single-junction organic solar cells. **Angewandte Chemie International Edition**, Wiley Online Library, v. 61, n. 37, p. e202209021, 2022.

YASUDA, T.; SAKAMOTO, K. Influence of the alkyl chain lengths in perylenetetracarboxylic diimide (ptcdi) derivatives on the photovoltaic properties of planar organic solar cells. **Organic Electronics**, Elsevier, v. 62, p. 429–433, 2018.

YI, J. *et al.* Advantages, challenges and molecular design of different material types used in organic solar cells. **Nature Reviews Materials**, Nature Publishing Group UK London, v. 9, n. 1, p. 46–62, 2024.

YOU, X. *et al.* Unfused vs fused thienoazacoronene-cored perylene diimide oligomer based acceptors for non-fullerene organic solar cells. **Dyes and Pigments**, Elsevier, v. 196, p. 109833, 2021.

YU, P. *et al.* Crystal engineering of organic optoelectronic materials. **Chem**, v. 5, n. 11, p. 2814–2853, 2019. ISSN 2451-9294. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2451929419303882>>.

YU, Y. *et al.* Exploration of highly efficient light conversion agents for agricultural film based on the bay-substituted perylene diimides derivatives. **Dyes and Pigments**, Elsevier, v. 159, p. 483–490, 2018.

YUAN, S. *et al.* Progress in research on organic photovoltaic acceptor materials. **RSC advances**, Royal Society of Chemistry, v. 15, n. 4, p. 2470–2489, 2025.

YUAN, X. *et al.* Polythiophenes for organic solar cells with efficiency surpassing 17%. **Joule**, Elsevier, v. 6, n. 3, p. 647–661, 2022.

ZEISER, C. *et al.* Singlet heterofission in tetracene–pentacene thin-film blends. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 59, n. 45, p. 19966–19973, 2020. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.202007412>>.

ZHANG, M. *et al.* Many-body green's function theory for electronic excitations in complex chemical systems. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, ACS Publications, v. 14, n. 23, p. 5267–5282, 2023.

ZHAO, Y.-H. *et al.* The marriage of dual-acceptor strategy and ch activation polymerization: naphthalene diimide-based n-type polymers with adjustable molar mass and decent performance. **Science China Chemistry**, Springer, v. 66, n. 2, p. 548–561, 2023.

ZUBIRIA-ULACIA, M.; MATXAIN, J. M.; CASANOVA, D. The role of ct excitations in pdi aggregates. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 22, n. 28, p. 15908–15918, 2020.

Apêndices

APÊNDICE A – ARTIGOS CIENTÍFICOS PUBLICADOS

Figura 29 – Artigos científicos publicados nos temas da tese.



Fonte: *Journal of Molecular Modeling* (MONTSERRAT; OLIVEIRA; ROCHA, 2024a) e *The Journal of Physical Chemistry A* (MONTSERRAT *et al.*, 2025a).

APÊNDICE B – COORDENADAS ATÔMICAS

B.1 NAFTALENO

Elemento	x	y	z
C	0.000000	2.423530	-0.705717
C	0.000000	2.423530	0.705717
C	0.000000	1.239569	1.396863
C	0.000000	0.000000	0.713008
C	0.000000	0.000000	-0.713008
C	0.000000	1.239569	-1.396863
C	0.000000	-1.239569	-1.396863
C	0.000000	-2.423530	-0.705717
C	0.000000	-2.423530	0.705717
C	0.000000	-1.239569	1.396863
H	0.000000	3.366394	-1.242929
H	0.000000	3.366394	1.242929
H	0.000000	1.237130	2.483089
H	0.000000	1.237130	-2.483089
H	0.000000	-1.237130	-2.483089
H	0.000000	-3.366394	-1.242929
H	0.000000	-3.366394	1.242929
H	0.000000	-1.237130	2.483089

Tabela 13 – Coordenadas atômicas do monômero de naftaleno (Å).

