

---

---

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO  
CENTRO DE CIÊNCIAS MATEMÁTICAS E DA NATUREZA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
DEPARTAMENTO DE FÍSICO-QUÍMICA

CAUÊ PAULA DE SOUZA

ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DO  
DÍMERO DE DTS-TPD COM ÊNFASE NAS SUPERFÍCIES DE  
ENERGIA POTENCIAL DOS ESTADOS FUNDAMENTAL E  
EXCITADOS SINGLETE EM FUNÇÃO DE TRÊS ÂNGULOS DE  
TORÇÃO

Rio de Janeiro, 2019

---

---



CAUÊ PAULA DE SOUZA

**Estudo Teórico das Propriedades Eletrônicas do Dímero  
de DTS-TPD com Ênfase nas Superfícies de Energia  
Potencial dos Estados Fundamental e Excitados Singlete  
em Função de Três Ângulos de Torção**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial para obtenção do título de Químico com Atribuições Tecnológicas.

Orientador: Prof. Dr. Thiago Messias Cardozo

Rio de Janeiro, 2019

CIP - Catalogação na Publicação

S719e Souza, Cauê Paula de  
Estudo Teórico das Propriedades Eletrônicas do Dímero de DTS-TPD com Ênfase nas Superfícies de Energia Potencial dos Estados Fundamental e Excitados Singlete em Função de Três Ângulos de Torção / Cauê Paula de Souza. - Rio de Janeiro, 2019.  
163 pp.

Orientador: Thiago Messias Cardozo.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação - Química com Atribuições Tecnológicas) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, 2019.

1. DFT/TD-DFT. 2. DTS-TPD. 3. fotovoltaicos orgânicos. 4. Estados excitados singlete. 5. Cruzamento. 6. Silola I. Cardozo, Thiago Messias, orient. II. Título.



# Estudo Teórico das Propriedades Eletrônicas do Dímero de DTS-TPD com Ênfase nas Superfícies de Energia Potencial dos Estados Fundamental e Excitados Singlete em Função de Três Ângulos de Torção

CAUÊ PAULA DE SOUZA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial para obtenção do título de Químico com Atribuições Tecnológicas.

Aprovado por:

---

Prof. Dr. Thiago Messias Cardozo (orientador)  
DFQ – Instituto de Química – UFRJ

---

Prof. Dr. Alexandre Braga da Rocha (membro da banca)  
DFQ – Instituto de Química – UFRJ

---

M.<sup>a</sup> Amanda Garcez da Veiga (membro da banca)  
DFQ – Instituto de Química – UFRJ

---

Prof.<sup>a</sup> Dra. Maria Luiza Rocco Duarte Pereira (membro da banca)  
DFQ – Instituto de Química – UFRJ

Rio de Janeiro, 2019



# SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xvii
LISTA DE ABREVIACÕES	xix
AGRADECIMENTOS	xxiii
RESUMO	xxxi
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 FOTOELETROQUÍMICA E ARQUITETURA DOS FOTOVOLTAICOS ---	3
1.2 MOLÉCULAS UTILIZADAS NA CAMADA DOADORA -----	7
2 OBJETIVO	13
3 METODOLOGIA	15
3.1 OTIMIZAÇÃO DE GEOMETRIAS -----	16
3.2 ROTAÇÃO EM TORNO DE UM ÂNGULO -----	16
3.3 ANÁLISE CONFORMACIONAL -----	17
3.4 ANÁLISES DE NTO, CT E POS -----	17
4 ASPECTOS TEÓRICOS	19
4.1 A FUNÇÃO DE ONDA E A APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER	19
4.2 DFT -----	21
4.2.1 OS TEOREMAS DE HOHENBERG-KOHN E O FUNCIONAL DE DENSIDADE -----	22
4.2.2 O MÉTODO KOHN-SHAM -----	23
4.2.3 FUNCIONAIS DE CORRELAÇÃO E TROCA APROXIMADOS --	26
4.2.4 TD-DFT -----	28
4.2.5 PERFORMANCE DOS FUNCIONAIS B3LYP E PBE0 -----	30
4.3 A APROXIMAÇÃO RI -----	31
4.4 O MÉTODO ADC(2) -----	32
4.4.1 A VARIANTE SOS -----	32
4.5 SOBRE NTO, CT E POS -----	33
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
5.1 ROTAÇÃO EM TORNO DO ÂNGULO DE TORÇÃO B-----	35

5.1.1	COMPARAÇÃO ENTRE OS NÍVEIS DE CÁLCULO -----	36
5.1.2	CARACTERIZAÇÃO DOS ESTADOS -----	40
5.2	ROTAÇÃO EM TORNO DOS 3 ÂNGULOS DE TORÇÃO -----	45
5.2.1	POSSÍVEIS CRUZAMENTOS EM NÍVEL DFT–TD-DFT/B3LYP/- DEF-SV(P) -----	47
5.2.2	POSSÍVEIS CRUZAMENTOS EM NÍVEL DFT–TD-DFT/PBE0/- DEF-SV(P) -----	51
6	CONCLUSÕES	57
7	PERSPECTIVAS FUTURAS	59
	REFERÊNCIAS	61
	APÊNDICES	69
A	NTOs – ROTAÇÃO EM TORNO DO ÂNGULO DE TORÇÃO B	71
A.1	NTOs DFT–TD-DFT/B3LYP/DEF-SV(P) -----	72
A.2	NTOs DFT–TD-DFT/PBE0/DEF-SV(P) -----	80
A.3	NTOs SOS-ADC(2)/DEF-SV(P) -----	88
B	VISTAS LATERAIS DAS SEP	101
B.1	DFT–TD-DFT/B3LYP/DEF-SV(P) -----	102
B.2	DFT–TD-DFT/PBE0/DEF-SV(P) -----	103
C	POSSÍVEIS CRUZAMENTOS ENTRE SEPS	105
C.1	NÍVEL DFT–TD-DFT/B3LYP/DEF-SV(P) -----	105
C.2	NÍVEL DFT–TD-DFT/PBE0/DEF-SV(P) -----	111
D	SEPS DE PARES DE ESTADOS ADJACENTES	121
D.1	DFT–TD-DFT/B3LYP/DEF-SV(P) -----	122
D.1.1	ESTADOS $S_1$ E $S_2$ -----	122
D.1.2	ESTADOS $S_2$ E $S_3$ -----	123
D.1.3	ESTADOS $S_3$ E $S_4$ -----	124
D.1.4	ESTADOS $S_4$ E $S_5$ -----	125
D.1.5	ESTADOS $S_5$ E $S_6$ -----	126
D.2	DFT–TD-DFT/PBE0/DEF-SV(P) -----	127
D.2.1	ESTADOS $S_1$ E $S_2$ -----	127
D.2.2	ESTADOS $S_2$ E $S_3$ -----	128
D.2.3	ESTADOS $S_3$ E $S_4$ -----	129

D.2.4 ESTADOS $S_4$ E $S_5$ -----	130
D.2.5 ESTADOS $S_5$ E $S_6$ -----	131



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Tendência global de consumo de energia renovável. -----	1
Figura 1.2	Evolução no preço do energia gerada por células de silício cristalino ao longo dos anos, em dólar por Watt; espessura das camadas de silício em células comerciais e uso de silício, de 1990 a 2017; produção anual de células solares por tecnologia desde 2000 até 2015. -----	2
Figura 1.3	Evolução da eficiência de diversos tipos de células solares. --	4
Figura 1.4	As três construções possíveis para dispositivos fotovoltaicos.	6
Figura 1.5	Silola (sila-2,4-ciclopentadieno). -----	10
Figura 1.6	O PDTSTPD e os monômeros a partir dos quais ele é sintetizado. -----	11
Figura 3.1	Dímero de DTS-TPD utilizado nesse estudo. -----	15
Figura 3.2	Ligações em torno das quais a molécula foi rotacionada para a construção das superfícies e curvas de energia potencial. -	16
Figura 4.1	Separação do dímero em 4 fragmentos para as análises de CT e POS. -----	34
Figura 5.1	Curvas de energia potencial completas para o estado fundamental e os 20 primeiros estados excitados em nível DFT–TD-DFT/B3LYP/def-SV(P) e em nível DFT–TD-DFT/PBE0/-def-SV(P). -----	35
Figura 5.2	Forças de oscilador optico (FOOs) em função do ângulo de torção B para diferentes transições a partir do estado fundamental. -----	37
Figura 5.3	Curvas de energia potencial para o estado fundamental e os 5 primeiros estados excitados. -----	38
Figura 5.4	CT em função do ângulo de torção B para diferentes transições a partir do estado fundamental. -----	41
Figura 5.5	POS em função do ângulo de torção B para diferentes transições a partir do estado fundamental. -----	42

Figura 5.6	Vista lateral das superfícies de energia potencial do estado fundamental e dos 20 primeiros estados excitados, no ângulo de torção $A = 269^\circ$ , para os níveis DFT–TD-DFT/B3LYP/def-SV(P) e DFT–TD-DFT/PBE0/def-SV(P). -----	47
Figura 5.7	SEPs dos estados $S_1$ e $S_2$ calculadas em nível DFT–TD-DFT/B3LYP/def-SV(P) com ângulo de torção $A = 269^\circ$ , acompanhada da CEP com ângulo de torção $B = 358^\circ$ , e pontos de possível cruzamento destacados.-----	49
Figura 5.8	SEPs dos estados $S_1$ e $S_2$ calculadas em nível DFT–TD-DFT/PBE0/def-SV(P) com ângulo de torção $A = 269^\circ$ , acompanhada da CEP com ângulo de torção $B = 358^\circ$ , e ponto de possível cruzamento destacado.-----	52
Figura B.1	Vista lateral das SEP dos estados $S_0$ a $S_{20}$ no nível DFT–TD-DFT/B3LYP/def-SV(P): Ângulo $A = 179^\circ$ . -----	102
Figura B.2	Vista lateral das SEP dos estados $S_0$ a $S_{20}$ no nível DFT–TD-DFT/B3LYP/def-SV(P): Ângulo $A = 209^\circ$ . -----	102
Figura B.3	Vista lateral das SEP dos estados $S_0$ a $S_{20}$ no nível DFT–TD-DFT/B3LYP/def-SV(P): Ângulo $A = 239^\circ$ . -----	102
Figura B.4	Vista lateral das SEP dos estados $S_0$ a $S_{20}$ no nível DFT–TD-DFT/B3LYP/def-SV(P): Ângulo $A = 269^\circ$ . -----	102
Figura B.5	Vista lateral das SEP dos estados $S_0$ a $S_{20}$ no nível DFT–TD-DFT/B3LYP/def-SV(P): Ângulo $A = 299^\circ$ . -----	102
Figura B.6	Vista lateral das SEP dos estados $S_0$ a $S_{20}$ no nível DFT–TD-DFT/B3LYP/def-SV(P): Ângulo $A = 329^\circ$ . -----	102
Figura B.7	Vista lateral das SEP dos estados $S_0$ a $S_{20}$ no nível DFT–TD-DFT/B3LYP/def-SV(P): Ângulo $A = 359^\circ$ . -----	102
Figura B.8	Vista lateral das SEP dos estados $S_0$ a $S_{20}$ no nível DFT–TD-DFT/PBE0/def-SV(P): Ângulo $A = 179^\circ$ .-----	103
Figura B.9	Vista lateral das SEP dos estados $S_0$ a $S_{20}$ no nível DFT–TD-DFT/PBE0/def-SV(P): Ângulo $A = 209^\circ$ .-----	103
Figura B.10	Vista lateral das SEP dos estados $S_0$ a $S_{20}$ no nível DFT–TD-DFT/PBE0/def-SV(P): Ângulo $A = 239^\circ$ .-----	103
Figura B.11	Vista lateral das SEP dos estados $S_0$ a $S_{20}$ no nível DFT–TD-DFT/PBE0/def-SV(P): Ângulo $A = 269^\circ$ .-----	103



Figura B.12	Vista lateral das SEP dos estados $S_0$ a $S_{20}$ no nível DFT–TD-DFT/PBE0/def-SV(P): Ângulo A = 299°.	103
Figura B.13	Vista lateral das SEP dos estados $S_0$ a $S_{20}$ no nível DFT–TD-DFT/PBE0/def-SV(P): Ângulo A = 329°.	103
Figura B.14	Vista lateral das SEP dos estados $S_0$ a $S_{20}$ no nível DFT–TD-DFT/PBE0/def-SV(P): Ângulo A = 359°.	103
Figura C.1	SEPs dos estados $S_4$ e $S_5$ calculadas em nível DFT–TD-DFT/B3LYP/def-SV(P) com ângulo de torção A = 299°, acompanhada da CEP com ângulo de torção B = 328°, e ponto de possível cruzamento destacado.	106
Figura C.2	SEPs dos estados $S_4$ e $S_5$ calculadas em nível DFT–TD-DFT/B3LYP/def-SV(P) com ângulo de torção A = 329°, acompanhada da CEP com ângulo de torção B = 238°, e pontos de possível cruzamento destacados.	108
Figura C.3	SEPs dos estados $S_2$ e $S_3$ calculadas em nível DFT–TD-DFT/PBE0/def-SV(P) com ângulo de torção A = 239°, acompanhada da CEP com ângulo de torção B = 298°, e ponto de possível cruzamento destacado	112
Figura C.4	SEPs dos estados $S_2$ e $S_3$ calculadas em nível DFT–TD-DFT/PBE0/def-SV(P) com ângulo de torção A = 299°, acompanhada da CEP com ângulo de torção C = 239°, e ponto de possível cruzamento destacado.	114
Figura C.5	SEPs dos estados $S_3$ e $S_4$ calculadas em nível DFT–TD-DFT/PBE0/def-SV(P) com ângulo de torção A = 299°, acompanhada da CEP com ângulo de torção C = 269°, e pontos de possível cruzamento destacados.	116
Figura C.6	SEPs dos estados $S_4$ e $S_5$ calculadas em nível DFT–TD-DFT/PBE0/def-SV(P) com ângulo de torção A = 269°, acompanhada da CEP com ângulo de torção B = 358°, e ponto de possível cruzamento destacado.	118
Figura D.1	SEP dos estados $S_1$ e $S_2$ no nível DFT–TD-DFT/B3LYP/def-SV(P): Ângulo A = 179°.	122

Figura D.2	SEP dos estados $S_1$ e $S_2$ no nível DFT–TD-DFT/B3LYP/-def-SV(P): Ângulo A = 209°.	122
Figura D.3	SEP dos estados $S_1$ e $S_2$ no nível DFT–TD-DFT/B3LYP/-def-SV(P): Ângulo A = 239°.	122
Figura D.4	SEP dos estados $S_1$ e $S_2$ no nível DFT–TD-DFT/B3LYP/-def-SV(P): Ângulo A = 269°.	122
Figura D.5	SEP dos estados $S_1$ e $S_2$ no nível DFT–TD-DFT/B3LYP/-def-SV(P): Ângulo A = 299°.	122
Figura D.6	SEP dos estados $S_1$ e $S_2$ no nível DFT–TD-DFT/B3LYP/-def-SV(P): Ângulo A = 329°.	122
Figura D.7	SEP dos estados $S_1$ e $S_2$ no nível DFT–TD-DFT/B3LYP/-def-SV(P): Ângulo A = 359°.	122
Figura D.8	SEP dos estados $S_2$ e $S_3$ no nível DFT–TD-DFT/B3LYP/-def-SV(P): Ângulo A = 179°.	123
Figura D.9	SEP dos estados $S_2$ e $S_3$ no nível DFT–TD-DFT/B3LYP/-def-SV(P): Ângulo A = 209°.	123
Figura D.10	SEP dos estados $S_2$ e $S_3$ no nível DFT–TD-DFT/B3LYP/-def-SV(P): Ângulo A = 239°.	123
Figura D.11	SEP dos estados $S_2$ e $S_3$ no nível DFT–TD-DFT/B3LYP/-def-SV(P): Ângulo A = 269°.	123
Figura D.12	SEP dos estados $S_2$ e $S_3$ no nível DFT–TD-DFT/B3LYP/-def-SV(P): Ângulo A = 299°.	123
Figura D.13	SEP dos estados $S_2$ e $S_3$ no nível DFT–TD-DFT/B3LYP/-def-SV(P): Ângulo A = 329°.	123
Figura D.14	SEP dos estados $S_2$ e $S_3$ no nível DFT–TD-DFT/B3LYP/-def-SV(P): Ângulo A = 359°.	123
Figura D.15	SEP dos estados $S_3$ e $S_4$ no nível DFT–TD-DFT/B3LYP/-def-SV(P): Ângulo A = 179°.	124
Figura D.16	SEP dos estados $S_3$ e $S_4$ no nível DFT–TD-DFT/B3LYP/-def-SV(P): Ângulo A = 209°.	124
Figura D.17	SEP dos estados $S_3$ e $S_4$ no nível DFT–TD-DFT/B3LYP/-def-SV(P): Ângulo A = 239°.	124

Figura D.18	SEP dos estados $S_3$ e $S_4$ no nível DFT–TD-DFT/B3LYP/def-SV(P): Ângulo A = 269°.	124
Figura D.19	SEP dos estados $S_3$ e $S_4$ no nível DFT–TD-DFT/B3LYP/def-SV(P): Ângulo A = 299°.	124
Figura D.20	SEP dos estados $S_3$ e $S_4$ no nível DFT–TD-DFT/B3LYP/def-SV(P): Ângulo A = 329°.	124
Figura D.21	SEP dos estados $S_3$ e $S_4$ no nível DFT–TD-DFT/B3LYP/def-SV(P): Ângulo A = 359°.	124
Figura D.22	SEP dos estados $S_4$ e $S_5$ no nível DFT–TD-DFT/B3LYP/def-SV(P): Ângulo A = 179°.	125
Figura D.23	SEP dos estados $S_4$ e $S_5$ no nível DFT–TD-DFT/B3LYP/def-SV(P): Ângulo A = 209°.	125
Figura D.24	SEP dos estados $S_4$ e $S_5$ no nível DFT–TD-DFT/B3LYP/def-SV(P): Ângulo A = 239°.	125
Figura D.25	SEP dos estados $S_4$ e $S_5$ no nível DFT–TD-DFT/B3LYP/def-SV(P): Ângulo A = 269°.	125
Figura D.26	SEP dos estados $S_4$ e $S_5$ no nível DFT–TD-DFT/B3LYP/def-SV(P): Ângulo A = 299°.	125
Figura D.27	SEP dos estados $S_4$ e $S_5$ no nível DFT–TD-DFT/B3LYP/def-SV(P): Ângulo A = 329°.	125
Figura D.28	SEP dos estados $S_4$ e $S_5$ no nível DFT–TD-DFT/B3LYP/def-SV(P): Ângulo A = 359°.	125
Figura D.29	SEP dos estados $S_5$ e $S_6$ no nível DFT–TD-DFT/B3LYP/def-SV(P): Ângulo A = 179°.	126
Figura D.30	SEP dos estados $S_5$ e $S_6$ no nível DFT–TD-DFT/B3LYP/def-SV(P): Ângulo A = 209°.	126
Figura D.31	SEP dos estados $S_5$ e $S_6$ no nível DFT–TD-DFT/B3LYP/def-SV(P): Ângulo A = 239°.	126
Figura D.32	SEP dos estados $S_5$ e $S_6$ no nível DFT–TD-DFT/B3LYP/def-SV(P): Ângulo A = 269°.	126
Figura D.33	SEP dos estados $S_5$ e $S_6$ no nível DFT–TD-DFT/B3LYP/def-SV(P): Ângulo A = 299°.	126

Figura D.34	SEP dos estados $S_5$ e $S_6$ no nível DFT–TD-DFT/B3LYP/def-SV(P): Ângulo A = 329°. -----	126
Figura D.35	SEP dos estados $S_5$ e $S_6$ no nível DFT–TD-DFT/B3LYP/def-SV(P): Ângulo A = 359°. -----	126
Figura D.36	SEP dos estados $S_1$ e $S_2$ no nível DFT–TD-DFT/PBE0/def-SV(P): Ângulo A = 179°. -----	127
Figura D.37	SEP dos estados $S_1$ e $S_2$ no nível DFT–TD-DFT/PBE0/def-SV(P): Ângulo A = 209°. -----	127
Figura D.38	SEP dos estados $S_1$ e $S_2$ no nível DFT–TD-DFT/PBE0/def-SV(P): Ângulo A = 239°. -----	127
Figura D.39	SEP dos estados $S_1$ e $S_2$ no nível DFT–TD-DFT/PBE0/def-SV(P): Ângulo A = 269°. -----	127
Figura D.40	SEP dos estados $S_1$ e $S_2$ no nível DFT–TD-DFT/PBE0/def-SV(P): Ângulo A = 299°. -----	127
Figura D.41	SEP dos estados $S_1$ e $S_2$ no nível DFT–TD-DFT/PBE0/def-SV(P): Ângulo A = 329°. -----	127
Figura D.42	SEP dos estados $S_1$ e $S_2$ no nível DFT–TD-DFT/PBE0/def-SV(P): Ângulo A = 359°. -----	127
Figura D.43	SEP dos estados $S_2$ e $S_3$ no nível DFT–TD-DFT/PBE0/def-SV(P): Ângulo A = 179°. -----	128
Figura D.44	SEP dos estados $S_2$ e $S_3$ no nível DFT–TD-DFT/PBE0/def-SV(P): Ângulo A = 209°. -----	128
Figura D.45	SEP dos estados $S_2$ e $S_3$ no nível DFT–TD-DFT/PBE0/def-SV(P): Ângulo A = 239°. -----	128
Figura D.46	SEP dos estados $S_2$ e $S_3$ no nível DFT–TD-DFT/PBE0/def-SV(P): Ângulo A = 269°. -----	128
Figura D.47	SEP dos estados $S_2$ e $S_3$ no nível DFT–TD-DFT/PBE0/def-SV(P): Ângulo A = 299°. -----	128
Figura D.48	SEP dos estados $S_2$ e $S_3$ no nível DFT–TD-DFT/PBE0/def-SV(P): Ângulo A = 329°. -----	128
Figura D.49	SEP dos estados $S_2$ e $S_3$ no nível DFT–TD-DFT/PBE0/def-SV(P): Ângulo A = 359°. -----	128

Figura D.50	SEP dos estados $S_3$ e $S_4$ no nível DFT–TD-DFT/PBE0/def-SV(P): Ângulo $A = 179^\circ$ . -----	129
Figura D.51	SEP dos estados $S_3$ e $S_4$ no nível DFT–TD-DFT/PBE0/def-SV(P): Ângulo $A = 209^\circ$ . -----	129
Figura D.52	SEP dos estados $S_3$ e $S_4$ no nível DFT–TD-DFT/PBE0/def-SV(P): Ângulo $A = 239^\circ$ . -----	129
Figura D.53	SEP dos estados $S_3$ e $S_4$ no nível DFT–TD-DFT/PBE0/def-SV(P): Ângulo $A = 269^\circ$ . -----	129
Figura D.54	SEP dos estados $S_3$ e $S_4$ no nível DFT–TD-DFT/PBE0/def-SV(P): Ângulo $A = 299^\circ$ . -----	129
Figura D.55	SEP dos estados $S_3$ e $S_4$ no nível DFT–TD-DFT/PBE0/def-SV(P): Ângulo $A = 329^\circ$ . -----	129
Figura D.56	SEP dos estados $S_3$ e $S_4$ no nível DFT–TD-DFT/PBE0/def-SV(P): Ângulo $A = 359^\circ$ . -----	129
Figura D.57	SEP dos estados $S_4$ e $S_5$ no nível DFT–TD-DFT/PBE0/def-SV(P): Ângulo $A = 179^\circ$ . -----	130
Figura D.58	SEP dos estados $S_4$ e $S_5$ no nível DFT–TD-DFT/PBE0/def-SV(P): Ângulo $A = 209^\circ$ . -----	130
Figura D.59	SEP dos estados $S_4$ e $S_5$ no nível DFT–TD-DFT/PBE0/def-SV(P): Ângulo $A = 239^\circ$ . -----	130
Figura D.60	SEP dos estados $S_4$ e $S_5$ no nível DFT–TD-DFT/PBE0/def-SV(P): Ângulo $A = 269^\circ$ . -----	130
Figura D.61	SEP dos estados $S_4$ e $S_5$ no nível DFT–TD-DFT/PBE0/def-SV(P): Ângulo $A = 299^\circ$ . -----	130
Figura D.62	SEP dos estados $S_4$ e $S_5$ no nível DFT–TD-DFT/PBE0/def-SV(P): Ângulo $A = 329^\circ$ . -----	130
Figura D.63	SEP dos estados $S_4$ e $S_5$ no nível DFT–TD-DFT/PBE0/def-SV(P): Ângulo $A = 359^\circ$ . -----	130
Figura D.64	SEP dos estados $S_5$ e $S_6$ no nível DFT–TD-DFT/PBE0/def-SV(P): Ângulo $A = 179^\circ$ . -----	131
Figura D.65	SEP dos estados $S_5$ e $S_6$ no nível DFT–TD-DFT/PBE0/def-SV(P): Ângulo $A = 209^\circ$ . -----	131

Figura D.66	SEP dos estados $S_5$ e $S_6$ no nível DFT–TD-DFT/PBE0/def-SV(P): Ângulo $A = 239^\circ$ . -----	131
Figura D.67	SEP dos estados $S_5$ e $S_6$ no nível DFT–TD-DFT/PBE0/def-SV(P): Ângulo $A = 269^\circ$ . -----	131
Figura D.68	SEP dos estados $S_5$ e $S_6$ no nível DFT–TD-DFT/PBE0/def-SV(P): Ângulo $A = 299^\circ$ . -----	131
Figura D.69	SEP dos estados $S_5$ e $S_6$ no nível DFT–TD-DFT/PBE0/def-SV(P): Ângulo $A = 329^\circ$ . -----	131
Figura D.70	SEP dos estados $S_5$ e $S_6$ no nível DFT–TD-DFT/PBE0/def-SV(P): Ângulo $A = 359^\circ$ . -----	131

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1	Estruturas de algumas unidades doadoras utilizadas em polímeros DA. -----	8
Tabela 1.2	Estruturas de algumas unidades aceptoras utilizadas em polímeros DA. -----	9
Tabela 5.1	Barreiras de energia, em $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , para interconversão entre as geometrias estáveis P e R no estado fundamental e no primeiro estado excitado. -----	36
Tabela 5.2	Energias de transição a partir do estado fundamental em nm(eV) para os três níveis de cálculo utilizados, nas duas geometrias mínimas, P e R.-----	40
Tabela 5.3	NTOs para transições $S_0 \rightarrow S_2$ nos níveis DFT–TD-DFT/B3LYP/def-SV(P) e SOS-ADC(2)/def-SV(P).-----	44
Tabela 5.4	Referência para os valores dos ângulos de torção A, B e C e suas respectivas configurações moleculares. -----	46
Tabela 5.5	Pontos de maior proximidade entre duas superfícies de energia potencial de estados vizinhos no nível DFT–TD-DFT/B3LYP/def-SV(P). -----	48
Tabela 5.6	Estudo do cruzamento entre os estados $S_1$ e $S_2$ , envolvendo os pontos 1 a 4 no nível DFT–TD-DFT/B3LYP/def-SV(P). -----	50
Tabela 5.7	Pontos de maior proximidade entre duas superfícies de energia potencial de estados vizinhos no nível DFT–TD-DFT/PBE0/def-SV(P). -----	51
Tabela 5.8	Estudo do cruzamento entre os estados $S_1$ e $S_2$ , envolvendo o ponto 1 no nível DFT–TD-DFT/PBE0/def-SV(P).-----	53
Tabela A.1	NTOs $S_0 \rightarrow S_1$ DFT–TD-DFT/B3LYP/def-SV(P)-----	72
Tabela A.2	NTOs $S_0 \rightarrow S_2$ DFT–TD-DFT/B3LYP/def-SV(P)-----	73
Tabela A.3	NTOs $S_0 \rightarrow S_3$ DFT–TD-DFT/B3LYP/def-SV(P)-----	75
Tabela A.4	NTOs $S_0 \rightarrow S_4$ DFT–TD-DFT/B3LYP/def-SV(P)-----	77
Tabela A.5	NTOs $S_0 \rightarrow S_5$ DFT–TD-DFT/B3LYP/def-SV(P)-----	79
Tabela A.6	NTOs $S_0 \rightarrow S_1$ DFT–TD-DFT/PBE0/def-SV(P) -----	80
Tabela A.7	NTOs $S_0 \rightarrow S_2$ DFT–TD-DFT/PBE0/def-SV(P) -----	81
Tabela A.8	NTOs $S_0 \rightarrow S_3$ DFT–TD-DFT/PBE0/def-SV(P) -----	83
Tabela A.9	NTOs $S_0 \rightarrow S_4$ DFT–TD-DFT/PBE0/def-SV(P) -----	85
Tabela A.10	NTOs $S_0 \rightarrow S_5$ DFT–TD-DFT/PBE0/def-SV(P) -----	87

Tabela A.11	NTOs $S_0 \rightarrow S_1$ SOS-ADC(2)/def-SV(P)-----	88
Tabela A.12	NTOs $S_0 \rightarrow S_2$ SOS-ADC(2)/def-SV(P)-----	90
Tabela A.13	NTOs $S_0 \rightarrow S_3$ SOS-ADC(2)/def-SV(P)-----	92
Tabela A.14	NTOs $S_0 \rightarrow S_4$ SOS-ADC(2)/def-SV(P)-----	95
Tabela A.15	NTOs $S_0 \rightarrow S_5$ SOS-ADC(2)/def-SV(P)-----	97
Tabela C.1	Pontos de maior proximidade entre duas superfícies de energia potencial de estados vizinhos no nível DFT–TD-DFT/B3LYP/def-SV(P).-----	105
Tabela C.2	Estudo do cruzamento entre os estados $S_4$ e $S_5$ , envolvendo o ponto 14 no nível DFT–TD-DFT/B3LYP/def-SV(P).---	107
Tabela C.3	Estudo do cruzamento entre os estados $S_4$ e $S_5$ , envolvendo os pontos 15 e 16 no nível DFT–TD-DFT/B3LYP/def-SV(P).	109
Tabela C.4	Pontos de maior proximidade entre duas superfícies de energia potencial de estados vizinhos no nível DFT–TD-DFT/PBE0/def-SV(P).-----	111
Tabela C.5	Estudo do cruzamento entre os estados $S_2$ e $S_3$ , envolvendo o ponto 2 no nível DFT–TD-DFT/PBE0/def-SV(P).-----	113
Tabela C.6	Estudo do cruzamento entre os estados $S_2$ e $S_3$ , envolvendo o ponto 4 no nível DFT–TD-DFT/PBE0/def-SV(P).-----	115
Tabela C.7	Estudo do cruzamento entre os estados $S_3$ e $S_4$ , envolvendo os pontos 10 e 11 no nível DFT–TD-DFT/PBE0/def-SV(P).	117
Tabela C.8	Estudo do cruzamento entre os estados $S_4$ e $S_5$ , envolvendo o ponto 13 no nível DFT–TD-DFT/PBE0/def-SV(P).-----	119



## LISTA DE ABREVIATÖES

ADC	<i>algebraic diagramatic construction</i>
BDT	benzoditiofeno ( <i>benzodithiophene</i> )
BDTD	benzoditiofenodiona ( <i>benzodithiophenedione</i> )
BHJ	<i>bulk heterojunction</i> (heterojunção de volume)
BT	benzotiadiazol ( <i>benzothidiazole</i> )
CA	ácido crocônico ( <i>croconic acid</i> )
CB	carbazol ( <i>carbazole</i> )
CEP	curva de energia potencial
CIGS	<i>copper indium gallium diselenide</i> (disseleneto de cobre, índio e gálio)
CIS	<i>copper indium selenide</i> (seleneto de cobre e índio)
CPDT	ciclopentaditiofeno ( <i>cyclopentadithiophene</i> )
CT	<i>charge transfer</i> (transferência de carga)
DA	doador-aceptor
DFT	<i>Density Functional Theory</i> (Teoria do Funcional de Densidade)
DPP	pirrolopirroldiona ( <i>pyrrolopyrroldione</i> )
DSSC	<i>dye sensitized solar cells</i> (células solares sensibilizadas por corante)
DTG	ditienogermola ( <i>dithienogermole</i> )
DTP	ditienopirrol ( <i>dithienopyrole</i> )
DTS	ditienosilola ( <i>dithienosilole</i> )
F	fluoreno ( <i>fluorene</i> )
FOO	força do oscilador optico
FV	fotovoltaico
GEA	<i>gradient expansion approximation</i>
GGA	<i>generalised gradient approximation</i>
HF	Hartree-Fock

HK	Hohenberg-Kohn
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i> (orbital ocupado de mais alta energia)
ITO	<i>indium tin oxide</i> (óxido de índio e estanho)
KS	Kohn-Sham
LDA	<i>local density approximation</i>
LSD	<i>local spin-density approximation</i>
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i> (orbital desocupado de mais baixa energia)
MP2	<i>Möller-Plesset to second order</i>
NTO	<i>natural transition orbitals</i> (orbitais naturais de transição)
OPV	<i>organophotovoltaics</i> (fotovoltaico orgânico)
PC <sub>60</sub> BM	Phenyl-C <sub>60</sub> -butyric acid methyl ester
PC <sub>70</sub> BM	Phenyl-C <sub>70</sub> -butyric acid methyl ester
PEDOT	poli(3,4-etilenodioxitiofeno)
POS	<i>position</i> [localização de um éxciton]
PSS	poliestirenosulfonato
RI	<i>resolution of identity</i>
RSH	<i>range separated hybrids</i>
SA	ácido esquárico ( <i>squaric acid</i> )
SCS	<i>spin-component-scaled</i>
SEP	superfície de energia potencial
SOS	<i>scaled opposite-spin</i>
TAZ	benzotriazol ( <i>benzotriazole</i> )
TD-DFT	<i>time-dependent Density Functional Theory</i> (Teoria do Funcional de Densidade dependente do tempo)
TPD	tienopirrodiona ( <i>thienopyrroledione</i> )

TT tienotiofeno (*thienothiophene*)



## AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus, que cuidou de cada passo dado em minha vida.

Agradeço a toda minha família, em especial aos meus pais, Maria Helena e Éber, por todo o suporte, amor e cuidado com a minha formação acadêmica, social e espiritual; por confiarem nas minhas escolhas e apoiarem os meus sonhos e por todo esforço para financiar meus estudos. Sem o cuidado de vocês, jamais teria chegado aqui. Obrigado por serem pais exemplares!

Agradeço ao meu amor, Nayanna—o maior presente que recebi de Deus nessa vida terrena, através do curso de Química. É ótimo quando um sonho leva a outro. Obrigado por dividir comigo os bons e maus momentos, por me tranquilizar e incentivar quando inevitavelmente as responsabilidades se acumulam, por me ajudar a crescer em muitos aspectos, e por ocupar aquele quatinho vazio no meu coração. Este projeto foi uma tarefa difícil e cheia de obstáculos. Sem o seu cuidado e incentivo, é certo que teria falhado em muitas coisas, e certamente este texto não teria o mesmo capricho. Obrigado pelo seu amor, que faz a vida valer a pena. Eu amo você!

Agradeço também à minha sogrinha, Fátima, por todo carinho, cuidado e amor. Pelos cafés da manhã feitos de madrugada com tanto amor e, muitas vezes, marmitas deliciosas para que levássemos conosco nas nossas duras jornadas de estudo. Obrigado pelo cuidado comigo, como se fosse um filho.

Este trabalho também não seria possível sem a ajuda de muitos profissionais e amigos, aos quais devo minha sincera gratidão.

Agradeço à professora Lucidalva Pinheiro pelas conversas durante a disciplina de *Química Geral Experimental II*, que me levaram a conhecer o professor e orientador Thiago Cardozo e meu projeto de Iniciação Científica. Obrigado pela coorientação. Infelizmente não chegamos ainda à resposta para o problema apresentado. . .

Agradeço ao meu orientador Thiago pela orientação e incentivo; pelas várias discussões sobre ciência fomentadas nas reuniões de grupo do laboratório e fora delas; por nos ajudar a melhorar como cientistas e estudantes. Infelizmente não tive a oportunidade de fazer parte de nenhuma das turmas às quais você lecionou durante a graduação, e minhas tentativas de assistir à disciplina de *Introdução à Química Quântica* foram sempre frustradas, e não consegui ficar até o fim. Mesmo assim, o pouco que pude assistir me inspirou, e, se um dia eu chegar a dar aulas, as suas serão sempre fonte de inspiração.

Agradeço ao professor Marco Antônio Chaer pela disponibilização da Bach para realização dos cálculos deste projeto e também do projeto anterior a este, de Iniciação Científica.

Agradeço ao Felipe Fantuzzi pela assistência técnica da Bach, prestada por muito tempo e que por muitas vezes salvou os projetos do grupo, e também pelas dicas e discussões científicas.

Agradeço aos membros da banca por aceitarem o convite, e avaliar o meu trabalho. Tenho certeza de que estou sendo avaliado por profissionais da mais alta qualidade.

Agradeço à professora Cassia Curan Turci por ser uma inspiração para todos nós que passamos pelo IQ, e pela excelência no trabalho à frente da direção do Instituto ao longo de praticamente todo o meu período de graduação.

Agradeço ao novo diretor, Claudio José de Araujo Mota. Desejo que sua gestão seja de excelência.

Agradeço também ao Daniel por toda a ajuda prestada durante este trabalho. Obrigado por ajudar a desvendar os comportamentos e peculiaridades do TURBOMOLE, pelas referências de artigos e livros importantes, pelas explicações. Obrigado por estar sempre pronto a ajudar e pela amizade.

Agradeço também à Mariana por muitas vezes me ajudar com problemas com o TURBOMOLE e dar dicas importantes. Obrigado também pela amizade e pelas conversas.

Agradeço aos amigos do grupo do laboratório (Cthulhu), em especial ao William, ao Mayk, ao Guilherme, e ao Rafael, pelo compartilhamento de informações, discussões nas reuniões de grupo, ajuda com problemas e pela amizade.

Agradeço também aos amigos do LaQuiS: professora Maria Luiza Rocco, Amanda, Fred, Leo, Milton e Soheila. Vocês fizeram o tempo que passei no laboratório muito especial e certamente contribuíram para meu crescimento como profissional e como pessoa. Foi um prazer conhecer vocês e quero sempre tê-los por perto.

Agradeço aos autores dos artigos e livros citados no texto. Obrigado por enriquecer meu trabalho e contribuir para aumentar meu conhecimento e o da comunidade científica.

Algumas instituições foram muito importantes para a realização deste projeto, e não poderia deixar de expressar meus sinceros agradecimentos.

Agradeço à UFRJ e ao Instituto de Química pela formação de excelência, pelo suporte, e por ser um ambiente acadêmico sério e preocupado com a produção científica. Mesmo com todas as dificuldades que nosso país enfrenta, o IQ se mantém

como exemplo de que um bom trabalho pode se manter nessas condições, quando se tem comprometimento.

Agradeço a todos os excelentes professores que fizeram parte dessa minha caminhada. Agradecimentos especiais aos professores Fabrício Firmino, Francisco Radler de Aquino Neto, Lucidalva dos Santos Pinheiro, Marcello Barbosa da Silva Neto, Marcio Contrucci Saraiva de Mattos, Marcio Mendes Taddei, Marco Antônio Chaer do Nascimento, Marcus Vinícius de Araújo Fonseca, Maria Lúcia Couto Corrêa Pinto, Maria Luiza Rocco Duarte Pereira, Oswaldo Esteves Barcia, Paula Fernandes Aguiar, Roberto Marchiori, Selene Alves Maia, Sérgio de Paula Machado, Thiago Messias Cardozo e Tiago Domingues. Cada um de vocês, cada um de uma forma particular, são uma inspiração como profissionais e como pessoas; fazem parte do seleto grupo de professores que considero de excelência em todos os aspectos e que se destacaram dentre todos os professores que conheci ao longo da minha graduação. Vocês têm um lugar especial na minha memória.

Agradeço à FAPERJ pelo fomento à pesquisa.

Não poderia deixar de agradecer ao IFRJ (antigo CEFETEQ), campus Nilópolis, pela formação de excelência também. Sou muito grato a todos os ótimos professores que conheci por lá e que foram essenciais para minha formação, não só técnico-científica, mas pessoal, também. Já desde jovem pude crescer em um ambiente científico, e isso foi imprescindível para o meu crescimento de forma correta. O mundo seria um lugar muito melhor se todos os nossos jovens crescessem em um ambiente assim, e certamente nosso país se beneficia muito desse serviço. Obrigado por me prepararem para o ambiente acadêmico.

Agradecimentos especiais aos professores Jairo Esteves, Tiago Giannerini, e Márcia Angélica. Que possamos nos encontrar em outras oportunidades. Vocês são excelentes no que fazem.

Neste ponto, lembro de meu amigo Gervânio. Cresci morando ao seu lado, literalmente, já que era meu vizinho. Enquanto crescia, não fazia ideia de que estudaria na instituição onde por grande parte de sua vida você trabalhou como excelente professor. Foi só bem tarde na vida que fui saber o profissional que você era, mas desde muito cedo tive o prazer de saber a pessoa maravilhosa que sempre foi.

Lembro da sua felicidade quando soube que eu havia sido aprovado para o curso técnico em Química no CEFETEQ, e da frustração em saber que não tinha sobrado nenhum jaleco em seu guarda-roupas para me presentear. Prontamente se comunicou com o professor Tiago, grande amigo seu, e disse que seu pupilo estaria indo para lá. . .

Tenho certeza de que se orgulharia muito em saber onde cheguei, e que ficaria muito feliz em ler estes agradecimentos aqui, no trabalho que conclui minha graduação. Uma pena que já não esteja mais entre nós. Mas as memórias que tenho de você são muito felizes.

Agradeço ao LADETEC por conceder minha primeira experiência profissional, por meio do estágio obrigatório para minha formação no curso técnico e por me absorver como funcionário logo após isso. Foi uma experiência importantíssima.

Agradeço à Starbucks por oferecer um ambiente ótimo para trabalhar, e um excelente café.

Seria injusto de minha parte não reconhecer aqueles por trás de cada ferramenta utilizada no desenvolvimento deste projeto e na elaboração do texto.

Agradeço, portanto, aos envolvidos na criação e desenvolvimento do TURBO-MOLE. Obrigado pelo manual completo e muito eficiente.

Agradeço a Dan Gezelter pela criação e Bradley A. Smith e Egon Willighagen pelas melhorias do software *Jmol*, utilizado para a criação dos modelos moleculares e representações de orbitais apresentados neste texto. Agradeço também a todos **os que contribuíram** para o desenvolvimento dessa ferramenta.

Agradeço a Felix Plasser pelo desenvolvimento do *TheoDORE*, utilizado para as análises de NTOs, CT e POS neste trabalho.

Agradeço a Linus Torvalds pelo *GNU/Linux* e à Canonical Ltd. pela distribuição *ubuntu*, sistema operacional local utilizado quase que exclusivamente para a produção deste trabalho. Obrigado por oferecerem há anos uma alternativa viável aos sistemas operacionais dominantes e dispendiosos.

Agradeço a Donald E. Knuth pelo programa T<sub>E</sub>X e a Leslie B. Lamport pelo conjunto de macros L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X, utilizados na produção deste texto e em boa parte de todos os textos produzidos ao longo da minha vida acadêmica. Obrigado pela ferramenta aberta, gratuita e excelente para produção de material escrito de alta qualidade.

Agradeço também aos criadores dos pacotes para L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X utilizados neste texto: Johannes L. Braams e Javier Bezos pelo *babel*; Sebastian Rahtz e Heiko Oberdiek pelo *hyperref*; Heiko Oberdiek pelos *epstopdf* e *pdfscape*; Joseph Wright pelo estilo *rsc* para o *bibtex*; Nicola L.C. Talbot pelo *glossaries*; D. P. Carlisle pelos *color*, *setspace* e *graphics*; Peter Wilson, Herries Press e Will Robertson pelos *appendix*, *xtab*, *tocbibind* e *tocloft*; Axel Sommerfeldt pelos *caption* e *subcaption*; Anselm Lingnau pelo *floats*; Simon Fear pelo *booktabs*; Frank Mittelbach e David Carlisle pelo *array*; Piet van Oostrum, Øystein Bache e Jerry Leichter pelo *multirow*; Piet van Oostrum pelo *fancyhdr*; Rolf Niepraschk pelo *overpic*; Walter Schmidt pelos *mathptmx*,



*gensymb* e *upgreek*; American Mathematical Society pelo *amsmath*; Hideo Umeki pelo *geometry*; Kent McPherson pelo *layout*, e Kresten Krab Thorup, Frank Jensen e Chris Rowley pelo *calc*.

Agradeço a Thomas Williams e Colin Kelley pelo desenvolvimento do *gnuplot* e pelos demais colaboradores envolvidos nessa ferramenta, utilizada para a geração de todos os gráficos neste texto e na análise dos dados à medida em que os adquiria. É uma ferramenta poderosa, extremamente útil, gratuita e aberta! Agradeço também a Philipp K. Janert pelo ótimo livro *Gnuplot in Action – Understanding data with graphs*, e ao professor Thiago Cardozo pelo empréstimo dele. Foi extremamente útil.

Agradeço a Richard Matthew Stallman pelo projeto GNU e pela idealização da *General Public License – GPL* e da *Free Software Foundation*, e pelo ideal de softwares livres. Esse trabalho utilizou extensivamente ferramentas de softwares distribuídas nos termos da GPL. O mundo é um lugar muito melhor com a tecnologia, mas infinitamente melhor quando podemos nos beneficiar de suas ferramentas com liberdade.

Agradeço a todos os usuários dos mais diversos fóruns na nossa querida *World Wide Web*, que, ao postar suas dúvidas e respostas, foram capazes de me ajudar com os mais diversos e loucos problemas com todas essas ferramentas utilizadas para a realização deste trabalho. Foram tantos fóruns e usuários que eu seria incapaz de rastreá-los, mas aqui fica expressa minha consideração a vocês.

Agradeço a todos os amigos que fizeram parte dessa caminhada na graduação, em especial ao Lucas Pimentel, ao Wilken, ao Zé Maurício, ao Diego Mendes, e ao Marcelo Silva, pela amizade. Espero tê-los sempre por perto. Obrigado a todos que de alguma forma, direta ou indiretamente, contribuíram para que eu chegasse até aqui, e para que este trabalho fosse concluído.

Se eventualmente me esqueci de alguém, peço encarecidamente que me perdoe.

CAUÊ P. SOUZA



*It is a capital mistake to theorize before one has all the evidence.  
Insensibly one begins to twist facts to suit theories,  
instead of theories to suit facts.*

Sherlock Holmes



# RESUMO

## PROJETO DE CURSO

TÍTULO: ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DO DÍMERO DE DTS-TPD COM ÊNFASE NAS SUPERFÍCIES DE ENERGIA POTENCIAL DOS ESTADOS FUNDAMENTAL E EXCITADOS SINGLETE EM FUNÇÃO DE TRÊS ÂNGULOS DE TORÇÃO.

ALUNO: Cauê Paula de Souza.

ORIENTADOR: Thiago Messias Cardozo. DFQ – Instituto de Química – UFRJ

DATA DA DEFESA: 03/04/2019

PALAVRAS-CHAVE: *DFT/TD-DFT, DTS-TPD, fotovoltaicos orgânicos, estados excitados singlete, cruzamento, silola.*

Foram realizados estudos de transições singlete do dímero de ditienosilola-tienopirrolidiona (DTS-TPD). Construíram-se curvas de energia potencial (CEP) para o estado fundamental e para os 20 primeiros estados excitados com relação à rotação em torno da ligação C–C que une as duas unidades monoméricas, nos níveis DFT–TD-DFT/B3LYP/def-SV(P) e DFT–TD-DFT/PBE0/def-SV(P). Para fins comparativos, CEP do estado fundamental e dos 5 primeiros estados excitados foram construídas também em nível SOS-ADC(2)/def-SV(P). Análises de transferência de carga (CT), localização dos éxcitons (POS) e orbitais naturais de transição (NTO) foram empregadas na caracterização das transições. Explorou-se, também, superfícies de energia potencial (SEP) com relação à rotação em torno das três ligações C–C que unem as três diferentes unidades da molécula, em busca de possíveis cruzamentos entre os estados. Análises de CT, POS e NTO auxiliaram na busca por cruzamentos entre estados nessas superfícies. Observou-se que a principal transição opticamente ativa é a  $S_0 \rightarrow S_1$ . Nenhum cruzamento entre o estado fundamental e estados excitados foi encontrado, indicando ausência de mecanismos de desativação não-radiativa nessas coordenadas. Duas geometrias estáveis foram encontradas para o dímero, com uma barreira de energia entre elas. Verificou-se que a barreira no estado  $S_1$  é maior do que no estado fundamental, indicando maior rigidez da molécula excitada. Por fim, 7 possíveis cruzamentos entre estados excitados foram detectados nas SEP no nível DFT–TD-DFT/B3LYP/def-SV(P) contra 6 no nível DFT–TD-DFT/PBE0/def-SV(P).

Autorizamos a publicação no Repositório Institucional da UFRJ – *Pantheon*

Aluno: \_\_\_\_\_

Assinatura

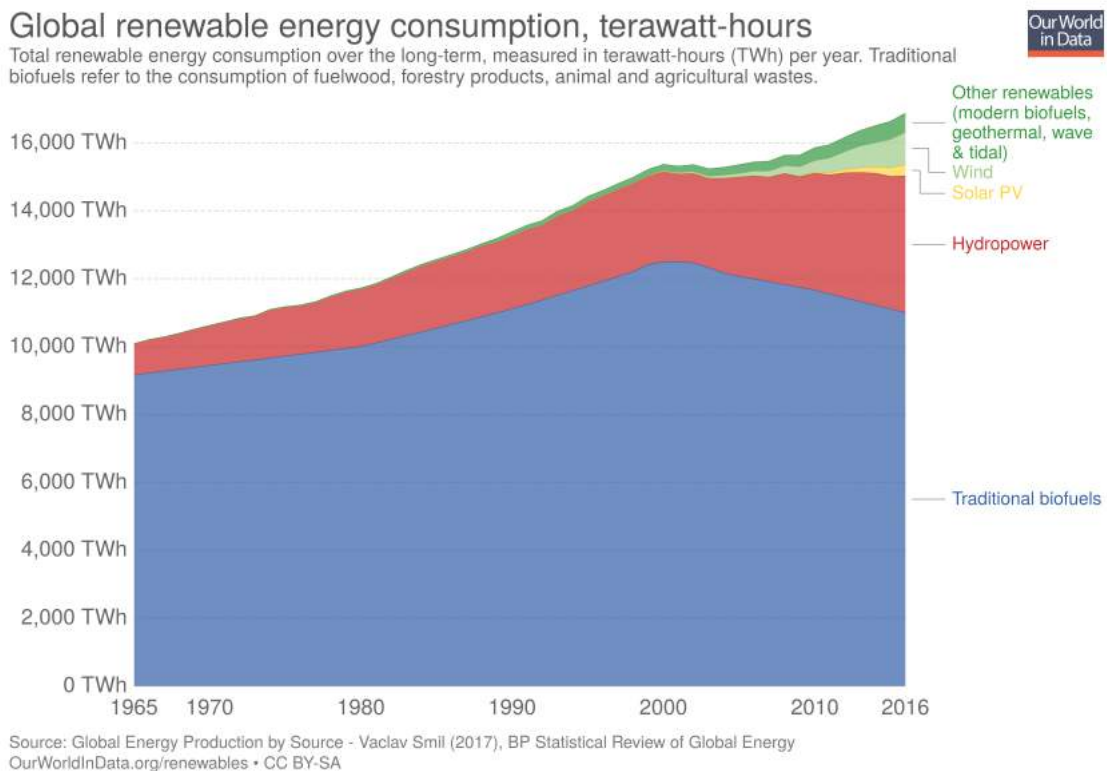
Orientador: \_\_\_\_\_

Assinatura



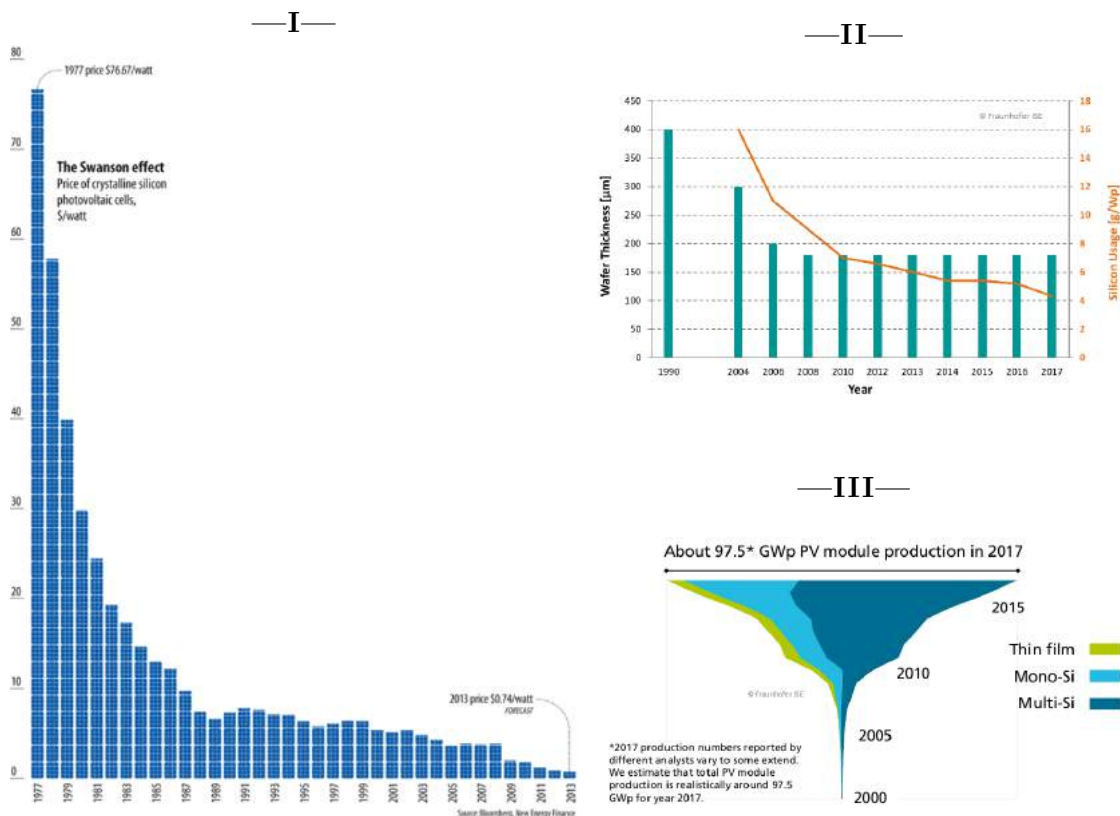
# 1 INTRODUÇÃO

A tendência de uso de energia renovável no mundo é crescente e possivelmente irreversível. Em vista dos danos ambientais causados pela dependência massiva dos combustíveis fósseis, esforços cada vez maiores estão sendo empregados para o estabelecimento dessas tecnologias. Dentre as diferentes fontes de energia renovável, a mais utilizada é a dos biocombustíveis tradicionais, o que representa um avanço com relação à diminuição da emissão de  $CO_2$ , mas ainda não reverte o quadro do uso desses combustíveis como principal fonte de energia. Dentre as fontes não-combustíveis, encontramos as fontes eólicas, geotérmicas e fotovoltaicas (ou solares). Essa última tem motivado muitas pesquisas, incluindo esse trabalho. A Figura 1.1 apresenta o consumo global de energia renovável ao longo dos anos, onde se nota que o uso de fotovoltaicos (FVs) é relativamente recente e ainda pequeno, embora crescente.



**FIGURA 1.1** – Tendência global de consumo de energia renovável. Células solares estão representadas em amarelo. Fonte: *Global Energy Production by Source - Vaclav Smil (2017)*, *BP Statistical Review of Global Energy*, Extraído de [ourworldindata.org/renewables](http://ourworldindata.org/renewables) [1].

Embora sejam diversos os fatores que levaram a esse aumento no uso de FVs, um dos principais é a queda no preço da energia gerada por essa tecnologia (Figura 1.2I). Esse fator se relaciona diretamente ao desenvolvimento tecnológico dos dispositivos, em sua maioria baseados em silício (Figura 1.2III), que tem permitido o uso de menor quantidade de material e maior eficiência na geração de energia (Figura 1.2II).



**FIGURA 1.2** – (I) Evolução no preço do energia gerada por células de silício cristalino ao longo dos anos, em dólar por Watt. Fonte: *Bloomberg New Energy Finance* [2]. (II) Espessura das camadas de silício em células comerciais ( $\mu\text{m}$ ) e uso de silício ( $\text{g/Wp}$ ), de 1990 a 2017. Fonte: *Fraunhofer ISE: Photovoltaics Report* [3]. (III) Produção anual de células solares por tecnologia desde 2000 até 2015, em GWp. Fonte: *Fraunhofer ISE: Photovoltaics Report* [3].

Atualmente existem três gerações de dispositivos FV, apesar de o mercado ser dominado pelas tecnologias baseadas em silício. A primeira geração compreende tecnologias baseadas em silício monocristalino, policristalino e amorfo, e engloba a maior parte dos dispositivos comercialmente disponíveis. A segunda geração é constituída de tecnologias novas baseadas em silício amorfo, bem como materiais



inorgânicos: telureto de cádmio, seleneto de cobre e índio (CIS) e disseleneto de cobre, índio e gálio (CIGS). Esses também encontram aplicação comercial, embora sejam mais raros. Por fim, a terceira geração de PVs compreende tecnologias ainda em desenvolvimento e com pouca ou nenhuma aplicação comercial no presente momento. Nessa divisão encontram-se as tecnologias de células solares sensibilizadas por corante (*Dye sensitized solar cells* – DSSC)—uma célula híbrida, que contém compostos inorgânicos e orgânicos (os corantes) em sua composição—; as células de perovskita e os fotovoltaicos orgânicos (*organophotovoltaics* – OPVs).

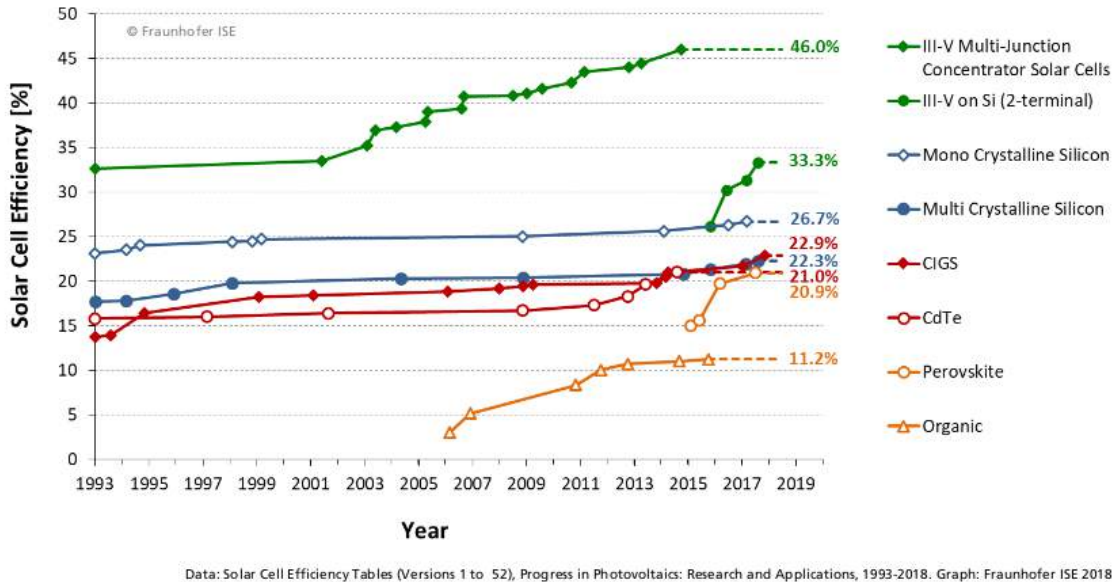
A expectativa desses últimos serem significativamente mais baratos do que as demais tecnologias e sua alta possibilidade de customização geram grande interesse em seu estudo. Células solares orgânicas são muito mais fáceis de fabricar, já que não necessitam de salas ultralimpas, como as necessárias à produção de células de silício, e não necessitam de metais escassos, como as de CIS e CIGS, podendo ser produzidas por formação de filmes a partir de solventes ou mesmo serem impressas via jato de tinta sobre suportes de diferentes materiais. Além disso, podem ser construídas com suportes flexíveis e são muitas vezes mais leves do que as contrapartes inorgânicas [4].

Contudo, a eficiência de conversão atingida pelos atuais candidatos a OPVs e a vida útil de muitos polímeros orgânicos utilizados para esse fim ainda são baixas. A Figura 1.3 apresenta a evolução da eficiência de diferentes tecnologias ao longo dos anos. É notória a baixa competitividade dos OPVs diante das demais alternativas, mas o aumento de sua eficiência foi rápido, e pode continuar nessa tendência. Para isso, torna-se necessário o entendimento mais profundo dos processos envolvidos na geração de corrente elétrica em dispositivos fotovoltaicos baseados nesses materiais.

## 1.1 FOTOELETROQUÍMICA E ARQUITETURA DOS FOTOVOLTAICOS

A geração de corrente elétrica por um material, desencadeada pela absorção de luz é chamada de efeito fotovoltaico. Nesse fenômeno estão contidos alguns processos ainda não totalmente elucidados, mas de extrema importância na otimização da geração de energia em fotovoltaicos, que podem ser divididos em cinco principais etapas [5].

A **primeira etapa** é a formação de éxcitons pela absorção de luz. O conceito de éxciton foi cunhado primeiramente no âmbito da física de matéria condensada. Junto aos polarons e fônons (entre outros), compõe o conjunto de quasipartículas



**FIGURA 1.3** – Evolução da eficiência de diversos tipos de células solares. Fonte: *Fraunhofer ISE: Photovoltaics Report* [3].

comumente utilizado como uma ferramenta conceitual para a modelagem de processos complexos de transporte que ocorrem em matéria condensada. A definição clássica do éxciton é um quantum de energia de excitação eletrônica movendo-se na estrutura periódica de um cristal. Esse conceito foi estendido também para sólidos sem estruturas periódicas, líquidos, moléculas e mesmo átomos. Atualmente descreve um par elétron-buraco<sup>1</sup> ligado por interação coulombiana e eletricamente neutro [6].

Com a ampliação do conceito, alguns diferentes tipos de éxcitons podem ser identificados. Os éxcitons de Wannier-Mott caracterizam-se por possuírem um grande raio (distância elétron-buraco), de modo que o elétron não está associado com nenhum átomo ou molécula em particular, e geralmente têm energia de ligação baixa, da ordem de  $k_b T$ , onde  $k_b$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura absoluta. Desse modo, apenas pela energia térmica, esses éxcitons podem se dissociar em cargas livres. Eles são comuns em semicondutores do tipo sólidos covalente, como silício, germânio, arseneto de gálio e óxido cuproso.

Enquanto nos fotovoltaicos de silício predominam os éxcitons do tipo Wannier-Mott, nos OPVs as características são bem distintas. Neles são formados éxcitons de

<sup>1</sup>Buraco é a vacância deixada pelo elétron após excitação.

Frenkel, caracterizados por possuírem um raio da ordem de distâncias interatômicas, estando relativamente localizados e, por isso, têm alta energia potencial, de modo que uma quantidade de energia muito maior do que  $k_bT$  é necessária para dissociá-los.

Ainda outro tipo de éxciton, conhecido como éxciton de Davydov, é encontrado em substâncias orgânicas contendo unidades de anel como benzeno e antraceno. O anel como um todo pode ser excitado e a energia de excitação pode ser passada de um anel para outro, resultando numa transferência de carga.

A **segunda etapa** no processo é a difusão do éxciton. Vale lembrar que, como os éxcitons são eletricamente neutros, esse processo independe da existência de diferenças de potencial elétrico. Uma vez que, como discutido, os éxcitons gerados em OPVs, diferentemente daqueles gerados nos fotovoltaicos convencionais de silício, têm uma grande energia de ligação, é necessário que eles migrem até um ponto onde haja alguma diferença de potencial que permita que a **terceira etapa**—dissociação dos éxcitons—ocorra. Ela ocorre por simples agitação térmica nos semicondutores inorgânicos, mas precisa ser induzida nos orgânicos. Para entender como esse processo pode ocorrer com eficiência, é preciso discutir a construção dos dispositivos OPVs.

Três construções básicas são possíveis (Figura 1.4), todas contendo uma camada ativa (onde ocorre a absorção de luz e a maior parte dos outros processos) ladeada por um eletrodo metálico em um dos lados, que funciona como catodo, e uma camada de óxido de índio e estanho (*Indium Tin Oxide* – ITO) suportado em vidro, no lado oposto, que funciona como anodo. As diferenças ficam por conta da estrutura da camada ativa. A estrutura de camada simples, na qual um único composto é utilizado na camada ativa, foi explorada em estudos iniciais, mas apresentou baixa eficiência comparada às demais arquiteturas [7–9], de modo que essa construção não é viável para fins práticos. Essa baixa eficiência se deve principalmente ao fato de que os éxcitons formados dificilmente conseguem se dissociar durante seu tempo de vida pela simples diferença de potencial gerada pelos eletrodos, além de apresentarem baixa mobilidade, o que faz com que boa parte deles decaia antes mesmo de chegar à interface com o eletrodo.

Com a descoberta do fenômeno de transferência eletrônica fotoinduzida [10, 11], consolidou-se a utilização da arquitetura de bicamada [12] constituída de um filme de um material com baixo potencial de ionização, chamado de doador, no qual é

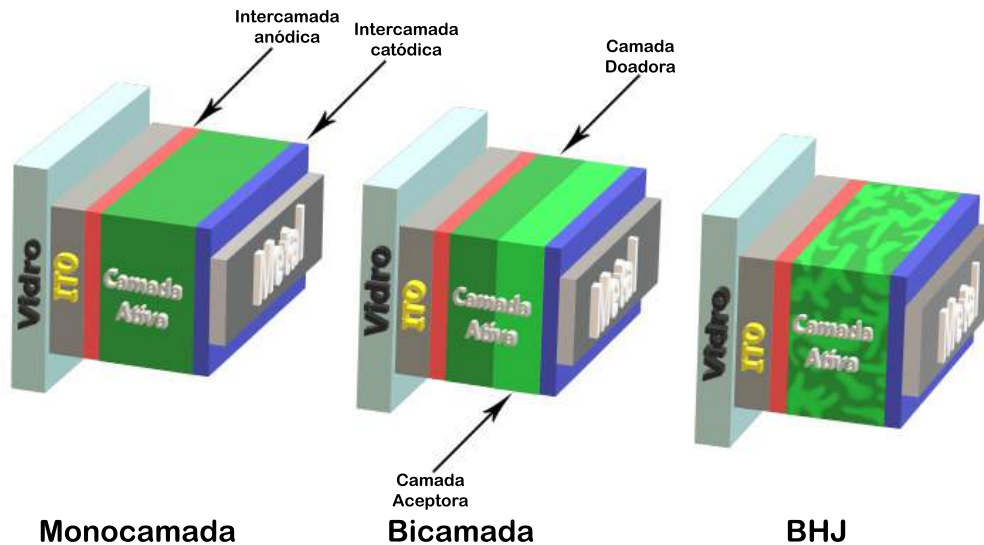


FIGURA 1.4 – As três construções possíveis para dispositivos fotovoltaicos. Mono-camada: apenas uma substância compõe a camada ativa. Bicamada: camada ativa é composta por duas camadas, uma doadora e outra aceitadora de elétrons. *Bulk Hetero Junction* (BHJ): substâncias doadoras e aceitadoras de elétrons são entremeadas, formando uma rede através da camada ativa. As cores são mantidas consistentes com a função de cada camada em todas as figuras. ITO é a camada de óxido de índio e estanho (*Indium Tin Oxide*).

gerado o éxciton, sobreposto a um material de alta afinidade eletrônica, chamado de acceptor, responsável por capturar os elétrons da camada doadora, dissociando os éxcitons formados nela. Essa última camada é geralmente composta de derivados de fulereno ( $C_{60}$  ou  $C_{70}$ ), havendo outras moléculas menos utilizadas [13–15]. A camada aceitadora efetivamente transportará elétrons, enquanto a camada doadora “transportará” buracos. Essa construção facilita a dissociação dos éxcitons, sendo assim mais eficiente.

A arquitetura de *Bulk Heterojunction* (BHJ), ou heterojunção de volume [16], é um melhoramento da arquitetura de bicamada. Nela, as duas fases componentes da camada ativa estão intimamente dispersas em um meio, o que facilita a proximidade dos éxcitons com a interface, e permite maior espessura aumentando a eficiência de absorção de luz [17].

Após a dissociação dos éxcitons na interface entre a camada doadora e aceitadora, a **quarta etapa**—migração das cargas até os eletrodos—deve ocorrer. Os elétrons devem migrar pela fase aceitadora até o catodo, enquanto os buracos devem

“migrar” pela fase doadora até o anodo. Para auxiliar nesse processo é que costuma-se utilizar intercamadas entre a camada ativa e os eletrodos. Elas desempenham variadas funções, como diminuição da barreira de energia entre a camada ativa e o eletrodo, suavização da superfície de ITO, supressão de reação entre polímero e eletrodo, entre outros [18, 19]. A intercamada anódica é a de uso mais corriqueiro, geralmente composta de uma mistura de poli(3,4-etilenodioxitiofeno) com poliestirenosulfonato (PEDOT:PSS). A intercamada catódica pode ser LiF (normalmente usado com eletrodos de Al) ou óxidos metálicos como os de Zn e Ti.

Por fim, na **quinta etapa** as cargas são extraídas pelos eletrodos, gerando corrente elétrica que efetivamente será utilizada na realização de trabalho pelo circuito.

## 1.2 MOLÉCULAS UTILIZADAS NA CAMADA DOADORA

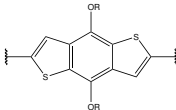
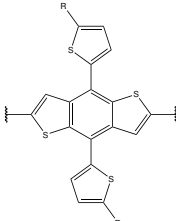
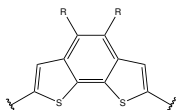
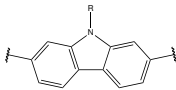
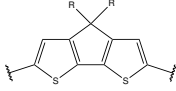
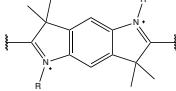
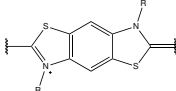
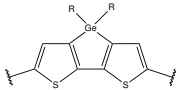
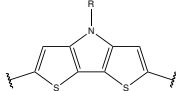
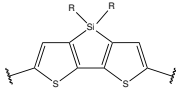
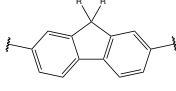
Diversas moléculas foram e têm sido estudadas como doadoras de elétrons nas camadas ativas de OPVs. Dessas, aquelas utilizando a abordagem doador-acceptor (DA) têm apresentado bastante sucesso, e foram primeiramente sugeridas no início dos anos 1990 [20, 21]. Se baseiam na construção de polímeros que alternam unidades doadoras de elétrons com unidades acceptoras de elétrons. Essa construção gera transferência de cargas intramolecular entre essas unidades, o que resulta efetivamente numa diminuição do *band gap*<sup>2</sup> do polímero. Por sua vez, um menor *band gap* permite que o polímero absorva em regiões mais próximas do vermelho, onde o espectro solar tem maior emissão, o que aumenta a eficiência de absorção das células. Além disso, permite uma maior proximidade energética entre o nível ocupado de maior energia dessas moléculas com o nível desocupado de menor energia das moléculas da camada acceptora (PCBM, por exemplo), facilitando a transferência de carga na interface—que necessita de no máximo 0.3 eV de diferença de energia para ocorrer—e consequente dissociação do éxciton, com pouca perda de energia [23].