Elemento	x	y	z
C	1.04981	2.85329	9.24474
C	1.42234	1.99671	10.25162
C	2.46974	2.34199	11.14057
C	2.71801	4.46150	9.93832
C	1.70491	4.09868	9.08468
H	0.25359	2.56696	8.56836
H	0.93497	1.03801	10.38064
H	3.22844	5.41025	9.82620
H	1.41610	4.77219	8.28675
C	1.04981	8.78819	9.24474
C	1.42234	7.93161	10.25162
C	2.46974	8.27689	11.14057
C	2.71801	10.39640	9.93832
C	1.70491	10.03358	9.08468
H	0.25359	8.50186	8.56836
H	0.93497	6.97291	10.38064
H	3.22844	11.34515	9.82620
H	1.41610	10.70709	8.28675
C	4.54589	3.08161	12.87686
C	4.17336	3.93819	11.86998
C	3.12596	3.59291	10.98104
C	2.87769	1.47340	12.18329
C	3.89080	1.83622	13.03693
H	5.34211	3.36794	13.55324
H	4.66073	4.89689	11.74097
H	2.36726	0.52465	12.29541
H	4.17961	1.16271	13.83485
C	4.54589	9.01651	12.87686
C	4.17336	9.87309	11.86998
C	3.12596	9.52781	10.98104
C	2.87769	7.40830	12.18329
C	3.89080	7.77112	13.03693
H	5.34211	9.30284	13.55324
H	4.66073	10.83179	11.74097
H	2.36726	6.45955	12.29541
H	4.17961	7.09761	13.83485

Tabela 14 – Coordenadas atômicas do dímero PD de naftaleno (Å).

Elemento	x	y	z
C	4.39366	4.44085	6.25138
C	3.38056	4.80367	5.39775
H	4.90409	3.49210	6.13926
H	3.09175	4.13016	4.59982
C	2.72546	6.04906	5.55781
C	3.09799	6.90564	6.56469
H	1.92924	6.33539	4.88143
H	2.61062	7.86434	6.69370
C	4.14539	6.56036	7.45363
C	1.04981	8.78819	9.24474
C	1.42234	7.93161	10.25162
C	2.46974	8.27689	11.14057
C	2.71801	10.39640	9.93832
C	1.70491	10.03358	9.08468
H	0.25359	8.50186	8.56836
H	0.93497	6.97291	10.38064
H	3.22844	11.34515	9.82620
H	1.41610	10.70709	8.28675
C	4.80161	5.30944	7.29411
C	6.22154	5.82074	9.18993
C	5.84901	4.96416	8.18305
H	7.01776	5.53441	9.86631
H	6.33638	4.00546	8.05403
C	4.55334	7.42895	8.49636
C	5.56645	7.06613	9.34999
H	4.04291	8.37770	8.60847
H	5.85525	7.73964	10.14792
C	4.54589	9.01651	12.87686
C	4.17336	9.87309	11.86998
C	3.12596	9.52781	10.98104
C	2.87769	7.40830	12.18329
C	3.89080	7.77112	13.03693
H	5.34211	9.30284	13.55324
H	4.66073	10.83179	11.74097
H	2.36726	6.45955	12.29541
H	4.17961	7.09761	13.83485

Tabela 15 – Coordenadas atômicas do dímero TT de naftaleno (Å).

B.2 PERILENO

Elemento	x	y	z
C	2.870246	2.405423	0.001987
C	1.468799	2.409010	0.001353
C	0.737811	1.242667	0.000475
C	1.434500	-0.000000	0.000266
C	2.854493	0.000000	0.000416
C	3.553422	1.226324	0.001466
H	4.635499	1.211802	0.001777
H	3.402771	3.346610	0.002755
H	0.969705	3.366002	0.001549
C	3.553423	-1.226324	-0.000797
C	2.870248	-2.405422	-0.002531
C	1.468800	-2.409010	-0.002498
C	0.737811	-1.242668	-0.000568
H	4.635500	-1.211801	-0.000579
H	3.402774	-3.346608	-0.003909
H	0.969708	-3.366001	-0.004174
C	-0.737811	1.242667	-0.000535
C	-1.434500	-0.000001	-0.000244
C	-0.737812	-1.242668	0.000508
C	-1.468798	2.409010	-0.001462
C	-2.870247	2.405423	-0.002005
C	-3.553422	1.226324	-0.001343
C	-2.854493	-0.000000	-0.000301
C	-1.468800	-2.409010	0.002389
C	-2.870248	-2.405423	0.002514
C	-3.553423	-1.226324	0.000920
H	-0.969706	3.366003	-0.001758
H	-3.402771	3.346610	-0.002818
H	-4.635499	1.211801	-0.001534
H	-0.969707	-3.366001	0.003966
H	-3.402774	-3.346608	0.003845
H	-4.635500	-1.211801	0.000822