Diversas unidades doadoras e acceptoras têm sido testadas, junto com diferentes substituintes nas cadeias laterais, numa busca por melhores propriedades. As Tabelas 1.1 e 1.2 mostram as estruturas de algumas dessas unidades.

---

<sup>2</sup>*Band gap* é o termo utilizado em física do estado sólido para designar a diferença de energia entre o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução em um isolante ou semicondutor. No caso de moléculas orgânicas, costuma ser estimado através da diferença HOMO-LUMO, embora essa não seja uma abordagem muito precisa. Uma boa discussão sobre os diferentes *gaps* e suas definições pode ser encontrada em [22].

**TABELA 1.1** — Estruturas de algumas unidades doadoras utilizadas em polímeros DA. Sem o objetivo de ser completa, a Tabela apresenta unidades presentes nos artigos citados ao longo do texto. As siglas foram mantidas como os autores propuseram, e os nomes, mantidos como nos textos originais, sem tradução, refletem a parte principal das moléculas.

Estrutura	Sigla Nome	Referência
	<p><b>BDT</b> benzo-[1,2-b:4,5-b']dithiophene</p>	[23–25]
	<p><b>BDT</b> benzo-[1,2-b:4,5-b']dithiophene</p>	[23]
	<p><b>BDT</b> benzo[2,1-b:3,4-b']dithiophene</p>	[25]
	<p><b>CB</b> carbazole</p>	[23, 25]
	<p><b>CPDT</b> cyclopenta-(2,1-b;3,4-b')dithiophene</p>	[26]
	<p><b>D1</b> benzo(1,2-4,5)dipyrroline</p>	[20]
	<p><b>D2</b> benzo(1,2-4,5)dithiazole</p>	[20]
	<p><b>DTG</b> dithieno[3,2-b:2',3'-d]germole</p>	[23]
	<p><b>DTP</b> dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrrole</p>	[27]
	<p><b>DTS</b> dithieno[3,2-b:2',3'-d]silole</p>	[23–26, 28, 29]
	<p><b>F</b> Fluorene</p>	[25]

**TABELA 1.2** — Estruturas de algumas unidadesceptoras utilizadas em polímeros DA. As mesmas considerações feitas para a Tabela 1.1 são válidas para esta. Nem todas as combinações de doadores e aceptores são possíveis.

Estrutura	Sigla Nome	Referência
	<b>BDTD</b> benzo[1,2-b:4,5-c']-dithiophene-4,8-dione	[24]
	<b>BT</b> 2,1,3-benzothiazole	[23, 26]
	<b>BT</b> 2,1,3-benzothiazole	[23]
	<b>CA</b> croconic acid	[20]
	<b>DPP</b> 3,6-bis(thiophen-2-yl)pyrrolo[3,4-c]-pyrrole-1,4-dione	[25]
	<b>SA</b> squaric acid	[20]
	<b>TAZ</b> benzo[d][1,2,3]triazole	[23]
	<b>TPD</b> thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione	[23, 27–29]
	<b>TT</b> thieno[3,4-b]thiophene	[29]
	<b>TT</b> thieno[3,4-b]thiophene	[23]
	<b>TT</b> thieno[3,4-b]thiophene	[23]

Os polímeros contendo derivados de silola<sup>3</sup> (sila-2,4-ciclopentadieno), Figura 1.5, vêm sendo investigados por conta de suas propriedades eletrônicas não-usuais. Estudos caracterizam a silola em si como possuidora de um LUMO de energia muito baixa se comparada a heterocíclicos análogos como o ciclopentadieno [30] e heterocíclicos contendo nitrogênio [31]. Essa tendência foi demonstrada com outras metalolas com elementos do grupo 14 como a germanola (composto de germânio) e a estanola (composto de estanho) [32]. Um autor argumenta que essa característica da silola é associada ao caráter híbrido de seu LUMO, que demonstrou ser uma combinação dos orbitais  $\sigma^*$  exocíclicos do silício do anel com os orbitais  $\pi^*$  da fração butadieno, ambos de simetria  $b_1$  [30]. Enquanto essa caracterização oferece uma explicação de fácil visualização em termos de estrutura química, argumentos mais robustos são necessários.

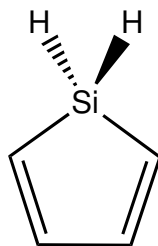


FIGURA 1.5 – Silola (sila-2,4-ciclopentadieno).

Unidades contendo silola têm sido utilizadas em polímeros (DA) tanto como aceptores [33] quanto como doadores [24], sendo o último caso mais comum. Comparação com polímeros análogos contendo apenas carbono mostrou melhor empacotamento e mobilidade de buraco para o caso da molécula contendo Si [26].

Polímeros contendo unidades de 4,4-bis(2-etilexil)-ditieno[3,2-b:2'-3'-d]silola (DTS) têm sido testados em combinação com diversas unidades aceptoras. Esse comonômero mostrou ter menor *band gap* e absorção mais próxima do vermelho do que fluoreno (F), benzoditiofenos (BDT) e dibenzopirrol (BDP), quando conjugados com unidades 3,6-diaril-2,5-diidropirrol[3,4-c]pirrol-1,4-diona (DPP) como aceptoras, apesar das células com DTS não apresentarem a melhor eficiência [25]. Também demonstrou ser melhor doador de elétrons do que essas unidades [24, 25].

<sup>3</sup>Há ainda uma controvérsia quanto à nomenclatura em português, já que ainda não foi sistematizada. A molécula pode também ser chamada de silol, o que aproxima a tradução de seu nome em inglês, *silole*, dos nomes de outros pentaciclos como o pirrol (*pyrrole*, em inglês) e imidazol (*imidazole*, em inglês), por exemplo. Apesar disso, tornou-se um costume do grupo chamá-la por silola.



Tieno[3,4-c]pirrol-4,6-diona (TPD) foi sintetizado e utilizado como uma unidade aceptora de polímeros DA promissora pela primeira vez em 1997 [34]. O polímero PDTSTPD, constituído de unidades de DTS como unidade doadora e TPD como unidade aceptora, ligadas de forma regularmente alternada (Figura 1.6), foi sintetizada em 2011 e demonstrou eficiência de 7,3% em uma células tipo BHJ com  $PC_{71}BM$  [28], colocando-a entre as oito melhores em uma revisão de 2012 [23].

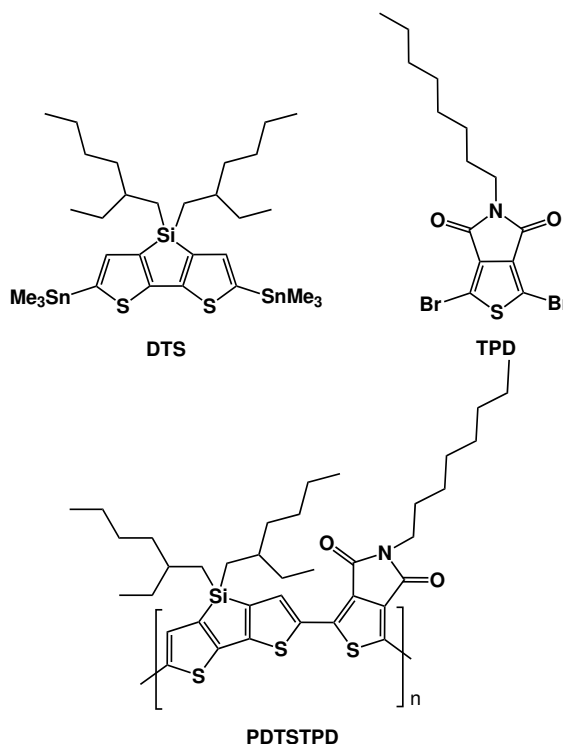


FIGURA 1.6 – O PDTSTPD e os monômeros a partir dos quais ele é sintetizado [28].

Em 2014, Ikai *et al.* [29], numa tentativa de obter polímeros melhores e mais versáteis, sintetizou moléculas de PDTSTPD com as cadeias laterais do nitrogênio das unidades de TPD substituídas por grupamentos fenílicos.

Há muitos processos e muitas variáveis influenciando a performance de dispositivos fotovoltaicos orgânicos. Desde estudos em níveis moleculares a estudos de propriedades de materiais e morfologia dos polímeros têm demonstrado pontos interessantes a serem observados na otimização desses dispositivos [19, 35, 36]. Pretende-se, aqui, investigar as propriedades eletrônicas do dímero de DTS-TPD. Há que se deixar claro que esse estudo pretende ser uma contribuição para o entendimento de fenômenos moleculares, ainda distantes daqueles observados no polímero e nas fotocélulas de

fato. Entretanto, um entendimento das propriedades eletrônicas em nível molecular pode guiar estudos futuros, trazer luz a características importantes no fenômeno de excitação e evolução dos estados excitados, e contribuir para uma melhor compreensão da natureza das moléculas contendo unidades de silola. Até o presente momento, não existe na literatura nenhum estudo similar ao realizado aqui, mostrando que ainda há características moleculares básicas ainda por serem exploradas com respeito a esses tipos de sistemas.

## 2 OBJETIVO

Estudar as propriedades eletrônicas do dímero de DTS-TPD a partir de um modelo simplificado, com ênfase nas superfícies de energia potencial do estado fundamental e estados excitados singlete, construídas como função de três ângulos de torção em torno das ligações C–C que unem os quatro diferentes grupos de anéis da molécula.



### 3 METODOLOGIA

O polímero PDTSTPD sintetizado originalmente por Chu *et al.* [28] possuía cadeias laterais alifáticas ligadas aos silícios e aos nitrogênios (ver Figura 1.6), e aqueles sintetizados por Ikai *et al.* [29] continham cadeias laterais fenílicas ligadas aos nitrogênios das unidades TPD. Para diminuir o custo computacional e concentrar a análise na cadeia principal da molécula, o modelo utilizado nesse estudo foi um dímero de DTS-TPD com metilas nas cadeias laterais, como esquematizado na Figura 3.1.

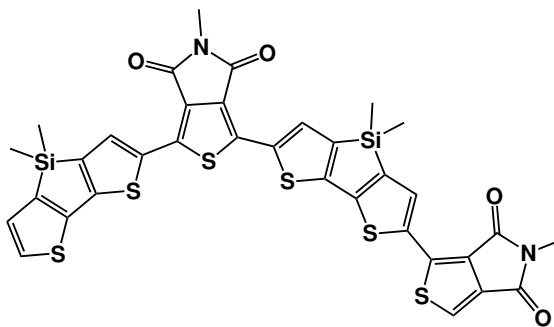


FIGURA 3.1 – Dímero de DTS-TPD utilizado nesse estudo.

Como o sistema a ser estudado é grande (72 átomos), foi escolhido um nível de cálculo que permitisse a realização do estudo em tempo viável, mas que ainda permitisse uma boa descrição do sistema. Optou-se por utilizar o método DFT [37] para otimizações de geometria e cálculos envolvendo o estado fundamental, e o método TD-DFT [38, 39] para cálculos de estado excitado. A aproximação RI [40] foi utilizada em todos os cálculos. A base escolhida foi def-SV(P) [41] (também utilizada como base auxiliar para a aproximação RI [42–44]). Como os cálculos nesse trabalho são exploratórios, funcionais com alta eficiência (B3LYP e PBE0) foram escolhidos.

Para servir como comparação, alguns cálculos com o método ADC(2) [45, 46], com a modificação *scaled opposite-spin* (SOS) [47] e com *frozen core*, na base def-SV(P), também foram realizados.

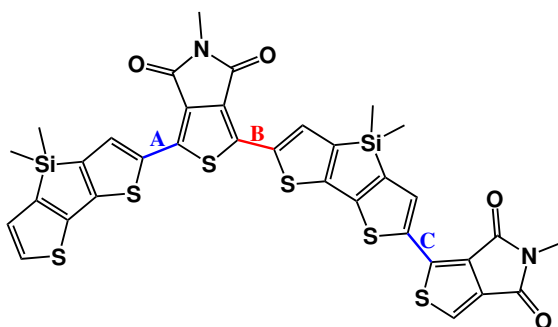
Todos os cálculos foram realizados com o software TURBOMOLE [48], versão 6.6 [49] ou 7.2 [50].

### 3.1 OTIMIZAÇÃO DE GEOMETRIAS

O dímero de DTS-TPD foi construído a partir de um monômero com geometria previamente otimizada em outro trabalho do grupo, em andamento, e sua geometria foi otimizada em nível DFT/B3LYP/def-SV(P) e DFT/PBE0/def-SV(P).

### 3.2 ROTAÇÃO EM TORNO DE UM ÂNGULO

Para a investigação das propriedades eletrônicas do modelo em estudo, consideraram-se três rotações em torno de ligações C—C: as duas ligações conectando as unidades DTS às unidades TPD dentro de um monômero (A e C) e a ligação conectando a unidade TPD de um monômero à unidade DTS do outro (B), como esquematizado na Figura 3.2.



**FIGURA 3.2** – Ligações em torno das quais a molécula foi rotacionada para a construção das superfícies e curvas de energia potencial.

Num primeiro momento, as ligações A e C foram mantidas fixas, enquanto a ligação B foi rotacionada em  $180^\circ$ , com intervalos de  $18^\circ$ , gerando dois conjuntos de geometrias (um para cada funcional do método DFT). A partir de cada geometria desses conjuntos, cálculos *single point* do estado fundamental foram realizados, seguidos de cálculos de excitação vertical singlete com TD-DFT, para os 20 primeiros estados excitados. A partir dos resultados obtidos foram construídas curvas de energia potencial (CEP).

Estudo similar, utilizando o conjunto de geometrias do funcional B3LYP, foi realizado em nível SOS-ADC(2)/def-SV(P) com aproximação *frozen core* para os cinco primeiros estados excitados singlete, com a finalidade de se comparar as CEP nesse nível com aquelas calculadas com TD-DFT.

### 3.3 ANÁLISE CONFORMACIONAL

Como as geometrias otimizadas nos dois funcionais apresentaram pouca diferença, a geometria otimizada em nível DFT/B3LYP/def-SV(P) foi utilizada como ponto inicial para a construção de superfícies de energia potencial (SEP).

A partir dos valores da geometria otimizada, os ângulos de torção em torno de cada uma das três ligações foram variados numa faixa de 180° de modo a se obter 7 pontos igualmente espaçados. A combinação de todos esses pontos, totalizando 7<sup>3</sup> geometrias, formou as coordenadas para as SEP, que foram utilizadas para ambos os funcionais.

Para cada ponto do conjunto, cálculos *single point* do estado fundamental foram realizados com DFT, seguidos de cálculos de excitação vertical singlete com TD-DFT, para os 20 primeiros estados excitados.

### 3.4 ANÁLISES DE NTO, CT E POS

Um estudo das características das transições eletrônicas por meio da análise dos orbitais moleculares para moléculas extensas como o dímero estudado pode muitas vezes ser complicada ou pouco elucidativa, uma vez que as transições costumam ser descritas por conjuntos grandes de orbitais. Esses muitas vezes oferecem pouca ou nenhuma interpretação qualitativa sobre a natureza da transição. Uma forma mais simples é a análise através dos orbitais naturais de transição (*natural transition orbitals* – NTO). Construiu-se os conjuntos de NTOs para cada ponto das superfícies estudadas. Realizou-se também análises de transferência de carga (CT) e de localização do éxciton (POS). As análises foram realizadas com o software TheoDORÉ.<sup>4</sup>

---

<sup>4</sup>Uma inconveniência do uso de NTOs nesse texto é a pouca flexibilidade na sua forma de apresentação. Como o número de figuras em análise é grande, torna-se impraticável a apresentação de cada NTO em tamanho maior do que os apresentados, principalmente no Apêndice A. A versão digital do texto pode auxiliar com o recurso de magnificação.





## 4 ASPECTOS TEÓRICOS

O propósito desta seção é introduzir alguns conceitos teóricos e ferramentas importantes utilizadas neste estudo, bem como apresentar as referências relevantes, para uma discussão mais detalhada.

### 4.1 A FUNÇÃO DE ONDA E A APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER

Os métodos quânticos computacionais são fundamentalmente baseados no conceito de função de onda, a qual contém toda a informação sobre um determinado sistema. Na maioria dos métodos quânticos químicos, o que se deseja é a solução da equação de Schrödinger independente do tempo (Equação 1)

$$\hat{H}\Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) = E_i\Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) \quad (1)$$

onde  $\hat{H}$  é o operador Hamiltoniano de um sistema molecular que consiste de  $N$  elétrons e  $M$  núcleos, e opera sobre a função de onda  $\Psi_i$  do  $i$ -ésimo estado do sistema, que depende das  $3N$  coordenadas espaciais e  $N$  coordenadas de spin dos elétrons e  $3M$  coordenadas espaciais dos núcleos do sistema.  $E_i$  é a energia do  $i$ -ésimo estado do sistema, descrito pela função de onda  $\Psi_i$ .

O Hamiltoniano é um operador diferencial que tem a forma apresentada na Equação 2<sup>5</sup>

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

$A$  e  $B$  são índices que representam os  $M$  núcleos, enquanto  $i$  e  $j$  representam os  $N$  elétrons. Os dois primeiros termos representam a energia cinética dos elétrons e a dos núcleos, respectivamente, e os últimos três termos representam as energias potenciais de atração elétron-núcleo e de repulsão elétron-elétron e núcleo-núcleo, respectivamente.  $M_A$  é a massa do núcleo  $A$ , e  $r_{pq}$  e  $R_{pq}$  são as distâncias entre as partículas  $p$  e  $q$ . O operador Laplaciano  $\nabla^2$  é a soma dos operadores diferenciais

---

<sup>5</sup>Em unidades atômicas. Nesse sistema de unidades, constantes físicas ou combinações delas são utilizadas como unidades. Por exemplo, a massa de um elétron,  $m_e$ , o módulo de sua carga  $|e|$ , a constante de Plank dividida por  $2\pi$ ,  $\hbar$ , e a permissividade do vácuo,  $4\pi\epsilon_0$ , têm valores unitários.

em coordenadas cartesianas:

$$\nabla_q^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_q^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_q^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_q^2} \quad (3)$$

A resolução da Equação 1 resulta nas funções de onda dos diferentes estados acompanhadas de seus respectivos valores de energia.

Uma das interpretações da função de onda é a interpretação probabilística. Seu quadrado, na forma

$$|\Psi|^2 d\vec{\tau} \quad (4)$$

representa a densidade de probabilidade dos elétrons serem encontrados simultaneamente com respeito às  $3N$  coordenadas espaciais e às  $N$  coordenadas de spin dos elétrons, que podem ser condensadas numa variável  $\vec{\tau}$ . Se integrarmos a função de onda sobre todo o espaço da variável  $\vec{\tau}$ , o resultado deverá ser a probabilidade de encontrarmos todos os elétrons simultaneamente em todo o espaço, o que deve ser igual a 1. Assim

$$\int |\Psi|^2 d\vec{\tau} = 1 \quad (5)$$

O problema de se tratar sistemas moleculares a partir da equação de Schrödinger é que, para sistemas polieletrônicos, a equação diferencial não é separável, o que torna impossível sua resolução numa forma analítica exata. De fato, apenas átomos hidrogenóides (com apenas um elétron) têm solução analítica exata.<sup>6</sup> Uma aproximação importante, mas não suficiente, na resolução desse problema é a aproximação de Born-Oppenheimer. Nela, assume-se que o movimento nuclear pode ser tratado de forma separada do movimento eletrônico, o que implica numa separação de variáveis na equação diferencial a ser resolvida. Essa aproximação é válida porque os núcleos têm massa muito maior do que os elétrons e, portanto, são muito mais inertes, de modo que qualquer movimento eletrônico ocorre com pouca influência no movimento do núcleo e qualquer movimento nuclear—muito mais lento do que os eletrônicos—é rapidamente acompanhado pelos elétrons. A fim de comparação, a massa de um próton—o núcleo mais leve, de hidrogênio—é  $1,673 \times 10^{-27}g$ , enquanto a de um elétron é  $9,109 \times 10^{-31}g$ . Com essa aproximação, numa molécula,

---

<sup>6</sup>Há solução *numérica* exata para o átomo de Hélio e outras espécies mononucleares com dois elétrons através do método de Hylleraas [51–54], embora essa não seja uma forma fechada. Tais soluções são exatas no sentido de que consistem em um número acompanhado de uma margem de erro quantificável, além da possibilidade de redução arbitrária dessa margem de erro.

para cada configuração nuclear, resolve-se o movimento eletrônico, determinando-se a energia do sistema. O resultado é que a energia do sistema fica dada em função das coordenadas de cada núcleo, de forma paramétrica. O Hamiltoniano aproximado, chamado Hamiltoniano eletrônico, toma então a forma

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^M \frac{1}{r_{ij}} \quad (6)$$

A solução da equação de Schrödinger com  $\hat{H}_{el}$  é a função de onda eletrônica,  $\Psi_{el}$  e a respectiva energia eletrônica,  $E_{el}$ . Somada a interação núcleo-núcleo, obtém-se uma função  $U(R)$  das coordenadas nucleares. Essa função é chamada de superfície de energia potencial (SEP).

## 4.2 DFT

A interpretação probabilística apresentada na Equação 4 aplicada à função de onda eletrônica, integrada sobre as coordenadas espaciais e de spin de  $N - 1$  elétrons, e sobre a coordenada de spin de um elétron, resulta na função densidade eletrônica

$$\rho(\vec{r}) = N \int \cdots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N)|^2 ds_1 d\vec{x}_2 \cdots d\vec{x}_N \quad (7)$$

e representa a densidade de probabilidade de se encontrar qualquer um dos  $N$  elétrons dentro do elemento de volume  $d\vec{r}$ , com spin arbitrário, enquanto os demais  $N - 1$  elétrons possuem posições e spins arbitrários no estado representado por  $\Psi_{el}$ . Como os elétrons são partículas indistinguíveis, a probabilidade de se encontrar qualquer elétron no volume  $d\vec{r}$  é apenas  $N$  vezes a probabilidade de um elétron qualquer.  $\rho(\vec{r})$  é uma função não-negativa das três variáveis do espaço e tende a zero no infinito ( $\rho(\vec{r} \rightarrow 0) = 0$ ). A sua integral é o número total de elétrons

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (8)$$

O Hamiltoniano de um sistema fica completamente determinado uma vez que conhecemos o número de elétrons,  $N$ , a posição do núcleo no espaço,  $R_A$ , e a carga do núcleo  $Z_A$ . Uma vez determinado o Hamiltoniano do sistema, a equação de Schrödinger pode ser resolvida. Da mesma forma, a partir da função densidade eletrônica, podemos saber o número de elétrons (vide Equação 8), e pode demonstrar

também que podemos saber a posição do núcleo e sua carga. Portanto, a função densidade eletrônica tem todas as informações necessárias para a construção do Hamiltoniano do sistema, e parece bastante plausível que ela seja suficiente para a determinação de todas as propriedades do sistema. Os motivos que confirmam essa suspeita são os que seguem.<sup>7</sup>

#### 4.2.1 OS TEOREMAS DE HOHENBERG-KOHN E O FUNCIONAL DE DENSIDADE

Foi em 1964 que os fundamentos da teoria do funcional de densidade foram publicados na *Physical Review* [56]. Nesse artigo, P. Hohenberg e W. Kohn desenvolvem os dois teoremas fundamentais para a teoria.

**O primeiro teorema de Hohenberg-Kohn** é uma prova de existência. Traduzindo do próprio artigo “O potencial externo  $V_{ext}(\vec{r})$  é (a menos de uma constante) um funcional unívoco de  $\rho(\vec{r})$ . Como  $V_{ext}(\vec{r})$  fixa  $\hat{H}$ , vemos que o estado fundamental completo do sistema multipartículas é um funcional unívoco de  $\rho(\vec{r})$ .” Dessa forma, a densidade eletrônica do estado fundamental determina univocamente o potencial externo e, portanto, a energia desse estado.

Assim, podemos escrever a forma funcional da energia do sistema com relação à densidade eletrônica, componente a componente,

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{Ne}[\rho_0] \quad (9)$$

onde  $T$  representa a componente de energia cinética,  $E_{ee}$  é a componente de interação elétron-elétron, e  $E_{Ne}$ , a componente de interação elétron-núcleo. Podemos separar a componente que depende do sistema, ou seja,  $E_{Ne}[\rho_0] = \int \rho_0(\vec{r})V_{Ne}d\vec{r}$ , daquela que é universal, no sentido de que não depende de  $N, R_A$  e  $Z_A$ . O funcional fica então na forma

$$E_0[\rho_0] = \int \rho_0(\vec{r})V_{Ne}d\vec{r} + F_{HK}[\rho_0] \quad (10)$$

onde a parte independente do sistema foi unida no funcional de Hohenberg-Kohn,  $F_{HK}[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0]$ . Assim, inserindo uma densidade  $\rho(\vec{r})$  no funcional de Hohenberg-Kohn, calcularíamos o valor esperado dado por

$$\int \Psi^*(\hat{T} + \hat{V}_{ee})\Psi d\vec{r} = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \quad (11)$$

---

<sup>7</sup>Uma discussão mais completa sobre a teoria do funcional de densidade pode ser encontrada em [55].

Dentre todas as funções de onda que resultam em  $\rho$ ,  $\Psi$  é a que resulta na menor energia, que, de acordo com o princípio variacional (a ser discutido), é a energia do estado fundamental do sistema. Se a forma exata do funcional  $F_{HK}[\rho_0]$  fosse conhecida, a equação de Schrödinger seria resolvida de forma *exata*. Como esse funcional é universal, é aplicável tanto ao átomo de hidrogênio quanto a sistemas moleculares enormes. Infelizmente, a forma exata desse funcional ainda se mantém desconhecida.

**O segundo teorema de Hohenberg-Kohn** fala a respeito de um princípio variacional. Esse é um princípio geral encontrado em muitas áreas da física, inclusive na mecânica quântica.

O princípio variacional mais comum diz respeito à energia calculada como valor esperado do operador Hamiltoniano. Já encontramos a equação para o cálculo do valor esperado antes (Equação 11). O princípio variacional diz que a energia calculada como valor esperado do operador Hamiltoniano sobre uma função de onda  $\Psi_a$  qualquer será um limite superior para a energia real do estado fundamental ( $E_0$ ). Apenas quando  $\Psi_a$  for idêntica à função de onda do estado fundamental,  $\Psi_0$ , é que a energia é igual a  $E_0$ . Matematicamente,

$$\langle \Psi_a | \hat{H} | \Psi_a \rangle = E_a \geq E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \quad (12)$$

Assim, temos uma forma de obter, em princípio, a função de onda do estado fundamental dentre todas as funções de onda de um conjunto, desde que esse conjunto a inclua.

O segundo teorema de Hohenberg-Kohn afirma que o funcional  $F_{HK}[\rho]$  resulta na menor energia se, e somente se, a densidade utilizada é aquela do estado fundamental,  $\rho_0$ . Matematicamente, de forma similar à Equação 12,

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] = T[\tilde{\rho}] + E_{Ne}[\tilde{\rho}] + E_{ee}[\tilde{\rho}] \quad (13)$$

Desse modo,  $E[\tilde{\rho}]$  é um limite superior para a energia real do estado fundamental  $E_0$ . Esse princípio se aplica apenas ao funcional exato  $F_{HK}[\rho]$ , ainda desconhecido.

#### 4.2.2 O MÉTODO KOHN-SHAM

Alguns funcionais de densidade criados anteriormente, que utilizam a densidade eletrônica de forma direta em um funcional, como o modelo de Thomas-Fermi, não são

bons para nenhuma aplicação em problemas químicos. Isso porque suas descrições da energia cinética dos elétrons são tão pobres, que são incapazes de descrever, por exemplo, o fenômeno de ligação química. Em 1965, Kohn e Sham publicaram uma abordagem da DFT que ofereceu uma boa alternativa para problemas químicos [57]. Aqui, sem nos atermos ao desenvolvimento das equações, pretende-se descrever os aspectos mais importantes dessa forma de utilização da teoria DFT.

A ideia principal vem da percepção de que um determinante de Slater de  $N$  partículas descreve a função de onda exata de um sistema onde essas partículas não interagem (ou seja, os elétrons se comportam como férmions sem carga elétrica e, portanto, não interagem com eles mesmos por repulsão coulombiana), e se movem em um potencial efetivo. Esse tipo de função de onda é utilizada como protótipo de função de onda no modelo Hartree-Fock<sup>8</sup>, uma aproximação para a resolução da equação de Schrödinger para um sistema multipartículas.

Na abordagem Kohn-Sham, primeiro definimos um Hamiltoniano de um sistema de referência de partículas que não interagem, onde um potencial local  $V_S(\vec{r})$  é adicionado:

$$\hat{H}_S = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_I^N V_S(\vec{r}). \quad (14)$$

A função de onda do estado fundamental resultante desse Hamiltoniano é descrita por um determinante de Slater composto de  $N$  spin-orbitais (funções de onda de um elétron), escrito como

$$\Theta_S = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{x}_1) & \varphi_2(\vec{x}_1) & \cdots & \varphi_N(\vec{x}_1) \\ \varphi_1(\vec{x}_2) & \varphi_2(\vec{x}_2) & \cdots & \varphi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(\vec{x}_N) & \varphi_2(\vec{x}_N) & \cdots & \varphi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (15)$$

onde os spin-orbitais são determinados por

$$\hat{f}^{KS} \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i, \quad (16)$$

---

<sup>8</sup>Uma das fontes mais importantes sobre este modelo é o livro de Szabo e Ostlund [58].

com o operador Kohn-Sham de um elétron definido como

$$\hat{f}^{KS} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_I^N V_S(\vec{r}). \quad (17)$$

A conexão desse sistema artificial com o sistema real é estabelecida pela escolha de  $V_S$  de forma que a densidade resultante da soma dos módulos quadrados dos orbitais seja igual à densidade do estado fundamental do sistema de interesse, com elétrons interagentes.

$$\rho_S(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_S |\varphi_I(\vec{r}, S)|^2 = \rho_0(\vec{r}). \quad (18)$$

A energia cinética do sistema não-interagente é dada de forma exata pela expressão

$$T_{KS} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle. \quad (19)$$

Embora essa não seja exatamente a energia cinética do sistema de interesse, é o melhor que se pode obter de forma exata. O funcional pode ser separado como

$$F[\rho(\vec{r})] = T_S[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (20)$$

onde a energia de correlação e troca,  $E_{XC}$ , contém a parte residual da energia cinética que não é contemplada por  $T_S$ , e a contribuição eletrostática não-clássica. Ou seja, a energia de correlação e troca,  $E_{XC}$ , compreende tudo aquilo que é desconhecido.

Resta agora determinar  $V_S$  de modo a obter o determinante de Slater que contém exatamente a mesma densidade eletrônica do estado fundamental. Isso é feito pela utilização das Equações 18, 19 e 20, e do princípio variacional. Com isso, obtemos a equação<sup>9</sup>

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + \left( \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{XC}(\vec{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right) \right] \varphi_i = \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{efet}(\vec{r}_1) \right] \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i \quad (21)$$

Como  $V_{XC}$  não é conhecido, simplesmente o definimos como a derivada funcional de  $E_{XC}$  com respeito a  $\rho$ :  $V_{XC} \equiv \frac{\partial E_{XC}}{\partial \rho}$ .

<sup>9</sup>Ver [59] para mais detalhes.

Comparando-se a Equação 16 com essa última, e observando-se a forma do operador  $\hat{f}^{KS}$  (Equação 17), vemos que  $V_S(\vec{r}) \equiv V_{efet}(\vec{r})$ . Assim, uma vez que conhecemos as várias contribuições para  $V_S(\vec{r})$ , inserimo-no na equação de uma partícula (Equação 16), que determina os orbitais e, portanto, a densidade e a energia do estado fundamental pela utilização da Equação 21. Como  $V_{efet}$  em si depende da densidade e portanto dos orbitais, a equação de Kohn-Sham de um elétron deve ser resolvida de forma iterativa como no método Hartree-Fock.

### 4.2.3 FUNCIONAIS DE CORRELAÇÃO E TROCA APROXIMADOS

Demonstramos que é possível calcular de forma exata a maior parte da energia cinética de um sistema multieletrônico a partir do método de Kohn-Sham. Há, entretanto, uma fração da energia que não pode ser calculada de forma exata,  $E_{XC}$ , e que inclui parte da energia cinética e a fração não-clássica da interação elétron-elétron (correlação e troca). Para que o método Kohn-Sham seja aplicável de forma satisfatória, necessitamos de uma forma aproximada para o funcional  $E_{XC}[\rho]$ . Aqui, apresentar-se de forma concisa os três tipos de funcionais mais comuns e seus princípios.

A abordagem mais simples utilizada no desenvolvimento de funcionais aproximados foi a **Aproximação de Densidade Local (*Local Density Approximation* – *LDA*)**. Esse modelo é baseado na ideia de um *gás de elétrons uniforme*. Esse é um sistema no qual elétrons se movem no campo de uma distribuição de carga positiva de modo que o conjunto total é neutro. O número  $N$  de elétrons e o volume  $V$  do gás tendem ao infinito, enquanto a densidade eletrônica ( $N/V$ ) se mantém finita, com valor constante em qualquer parte do espaço. É importante notar que esse modelo está muito longe da realidade, uma vez que a densidade eletrônica de sistemas atômicos ou moleculares reais variam muito rapidamente.

Esse modelo assume que podemos escrever o funcional de correlação e troca como

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) d\vec{r}, \quad (22)$$

onde  $\epsilon_{XC}(\rho(\vec{r}))$  é a energia de correlação e troca por partícula de um gás de elétrons uniforme de densidade  $\rho(\vec{r})$ . Essa energia por partícula é ponderada com a probabilidade  $\rho(\vec{r})$  de que há de fato um elétron nessa posição do espaço. Escrever  $E_{XC}$  dessa forma define a aproximação de densidade local.



Os resultados desse tipo de funcional são comparáveis ou até melhores do que aqueles obtidos pelo método HF. Entretanto, para muitas aplicações químicas, os funcionais LDA não oferecem uma boa performance.

Um melhoramento desse tipo de funcional é obtido pela abordagem da **Aproximação de Gradiente Generalizada** (*Generalized Gradient Approximation* – **GGA**). A sugestão nessa direção foi que se utilizasse não apenas as informações sobre a densidade  $\rho(\vec{r})$  em um ponto  $\vec{r}$  específico, mas suplementar a densidade com informação sobre o gradiente da densidade de carga,  $\nabla\rho(\vec{r})$  de modo a se considerar a não-homogeneidade da verdadeira densidade eletrônica. A forma de se fazer isso é interpretar a LDA como o primeiro termo de uma expansão em série de Taylor da densidade uniforme e tentar obter uma melhor aproximação do funcional de correlação e troca estendendo-se a série com o próximo termo. Assim, chega-se a

$$E_{XC}^{GEA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} + \sum_{\sigma} \int C_{XC}^{\sigma}(\rho(\vec{r})) \frac{\nabla\rho_{\sigma}(\vec{r})}{\rho_{\sigma}(\vec{r})^{2/3}} d\vec{r} + \dots \quad (23)$$

Essa forma de funcional é chamada de aproximação em expansão de gradiente (*gradient expansion approximation* – *GEA*), e é aplicável a sistemas cuja densidade varia suavemente.

Porque certas propriedades do buraco de correlação e troca (sobre o qual não trataremos aqui) não são satisfeitas por essa forma funcional de  $E_{XC}$ , sua performance acaba sendo pior do que os do tipo LDA. Quando se manipula o funcional GEA para que tais propriedades sejam satisfeitas, chamamos a técnica de Aproximação de Gradiente Generalizada (*Generalized Gradient Approximation* – **GGA**). Os funcionais GGA são muito melhores do que os LDA, em geral, e podem ser escritos, de forma genérica, como

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho, \nabla\rho) d\vec{r} \quad (24)$$

A maioria desses funcionais não é derivada de primeiros princípios, mas construídos de forma semiempírica, calibrados por valores de referência.

Tipos de funcionais ainda melhores do que os GGA são os chamados **funcionais híbridos**, dos quais fazem parte os funcionais B3LYP e PBE0 utilizados nesse trabalho.

A parcela de troca da energia de correlação e troca pode ser computada de forma exata para um determinante de Slater, o que leva a pensar que o tratamento de forma aproximada apenas da parcela de correlação seja uma forma melhor de descrever o funcional. Entretanto, essa separação entre os termos de troca e de correlação é uma estratégia matemática. O termo de correlação e troca é uma entidade única, e sua separação deve ser feita de forma cautelosa.

Utilizando-se uma estratégia chamada conexão adiabática, é possível, entretanto, chegar-se a funcionais que misturam parcelas da forma exata da energia de troca do determinante de Slater com parcelas de energia de correlação e troca do tipo GGA e/ou LDA, obtendo-se melhores funcionais. Atualmente, o funcional híbrido mais popular é conhecido como B3LYP, que combina parcelas de energia de LDA<sup>10</sup>, GGA e a energia determinada a partir do determinante de Slater, geralmente chamada de HF, por ter origem no modelo Hartree-Fock.

O outro funcional híbrido utilizado nesse trabalho, PBE0, ou ainda PBE1PBE, é um tipo de funcional híbrido livre de parâmetros ajustados por dados experimentais, e contém 25% da energia exata HF, e o restante da energia é composta por parcelas de energia GGA do funcional PBE.

#### 4.2.4 TD-DFT

A teoria descrita até aqui diz respeito a cálculos relacionados ao estado fundamental. Entretanto, este estudo trata de estados excitados, principalmente. A forma mais comum de cálculo de estado excitado utilizando-se a teoria do funcional de densidade é por meio da TD-DFT (*time-dependent density functional theory*), uma extensão da DFT para sistemas submetidos a potenciais externos dependentes do tempo. Por conta da complexidade da teoria, oferecemos aqui apenas alguns pontos principais e as referências mais relevantes sobre o assunto.

Os teoremas que fundamentam a extensão da DFT para perturbações dependentes do tempo são devidos a Runge e Gross [60]. Do ponto de vista computacional, a aplicação mais promissora dessa extensão é sobre a abordagem do sistema de férmions não-interagentes de Kohn-Sham. Assim como no caso independente do tempo (Seção 4.2.2), considera-se um sistema de N férmions não-interagentes, cuja

---

<sup>10</sup>Para ser mais preciso, são funcionais LSD (*local spin-density approximation*). Esses são funcionais do tipo LDA nos quais se permitiu que os orbitais KS de cada elétron pudesse assumir livremente spins  $\alpha$  ou  $\beta$ , e não mais as densidades eletrônicas  $\rho(\vec{r})$ , mas as densidades de spin,  $\rho_\alpha(\vec{r})$  e  $\rho_\beta(\vec{r})$ , são utilizadas como função. Desse modo, há maior liberdade na otimização de parâmetros pelos métodos semiempíricos, por conta da introdução de mais variáveis ao sistema.

densidade do sistema fictício seja igual à densidade do sistema real,  $\rho(t, \vec{r})$ . Note, entretanto, que a densidade agora depende não só das coordenadas espaciais,  $\vec{r}$ , mas também do tempo,  $t$ . Com isso, temos a equação de Kohn-Sham dependente do tempo (TDKS),

$$i \frac{\partial}{\partial t} \phi_j(t, \vec{r}) = H[\rho](t, \vec{r}) \phi_j(t, \vec{r}) \quad (25)$$

O Hamiltoniano TDKS de uma partícula é definido por

$$H[\rho](t, \vec{r}) = -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{efet}[\rho](t, \vec{r}) \quad (26)$$

que consiste na parcela de energia cinética e no potencial efetivo,  $v_{efet}$ , que é decomposto como

$$v_{efet}[\rho](t, \vec{r}) = v_{ext}(t, \vec{r}) + v_C[\rho](t, \vec{r}) + v_{xc}[\rho](t, \vec{r}) \quad (27)$$

onde  $v_{ext}(t, \vec{r})$  é o potencial externo de uma partícula,  $v_C[\rho](t, \vec{r}) = \int d\vec{r}' \rho(t, \vec{r}') / |\vec{r} - \vec{r}'|$  é o potencial de Coulomb dependente do tempo, e  $v_{xc}[\rho](t, \vec{r})$  é o potencial de correlação e troca dependente do tempo.

A partir dessas equações, podem ser definidas funções de resposta em termos de densidade, em função do tempo, que podem ser convertidas para o domínio de frequência pelo uso da transformada de Fourier [39, 61, 62]. A teoria de resposta, que pode ser utilizada também com outros modelos que não o DFT, demonstra que uma resposta linear dependente de uma frequência, em um sistema finito, com respeito a uma perturbação dependente do tempo, contém polos exatamente nas energias de excitação correlatas do sistema não perturbado. Uma das funções de resposta interessantes nessa aplicação, a polarizabilidade média em função da frequência,  $\alpha(\omega)$ , descreve a resposta do momento de dipolo a um campo elétrico dependente do tempo com frequência  $\omega(t)$ .  $\alpha(\omega)$  está relacionada com o espectro de excitação, e pode ser descrita de forma simplificada pela equação

$$\alpha(\omega) = \sum_I \frac{f_I}{\omega_I^2 - \omega^2} \quad (28)$$

onde  $\omega_I$  é a energia de excitação ( $E_I - E_0$ ) e a soma percorre todos os estados excitados I do sistema. Pela equação, podemos perceber que a polarizabilidade média diverge para  $\omega_I = \omega$  e, portanto, tem polos na energia de excitação eletrônica.

Os resíduos  $f_I$  correspondem às forças de oscilador óptico, que são uma medida da probabilidade de transição da excitação eletrônica por interação com uma onda eletromagnética de frequência adequada. No método Kohn-Sham, essa resposta linear pode ser expressa como a resposta linear da densidade de um sistema não-interagente (o sistema de referência definido pelo determinante de Slater) com uma perturbação. As diferenças de autovalores dos orbitais KS do estado fundamental são utilizadas nesse contexto como uma primeira aproximação para as energias de excitação, que são sistematicamente deslocadas em direção as energias verdadeiras, por um método auto-consistente. Assim, apenas propriedades do estado fundamental estão envolvidas.

Atentamos, além das referências já citadas, para as revisões de Burke e Gross [63], e de Furche e Rappoport [64].

#### 4.2.5 PERFORMANCE DOS FUNCIONAIS B3LYP E PBE0

A escolha dos funcionais apresentados se baseou nos trabalhos existentes com sistemas similares na literatura. Em vista da teoria discutida anteriormente, não é surpresa que os funcionais mais adequados, dentre os tipos apresentados, sejam os híbridos. Deles, entre os mais comuns e, muitas vezes, com melhor performance estão o B3LYP e o PBE0. Há, entretanto, problemas associados a eles.

Um artigo de revisão de 2013 reúne diversos trabalhos que buscam avaliar a performance de vários funcionais [65]. O principal parâmetro avaliado é a energia de excitação, que também tem um papel proeminente no presente trabalho. Nessas avaliações, comparações com níveis de teoria sabidamente acurados além de comparação com dados experimentais são realizadas. Essa última, entretanto, não é um bom caminho para muitos sistemas, uma vez que as transições deles podem não ser em nenhum aspecto aproximadas por excitações verticais. As conclusões não são homogêneas, de uma forma geral, e dependem do tipo de sistema modelado.

Podemos dizer, entretanto, que transições locais, e de valência, são bem descritas pela maioria dos funcionais híbridos, especialmente os dois utilizados nesse estudo. Eles apresentam um desvio médio absoluto em torno de 0,25 eV. Entretanto, transições para estados de Rydberg (geralmente para estados excitados superiores, próximos do limite de ionização) e estados com forte caráter de transferência de carga, apenas os funcionais RSH (*Range Separated Hybrids*) apresentam ótima performance.

Esse tipo de funcional segue a ideia de que o operador de Coulomb intereletrônico,  $J$ , pode ser separado em uma parte que descreve as interações intereletrônicas em curtas distâncias, e outra parte que as descreve em longas distâncias. Um dos funcionais mais importantes dessa classe é o CAM-B3LYP. Esse demonstrou ótima performance na maioria dos casos de transições para estados de Rydberg ou com caráter de transferência de carga, embora algumas vezes tenha sido pior do que B3LYP na descrição de transições locais. O *software* utilizado não contém esses funcionais em sua implementação.

### 4.3 A APROXIMAÇÃO RI

A aproximação RI (*resolution of identity*) [66] é utilizada na simplificação de integrais de dois elétrons e 4 centros que surgem nos cálculos da interação de Coulomb intereletrônica em diversos métodos como HF, DFT e MP2<sup>11</sup>, por exemplo.

Como todos os cálculos são realizados pela expansão dos orbitais a partir de uma base de funções, surgem, no cálculo das interações elétron-elétron, integrais do tipo

$$(ij|kl) = \int \int \frac{\varphi_i(\vec{r})\varphi_j(\vec{r})\varphi_k(\vec{r}')\varphi_l(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (29)$$

Esse tipo de integral adiciona um enorme custo computacional aos cálculos. Ela surge no cálculo da energia de troca exata para um determinante de Slater no método HF e, quando funcionais híbridos são utilizados, surge também no método DFT. Na aproximação RI, produtos de pares de orbitais,  $\varphi_i(\vec{r})\varphi_j(\vec{r})$ , são representados por funções de base auxiliares,

$$\rho_{ij}(\vec{r}) \equiv \varphi_i(\vec{r})\varphi_j(\vec{r}) \approx \tilde{\rho}_{ij}(\vec{r}) \equiv \sum_{\mu} C_{ij}^{\mu} P_{\mu}(\vec{r}) \quad (30)$$

onde  $\mu = 1, 2, \dots, N_{aux}$  designa as funções de base auxiliares  $P_{\mu}$ ,  $C_{ij}^{\mu}$  são os coeficientes da expansão, e  $\rho_{ij}(\vec{r})$  e  $\tilde{\rho}_{ij}(\vec{r})$  denotam aqui os pares de produtos das funções de base e sua expansão aproximada, respectivamente. O cálculo das integrais de quatro centros da Equação 29 agora é reduzido a

$$(ij|kl) \approx \sum_{\mu\nu} C_{ij}^{\mu}(\mu|\nu)C_{kl}^{\nu}, \quad (31)$$

<sup>11</sup>*Second Order Møller-Plesset* é um método pós-HF que busca melhorar a performance do método HF pela aplicação de termos perturbativos de segunda ordem sobre a formulação original.

$$(\mu|\nu) = V_{\mu\nu} = \int \frac{P_{\mu}(\vec{r})P_{\nu}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (32)$$

Para determinar o coeficiente da expansão,  $C_{ij}^{\mu}$ , integrais de três centros são utilizadas. Assim, as integrais de quatro centros, dispendiosas, são reduzidas para integrais de três e dois centros, mais rápidas de serem resolvidas.

#### 4.4 O MÉTODO ADC(2)

O método ADC (*Algebraic Diagrammatic Construction*) é originário de uma técnica utilizada na resolução de equações diferenciais não-homogêneas conhecida como funções de Green [67, 68]. Em problemas de muitos corpos, como em sistemas multi-eletrônicos e multinucleares, como moléculas, o Hamiltoniano pode ser tratado por essa técnica, originando blocos de equações chamadas de propagadores, que oferecem soluções para certas classes de problemas. O propagador de um elétron, por exemplo, mede a probabilidade de o elétron viajar de um lugar a outro dentro de um certo tempo  $t$ , enquanto o propagador de dois elétrons faz o mesmo para dois elétrons correlacionados. O cálculo de estados excitados pode ser realizado por propagadores de polarização. Uma característica importante deles é que, assim como na teoria de resposta, podem ser escritos de forma a possuírem polos nas energias de excitação vertical, e os resíduos são as forças de oscilador óptico.

O método ADC usa a descrição do Hamiltoniano de um sistema a partir de um método perturbativo, similar ao de Möller-Plesset, utilizando-se a chamada *série perturbativa diagramática de Feynman-Goldstone*<sup>12</sup>. Essa descrição é utilizada na formulação de aproximações para o propagador de polarização.

O método ADC(2) realiza essas aproximações até segunda ordem da série perturbativa. Na sua variante SOS, demonstra erros muito pequenos em alguns testes, e apresenta resultados melhores do que cálculos em nível DFT.

Para informações mais detalhadas, referimo-nos à publicação original de Schirmer [67] e ao trabalho de Dreuw e Wormit [68].

##### 4.4.1 A VARIANTE SOS

Em trabalho publicado por Grimme, em 2003 [69], foi demonstrada uma variante do método MP2 chamada SCS-MP2. O prefixo SCS vem do termo *spin-component-*

<sup>12</sup>A origem do nome ADC vem dessa característica. A série diagramática é descrita em termos de diagramas de Feynman e Goldstone.

*scaled*. A sugestão dada por Grimme foi a de modificar a contribuição da energia de correlação eletrônica de modo que a contribuição de pares de elétrons com spins antiparalelos ( $\alpha\beta$ , “singlete”) e paralelos ( $\alpha\alpha$ ,  $\beta\beta$ , “triplete”) tivessem pesos diferentes. Seu trabalho mostra uma razoável melhora nos resultados em relação ao MP2 original, sem nenhuma mudança no custo computacional. Assim, a energia de correlação  $E$ , que pode ser separada nos componente com spin paralelos  $E^{par}$  e anti-paralelos  $E^{a-par}$ , pode ser equacionada como

$$E_{SOS} = c_{par}E^{par} + c_{a-par}E^{a-par} \quad (33)$$

Os valores dos coeficientes obtidos por Grimme foram  $c_{par} = 1/3$  e  $c_{a-par} = 6/5$ . Como o peso da contribuição paralela é pequeno em relação à contribuição anti-paralela, uma tentativa de excluir totalmente essa contribuição foi realizada por Jung et al. [70], e a modificação foi chamada SOS (*scaled opposite-spin*), com o método agora sendo chamado de SOS-MP2. Os autores reportaram diferença pequena nas performances das variantes SOS e SCS.

A aplicação dessa modificação no método ADC(2) (e no método CC2) foi apresentada por Hellweg et al. [71]. A implementação dessa modificação nesses métodos mostrou melhora de performance, com algumas poucas deficiências, que não afetam os resultados dos cálculos realizados no presente trabalho.

## 4.5 SOBRE NTO, CT E POS

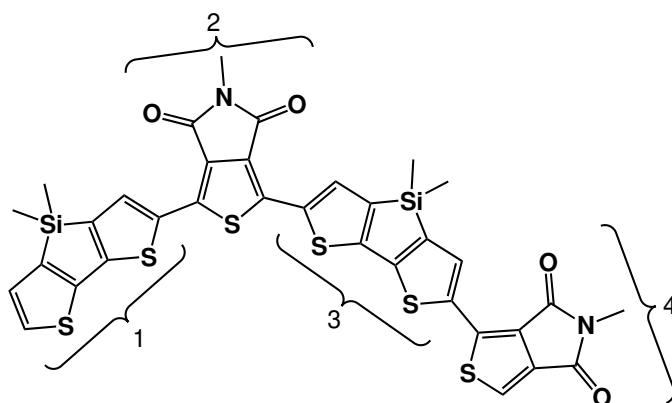
Os orbitais naturais de transição (*natural transition orbitals* – NTO) são utilizados nesse trabalho, em conjunto com parâmetros que estabelecem o caráter de transferência de carga de um transição (CT) e da posição do éxciton molecular correspondente às transições (POS), para descrever de forma qualitativa as diversas excitações estudadas.

Os NTOs são uma forma compacta de analisar as transições por meio de orbitais. A estratégia consiste em aplicar uma transformação unitária<sup>13</sup> sobre os orbitais ocupados e outra sobre os orbitais virtuais, de modo a obter uma correspondência máxima entre “partícula” (representação de orbital para onde o elétron vai depois da excitação) e “buraco” (representação de onde o elétron saiu com a excitação), sem, com isso, alterar a densidade de transição. Com isso, a matriz de densidade de

<sup>13</sup>Uma transformação unitária é aquela que preserva o produto interno entre dois vetores em um espaço vetorial.

transição é diagonalizada, e as  $N_o N_v$  amplitudes que antes descreviam a transição são substituídas por apenas  $N_o$  amplitudes “partícula-buraco”, onde  $N_o$  é o número de orbitais ocupados e  $N_v$ , o número de orbitais virtuais. Os autovalores de cada par partícula-buraco refletem a importância deles na descrição da transição. Os detalhes matemáticos dessa técnica podem ser encontrados no artigo original [72].

Para as análises de CT e POS, o sistema em estudo deve ser explicitamente dividido em fragmentos. No caso do sistema estudado nesse trabalho, o dímero foi dividido nas unidades rígidas, de acordo com a Figura 4.1.



**FIGURA 4.1** – Separação do dímero em 4 fragmentos para as análises de CT e POS. A divisão é feita em cada unidade rígida, separando os fragmentos que são rotacionados no estudo das SEP.

Os parâmetros CT e POS também são obtidos de análises matemáticas sobre a matriz de densidade de transição entre o estado fundamental e os estados excitados. Os valores de CT variam entre 0 e 1, sendo 0 uma transição totalmente localizada, e 1, uma transição com transferência da carga de uma região da molécula para outra região diferente, que não se sobrepõe à primeira, ou mesmo de uma molécula para outra.

Os valores de POS são uma representação da posição do éxciton. Correspondem à média entre o valor que representa a posição do fragmento onde se localiza a densidade eletrônica do buraco e o valor do fragmento onde se localiza a da partícula. Assim, se a excitação ocorreu do fragmento 1 para o 2, POS terá um valor de 1,5. Os detalhes matemáticos desses parâmetros encontram-se em [73].

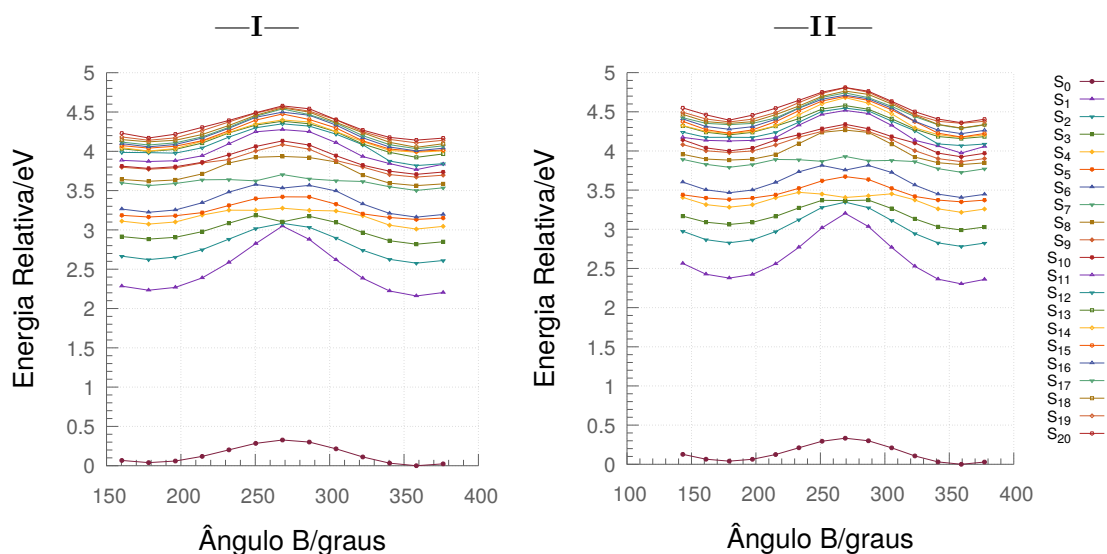


## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Antes de discutir os resultados obtidos, é importante uma observação quanto ao tamanho da cadeia lateral alifática da molécula. Sua principal finalidade é permitir que o polímero seja solúvel nos solventes comumente utilizados para deposição do filme. O tamanho dessa cadeia lateral também influencia a morfologia do polímero sólido, mas não tem influência nas propriedades eletrônicas moleculares estudadas, de modo que a substituição por metilas não é um problema nesse estudo, e reduz o tempo de cálculo [23].

### 5.1 ROTAÇÃO EM TORNO DO ÂNGULO DE TORÇÃO B

As curvas de energia potencial para o estado fundamental e para os vinte estados excitados singlete com respeito ao ângulo de torção em torno da ligação B (daqui por diante, chamado de ângulo de torção B) são apresentadas na Figura 5.1.



**FIGURA 5.1** – Curvas de energia potencial completas para o estado fundamental e os 20 primeiros estados excitados nos níveis (I) DFT–TD–DFT/B3LYP/def-SV(P) e (II) DFT–TD–DFT/PBE0/def-SV(P).

A CEP do estado fundamental encontra-se bem distante daquelas para os estados excitados, não havendo, portanto, cruzamentos entre estados excitados e o estado fundamental ao longo dessa coordenada. A existência desses cruzamentos permitiria que o sistema em seu estado excitado retornasse ao estado fundamental sem emissão

de radiação (decaimento não-radiativo), o que ofereceria uma rota de desativação, desfavorável à estabilidade do éxciton.

Devido à grande quantidade de curvas na Figura 5.1, analisaremos um número menor de estados. A Figura 5.2 apresenta as forças de oscilador óptico (FOO) para cada transição em função do ângulo de torção B. Observamos que a transição opticamente ativa, para o método DFT/TD-DFT, é a  $S_0 \rightarrow S_1$ , e as transições  $S_0 \rightarrow S_2$  a  $S_0 \rightarrow S_5$  apresentam ainda valores não-nulos de FOO, com as demais apresentando valores quase nulos para esse parâmetro. Assim, as CEP até  $S_5$  são as mais significativas para nossas análises. Observamos também que as FOO variam em função do ângulo de torção, assumindo valores maiores ou menores em torno do ângulo central.

Observando-se as CEP (Figura 5.3), percebemos a existência de duas geometrias mínimas no estado fundamental. O máximo de energia que há entre elas apresentou apenas uma frequência imaginária, caracterizando-o como a barreira para a rotação. As barreiras de energia para as conversões da geometria P para a R e vice-versa, para o estado fundamental e para o estado excitado, estão apresentadas na Tabela 5.1. As barreiras para o estado  $S_1$  são maiores do que para o estado fundamental e para os demais estados excitados, o que indica que a molécula no estado excitado é mais restrita a realizar rotação em torno da ligação B, ou, em outras palavras, a molécula excitada é mais rígida do que no estado fundamental. Quanto a esse comportamento, os dois funcionais utilizados no método DFT/TD-DFT concordam muito bem, com valores não diferindo em mais de  $0,2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

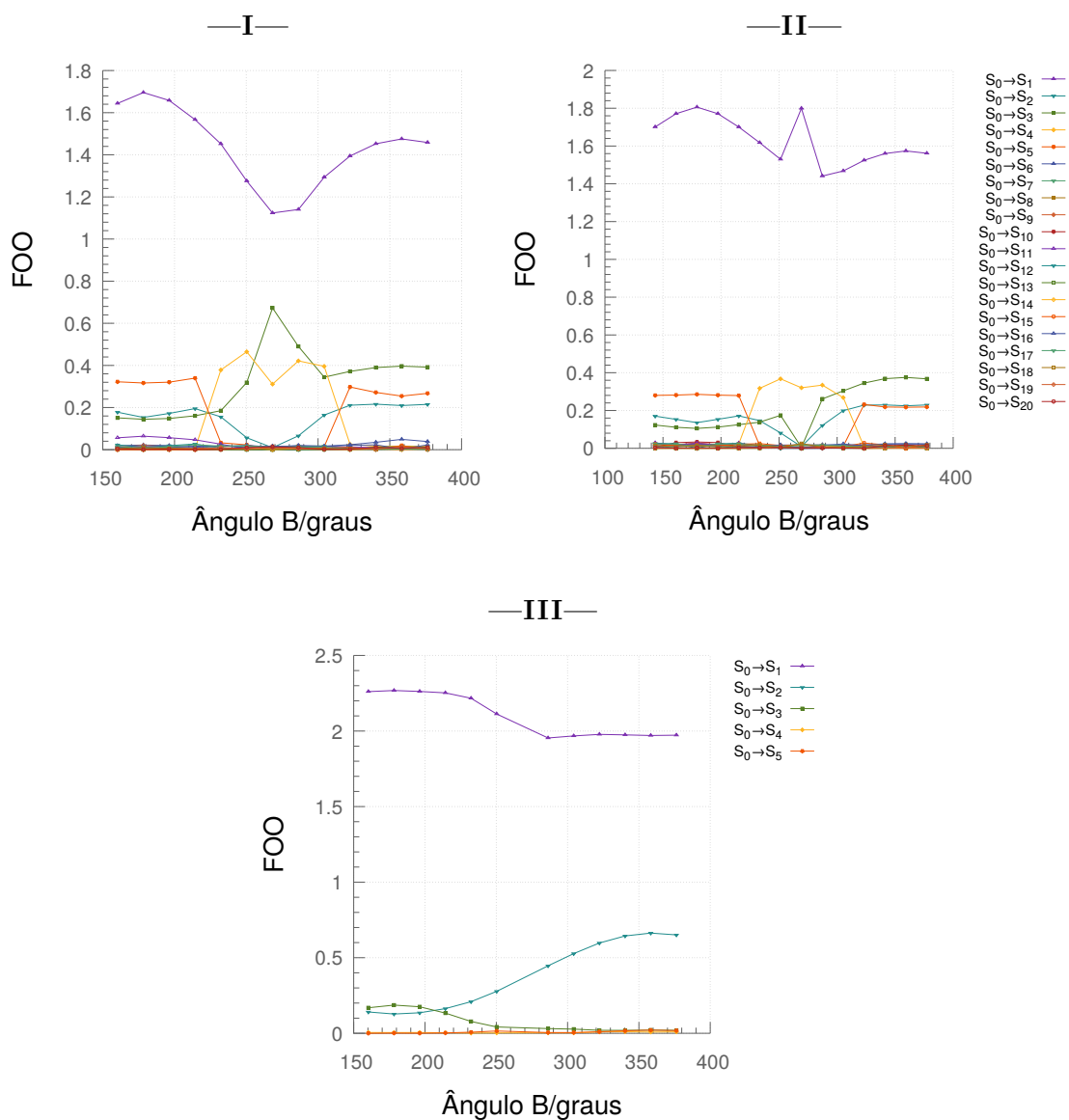
**TABELA 5.1** – Barreiras de energia, em  $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , para interconversão entre as geometrias estáveis P e R (ver Figura 5.3) no estado fundamental ( $S_0$ ) e no primeiro estado excitado ( $S_1$ ) para os três níveis de cálculo utilizados.

Conversão	DFT/B3LYP		DFT/PBE0		SOS-ADC(2)	
	$S_0$	$S_1$	$S_0$	$S_1$	$S_0$	$S_1$
P → R	5,84	18,9	6,02	19,1	3,85	13,4
R → P	6,94	20,6	7,13	20,8	4,21	14,3

Apenas as barreiras para os estados  $S_0$  incluem as energias de ponto zero.

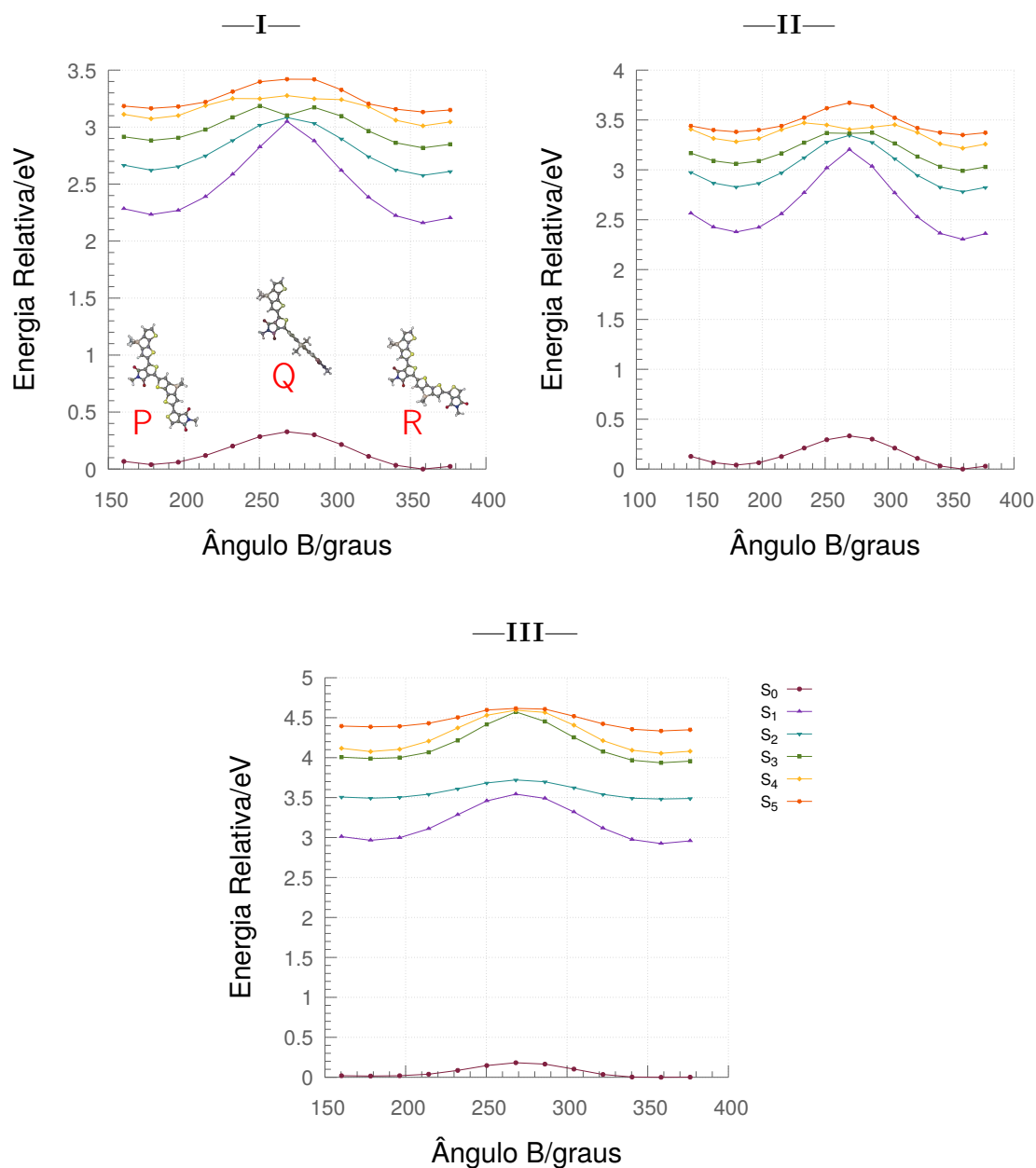
### 5.1.1 COMPARAÇÃO ENTRE OS NÍVEIS DE CÁLCULO

Quando comparamos os resultados do método DFT/TD-DFT com aqueles calculados com o método SOS-ADC(2), notamos algumas diferenças importantes. Os



**FIGURA 5.2** – Forças de oscilador optico (FOOs) em função do ângulo de torção B para diferentes transições a partir do estado fundamental ( $S_0$ ) nos níveis (I) DFT–TD-DFT/B3LYP/def-SV(P), (II) DFT–TD-DFT/PBE0/def-SV(P) e (III) SOS-ADC(2)/def-SV(P).

valores das barreiras de energia calculados com o método SOS-ADC(2) são menores do que as demais, tanto em valores absolutos como em diferença de energia entre as barreiras em  $S_0$  e  $S_1$ . De qualquer forma, todos os níveis concordam que a molécula é mais rígida no estado  $S_1$  do que no estado fundamental.



**FIGURA 5.3** – Curvas de energia potencial para o estado fundamental e os 5 primeiros estados excitados nos níveis (I) DFT-TD-DFT/B3LYP/def-SV(P), (II) DFT-TD-DFT/PBE0/def-SV(P) e (III) SOS-ADC(2)/def-SV(P). As estruturas apresentadas em (I) correspondem às duas geometrias de energia mínima (P e R) e à geometria de energia máxima (Q) ao longo da coordenada estudada em todos os níveis.

As CEP (Figura 5.3) dos estados  $S_0$ ,  $S_1$  e  $S_2$  são similares nos três níveis, com a diferença de que os máximos das curvas são menos acentuados no nível SOS-

ADC(2)/def-SV(P), e que no nível DFT/B3LYP/def-SV(P) há uma maior aproximação entre as curvas dos estados  $S_1$  e  $S_2$  em torno do ponto de máximo. As curvas para  $S_5$  parecem apresentar o mesmo perfil dos estados  $S_0$  a  $S_2$ , sendo ligeiramente mais planas em torno do máximo nos níveis DFT-TD-DFT/B3LYP/def-SV(P) e SOS-ADC(2)/def-SV(P). As oscilações e platôs em torno dos ângulos centrais, visíveis nas curvas dos estados  $S_3$  e  $S_4$  das CEP do método DFT não existem no método ADC(2), e podem ser um artefato.

Possíveis cruzamentos são visíveis nas CEP. No nível DFT-TD-DFT/B3LYP/def-SV(P), parece haver cruzamento entre as curvas dos estados  $S_1$ ,  $S_2$  e  $S_3$  no centro. Cruzamentos similares são observados também no nível DFT-TD-DFT/PBE0/def-SV(P), mas apenas entre os estados  $S_2$  e  $S_3$ . Outros dois pontos de cruzamento ocorrem entre as curvas dos estados  $S_4$  e  $S_5$ , à direita e à esquerda, nos níveis DFT-TD-DFT/B3LYP/def-SV(P) e DFT-TD-DFT/PBE0/def-SV(P). Diferentemente, as curvas para o nível SOS-ADC(2)/def-SV(P) apresentam um único ponto de possível cruzamento entre os estados  $S_3$ ,  $S_4$  e  $S_5$  no centro.

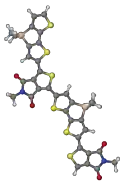
Observação das curvas de CT (Figura 5.4) e POS (Figura 5.4), e dos NTOs descrevendo as transições (Apêndice A), demonstram evidências de cruzamento apenas entre os estados  $S_4$  e  $S_5$  nos níveis DFT-TD-DFT/B3LYP/def-SV(P) e DFT-TD-DFT/PBE0/def-SV(P). Existe uma inversão das características dos NTOs descrevendo as transições  $S_0 \rightarrow S_4$  e  $S_0 \rightarrow S_5$  em torno dos pontos de com ângulo de torção B iguais a  $232^\circ$  e  $304^\circ$ , além da simetria das curvas de CT e POS para essas mesmas transições.

Outra grande diferença entre os níveis de cálculo são as forças de oscilador (Figura 5.2). O perfil das curvas para as transições  $S_0 \rightarrow S_1$  e  $S_0 \rightarrow S_3$  entre os dois níveis DFT diferem na região central, surgindo um máximo em uma quando a outra é mínima e vice-versa. As curvas para as transições  $S_0 \rightarrow S_2$ ,  $S_0 \rightarrow S_4$  e  $S_0 \rightarrow S_5$  parecem concordar em perfil entre esses níveis. Quando analisamos as curvas de FOO para o método SOS-ADC(2), notamos que, diferente do método DFT/TD-DFT, elas são monótonas. Além disso, apenas as transições  $S_0 \rightarrow S_1$ ,  $S_0 \rightarrow S_2$  e  $S_0 \rightarrow S_3$  apresentam forças de oscilador apreciáveis.