Tabela 16 – Coordenadas atômicas do monômero de perileno (Å).

Elemento	x	y	z
H	8.38641	19.13005	8.97607
C	9.39998	19.07396	9.35863
C	9.83589	18.10214	10.21449
C	11.17172	18.08165	10.64624
C	16.62959	21.00897	10.19262
C	9.85400	21.10065	8.03496
C	10.29843	20.06951	8.90502
C	12.08651	19.02650	10.23525
C	13.49356	18.99469	10.67466
C	15.74410	19.99185	10.63749
C	13.94080	21.06398	9.35426
C	12.53490	21.07369	8.89300
C	11.65368	20.04794	9.34224
C	14.38282	20.00479	10.21558
H	9.21193	17.39782	10.47135
H	17.56357	20.95073	10.52600
H	8.80590	21.09634	7.82072
C	10.31931	21.13193	12.46397
C	11.65318	21.10281	12.87932
C	14.44427	21.08771	13.80841
C	15.77561	21.07584	14.23688
H	9.68456	20.41898	12.74488
H	12.01891	20.37691	13.46738
H	13.89649	20.32837	14.10025
H	16.06909	20.33916	14.85445
C	13.98130	18.02556	11.52723
C	15.31077	18.00399	11.96008
C	16.17293	18.95316	11.51411
H	11.43458	17.33418	11.21025
H	13.33974	17.36762	11.89121
H	15.67077	17.24681	12.65744
H	17.10216	18.97797	11.78191
C	12.51805	25.11844	10.33363
C	11.18858	25.14001	9.90078
C	10.32642	24.19084	10.34674
H	15.06477	25.80982	10.65061
H	13.15961	25.77638	9.96964
H	10.82858	25.89719	9.20342
H	9.39719	24.16603	10.07895
C	16.18004	22.01207	9.39689

Tabela 17 – Coordenadas atômicas do dímero PD do perileno (Å) (continua na próxima página).

C	14.84617	22.04119	8.98153
C	12.05508	22.05629	8.05245
C	10.72374	22.06816	7.62397
H	16.81479	22.72502	9.11598
H	14.48044	22.76709	8.39348
H	12.60286	22.81563	7.76060
H	10.43026	22.80484	7.00640
C	17.09936	24.07004	12.50222
C	16.66345	25.04186	11.64637
C	15.32763	25.06235	11.21462
C	9.86976	22.13503	11.66823
C	16.64535	22.04335	13.82590
C	16.20092	23.07449	12.95584
C	14.41283	24.11750	11.62560
C	13.00579	24.14931	11.18620
C	10.75525	23.15215	11.22336
C	12.55855	22.08002	12.50660
C	13.96445	22.07031	12.96786
C	14.84567	23.09606	12.51862
C	12.11653	23.13921	11.64528
H	17.28742	25.74618	11.38951
H	8.93577	22.19327	11.33485
H	17.69344	22.04766	14.04014
H	18.11294	24.01395	12.88479