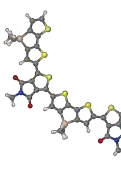
As energias de transição a partir do estado fundamental para os cinco primeiros estados excitados nas duas geometrias mínimas P e R crescem à medida que passamos do nível DFT-TD-DFT/B3LYP/def-SV(P) para o DFT-TD-DFT/PBE0/def-SV(P) para o SOS-ADC(2)/def-SV(P) (Tabela 5.2) de maneira consistente. Os

comprimentos de onda das transição  $S_0 \rightarrow S_1$  calculadas são menores do que o  $\lambda_{max}$  de absorção medido para o filme do polímero, que está em torno de 680 nm [28]. Isso é esperado e se deve ao fato de que a cadeia polimérica, muito maior do que o dímero estudado aqui, apresenta maior extensão de conjugação, o que efetivamente diminui o  $\Delta E$  entre o estado fundamental e os estados excitados.<sup>14</sup>

**TABELA 5.2** – Energias de transição a partir do estado fundamental em nm(eV) para os três níveis de cálculo utilizados, nas duas geometrias de menor energia, P e R.



**Geometria P**



**Geometria R**

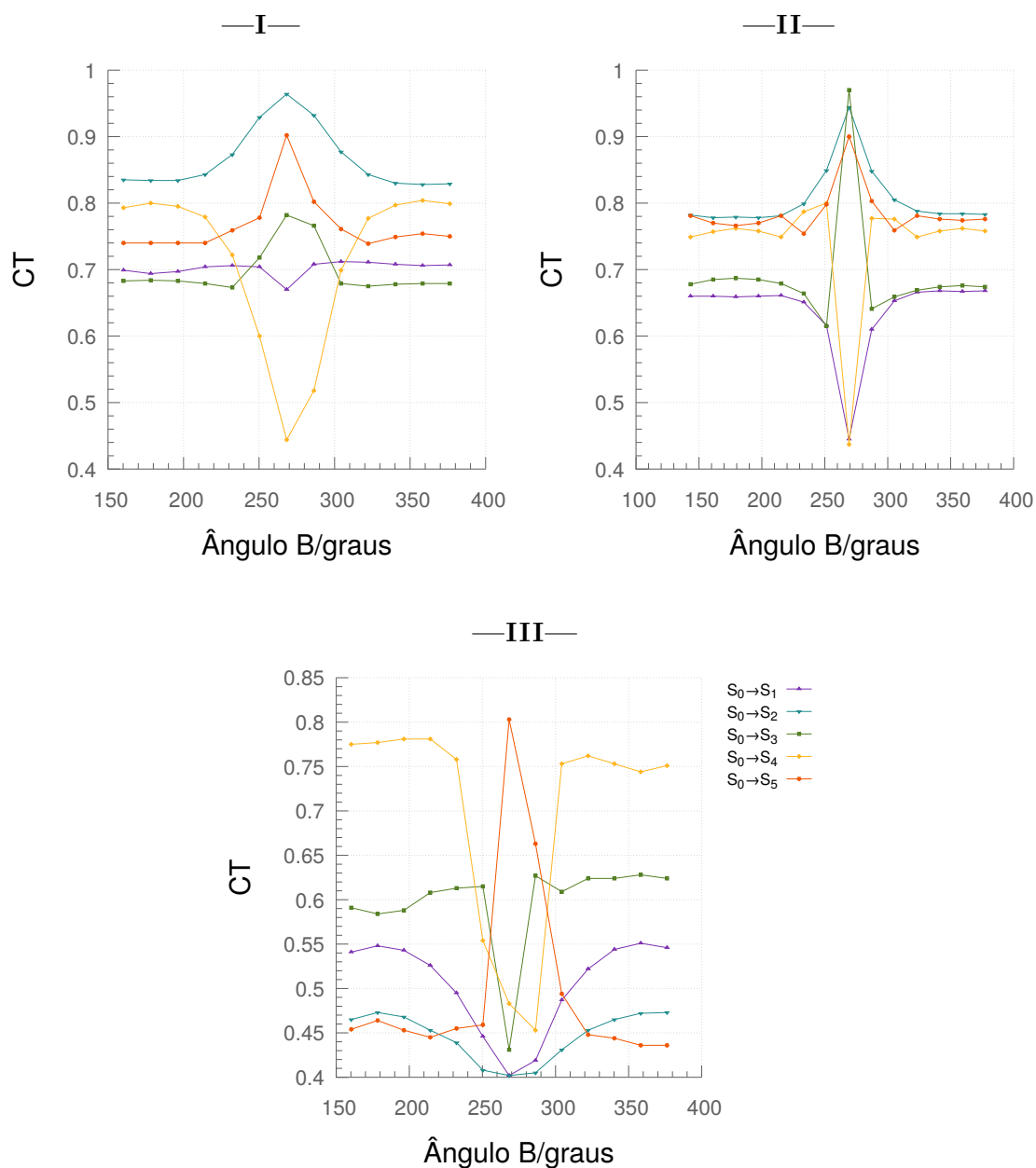
Transição	DFT/B3LYP		DFT/PBE0		SOS-ADC(2)	
	P	R	P	R	P	R
$S_0 \rightarrow S_1$	565(2,19)	574(2,16)	531(2,34)	538(2,30)	420(2,95)	424(2,92)
$S_0 \rightarrow S_2$	480(2,58)	481(2,58)	445(2,79)	446(2,78)	356(3,48)	356(3,48)
$S_0 \rightarrow S_3$	436(2,84)	440(2,82)	410(3,02)	415(2,99)	312(3,97)	315(3,94)
$S_0 \rightarrow S_4$	409(3,03)	412(3,01)	382(3,24)	385(3,22)	305(4,06)	306(4,06)
$S_0 \rightarrow S_5$	397(3,12)	396(3,13)	371(3,34)	370(3,35)	284(4,37)	286(4,33)

### 5.1.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ESTADOS

Analisaremos inicialmente o caráter de transferência de carga (CT) para cada transição em função do ângulo de torção B, para os diferentes níveis de cálculo. Para isso, apresentamos os gráficos da Figura 5.4. Posteriormente, analisaremos os gráficos de POS, apresentados na Figura 5.5, para um melhor entendimento das características das transições. Junto a esses parâmetros, é interessante a visualização dos NTOs que descrevem cada transição. Como há uma grande quantidade deles, optou-se por apresentá-los todos em um apêndice (Apêndice A).

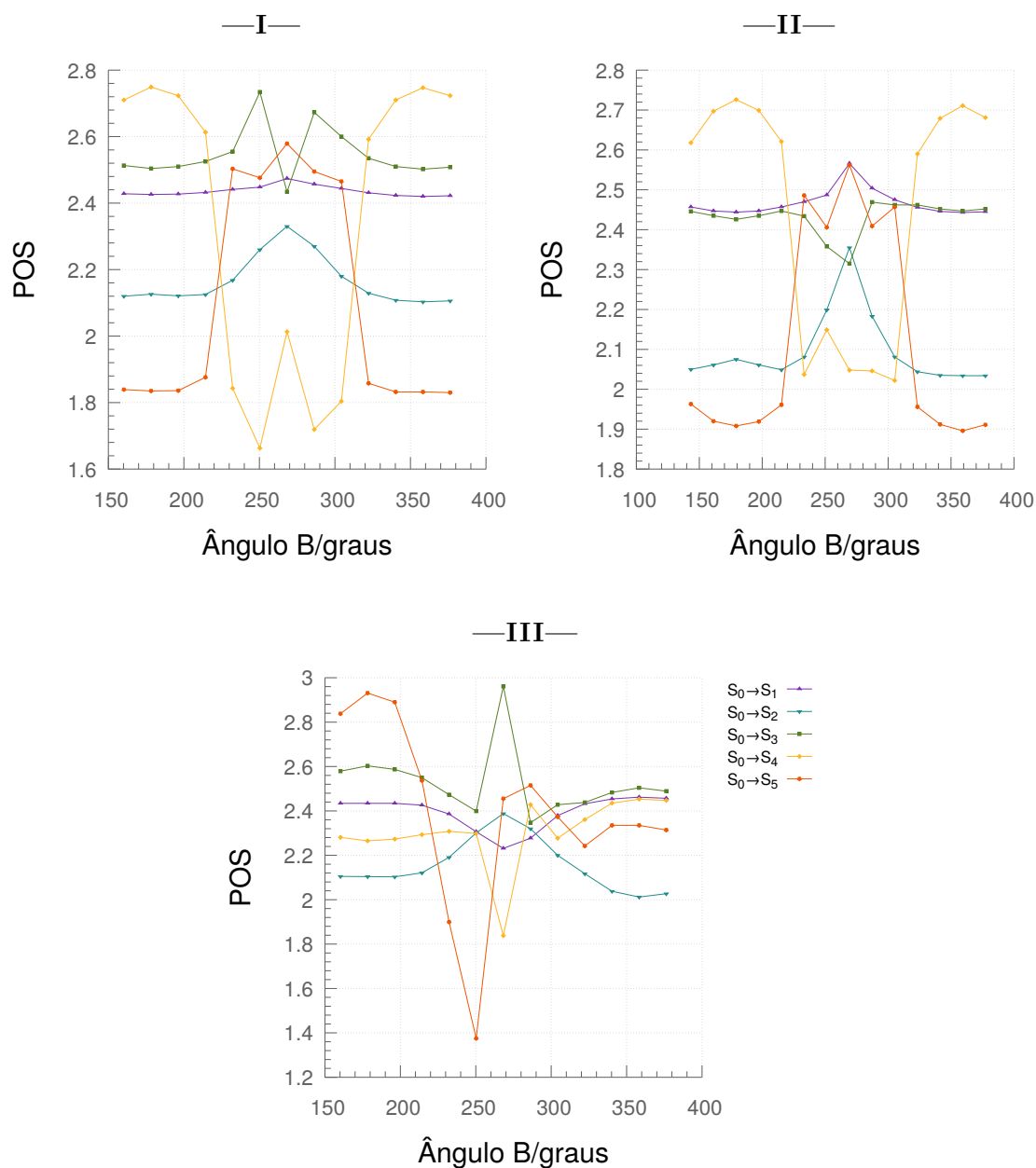
Antes de discutir as características das transições, lembramos que, quando da discussão dos funcionais híbridos, dissemos que transições com forte caráter de transferência de carga não são bem descritas pelo B3LYP ou pelo PBE0, e que funcionais

<sup>14</sup>Para entendimento do efeito de extensão de conjugação, ver referências [74–77].



**FIGURA 5.4** – CT em função do ângulo de torção B para diferentes transições a partir do estado fundamental ( $S_0$ ) nos níveis (I) DFT-TD-DFT/B3LYP/def-SV(P), (II) DFT-TD-DFT/PBE0/def-SV(P) e (III) SOS-ADC(2)/def-SV(P).

RSH, como o CAM-B3LYP, têm mais sucesso nessa abordagem. Assumindo que os cálculos realizados no nível SOS-ADC(2)/def-SV(P) conseguem descrever bem as primeiras transições singlete, observemos os gráficos de CT para esse nível (Fi-



**FIGURA 5.5** – POS em função do ângulo de torção B para diferentes transições a partir do estado fundamental ( $S_0$ ) nos níveis (I) DFT-TD-DFT/B3LYP/def-SV(P), (II) DFT-TD-DFT/PBE0/def-SV(P) e (III) SOS-ADC(2)/def-SV(P).

gura 5.4III). Nenhuma das transições ultrapassa o valor de  $CT = 0,8$ . A maioria dos pontos calculados está abaixo de 0,65, o que caracteriza um caráter parcial de transferência de carga. Por isso, as inferências e padrões resultantes das análises



dos cálculos com DFT devem ser tomadas com cautela, principalmente para valores mais altos de CT.

De qualquer forma, é necessário nos certificarmos da qualidade dos resultados obtidos pelo método DFT, uma vez que só ele será utilizado nos estudos posteriores. A referência de que dispomos aqui são os resultados em nível SOS-ADC(2)/def-SV(P). Já estabelecemos que as CEP (Figura 5.3) diferem pouco entre os níveis e que as FOO do nível SOS-ADC(2)/def-SV(P) discordam muito daquelas dos níveis DFT-TD-DFT/B3LYP/def-SV(P) e DFT-TD-DFT/PBE0/def-SV(P) (Figura 5.2). Enquanto a primeira informação parece sugerir boa concordância entre os resultados, a segunda não serve muito ao propósito de avaliação da qualidade dos resultados. Resta avaliar as curvas de CT e POS.

Há uma característica comum entre todas as curvas de CT e POS de todos os níveis: as maiores variações, sejam para mínimo ou para máximo, tendem a ocorrer em torno do ângulo central, isto é, quando as duas unidades do dímero se encontram em configuração alternada. A explicação pra isso segue o princípio de que, quando as unidades estão alternadas, a conjugação entre as ligações  $\pi$  das unidades adjacentes é perturbada. Nisso, uma distribuição espacial—ou do NTO buraco, ou do NTO elétron, ou mesmo de ambos—que antes se estendia pelas duas unidades, acaba por se concentrar em uma ou outra unidade. Quando as distribuições do elétron e do buraco estão em unidades coincidentes, há diminuição do caráter de CT, e vice-versa.

Para ilustrar essa ideia, observe a Tabela 5.3. No nível DFT-TD-DFT/B3LYP/def-SV(P), em ambos os ângulos nos quais as unidades estão praticamente coplanares, os NTOs buraco de ambos os pares se distribui entre as duas unidades. Na configuração alternada, eles se concentram em uma das duas unidades. Além disso, os pares passam a ter contribuições próximas. Como as unidades dos NTOs dos pares elétron-buraco estão alternadas, o caráter de transferência de carga aumenta. Efeito similar ocorre nos NTOs do nível SOS-ADC(2)/def-SV(P), embora a extensão dos NTOs buraco pelas duas unidades seja menor do que no caso anterior. Observe, entretanto, que, na geometria alternada, os pares elétron-buraco encontram-se nas mesmas unidades, o que acarreta numa diminuição do caráter de transferência de carga. (Compare NTOs com as respectivas curvas de CT e POS).

Essa é uma importante diferença entre os níveis. Embora as descrições mostrem direções diferentes nas mudanças de CT e POS, em geral elas concordam na região *onde* ocorrem essas mudanças.

**TABELA 5.3** – NTOs para transições  $S_0 \rightarrow S_2$  nos níveis DFT–TD-DFT/B3LYP/def-SV(P) e SOS-ADC(2)/def-SV(P). Abaixo de cada par foi escrita a contribuição de cada um na descrição da transição. Acima deles, o ângulo de torção B correspondente.

		178		268		358	
Âng./°							
DFT–TD-DFT/B3LYP/def-SV(P)	Buraco						
	Partícula						
		0,75	0,21	0,52	0,49	0,70	0,26
SOS-ADC(2)/def-SV(P)	Buraco						
	Partícula						
		0,62	0,31	0,50	0,43	0,65	0,28

Esse é um efeito principal que parece permear todas as transições, em todos os níveis. Outros efeitos mais sutis ocorrem em paralelo, e anomalias nesses efeitos podem ser consequência de cruzamentos entre estados adjacentes.

Por fim, observamos que as curvas de CT do nível SOS-ADC(2)/def-SV(P) apresentam todas um mínimo em torno do ângulo central, com exceção daquela para a transição  $S_0 \rightarrow S_5$ . Esse padrão é invertido nas curvas das transições  $S_0 \rightarrow S_2$  e  $S_0 \rightarrow S_3$ , quando DFT é usado. As transições para os estados mais altos concordam na tendência. Ao observarmos as curvas de POS (Figura 5.5) notamos que há desacordo entre as descrições do método ADC(2) e do método DFT (em ambos os níveis) para as transições  $S_0 \rightarrow S_3$  a  $S_0 \rightarrow S_5$ . Há concordância razoável entre os

níveis para a transição  $S_0 \rightarrow S_2$ , e a transição  $S_0 \rightarrow S_1$  não apresenta grandes variações de POS, embora o perfil da curva no método ADC(2) seja o inverso daquele apresentado nas curvas do método DFT.

Como a transição  $S_0 \rightarrow S_1$  tem descrição similar em todos os níveis, e a transição  $S_0 \rightarrow S_2$  é bem descrita ao menos na região onde ocorrem as mudanças de CT e POS (embora haja discordância entre aumento e diminuição), optou-se por concentrar as análises das seções seguintes somente nos estados  $S_1$  e  $S_2$ .

## 5.2 ROTAÇÃO EM TORNO DOS 3 ÂNGULOS DE TORÇÃO

Na seção anterior discutimos principalmente a caracterização das transições verticais singlete opticamente ativas a partir do estado fundamental e os estados eletrônicos envolvidos nelas, a saber, os cinco primeiros estados singlete. Nessa caracterização, nos valem das curvas de energia potencial em função da coordenada de rotação em torno do ângulo de torção B, das análises dos NTOs e dos parâmetros CT e POS.

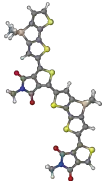
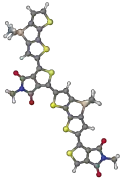
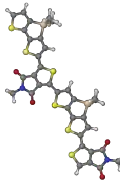
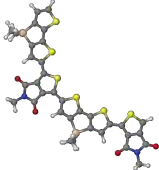
Agora o estudo se torna mais complexo pela inclusão de outras duas coordenadas. É inviável que se faça a análise das transições ponto a ponto nesse caso. Como, para cada coordenada, utilizou-se 7 pontos dentro do intervalo de  $180^\circ$ , a quantidade total de pontos calculados em cada estado, de cada um dos dois níveis, é  $7^3 = 343$  pontos, o que nos dá um total de 4116 pontos, ao todo.

Como existem três coordenadas referentes a cada ângulo de torção, mais a coordenada de energia, para visualização das superfícies de energia potencial (SEP), foram geradas 7 delas—uma para cada ponto do ângulo de torção A—com as coordenadas dos ângulos de torção B e C nos eixos x e y, e a coordenada de energia no eixo z. A Tabela 5.4 é uma guia para os valores dos ângulos de torção A, B e C e as respectivas configurações moleculares.

A Figura 5.6 mostra um dos cortes das superfícies dos 20 estados excitados e do estado fundamental, calculadas nos dois níveis. Existe uma grande distância entre o estado fundamental e os estados excitados, demonstrando a ausência de cruzamentos com  $S_0$ , que poderia ser um mecanismo de desativação não-radiativa. Podemos concluir que, ao longo das coordenadas de rotação estudadas, não há mecanismos de desativação não-radiativa, o que deve se manter nos polímeros de DTS-TPD. O Apêndice B apresenta as vistas laterais das superfícies para todos os valores do ângulo de torção A, nos dois níveis estudados.

**TABELA 5.4** – Referência para os valores dos ângulos de torção A, B e C e suas respectivas configurações moleculares. A geometria ao centro apresenta todos os três ângulos em seus valores mínimos. As demais geometrias apresentam modificação de um dos ângulos (destacado em negrito) para seu valor máximo, partindo da geometria ao centro.

---

		
A = 179 B = 178 <b>C = 359</b>	A = 179 B = 178 C = 179	<b>A = 359</b> B = 178 C = 179
		
A = 179 <b>B = 358</b> C = 179		

---

Nessa seção, voltaremos a atenção para a busca de possíveis cruzamentos entre os estados excitados. Para isso, o seguinte procedimento foi utilizado: com ajuda de algumas linhas de código, as diferenças de energia entre cada dois pontos adjacentes de cada dois estados vizinhos foi calculada, varrendo-se todas as superfícies dos 5 primeiros estados excitados. Os pontos cujas diferenças eram menores do que 0,01 eV foram coletados.

Foram obtidos um total de 29 pontos entre os dois níveis (16 com o funcional B3LYP e 13 com o PBE0), que foram analisados utilizando-se os NTOs, CT e POS de cada ponto e pontos vizinhos relevantes. Sempre que era claro que os estados adjacentes se invertiam em torno de um desses pontos, assumia-se a possibilidade de cruzamento entre os estados. Apenas os cruzamentos entre os estados  $S_1$  e  $S_2$  serão analisados com maior detalhe, pois julgamos serem os descritos com melhor

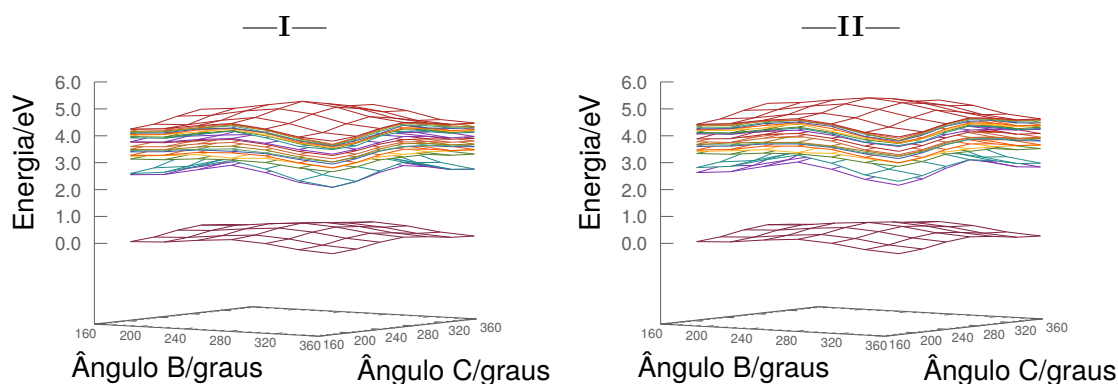


FIGURA 5.6 – Vista lateral das superfícies de energia potencial do estado fundamental e dos 20 primeiros estados excitados, no ângulo de torção  $A = 269^\circ$ , para os níveis (I) DFT–TD–DFT/B3LYP/def-SV(P) e (II) DFT–TD–DFT/PBE0/def-SV(P).

confiança pelo nível (ver Seção 5.1.1). Os resultados para os demais pontos de cruzamento encontram-se no Apêndice C.

### 5.2.1 POSSÍVEIS CRUZAMENTOS EM NÍVEL DFT–TD–DFT/B3LYP/DEF-SV(P)

A busca por pontos próximos nas superfícies deste nível resultou num total de 16 pontos, dos quais um conjunto de 7 deles apresentou indícios de cruzamento. Eles aparecem entre os estados  $S_1$  e  $S_2$  e entre os estados  $S_4$  e  $S_5$ . As informações a esse respeito estão resumidas na Tabela 5.5.

A caracterização dos cruzamentos passa principalmente pela observação da natureza das transições verticais nos pontos e naqueles na sua vizinhança, através dos NTOs, e é auxiliada pelos valores de CT e POS. Como esse reconhecimento é muito diagramático, os gráficos e tabelas são mais apropriados do que uma descrição em palavras, de modo que o texto aqui passa a ser apenas um auxílio para a interpretação desses elementos.

#### Estados $S_1$ e $S_2$ : pontos 1 a 4

O primeiro possível cruzamento observado nesse nível de cálculo foi entre os estados  $S_1$  e  $S_2$ , envolvendo os pontos 1 a 4 na Tabela 5.5. De todos os pontos, esses são os que apresentam características de cruzamento mais claras e bem definidas, provavelmente por ocorrer nos estados excitados mais baixos, cujas descrições das transições são mais simples. Com efeito, todos os pontos analisados nesse caso têm transições descritas por um único par de NTOs. A Figura 5.7 apresenta as superfícies dos dois

**TABELA 5.5** – Pontos de maior proximidade entre duas superfícies de energia potencial de estados vizinhos no nível DFT–TD-DFT/B3LYP/def-SV(P). Os estados, as coordenadas e diferenças de energia referentes a cada ponto são mostradas. A existência ou não de cruzamento é indicada.

Estados	N°	Coordenada/°			$\Delta E/eV$	Cruzamento
		A	B	C		
$S_1 S_2$	1	269	358	179	0,00636	SIM
	2	269	358	209	0,00896	SIM
	3	269	358	329	0,00971	SIM
	4	269	358	359	0,00614	SIM
$S_2 S_3$	5	209	268	359	0,00500	NÃO
	6	239	178	269	0,00088	NÃO
	7	239	298	269	0,00783	NÃO
	8	239	328	269	0,00544	NÃO
	9	299	178	269	0,00501	NÃO
	10	299	208	269	0,00744	NÃO
	11	299	238	269	0,00059	NÃO
	12	299	358	269	0,00567	NÃO
$S_4 S_5$	13	269	208	359	0,00782	NÃO
	14	299	328	329	0,00918	SIM
	15	329	238	179	0,00572	SIM
	16	329	238	329	0,00225	SIM

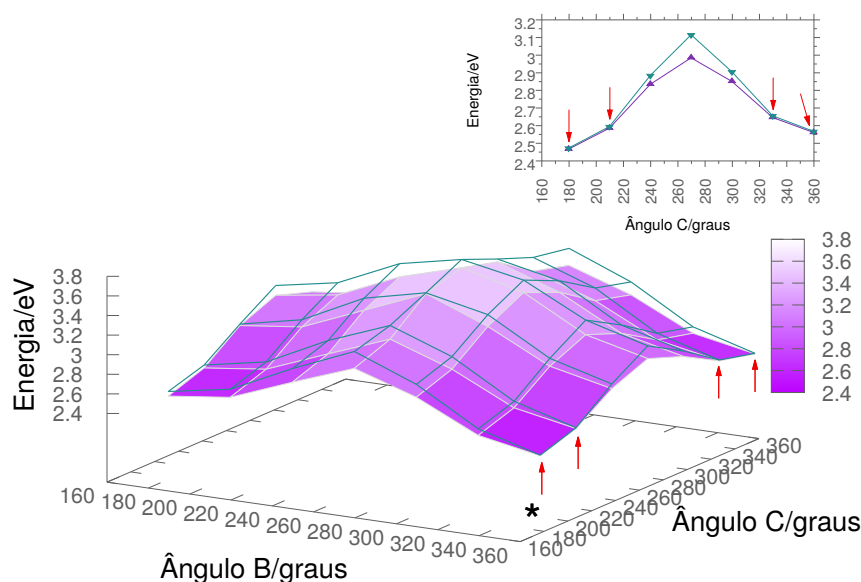
estados em questão, sobrepostas, e os pontos 1 a 4 estão destacados e numerados. As curvas de energia potencial correspondentes ao ângulo de torção  $B = 358^\circ$ , ao longo da coordenada de rotação do ângulo de torção  $C$ , oferece uma visão bidimensional da localização desses pontos de cruzamento.

A tabela 5.6 resume as evidências pelas quais se assume haver cruzamento na direção dessa curva. Nela estão dispostos os pares de NTOs que descrevem as transições verticais do estado fundamental para cada um dos dois estados, em cada um dos pontos dispostos ao longo da curva. Auxiliando na caracterização, valores de CT e POS são apresentados logo abaixo de cada par de NTOs. A identificação de cada ponto é mostrada pelos índices acima da tabela e correlacionados com uma vista superior das SEP, no topo da tabela. (Compare com a visão em perspectiva apresentada na Figura 5.7.) As cores dos NTOs auxiliam na visualização da inversão das características das transições em cada ponto: pares de NTOs com igual

coloração representam estados com mesma característica. Com isso, podemos ver que o cruzamento ocorre entre os pontos 1 e 2, depois disso os estados se mantêm ao longo da curva, até que novamente se cruzam entre os pontos 6 e 7. Os valores de CT e POS também mostram nitidamente essa tendência.

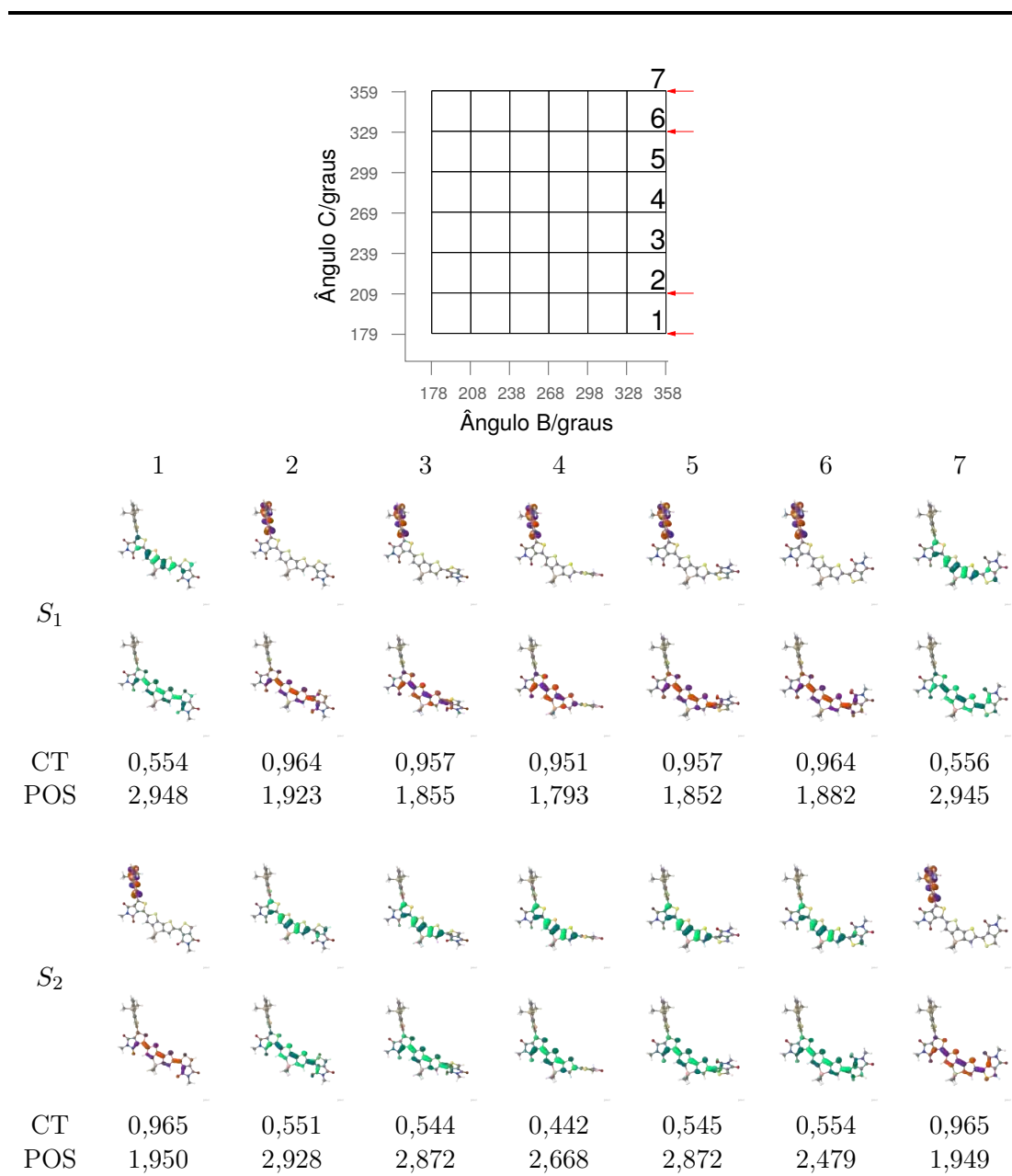
Os pontos localizados ao longo do eixo do ângulo de torção C, na curva paralela a esta (ângulo de torção B = 328°) não apresentam qualquer inversão de estados, de modo que o cruzamento é localizado apenas na direção da curva que contém os pontos.

Um cruzamento entre essas duas superfícies permitiria que as moléculas excitadas para o estado  $S_1$  chegassem ao estado  $S_2$  através de distorções rotacionais. O estado  $S_1$  é mais facilmente populado do que os outros, já que a transição  $S_0 \rightarrow S_1$  possui maior FOO. Entretanto, é, pelo mesmo motivo, o estado com maior facilidade de decaimento radiativo. A transição das moléculas no estado  $S_1$  para o estado  $S_2$ , por meio desse cruzamento, oferece uma rota para um estado com menor probabilidade de decaimento radiativo, já que a FOO para a transição  $S_0 \leftarrow S_1$  é menor. (Reveja a Figura 5.2I, que apresenta as curvas de FOO em função do ângulo de torção B.)



**FIGURA 5.7** — SEPs dos estados  $S_1$  e  $S_2$  calculadas em nível DFT–TD–DFT/B3LYP/def-SV(P) com ângulo de torção A = 269°, acompanhada da CEP com ângulo de torção B = 358° (inset). Os pontos marcados com seta correspondem aos pontos de possível cruzamento apresentados na Tabela 5.5 (pontos 1 a 4). O asterisco indica a posição na qual se encontra o mínimo global de energia do estado fundamental.

**TABELA 5.6** – Estudo do cruzamento entre os estados  $S_1$  e  $S_2$ , envolvendo os pontos 1 a 4 (apontados por setas vermelhas na vista superior das superfícies, no topo da tabela) apresentados na Tabela 5.5. Os pontos em visualização estão identificados na vista superior das superfícies pelos números correspondentes. Pares de NTOs (em cima, orbital de partida e embaixo, orbital de chegada) com cores iguais correspondem a características eletrônicas iguais, de modo a facilitar a visualização do cruzamento. Valores CT e POS auxiliam nessa visualização.





## 5.2.2 POSSÍVEIS CRUZAMENTOS EM NÍVEL DFT–TD-DFT/PBE0/DEF-SV(P)

A busca de pontos de cruzamentos pelo critério de diferença de energia no nível DFT–TD-DFT/PBE0/def-SV(P) resultou em 13 pontos. Desses, 6 foram caracterizados como possuindo indícios de cruzamento pelos demais critérios utilizados. Tais pontos ocorrem entre os estados  $S_1$  e  $S_2$ ,  $S_2$  e  $S_3$  e ainda entre  $S_4$  e  $S_5$ . As informações sobre esses pontos estão detalhadas na Tabela 5.7.

Da mesma forma que fizemos para o nível DFT–TD-DFT/B3LYP/def-SV(P), vamos discutir as características do ponto onde parece de fato haver cruzamento entre os estados  $S_1$  e  $S_2$ . Os demais pontos de cruzamento se encontram no Apêndice C. A discussão e a diagramação seguem precisamente o mesmo padrão, de modo que comparações possam ser feita de maneira mais rápida.

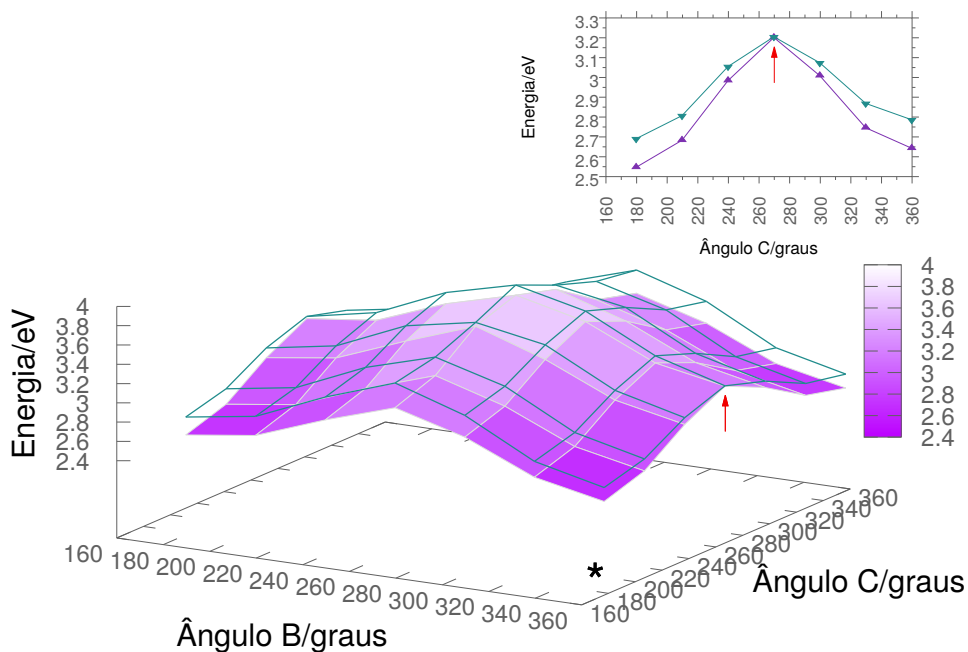
**TABELA 5.7** – Pontos de maior proximidade entre duas superfícies de energia potencial de estados vizinhos no nível DFT–TD-DFT/PBE0/def-SV(P). Os estados, as coordenadas e diferenças de energia referentes a cada ponto são mostradas. A existência ou não de indícios de cruzamento pelos demais critérios é indicada.