Elemento	x	y	z
H	8.3864100000	19.1300500000	8.9760700000
C	9.3999800000	19.0739600000	9.3586300000
C	18.1537800000	13.6809600000	7.0370100000
C	9.8358900000	18.1021400000	10.2144900000
C	17.7178700000	12.7091400000	6.1811600000
C	11.1717200000	18.0816500000	10.6462400000
C	16.3820400000	12.6886500000	5.7494100000
C	13.5724600000	12.6325600000	4.8684100000
C	12.2429900000	12.6109900000	4.4355700000
C	11.3808300000	13.5601600000	4.8815300000
C	16.6295900000	21.0089700000	10.1926200000
C	10.9241700000	15.6159700000	6.2030200000
C	11.3737200000	16.6190700000	6.9987500000
C	12.7075900000	16.6481900000	7.4141100000
C	15.4986800000	16.6632900000	8.3432000000
C	16.8300200000	16.6751600000	8.7716700000
C	9.8540000000	21.1006500000	8.0349600000
C	17.6997600000	15.7076500000	8.3606900000
C	10.2984300000	20.0695100000	8.9050200000
C	17.2553300000	14.6765100000	7.4906200000
C	12.0865100000	19.0265000000	10.2352500000
C	15.4672500000	13.6335000000	6.1603900000
C	13.4935600000	18.9946900000	10.6746600000
C	14.0602000000	13.6016900000	5.7209900000
C	15.7441000000	19.9918500000	10.6374900000
C	11.8096600000	14.5988500000	5.7581500000
C	13.9408000000	21.0639800000	9.3542600000
C	13.6129600000	15.6709800000	7.0413800000
C	12.5349000000	21.0736900000	8.8930000000
C	15.0188600000	15.6806900000	7.5026500000
C	11.6536800000	20.0479400000	9.3422400000
C	15.9000800000	14.6549400000	7.0534100000
C	14.3828200000	20.0047900000	10.2155800000
C	13.1709400000	14.6117900000	6.1800600000
H	9.2119300000	17.3978200000	10.4713500000
H	18.3418300000	12.0048200000	5.9242900000
H	16.1191800000	11.9411800000	5.1854000000
H	14.2140200000	11.9746200000	4.5044300000
H	11.8829900000	11.8538100000	3.7382100000
H	10.4516000000	13.5849700000	4.6137300000
H	17.5635700000	20.9507300000	10.5260000000

Tabela 18 – Coordenadas atômicas do dímero TT do perileno (Å) (continua na próxima página).

H	9.9901900000	15.5577300000	5.8696400000
H	10.7389800000	17.3320200000	7.2796700000
H	13.0733200000	17.3740900000	8.0021700000
H	14.9509000000	17.4226300000	8.6350400000
H	17.1235000000	17.4118400000	9.3892400000
H	8.8059000000	21.0963400000	7.8207200000
H	18.7478600000	15.7033400000	8.5749200000
C	13.9813000000	18.0255600000	11.5272300000
C	15.3107700000	18.0039900000	11.9600800000
C	16.1729300000	18.9531600000	11.5141100000
H	11.4345800000	17.3341800000	11.2102500000
H	13.3397400000	17.3676200000	11.8912100000
H	15.6707700000	17.2468100000	12.6574400000
H	17.1021600000	18.9779700000	11.7819100000
C	16.1800400000	22.0120700000	9.3968900000
C	14.8461700000	22.0411900000	8.9815300000
C	12.0550800000	22.0562900000	8.0524500000
C	10.7237400000	22.0681600000	7.6239700000
H	16.8147900000	22.7250200000	9.1159800000
H	14.4804400000	22.7670900000	8.3934800000
H	12.6028600000	22.8156300000	7.7606000000
H	10.4302600000	22.8048400000	7.0064000000
H	19.1673500000	13.7370500000	7.4195800000

B.3 PDI

Elemento	x	y	z
C	2.867668	-2.399620	0.000213
C	1.472663	-2.409418	0.000170
C	0.736997	-1.241926	0.000048
C	1.427078	0.001493	-0.000001
C	2.842462	0.002888	-0.000003
C	3.550785	-1.213029	0.000117
H	3.425716	-3.325117	0.000315
H	0.977763	-3.367953	0.000239
C	3.549882	1.219760	-0.000141
C	2.863126	2.404523	-0.000292
C	1.468150	2.411874	-0.000256
C	0.734317	1.243314	-0.000067
H	3.418814	3.331348	-0.000433
H	0.971884	3.369698	-0.000394
C	-0.734318	-1.243315	-0.000053
C	-1.427078	-0.001494	-0.000004
C	-0.736996	1.241925	0.000061
C	-1.468151	-2.411875	-0.000177
C	-2.863127	-2.404524	-0.000221
C	-3.549883	-1.219760	-0.000123
C	-2.842462	-0.002889	-0.000000
C	-1.472662	2.409417	0.000250
C	-2.867667	2.399620	0.000291
C	-3.550784	1.213028	0.000142
H	-0.971886	-3.369699	-0.000248
H	-3.418815	-3.331348	-0.000327
H	-0.977761	3.367952	0.000387
H	-3.425715	3.325117	0.000434
C	5.031583	1.242232	-0.000157
N	5.675589	0.007081	0.000015
N	-5.675589	-0.007080	-0.000010
C	-5.031583	-1.242232	-0.000169
C	-5.030574	1.224483	0.000171
O	5.657351	2.278244	-0.000287
O	5.674276	-2.250061	0.000213

Tabela 19 – Coordenadas atômicas do monômero de PDI (Å) (continua na próxima página).

C	5.030575	-1.224483	0.000152
C	7.133475	-0.025860	0.000032
H	7.491715	0.996345	0.000095
H	7.489455	-0.553616	-0.881782
H	7.489413	-0.553730	0.881792
C	-7.133475	0.025862	-0.000004
H	-7.491715	-0.996343	-0.000332
H	-7.489421	0.553962	-0.881622
H	-7.489446	0.553387	0.881951
O	-5.674275	2.250062	0.000298
O	-5.657353	-2.278243	-0.000221

Elemento	x	y	z
O	-1.4329100000	18.6726300000	24.7806700000
O	0.5634400000	17.3218400000	20.9526800000
N	-0.3491400000	17.9902300000	22.9216500000
C	0.3009200000	23.0459400000	22.9216500000
C	0.6306000000	22.0192100000	22.0044300000
C	0.6082500000	24.4387900000	22.6236200000
C	0.3371000000	25.4764200000	23.4685000000
C	0.6390100000	26.8085100000	23.1704800000
C	0.6386000000	19.6479400000	21.4026000000
C	0.2959400000	20.6886800000	22.3241600000
C	-0.3741900000	20.3521500000	23.5205800000
C	-0.7009500000	21.3477200000	24.3958400000
C	-0.3430600000	22.6626700000	24.1050500000
C	-0.7628800000	18.9670900000	23.8099300000
C	0.2993100000	18.2504100000	21.6991800000
C	-0.6754800000	16.5568700000	23.2630700000
H	-0.0845600000	25.2832200000	24.3090400000
H	0.3968200000	27.5142800000	23.7766500000
H	-1.1735300000	21.1420600000	25.2060000000
H	-0.5447900000	23.3419600000	24.7531800000
H	-1.5163900000	16.2109900000	22.9563700000
H	0.0385200000	16.1502300000	22.7668500000
H	-0.5695300000	16.3590000000	24.1962000000
O	3.3513900000	28.0673700000	18.6205800000
O	2.4410900000	18.6726300000	24.7806700000
O	1.3550400000	29.4181600000	22.4485700000
O	4.4374400000	17.3218400000	20.9526800000
N	2.2676300000	28.7497700000	20.4796000000
N	3.5248600000	17.9902300000	22.9216500000
C	1.6175700000	23.6940600000	20.4796000000
C	4.1749200000	23.0459400000	22.9216500000
C	1.2878900000	24.7207900000	21.3968200000
C	4.5046000000	22.0192100000	22.0044300000
C	4.4822500000	24.4387900000	22.6236200000
C	1.3102300000	22.3012100000	20.7776200000
C	4.2111000000	25.4764200000	23.4685000000
C	1.5813900000	21.2635800000	19.9327500000
C	4.5130100000	26.8085100000	23.1704800000
C	1.2794700000	19.9314900000	20.2307700000
C	1.2798800000	27.0920600000	21.9986500000
C	4.5126000000	19.6479400000	21.4026000000

Tabela 20 – Coordenadas atômicas do dímero PD do PDI (Å) (continua nas próximas duas páginas).