Estados	N°	Coordenada/°			$\Delta E/eV$	Cruzamento
		A	B	C		
$S_1 S_2$	1	269	358	269	0,00398	SIM
	2	239	298	209	0,00888	SIM
$S_2 S_3$	3	239	328	299	0,00650	NÃO
	4	299	208	239	0,00856	SIM
	5	179	268	329	0,00516	NÃO
$S_3 S_4$	6	239	178	269	0,00887	NÃO
	7	239	208	269	0,00483	NÃO
	8	239	358	269	0,00518	NÃO
	9	299	178	269	0,00996	NÃO
	10	299	328	269	0,00954	SIM
	11	299	358	269	0,01000	SIM
$S_4 S_5$	12	269	358	209	0,00932	NÃO
	13	269	358	359	0,00800	SIM

### Estados $S_1$ e $S_2$ : ponto 1

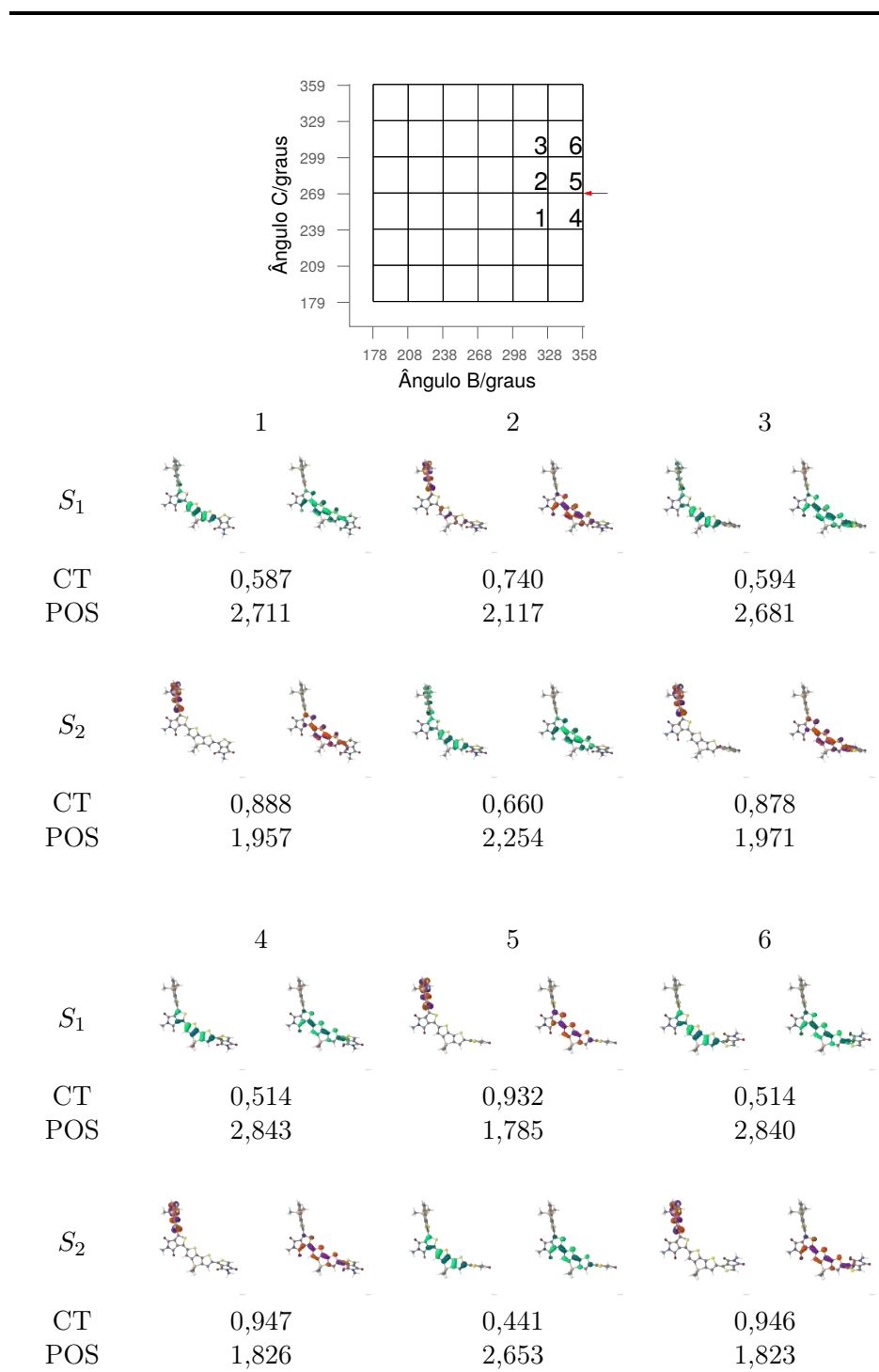
Este cruzamento ocorre entre os estados  $S_1$  e  $S_2$ , nas superfícies com ângulo de torção  $A = 269^\circ$ , envolvendo o ponto 1 da Tabela 5.7. As superfícies desses estados, com o ponto 1 destacado e acompanhada da CEP ao longo do eixo do ângulo de torção  $C$ , com ângulo de torção  $B$  constante igual a  $358^\circ$ , é apresentada na Figura 5.8.

Como anteriormente, os NTOs do ponto em análise e pontos vizinhos estão apresentados na Tabela 5.8, junto aos respectivos valores de CT e POS, e identificados por números correlacionados aos ponto na vista superior das superfícies. (Compare com a Figura 5.8 para orientação dos pontos nas superfícies.) As transições em todos os pontos são representadas por apenas um par de NTOs. O cruzamento é localizado nas proximidades do ponto 2 da tabela 5.8, que corresponde ao ponto de cruzamento apresentado na Tabela 5.7, surgindo nas direções com ângulo de torção  $B$  igual a  $328^\circ$  e  $358^\circ$ . Os valores de CT e POS confirmam a tendência.



**FIGURA 5.8** — SEPs dos estados  $S_1$  e  $S_2$  calculadas em nível DFT-TD-DFT/PBE0/def-SV(P) com ângulo de torção  $A = 269^\circ$ , acompanhada da CEP com ângulo de torção  $B = 358^\circ$  (inset). Os pontos marcados correspondem ao ponto de possível cruzamento apresentados na Tabela 5.7 (ponto 1). O asterisco indica a posição na qual se encontra o mínimo global de energia do estado fundamental.

**TABELA 5.8** – Estudo do cruzamento entre os estados  $S_1$  e  $S_2$ , envolvendo o ponto 1 (apontado por seta vermelha na vista superior das superfícies, no topo da tabela) apresentados na Tabela 5.7. Os pontos em visualização estão identificados na vista superior das superfícies pelos números correspondentes. Pares de NTOs (à esquerda, orbital de partida e à direita, orbital de chegada) com cores iguais correspondem a características eletrônicas iguais, de modo a facilitar a visualização do cruzamento. Valores CT e POS auxiliam nessa visualização.



Comparando-se os cruzamentos encontrados entre os dois níveis de cálculo, observamos que os pontos de cruzamento entre os estados  $S_1$  e  $S_2$  pertencem todos à superfície com ângulo de torção  $A = 269^\circ$ , com ângulo de torção  $B = 358^\circ$ , mas em posições diferentes da curva. Ou seja, os funcionais concordam que existe cruzamento ao longo da coordenada do ângulo de torção  $C$ , mas discordam quanto à posição. Tendo em mente a posição do mínimo do estado fundamental, se a descrição correta é aquela apresentada pelo funcional B3LYP, após a ocorrência da transição vertical  $S_0 \rightarrow S_1$ , há probabilidade de que o sistema encontre o cruzamento  $S_1/S_2$  antes de qualquer relaxação estrutural que o afaste dessa região, uma vez que o cruzamento ocorre na configuração na qual a molécula já se encontra. Se, entretanto, a descrição correta for aquela apresentada pelo funcional PBE0, então o estado  $S_2$  não estará imediatamente acessível após transição  $S_0 \rightarrow S_1$ . Será necessário que haja uma distorção em torno do ângulo de torção  $C$  em direção ao máximo de energia para que ocorra conversão entre os estados. Como a disponibilidade de energia para realizar rotação após a transição eletrônica é pouca, essa conversão entre os estados tem baixa probabilidade.

Nenhum cruzamento entre os estados  $S_2$  e  $S_3$  foi encontrado pelo nível DFT–TD-DFT/B3LYP/def-SV(P), embora uma grande quantidade de pontos tenha sido localizada pelo primeiro critério. Já no nível DFT–TD-DFT/PBE0/def-SV(P), dois dos três pontos encontrados pelo primeiro critério corresponderam às características de cruzamento.

Os estados  $S_3$  e  $S_4$  possuem uma grande quantidade de pontos de proximidade em energia menor do que 0,01 eV no nível DFT–TD-DFT/PBE0/def-SV(P), similar ao que foi encontrado entre os estados  $S_2$  e  $S_3$  no outro nível. Deles, dois pontos correspondendo a uma mesma região foram caracterizados como envolvendo possíveis cruzamentos. Nada foi encontrado entre esses estados no nível DFT–TD-DFT/B3LYP/def-SV(P).

Ambos os níveis encontraram pontos de cruzamento entre os estados  $S_4$  e  $S_5$ . Mas em regiões bem distintas.

Durante toda a descrição anterior dos pontos, fez-se questão de frisar, apesar de as características eletrônicas indicarem cruzamento, que esses são *possíveis* cruzamentos. A determinação de se são ou não depende de cálculos de acoplamento adiabático em torno da região que contém os pontos, e confirmação por diferentes níveis, de preferência mais exatos do que os utilizados. A metodologia apresentada aqui serve

como uma boa ferramenta de prospecção de cruzamentos, e é um compromisso entre custo computacional e qualidade dos resultados.



## 6 CONCLUSÕES

Em todo o espaço varrido pelas coordenadas de rotação nas CEP e SEP, o estado fundamental se manteve bastante distante dos estados excitados, de modo que não há cruzamento entre  $S_0$  e estados excitados. Assim, não há mecanismos de desativação não-radiativa com respeito às rotações em torno das três ligações C–C estudadas.

Com respeito à rotação em torno do ângulo de torção B, existem duas geometrias mínimas com uma barreira entre elas. A molécula no estado  $S_1$  é mais rígida para a rotação em torno desse ângulo do que a molécula em seu estado fundamental.

As transições opticamente ativas são as  $S_0 \rightarrow S_1$ ,  $S_0 \rightarrow S_2$ ,  $S_0 \rightarrow S_3$ ,  $S_0 \rightarrow S_4$  e  $S_0 \rightarrow S_5$ . Dentre elas, a que apresenta maior FOO é a primeira, enquanto a última apresenta FOO apreciável apenas em algumas geometrias da molécula. As demais não apresentam probabilidade de transição apreciável.

Os cálculos realizados com método DFT/TD-DFT concordam razoavelmente bem, mas diferem bastante daqueles realizados com o método SOS-ADC(2). Podemos destacar as menores barreiras de rotação apresentadas por esse último em relação aos primeiros; perfis de CEP, curvas de CT e POS bastante distintos; e curvas de FOO monótonas para o SOS-ADC(2), enquanto surgem máximos e mínimos nos cálculos com DFT/TD-DFT.

Os comprimentos de onda referentes às transição calculadas por todos os níveis estiveram abaixo dos  $\lambda_{max}$  obtidos experimentalmente para os filmes. Essa diferença é devida ao efeito da extensão de conjugação, no qual a energia de transição diminui quanto maior a extensão da cadeia polimérica.

No estudo das SEP, 7 possíveis cruzamentos entre estados excitados foram encontrados para o nível DFT–TD-DFT/B3LYP/def-SV(P) enquanto 6 foram encontrados para o nível DFT–TD-DFT/PBE0/def-SV(P). Dentre esses possíveis cruzamentos, o mais importante foi o encontrado entre os estados  $S_1$  e  $S_2$ . Os funcionais B3LYP e PBE0 concordam que esse cruzamento ocorre ao longo da coordenada do ângulo de torção C, com ângulo de torção A = 269° e ângulo de torção B = 358°, mas discordam quanto à posição. A diferença é que, para o funcional B3LYP, após a ocorrência da transição vertical  $S_0 \rightarrow S_1$ , o estado  $S_2$  é prontamente acessível, enquanto na descrição dada pelo funcional PBE0, é necessário que haja uma distorção em torno do ângulo de torção C em direção ao máximo de energia para que ocorra conversão entre os estados.

Tais resultados são dados de um estudo exploratório das propriedades moleculares, e podem ou não refletir o comportamento do polímero real. Espera-se, entretanto, que esses dados venham a ser úteis, em conjunto com outros estudos, no entendimento das características dessa molécula e similares, e ajudar na descrição mais completa e detalhada de fenômenos em polímeros semicondutores.



## 7 PERSPECTIVAS FUTURAS

A principal extensão do estudo será a confirmação (ou não) da existência dos cruzamentos estudados a partir de cálculos de acoplamento adiabático e técnicas dinâmicas que permitam caracterizar melhor esses fenômenos. É importante estender esse estudo para transições envolvendo estados excitados triplete. A ocorrência de cruzamentos entre estados singlete e triplete (cruzamento intersistema) oferece uma rota pela qual os éxcitons em estado singlete podem aumentar seu tempo de vida a partir da troca de multiplicidade para estados triplete, uma vez que o decaimento radiativo desses estados para o estado fundamental (singlete) é quanticamente proibido por spin. Esse fenômeno depende, entre outros fatores, da existência de acoplamento spin-órbita, que é maior em átomos mais pesados, como enxofre e silício, presentes nesse polímero, de modo que há probabilidade de ser observado.

Pretende-se também a realização dos cálculos utilizando-se o funcional CAM-B3LYP para comparação com os obtidos aqui.



## REFERÊNCIAS

- [1] H. Ritchie and M. Roser, *Renewables*, <https://ourworldindata.org/renewables>, Acessado: 20/11/2018. 1
- [2] *Sunny uplands*, <https://www.economist.com/news/2012/11/21/sunny-uplands>, Acessado: 20/11/2018. 2
- [3] *Fraunhofer ISE: Photovoltaics Report*, updated: 27 August 2018. 2, 4
- [4] K. M. Coakley and M. D. McGehee, *Conjugated Polymer Photovoltaic Cells*, *Chemistry of Materials*, 2004, **16**, 4533–4542. 3
- [5] P. Blom, V. Mihailetschi, L. Koster and D. Markov, *Device Physics of Polymer:Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells*, *Advanced Materials*, 2007, **19**, 1551–1566. 3
- [6] W. Y. Liang, *Excitons*, *Physics Education*, 1970, **5**, 226. 4
- [7] S. Glenis, G. Horowitz, G. Tourillon and F. Garnier, *Electrochemically grown polythiophene and poly(3-methylthiophene) organic photovoltaic cells*, *Thin Solid Films*, 1984, **111**, 93 – 103. 5
- [8] R. N. Marks, J. J. M. Halls, D. D. C. Bradley, R. H. Friend and A. B. Holmes, *The photovoltaic response in poly(p-phenylene vinylene) thin-film devices*, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1994, **6**, 1379.
- [9] G. Yu, C. Zhang and A. J. Heeger, *Dual-function semiconducting polymer devices: Light-emitting and photodetecting diodes*, *Applied Physics Letters*, 1994, **64**, 1540–1542. 5
- [10] B. Kraabel, J. C. Hummelen, D. Vacar, D. Moses, N. S. Sariciftci, A. J. Heeger and F. Wudl, *Subpicosecond photoinduced electron transfer from conjugated polymers to functionalized fullerenes*, *The Journal of Chemical Physics*, 1996, **104**, 4267–4273. 5
- [11] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger and F. Wudl, *Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene*, *Science*, 1992, **258**, 1474–1476. 5

- [12] C. W. Tang, Two-layer organic photovoltaic cell, *Applied Physics Letters*, 1986, **48**, 183–185. 5
- [13] A. Facchetti, Polymer donor–polymer acceptor (all-polymer) solar cells, *Materials Today*, 2013, **16**, 123 – 132. 6
- [14] Hudhomme, Piétrick, An overview of molecular acceptors for organic solar cells, *EPJ Photovolt.*, 2013, **4**, 40401.
- [15] Suman, A. Bagui, A. Garg, B. Tyagi, V. Gupta and S. P. Singh, A fluorene-core-based electron acceptor for fullerene-free BHJ organic solar cells—towards power conversion efficiencies over 10%, *Chem. Commun.*, 2018, **54**, 4001–4004. 6
- [16] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl and A. J. Heeger, Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions, *Science*, 1995, **270**, 1789–1791. 6
- [17] X. Yang and J. Loos, Toward High-Performance Polymer Solar Cells: The Importance of Morphology Control, *Macromolecules*, 2007, **40**, 1353–1362. 6
- [18] L.-M. Chen, Z. Xu, Z. Hong and Y. Yang, Interface investigation and engineering - achieving high performance polymer photovoltaic devices, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 2575–2598. 7
- [19] G. Li, R. Zhu and Y. Yang, Polymer solar cells, *Nature Photonics*, 2012, **6**, 153 EP –. 7, 11
- [20] E. E. Havinga, W. ten Hoeve and H. Wynberg, A new class of small band gap organic polymer conductors, *Polymer Bulletin*, 1992, **29**, 119–126. 7, 8, 9
- [21] E. Havinga, W. ten Hoeve and H. Wynberg, Alternate donor-acceptor small-band-gap semiconducting polymers; Polysquaraines and polycroconaines, *Synthetic Metals*, 1993, **55**, 299 – 306. 7
- [22] J.-L. Bredas, Mind the gap!, *Mater. Horiz.*, 2014, **1**, 17–19. 7
- [23] R. L. Uy, S. C. Price and W. You, Structure-Property Optimizations in Donor Polymers via Electronics, Substituents, and Side Chains Toward High Efficiency

- Solar Cells, *Macromolecular Rapid Communications*, 2012, **33**, 1162–1177. 7, 8, 9, 11, 35
- [24] J. Cao, W. Zhang, Z. Xiao, L. Liao, W. Zhu, Q. Zuo and L. Ding, Synthesis and Photovoltaic Properties of Low Band Gap Polymers Containing Benzo[1,2-b:4,5-c']dithiophene-4,8-dione, *Macromolecules*, 2012, **45**, 1710–1714. 9, 10
- [25] L. Huo, J. Hou, H.-Y. Chen, S. Zhang, Y. Jiang, T. L. Chen and Y. Yang, Band-gap and Molecular Level Control of the Low-Bandgap Polymers Based on 3,6-Dithiophen-2-yl-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione toward Highly Efficient Polymer Solar Cells, *Macromolecules*, 2009, **42**, 6564–6571. 8, 9, 10
- [26] H.-Y. Chen, J. Hou, A. E. Hayden, H. Yang, K. N. Houk and Y. Yang, Silicon Atom Substitution Enhances Interchain Packing in a Thiophene-Based Polymer System, *Advanced Materials*, 2010, **22**, 371–375. 8, 9, 10
- [27] X. Hu, M. Shi, L. Zuo, Y. Nan, Y. Liu, L. Fu and H. Chen, Synthesis, characterization, and photovoltaic property of a low band gap polymer alternating dithienopyrrole and thienopyrroledione units, *Polymer*, 2011, **52**, 2559 – 2564. 8, 9
- [28] T.-Y. Chu, J. Lu, S. Beaupré, Y. Zhang, J.-R. Pouliot, S. Wakim, J. Zhou, M. Leclerc, Z. Li, J. Ding and Y. Tao, Bulk Heterojunction Solar Cells Using Thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione and Dithieno[3,2-b:2',3'-d]silole Copolymer with a Power Conversion Efficiency of 7.3%, *Journal of the American Chemical Society*, 2011, **133**, 4250–4253. 8, 11, 15, 40
- [29] T. Ikai, T. Kudo, M. Nagaki, T. Yamamoto, K. Maeda and S. Kanoh, Fine tuning of frontier orbital energy levels in dithieno[3,2-b:2',3'-d]silole-based copolymers based on the substituent effect of phenyl pendants, *Polymer*, 2014, **55**, 2139 – 2145. 8, 9, 11, 15
- [30] S. Yamaguchi and K. Tamao, Theoretical Study of the Electronic Structure of 2,2'-Bisilole in Comparison with 1,1'-Bi-1,3-cyclopentadiene:  $\sigma^*$ - $\pi^*$  Conjugation and a Low-Lying LUMO as the Origin of the Unusual Optical Properties of 3,3',4,4'-Tetraphenyl-2,2'-bisilole, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1996, **69**, 2327–2334. 10

- [31] K. Tamao, M. Uchida, T. Izumizawa, K. Furukawa and S. Yamaguchi, [Silole Derivatives as Efficient Electron Transporting Materials](#), *Journal of the American Chemical Society*, 1996, **118**, 11974–11975. 10
- [32] S. Yamaguchi, Y. Itami and K. Tamao, [Group 14 Metalloles with Thienyl Groups on 2,5-Positions: Effects of Group 14 Elements on Their  \$\pi\$ -Electronic Structures](#), *Organometallics*, 1998, **17**, 4910–4916. 10
- [33] K. Tamao, S. Yamaguchi, M. Shiozaki, Y. Nakagawa and Y. Ito, [Thiophene-silole cooligomers and copolymers](#), *Journal of the American Chemical Society*, 1992, **114**, 5867–5869. 10
- [34] Q. T. Zhang and J. M. Tour, [Alternating Donor/Acceptor Repeat Units in Polythiophenes. Intramolecular Charge Transfer for Reducing Band Gaps in Fully Substituted Conjugated Polymers](#), *Journal of the American Chemical Society*, 1998, **120**, 5355–5362. 11
- [35] Y. Huang, E. J. Kramer, A. J. Heeger and G. C. Bazan, [Bulk Heterojunction Solar Cells: Morphology and Performance Relationships](#), *Chemical Reviews*, 2014, **114**, 7006–7043. 11
- [36] K. K. Khanum and P. C. Ramamurthy, [Effect of molecular architecture on morphology in the nanostructures and its applications in superhydrophobicity and organic photovoltaics](#), *Journal of Materials Science*, 2018, **53**, 1264–1278. 11
- [37] O. Treutler and R. Ahlrichs, [Efficient molecular numerical integration schemes](#), *The Journal of Chemical Physics*, 1995, **102**, 346–354. 15
- [38] F. Furche and R. Ahlrichs, [Adiabatic time-dependent density functional methods for excited state properties](#), *The Journal of Chemical Physics*, 2002, **117**, 7433–7447. 15
- [39] R. Bauernschmitt and R. Ahlrichs, [Treatment of electronic excitations within the adiabatic approximation of time dependent density functional theory](#), *Chemical Physics Letters*, 1996, **256**, 454 – 464. 15, 29

- [40] R. Bauernschmitt, M. Häser, O. Treutler and R. Ahlrichs, Calculation of excitation energies within time-dependent density functional theory using auxiliary basis set expansions, *Chemical Physics Letters*, 1997, **264**, 573 – 578. 15
- [41] A. Schäfer, H. Horn and R. Ahlrichs, Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr, *The Journal of Chemical Physics*, 1992, **97**, 2571–2577. 15
- [42] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler and R. Ahlrichs, Auxiliary basis sets for main row atoms and transition metals and their use to approximate Coulomb potentials, *Theoretical Chemistry Accounts*, 1997, **97**, 119–124. 15
- [43] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser and R. Ahlrichs, Auxiliary basis sets to approximate Coulomb potentials (Chem. Phys. Letters 240 (1995) 283–290), *Chemical Physics Letters*, 1995, **242**, 652 – 660.
- [44] F. Weigend, Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, **8**, 1057–1065. 15
- [45] C. Hättig and F. Weigend, CC2 excitation energy calculations on large molecules using the resolution of the identity approximation, *The Journal of Chemical Physics*, 2000, **113**, 5154–5161. 15
- [46] C. Hättig, in *Response Theory and Molecular Properties (A Tribute to Jan Lindenberg and Poul Jørgensen)*, ed. H. Jensen, Academic Press, 2005, vol. 50, pp. 37 – 60. 15
- [47] N. O. C. Winter and C. Hättig, Scaled opposite-spin CC2 for ground and excited states with fourth order scaling computational costs, *The Journal of Chemical Physics*, 2011, **134**, 184101. 15
- [48] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn and C. Kölmel, Electronic structure calculations on workstation computers: The program system turbomole, *Chemical Physics Letters*, 1989, **162**, 165 – 169. 15
- [49] *TURBOMOLE V6.6 2014, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from*  
<http://www.turbomole.com>. 15

- [50] *TURBOMOLE V7.2 2017, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from*  
<http://www.turbomole.com>. 15
- [51] E. A. Hylleraas, Über den Grundzustand des Heliumatoms, *Zeitschrift für Physik*, 1928, **48**, 469–494. 20
- [52] E. A. Hylleraas, Neue Berechnung der Energie des Heliums im Grundzustande, sowie des tiefsten Terms von Ortho-Helium, *Zeitschrift für Physik*, 1929, **54**, 347–366.
- [53] E. A. Hylleraas, Über den Grundterm der Zweielektronenprobleme von H-, He, Li+, Be++ usw., *Zeitschrift für Physik*, 1930, **65**, 209–225.
- [54] Egil A. Hylleraas, Academic Press, 1964, vol. 1, pp. 1 – 33. 20
- [55] W. Koch and M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley - VCH, Weinheim, New York, 2nd edn., 2001. 22
- [56] P. Hohenberg and W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev.*, 1964, **136**, B864–B871. 22
- [57] W. Kohn and L. J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.*, 1965, **140**, A1133–A1138. 24
- [58] A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications, Inc., Mineola, 1st edn., 1996. 24
- [59] R. G. Parr and W. Yang, Density-Functional Theory of the Electronic Structure of Molecules, *Annual Review of Physical Chemistry*, 1995, **46**, 701–728. 25
- [60] E. Runge and E. K. U. Gross, Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems, *Phys. Rev. Lett.*, 1984, **52**, 997–1000. 28
- [61] M. E. Casida, in *Time-Dependent Density Functional Response Theory for Molecules*, ed. D. P. Chong, World Scientific, 1995, ch. 5, pp. 155–192. 29



- [62] M. Petersilka, U. J. Gossmann and E. K. U. Gross, in *Time-Dependent Optimized Effective Potential in the Linear Response Regime*, ed. J. F. Dobson, G. Vignale and M. P. Das, Springer US, Boston, MA, 1998, pp. 177–197. 29
- [63] K. Burke and E. K. U. Gross, in *A guided tour of time-dependent density functional theory*, ed. D. Joubert, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1998, pp. 116–146. 30
- [64] F. Furche and D. Rappoport, in *Computational Photochemistry*, ed. M. Olivucci, Elsevier, 2005, vol. 16, pp. 93 – 128. 30
- [65] A. D. Laurent and D. Jacquemin, TD-DFT benchmarks: A review, *International Journal of Quantum Chemistry*, 2013, **113**, 2019–2039. 30
- [66] X. Ren, P. Rinke, V. Blum, J. Wierink, A. Tkatchenko, A. Sanfilippo, K. Reuter and M. Scheffler, Resolution-of-identity approach to Hartree–Fock, hybrid density functionals, RPA, MP2 and GW with numeric atom-centered orbital basis functions, *New Journal of Physics*, 2012, **14**, 053020. 31
- [67] J. Schirmer, Beyond the random-phase approximation: A new approximation scheme for the polarization propagator, *Phys. Rev. A*, 1982, **26**, 2395–2416. 32
- [68] A. Dreuw and M. Wormit, The algebraic diagrammatic construction scheme for the polarization propagator for the calculation of excited states, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 2015, **5**, 82–95. 32
- [69] S. Grimme, Improved second-order Møller–Plesset perturbation theory by separate scaling of parallel- and antiparallel-spin pair correlation energies, *The Journal of Chemical Physics*, 2003, **118**, 9095–9102. 32
- [70] Y. Jung, R. C. Lochan, A. D. Dutoi and M. Head-Gordon, Scaled opposite-spin second order Møller–Plesset correlation energy: An economical electronic structure method, *The Journal of Chemical Physics*, 2004, **121**, 9793–9802. 33
- [71] A. Hellweg, S. A. Grün and C. Hättig, Benchmarking the performance of spin-component scaled CC2 in ground and electronically excited states, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, **10**, 4119–4127. 33
- [72] R. L. Martin, Natural transition orbitals, *The Journal of Chemical Physics*, 2003, **118**, 4775–4777. 34

- [73] F. Plasser and H. Lischka, [Analysis of Excitonic and Charge Transfer Interactions from Quantum Chemical Calculations](#), *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2012, **8**, 2777–2789. 34
- [74] H. Meier, U. Stalmach and H. Kolshorn, [Effective conjugation length and UV/vis spectra of oligomers](#), *Acta Polymerica*, 1997, **48**, 379–384. 40
- [75] J. Gierschner, J. Cornil and H.-J. Egelhaaf, [Optical Bandgaps of  \$\pi\$ -Conjugated Organic Materials at the Polymer Limit: Experiment and Theory](#), *Advanced Materials*, 2007, **19**, 173–191.
- [76] C. Risko, M. D. McGehee and J.-L. Brédas, [A quantum-chemical perspective into low optical-gap polymers for highly-efficient organic solar cells](#), *Chem. Sci.*, 2011, **2**, 1200–1218.
- [77] M. E. Reish, S. Nam, W. Lee, H. Y. Woo and K. C. Gordon, [A Spectroscopic and DFT Study of the Electronic Properties of Carbazole-Based D–A Type Copolymers](#), *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, **116**, 21255–21266. 40

# APÊNDICES



## A NTOs – ROTAÇÃO EM TORNO DO ÂNGULO DE TORÇÃO B

Esse apêndice apresenta os NTOs referentes às cinco primeiras transições para cada valor do ângulo de torção B dos três níveis de cálculo utilizados. Essa informação é de grande ajuda para melhor entendimento das características das transições (ver Seção 5.1.2). A descrição é feita em forma de tabelas, com os valores dos ângulos de torção B acima dos pares de NTOs, e a contribuição de cada par para a descrição está escrita abaixo de cada um. Para cada par, a representação superior é a do "buraco" (de onde o elétron saiu) e a inferior é a da "partícula" (para onde o elétron foi).<sup>15</sup>

---

<sup>15</sup>Se o leitor estiver utilizando a mídia impressa para a visualização deste apêndice, pode ficar incomodado com o tamanho das figuras. Caso seja conveniente, sugere-se a visualização da versão digital, a qual pode ser magnificada.