C	1.6225400000	26.0513200000	21.0770900000
C	4.1699400000	20.6886800000	22.3241600000
C	2.2926700000	26.3878500000	19.8806700000
C	3.4998100000	20.3521500000	23.5205800000
C	2.6194300000	25.3922800000	19.0054100000
C	3.1730500000	21.3477200000	24.3958400000
C	2.2615400000	24.0773300000	19.2962000000
C	3.5309400000	22.6626700000	24.1050500000
C	2.6813600000	27.7729100000	19.5913200000
C	3.1111200000	18.9670900000	23.8099300000
C	1.6191800000	28.4895900000	21.7020700000
C	4.1733100000	18.2504100000	21.6991800000
C	2.5939600000	30.1831300000	20.1381800000
C	3.1985200000	16.5568700000	23.2630700000
H	3.7894400000	25.2832200000	24.3090400000
H	2.0030400000	21.4567800000	19.0922100000
H	4.2708200000	27.5142800000	23.7766500000
H	1.5216600000	19.2257200000	19.6246000000
H	3.0920200000	25.5979400000	18.1952500000
H	2.7004700000	21.1420600000	25.2060000000
H	2.4632700000	23.3980400000	18.6480700000
H	3.3292100000	23.3419600000	24.7531800000
H	3.4348800000	30.5290100000	20.4448800000
H	2.3576100000	16.2109900000	22.9563700000
H	1.8799700000	30.5897700000	20.6344000000
H	3.9125200000	16.1502300000	22.7668500000
H	2.4880200000	30.3810000000	19.2050500000
H	3.3044700000	16.3590000000	24.1962000000
O	7.2253900000	28.0673700000	18.6205800000
O	5.2290400000	29.4181600000	22.4485700000
N	6.1416300000	28.7497700000	20.4796000000
C	5.4915700000	23.6940600000	20.4796000000
C	5.1618900000	24.7207900000	21.3968200000
C	5.1842300000	22.3012100000	20.7776200000
C	5.4553900000	21.2635800000	19.9327500000
C	5.1534700000	19.9314900000	20.2307700000
C	5.1538800000	27.0920600000	21.9986500000
C	5.4965400000	26.0513200000	21.0770900000
C	6.1666700000	26.3878500000	19.8806700000
C	6.4934300000	25.3922800000	19.0054100000
C	6.1355400000	24.0773300000	19.2962000000

C	6.5553600000	27.7729100000	19.5913200000
C	5.4931800000	28.4895900000	21.7020700000
C	6.4679600000	30.1831300000	20.1381800000
H	5.8770400000	21.4567800000	19.0922100000
H	5.3956600000	19.2257200000	19.6246000000
H	6.9660200000	25.5979400000	18.1952500000
H	6.3372700000	23.3980400000	18.6480700000
H	7.3088800000	30.5290100000	20.4448800000
H	5.7539700000	30.5897700000	20.6344000000
H	6.3620200000	30.3810000000	19.2050500000

APÊNDICE C – CÁLCULOS TDDFT PARA OS MONÔMEROS DE NAFTALENO, PERILENO E PDI

Estado	Energia (eV)	f
S_2	5.038	0.087
S_5	6.583	2.004
S_9	6.867	0.444

Tabela 21 – Estados com maiores forças do oscilador óptico ($f \geq 0,01$) do monômero de naftaleno calculado em nível ω B97X-D/aug-cc-pVDZ.

Estado	Energia (eV)	f
S_1	3.468	0.613
S_{13}	6.139	1.421
S_{16}	6.287	0.013
S_{20}	6.494	0.536

Tabela 22 – Estados com maiores forças do oscilador óptico ($f \geq 0,01$) do monômero de perileno calculado em nível ω B97X-D/aug-cc-pVDZ.

Estado	Energia (eV)	f
S_1	3.145	1.085
S_{22}	6.281	0.177
S_{23}	6.412	0.081
S_{28}	6.696	0.436
S_{31}	6.792	2.926
S_{36}	6.927	0.038
S_{37}	7.017	0.088
S_{40}	7.167	0.155

Tabela 23 – Estados com maiores forças do oscilador óptico ($f \geq 0,01$) do monômero de PDI calculado em nível ω B97X-D/aug-cc-pVDZ.