A.1 NTOs DFT-TD-DFT/B3LYP/DEF-SV(P)

TABELA A.1 – NTOs  $S_0 \rightarrow S_1$  DFT-TD-DFT/B3LYP/def-SV(P)

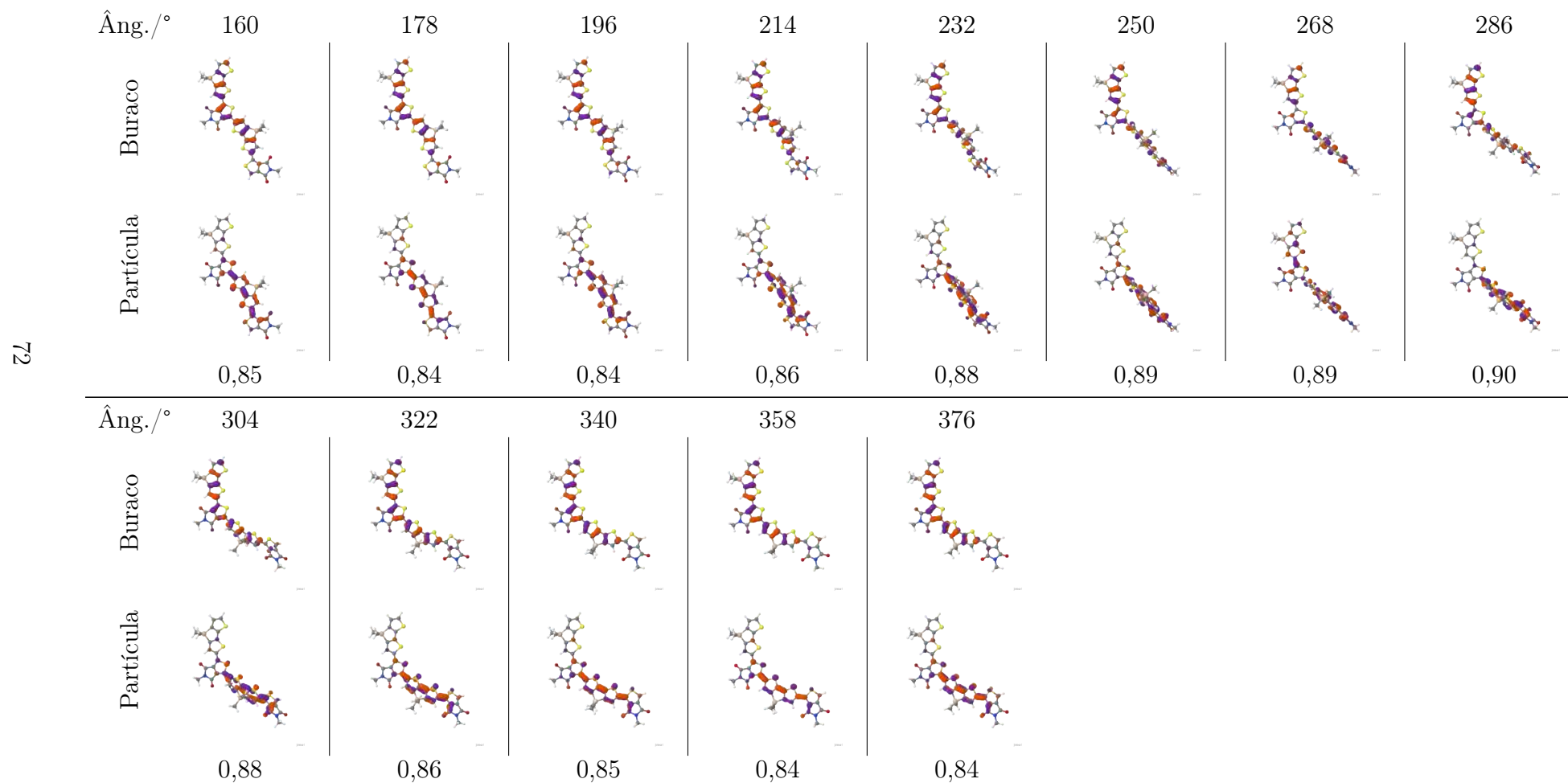
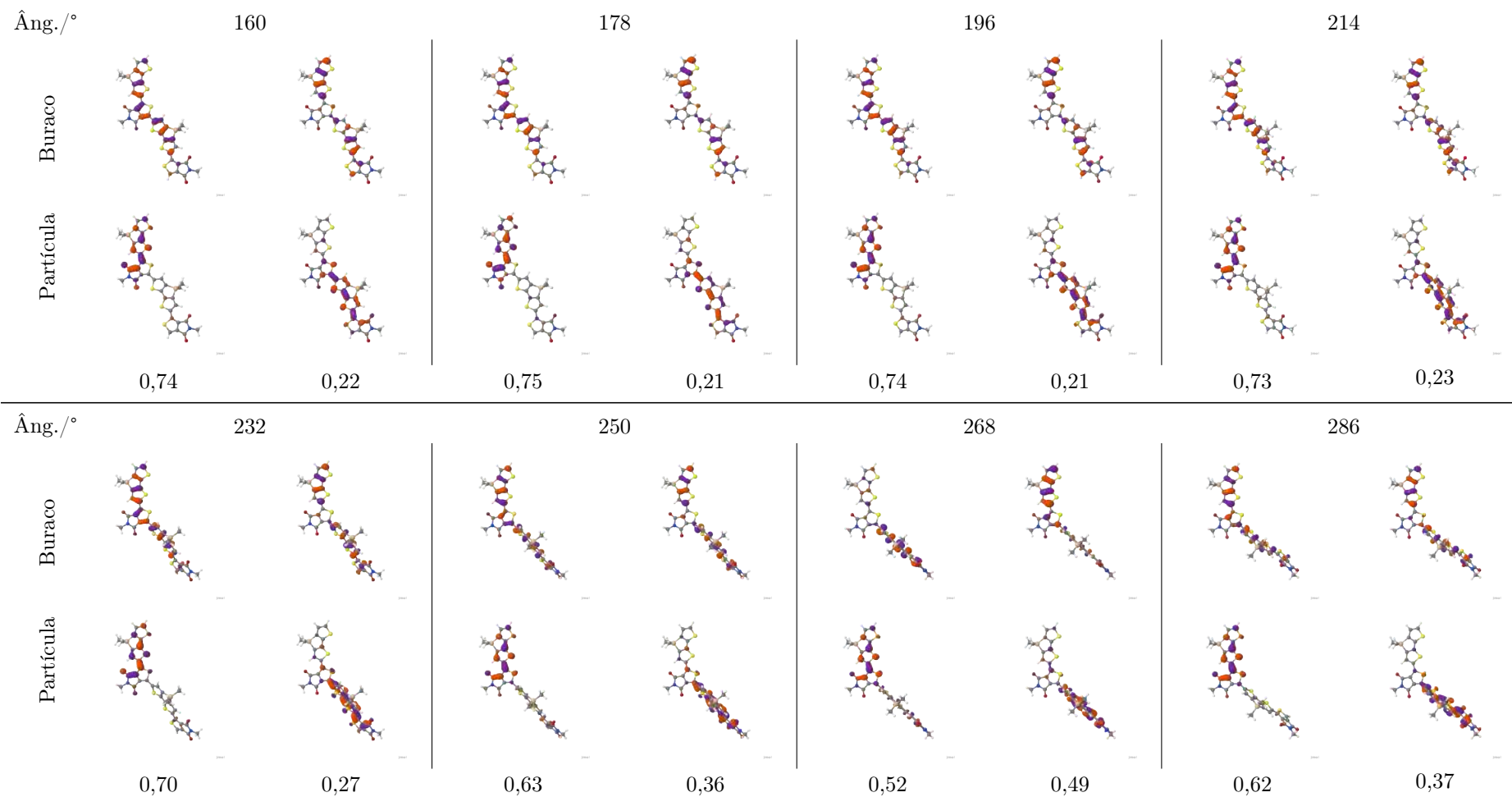
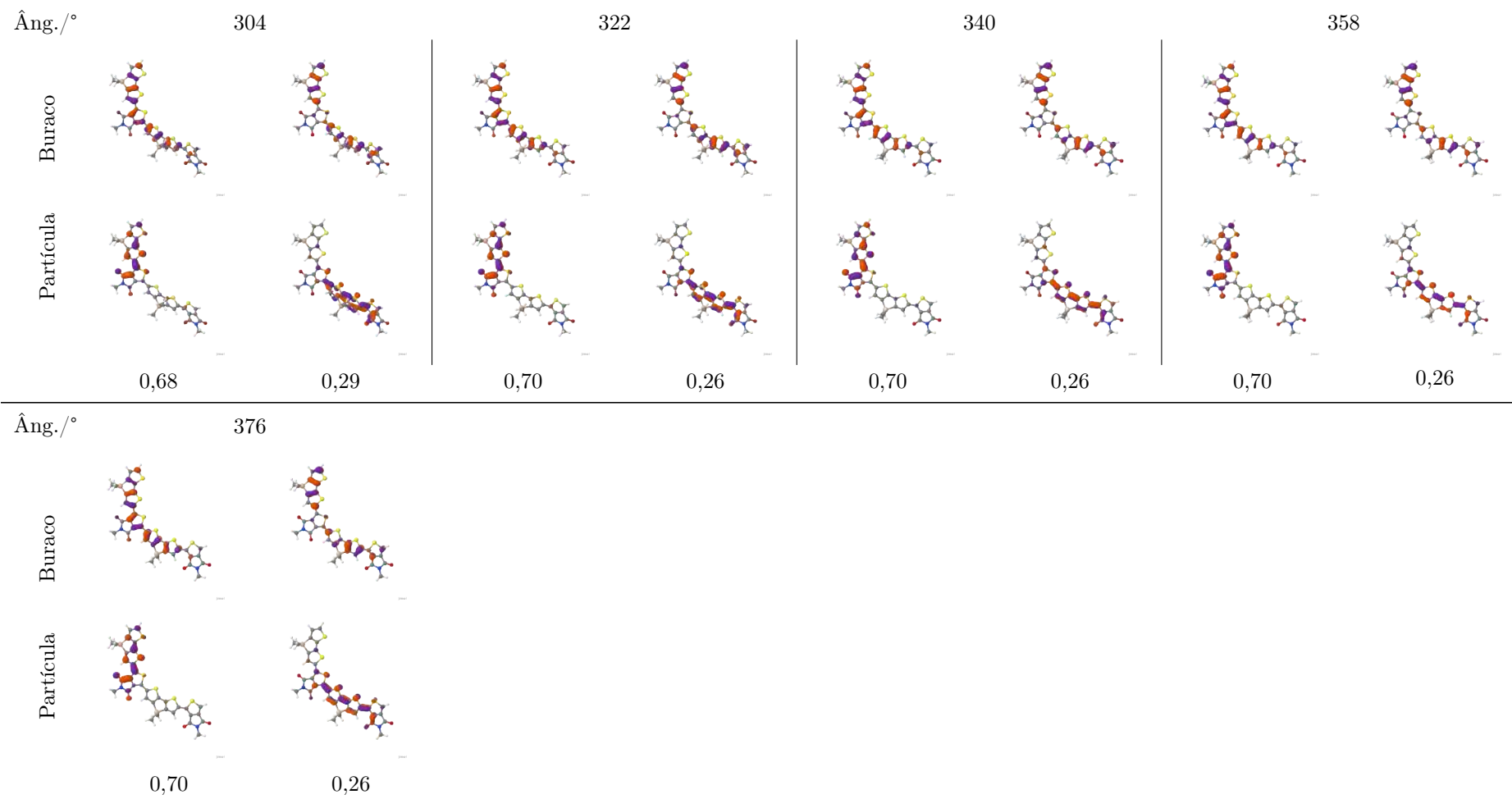


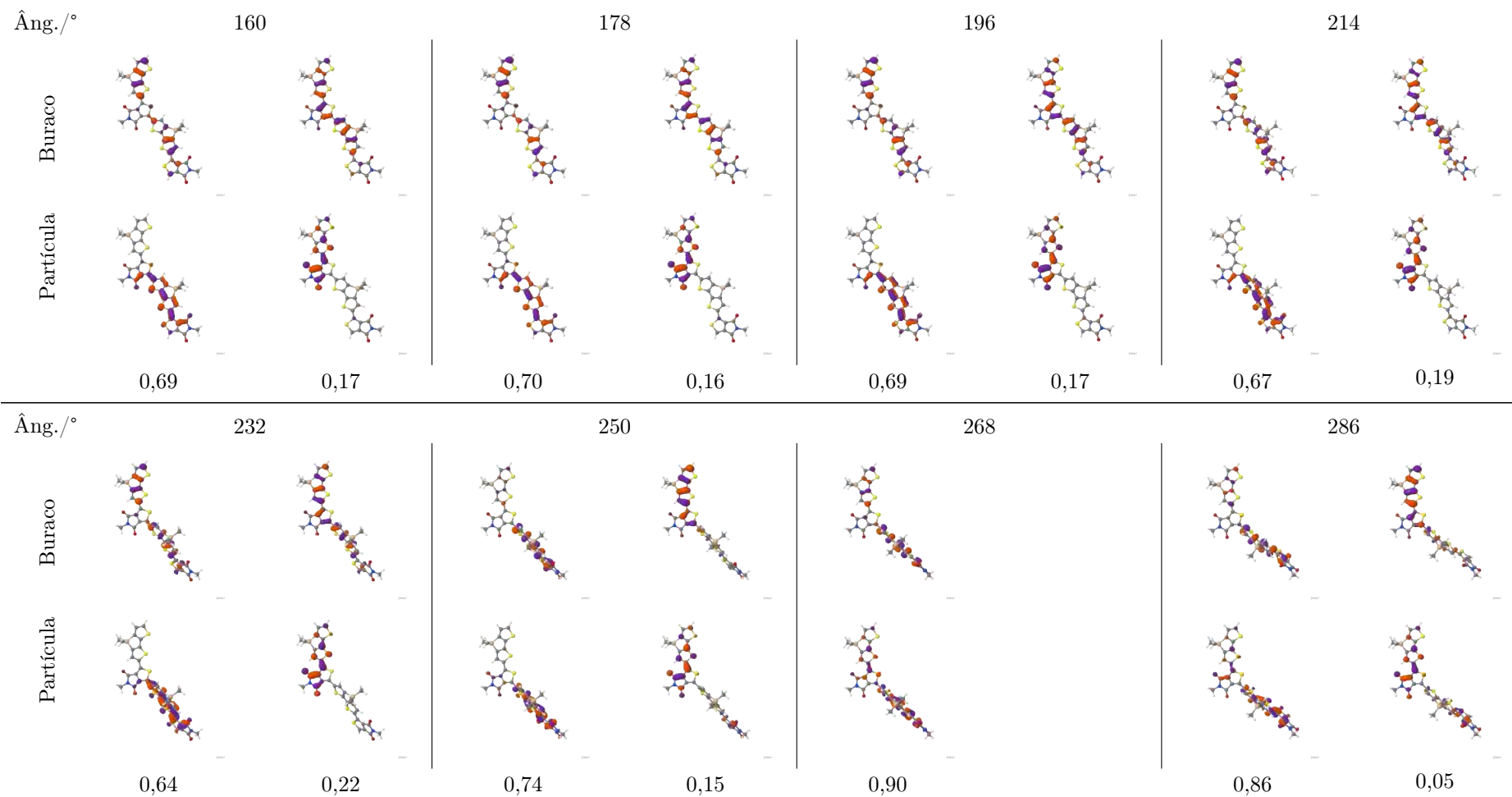
TABELA A.2 – NTOs  $S_0 \rightarrow S_2$  DFT-TD-DFT/B3LYP/def-SV(P)







**TABELA A.3** – NTOs  $S_0 \rightarrow S_3$  DFT-TD-DFT/B3LYP/def-SV(P)



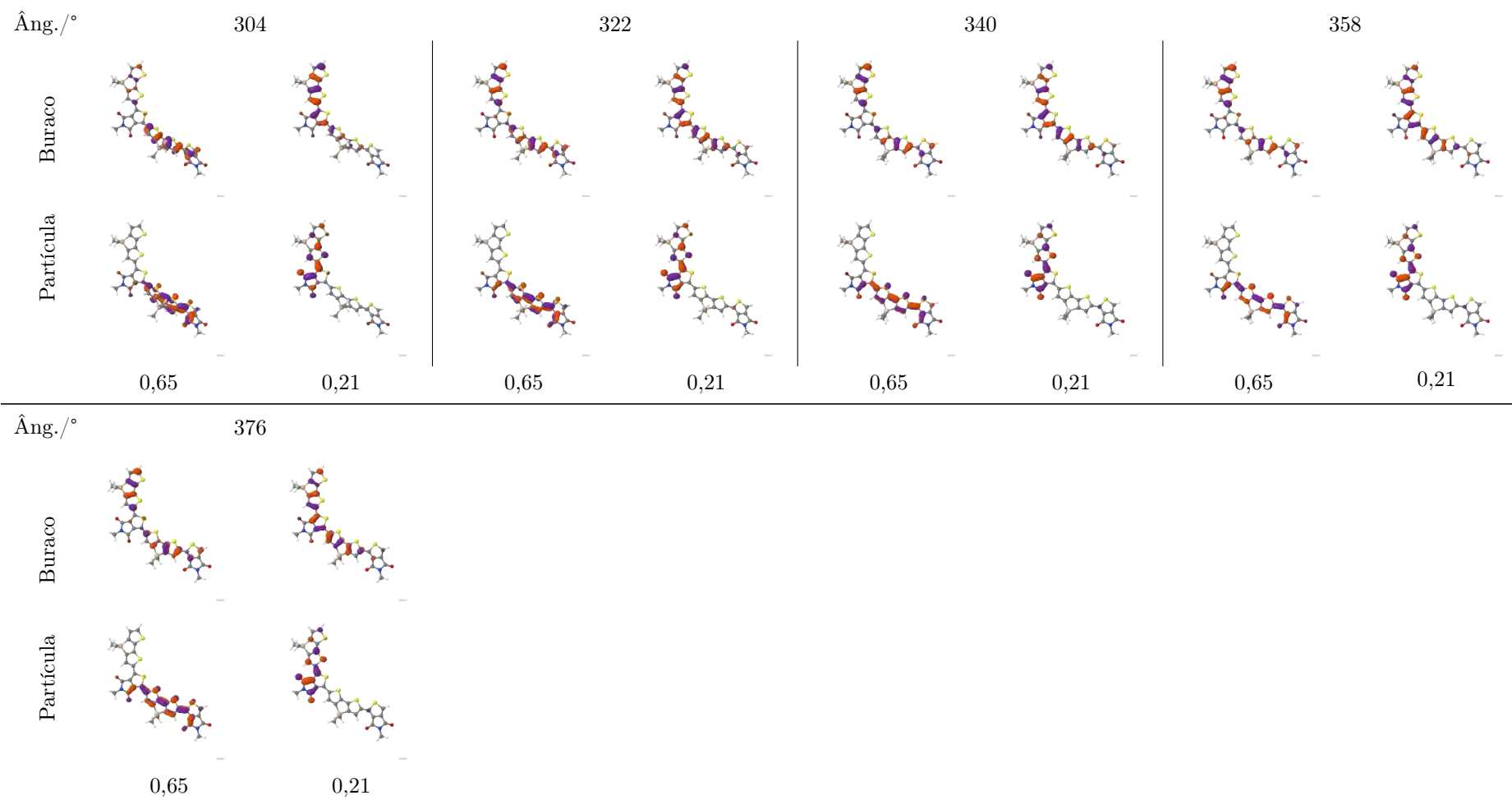
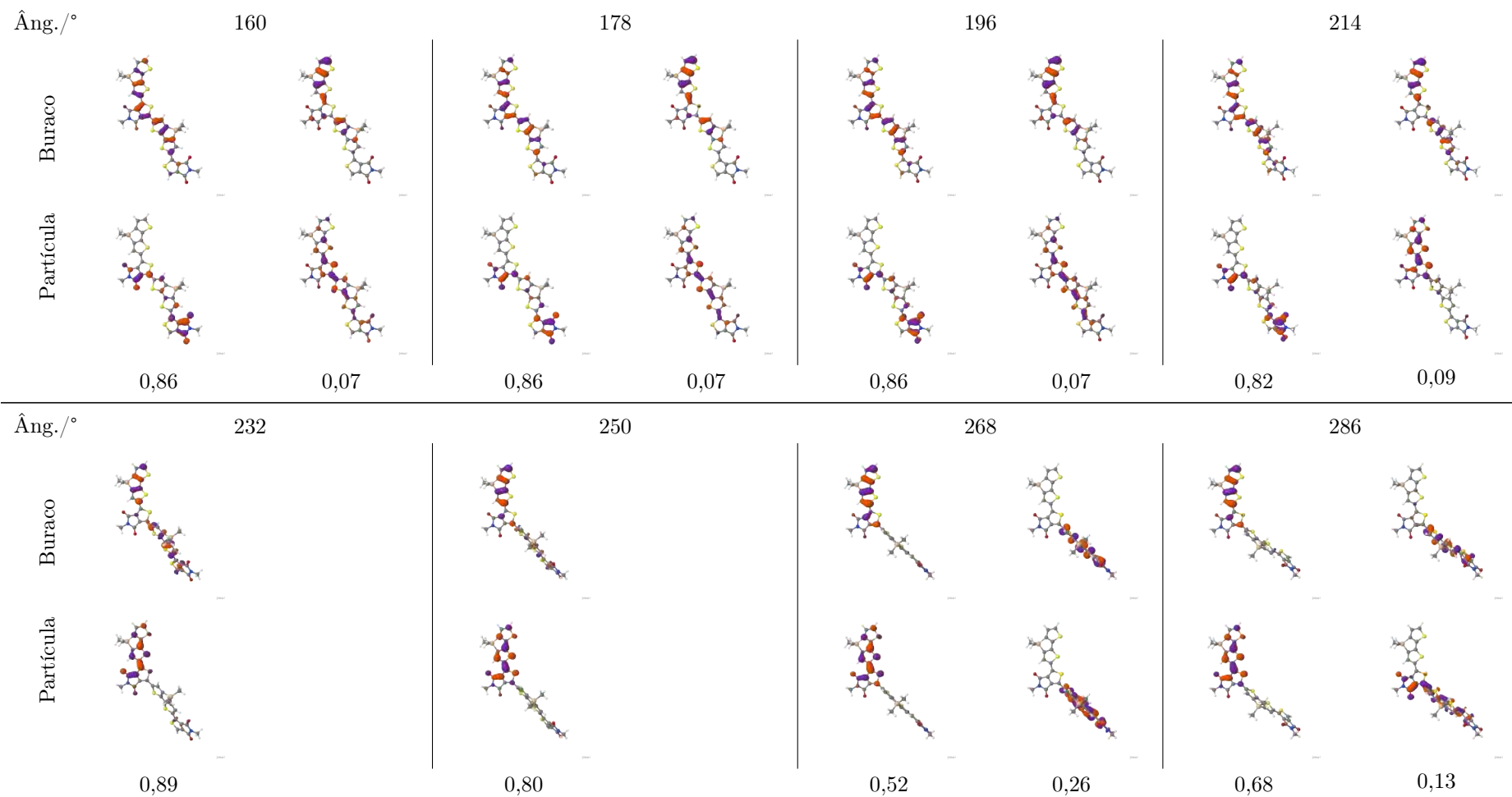
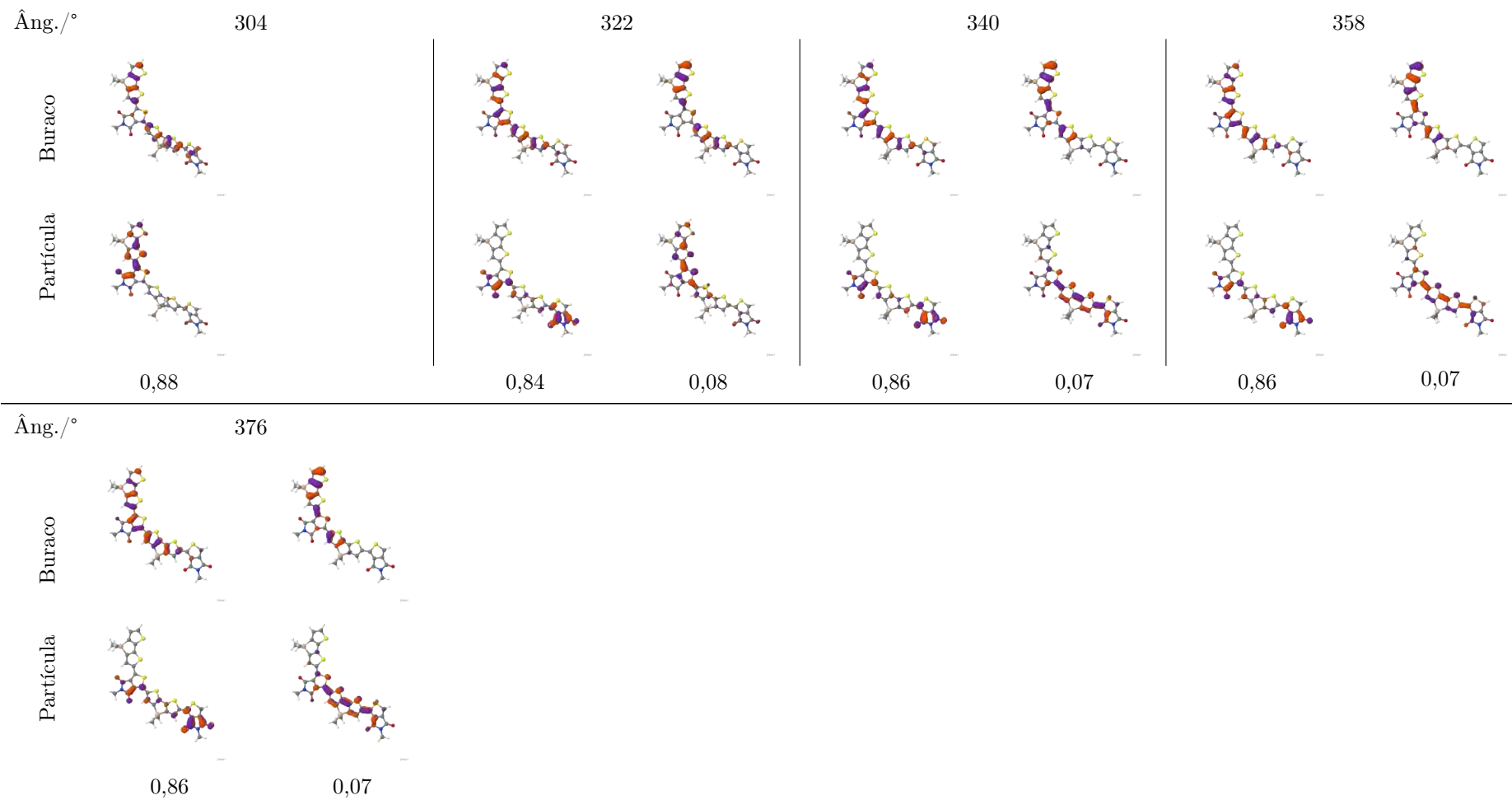


TABELA A.4 – NTOs  $S_0 \rightarrow S_4$  DFT-TD-DFT/B3LYP/def-SV(P)



82





A.2 NTOs DFT-TD-DFT/PBE0/DEF-SV(P)

TABELA A.6 – NTOs  $S_0 \rightarrow S_1$  DFT-TD-DFT/PBE0/def-SV(P)

08

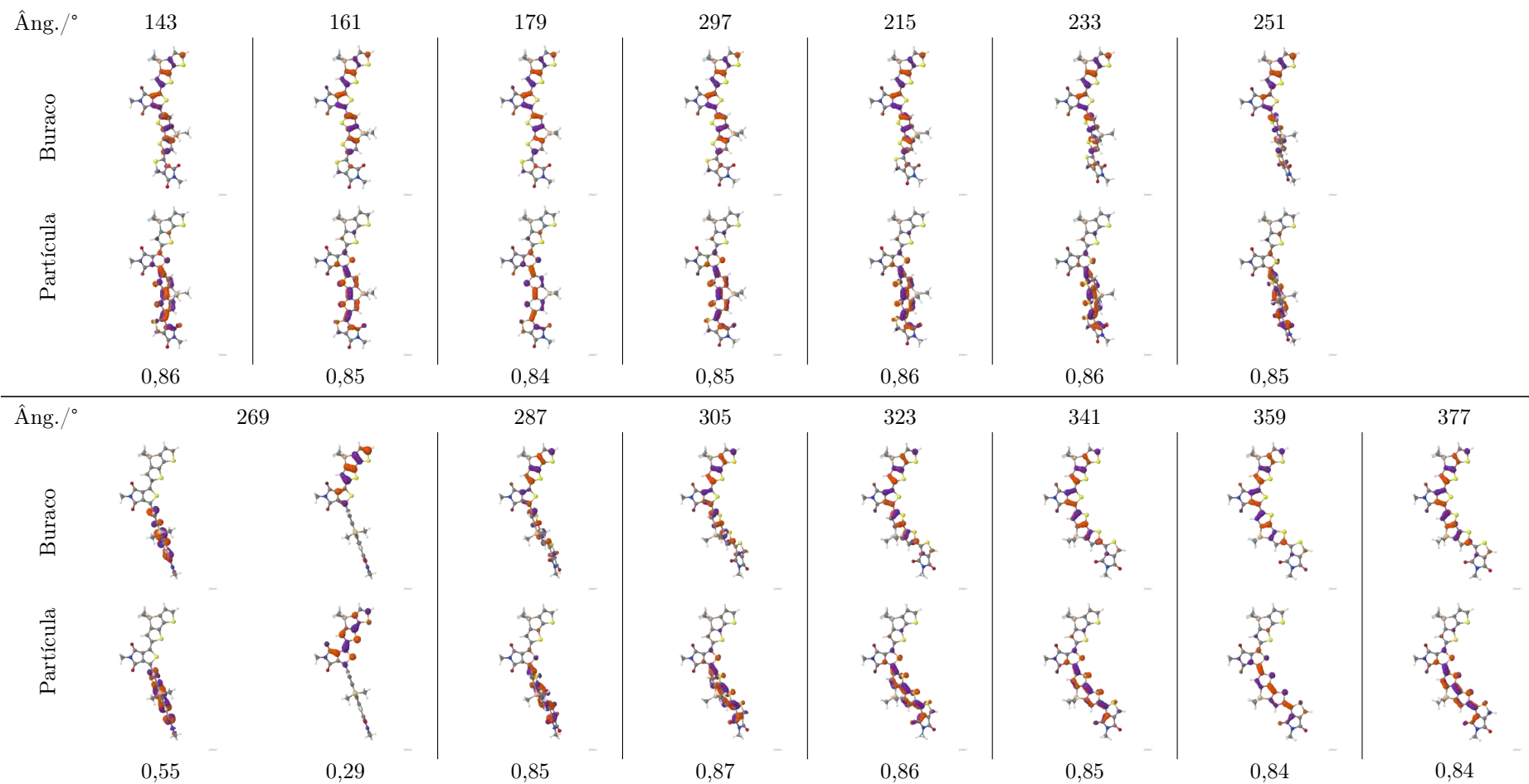
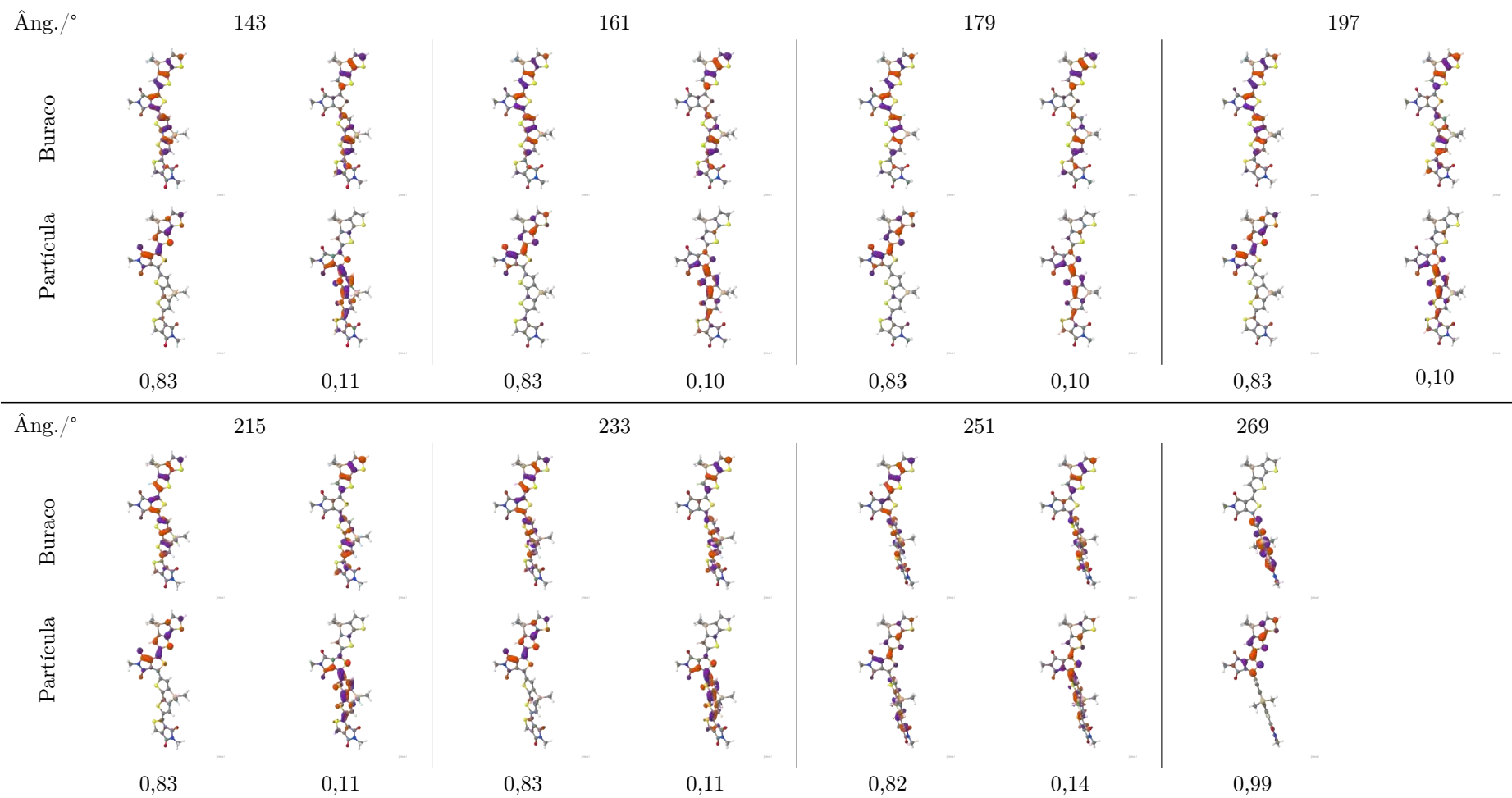


TABELA A.7 – NTOs  $S_0 \rightarrow S_2$  DFT-TD-DFT/PBE0/def-SV(P)



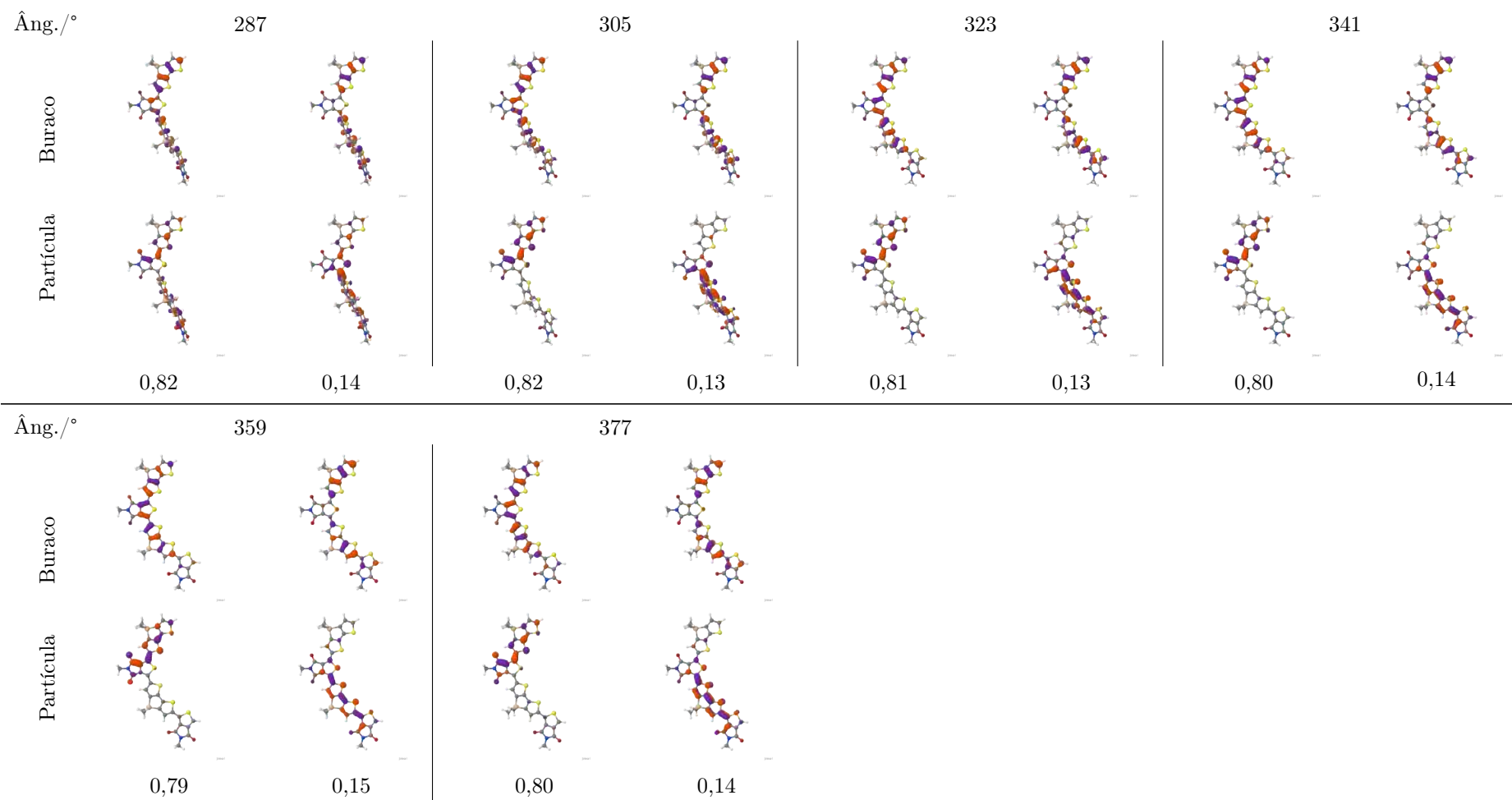
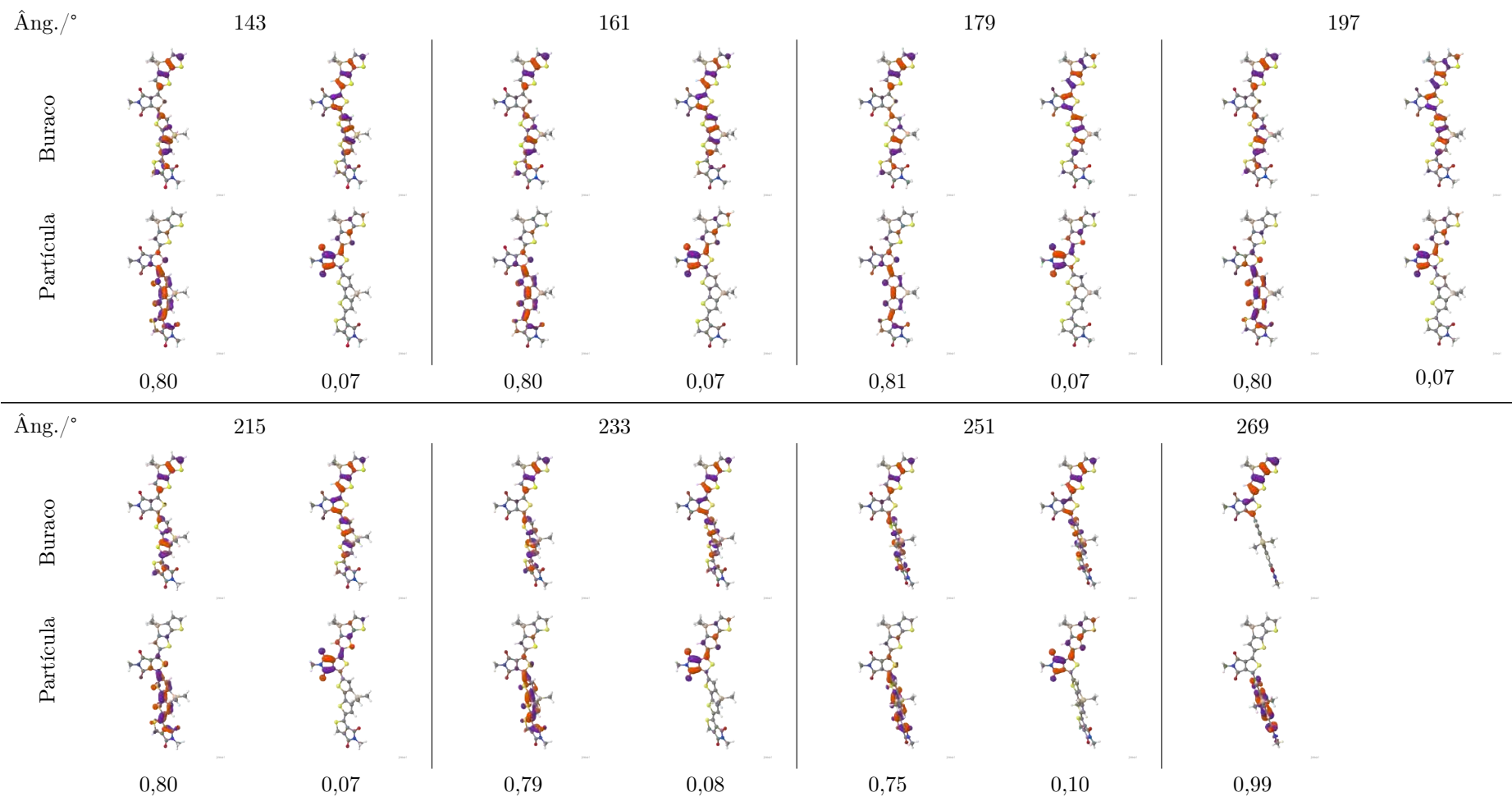




TABELA A.8 – NTOs  $S_0 \rightarrow S_3$  DFT-TD-DFT/PBE0/def-SV(P)



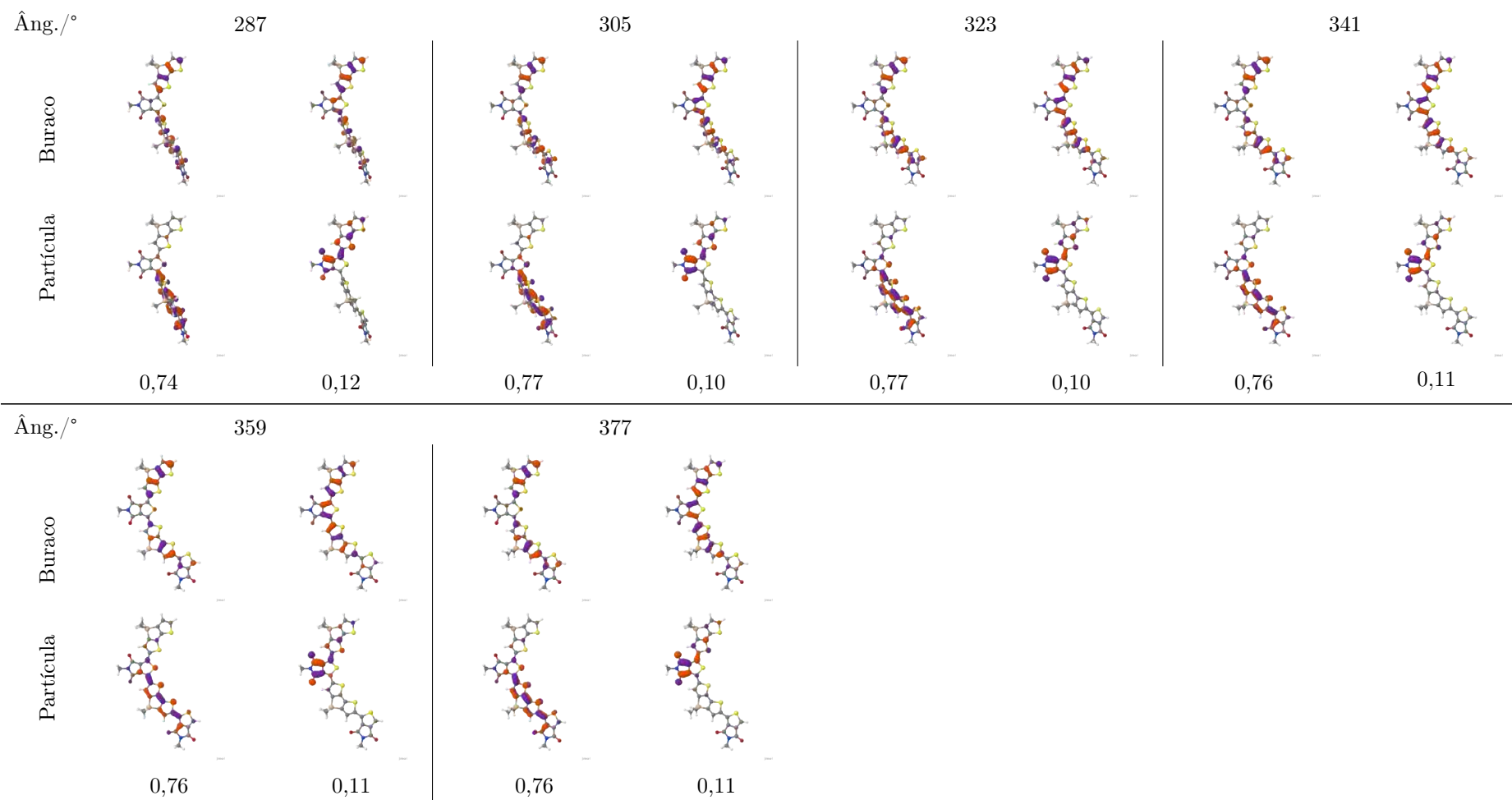
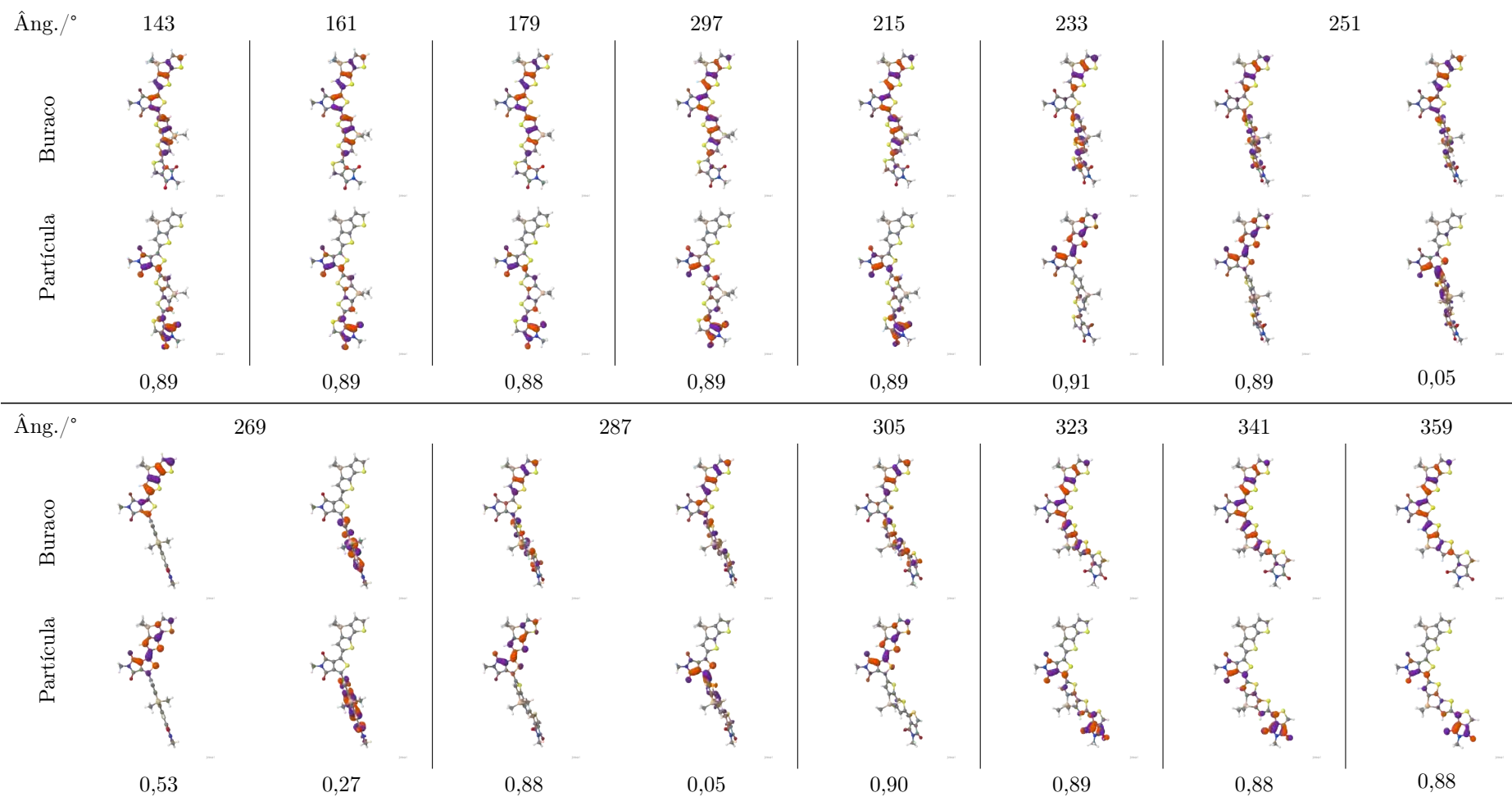


TABELA A.9 – NTOs  $S_0 \rightarrow S_4$  DFT-TD-DFT/PBE0/def-SV(P)



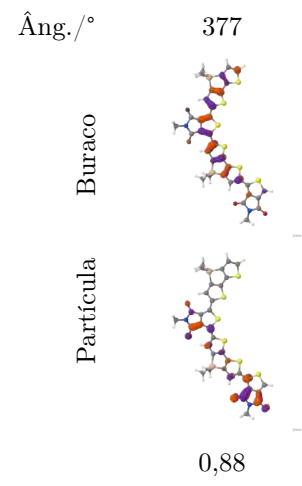


TABELA A.10 – NTOs  $S_0 \rightarrow S_5$  DFT-TD-DFT/PBE0/def-SV(P)

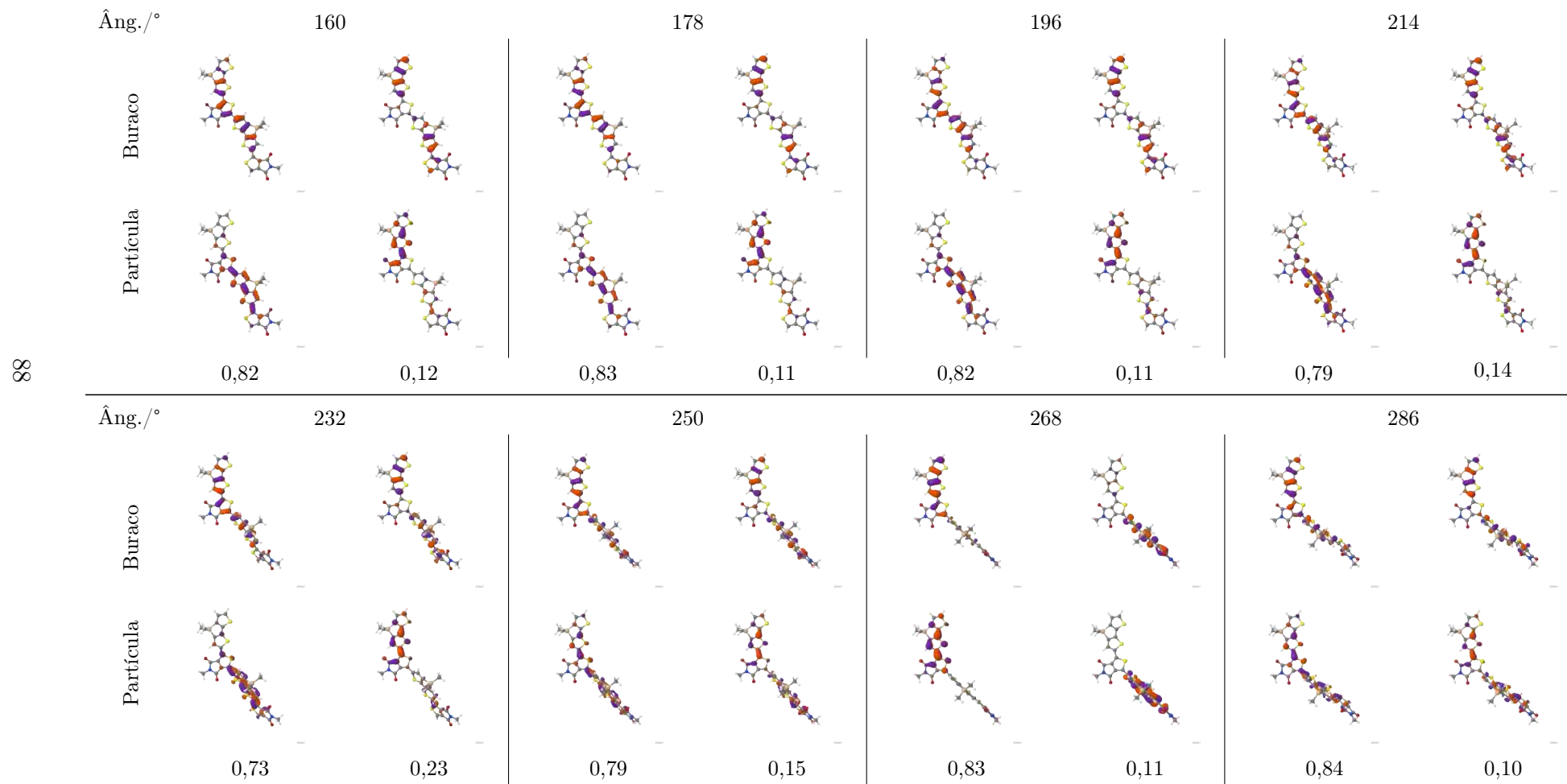
$\hat{\text{Ang.}}/^\circ$	143	161	179	297	215	233	251	269
Buraco								
Partícula								
	0,93	0,92	0,92	0,92	0,93	0,89	0,92	0,99

---

$\hat{\text{Ang.}}/^\circ$	287	305	323	341	359	377
Buraco						
Partícula						
	0,92	0,89	0,93	0,93	0,93	0,93

### A.3 NTOs SOS-ADC(2)/DEF-SV(P)

TABELA A.11 – NTOs  $S_0 \rightarrow S_1$  SOS-ADC(2)/def-SV(P)



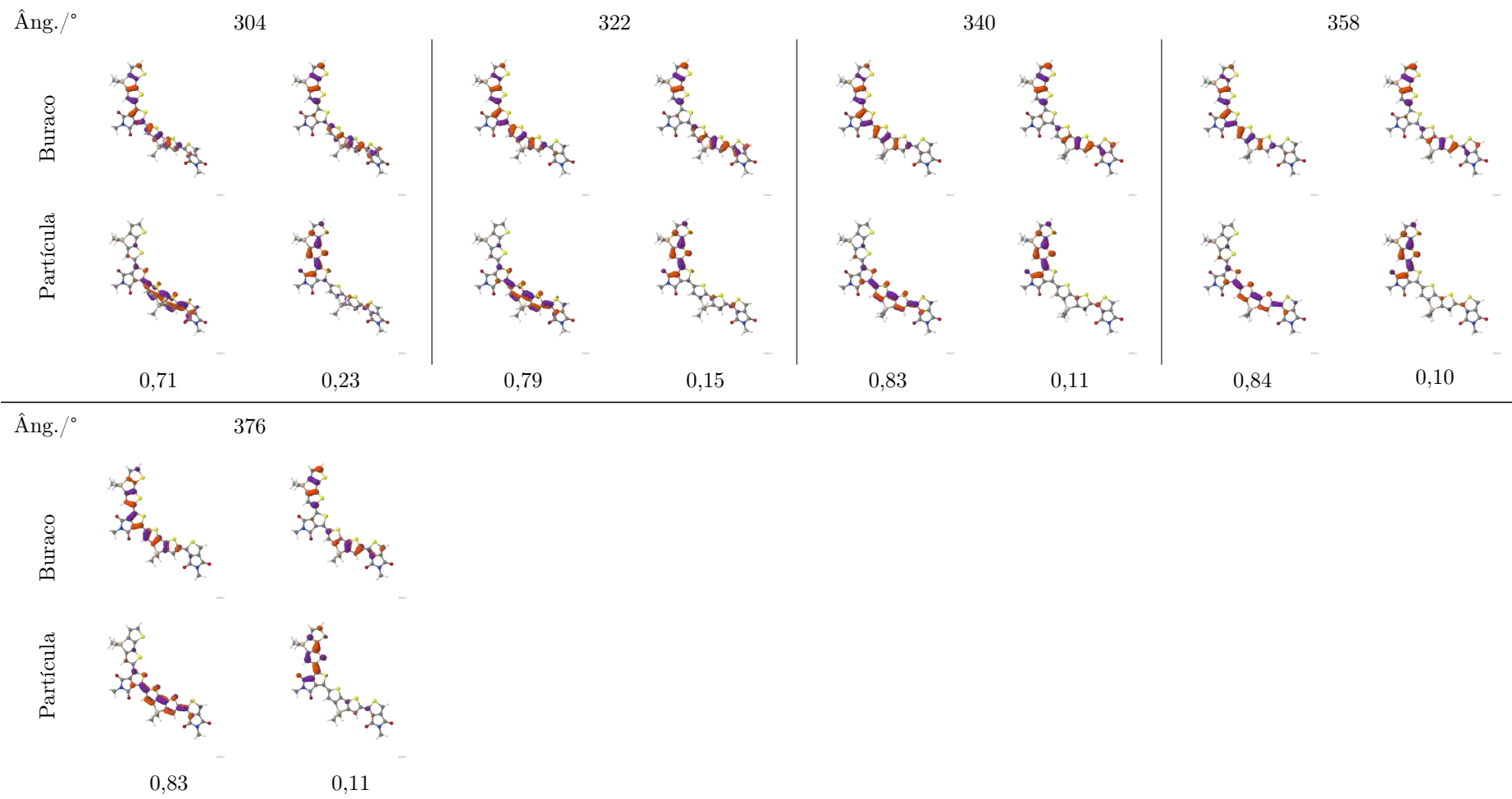
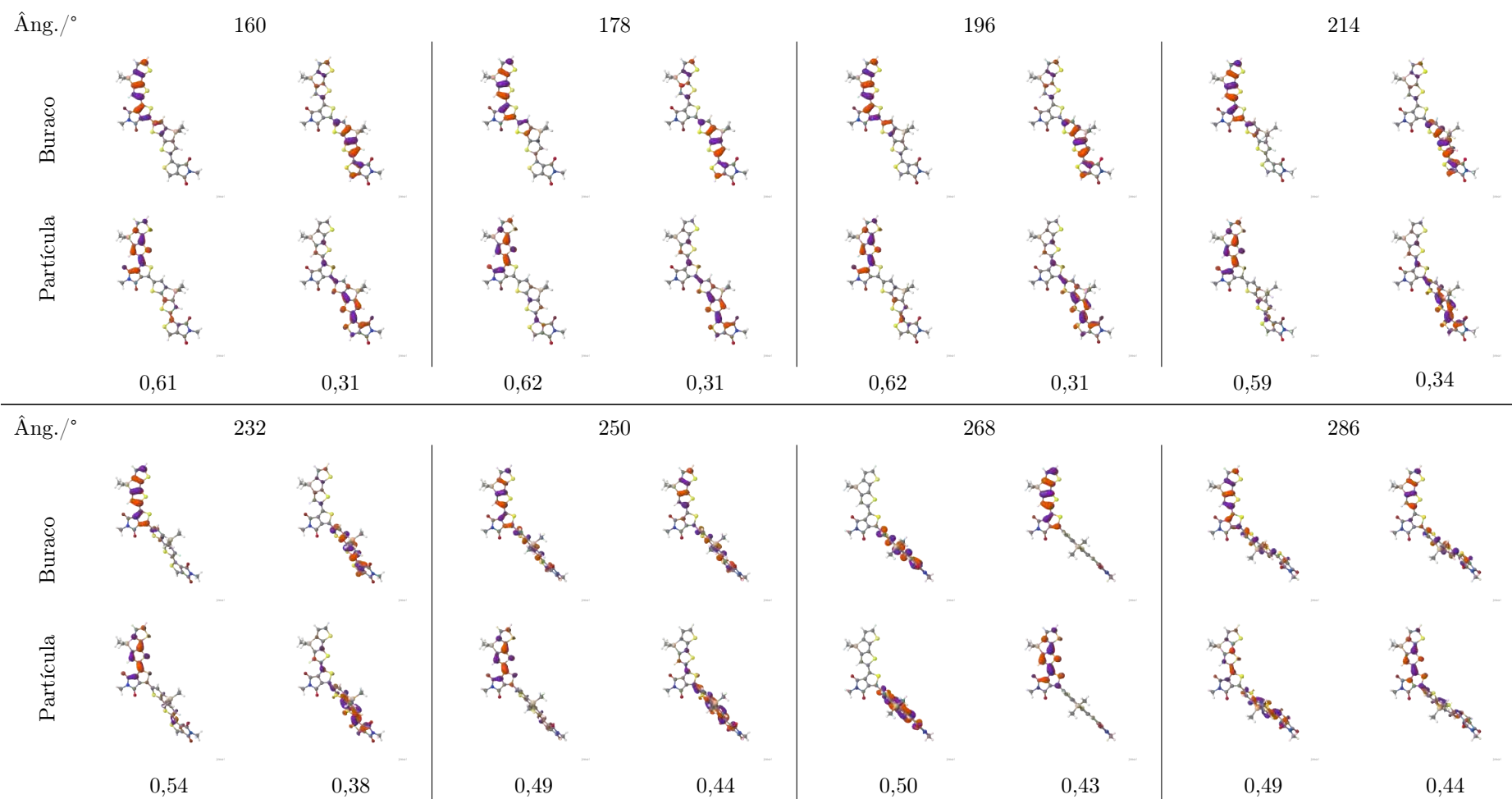


TABELA A.12 – NTOs  $S_0 \rightarrow S_2$  SOS-ADC(2)/def-SV(P)





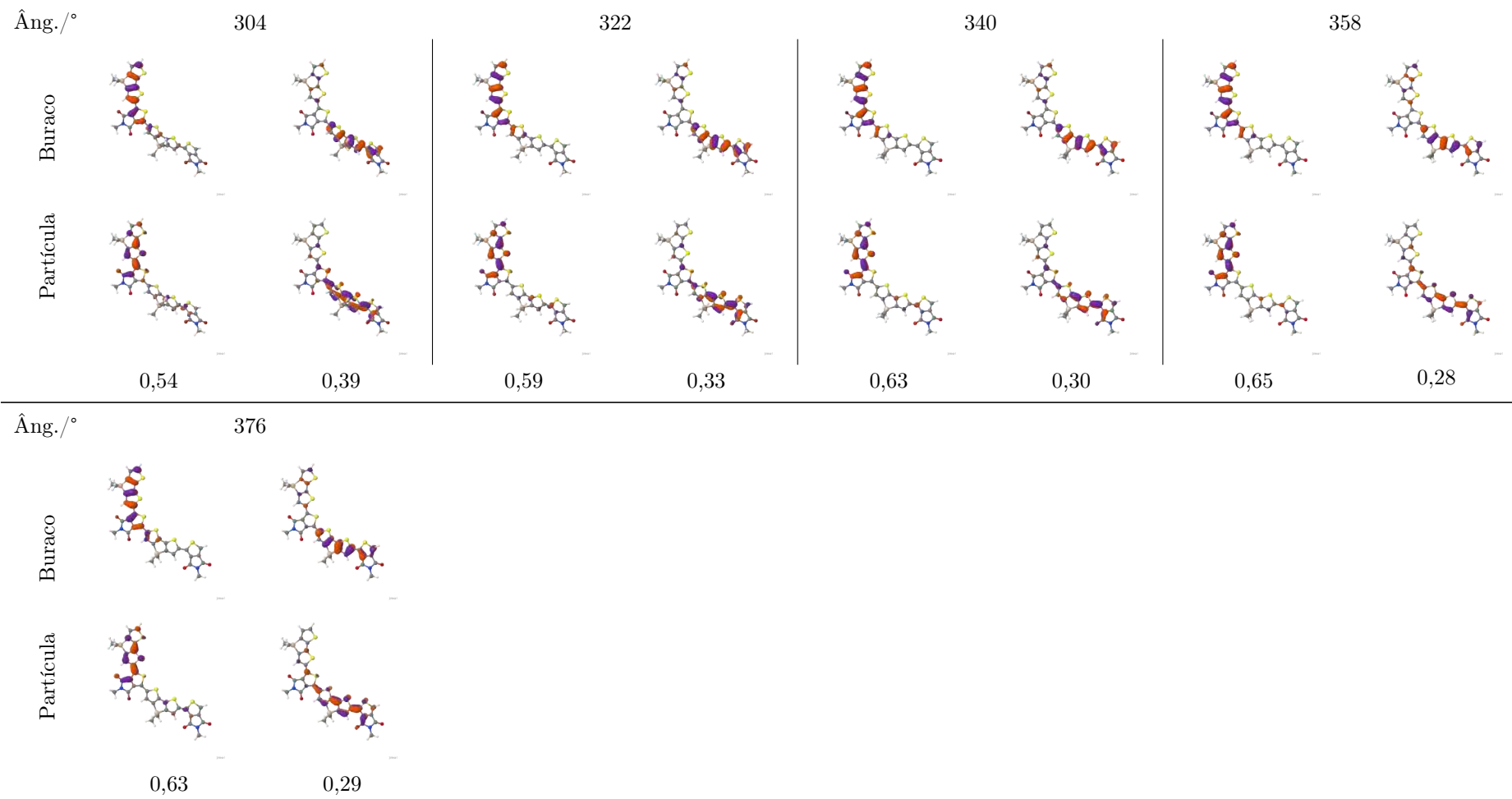
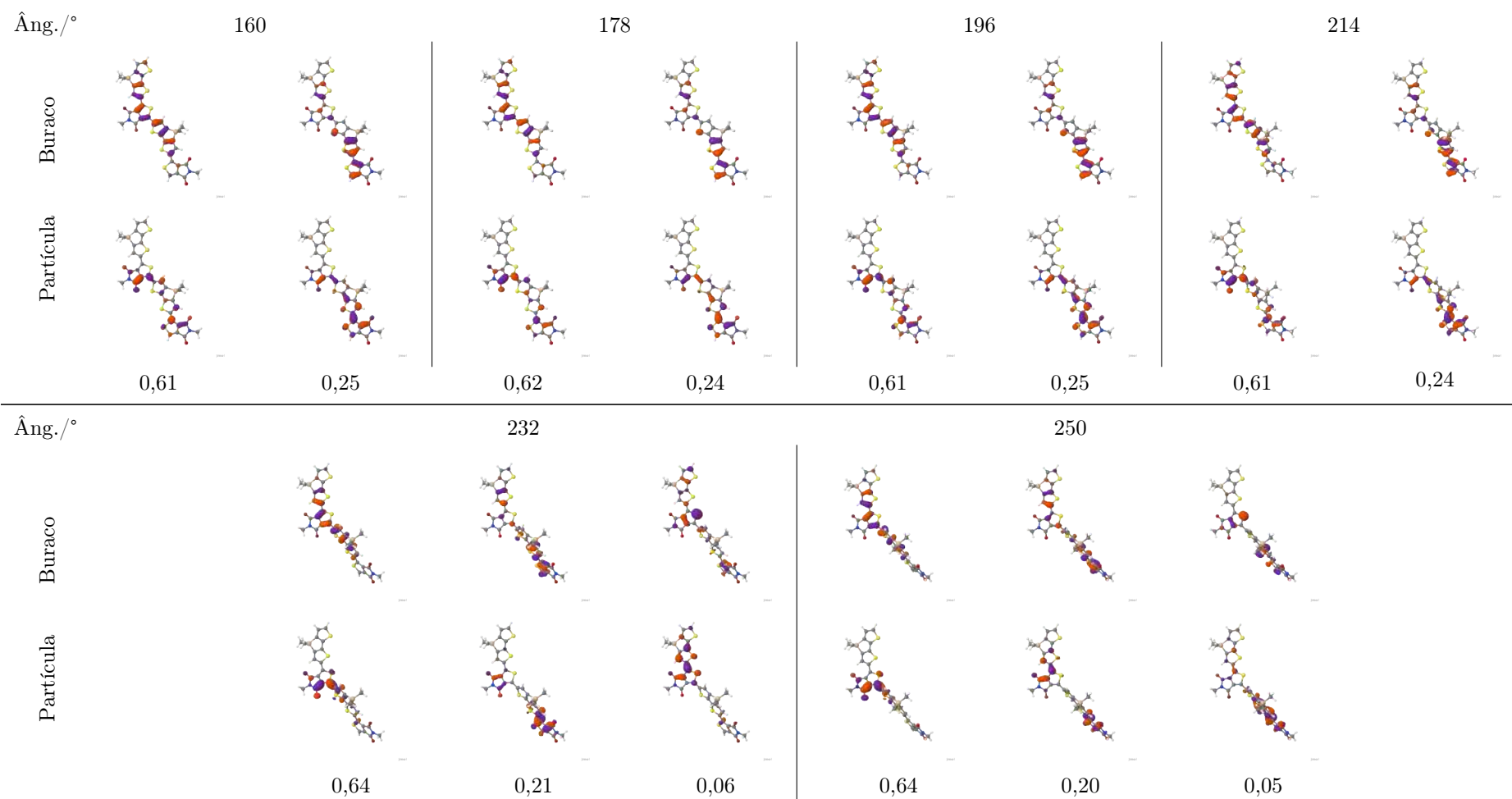


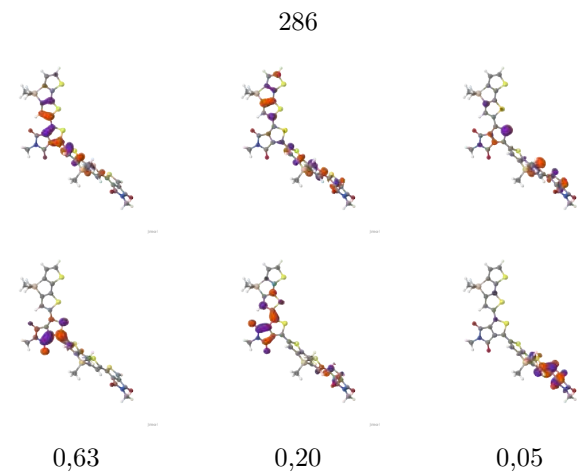
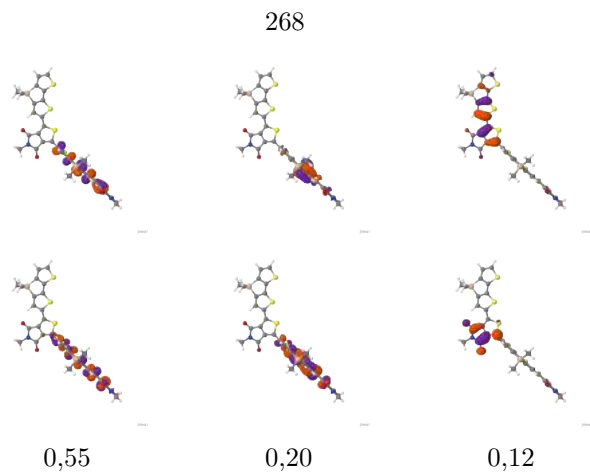
TABELA A.13 – NTOs  $S_0 \rightarrow S_3$  SOS-ADC(2)/def-SV(P)



Âng./°

Buraco

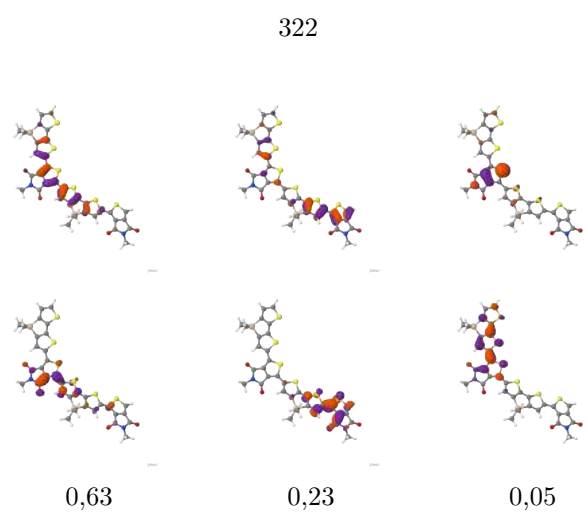
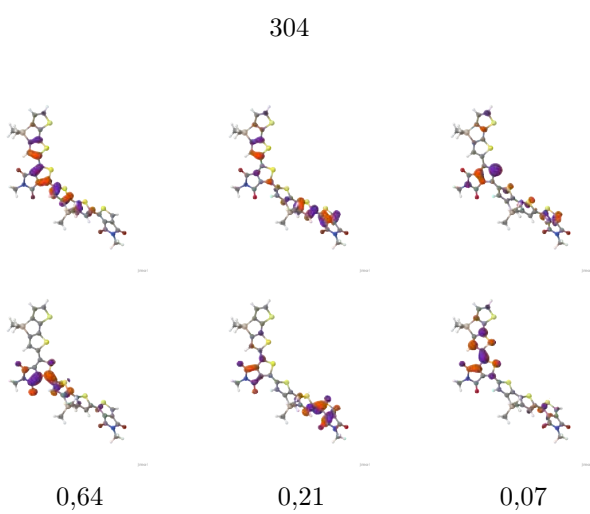
Partícula



Âng./°

Buraco

Partícula



$\hat{\text{Ang.}}/^\circ$ 

Buraco

Partícula

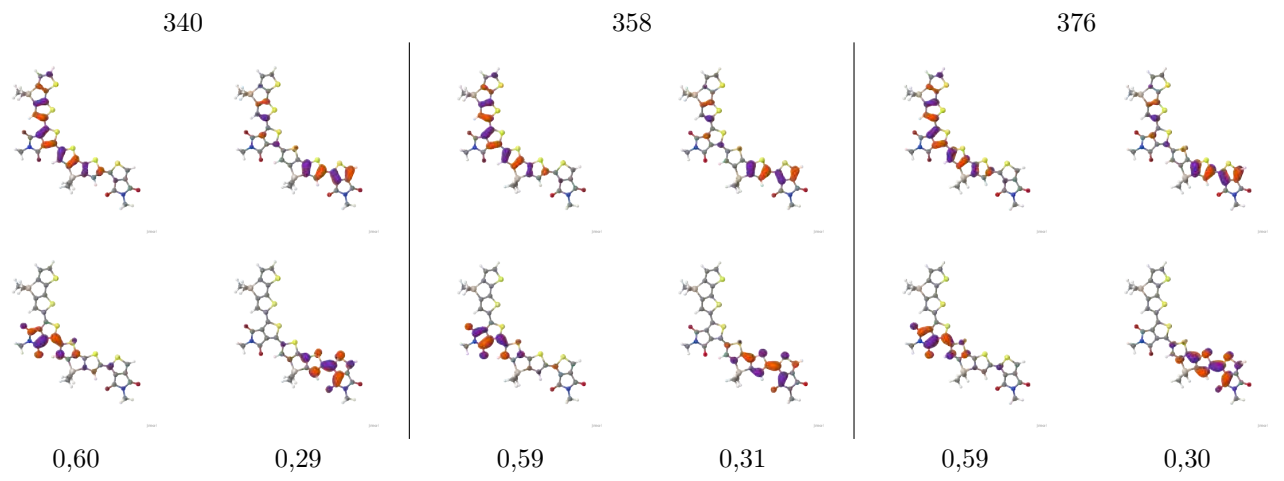
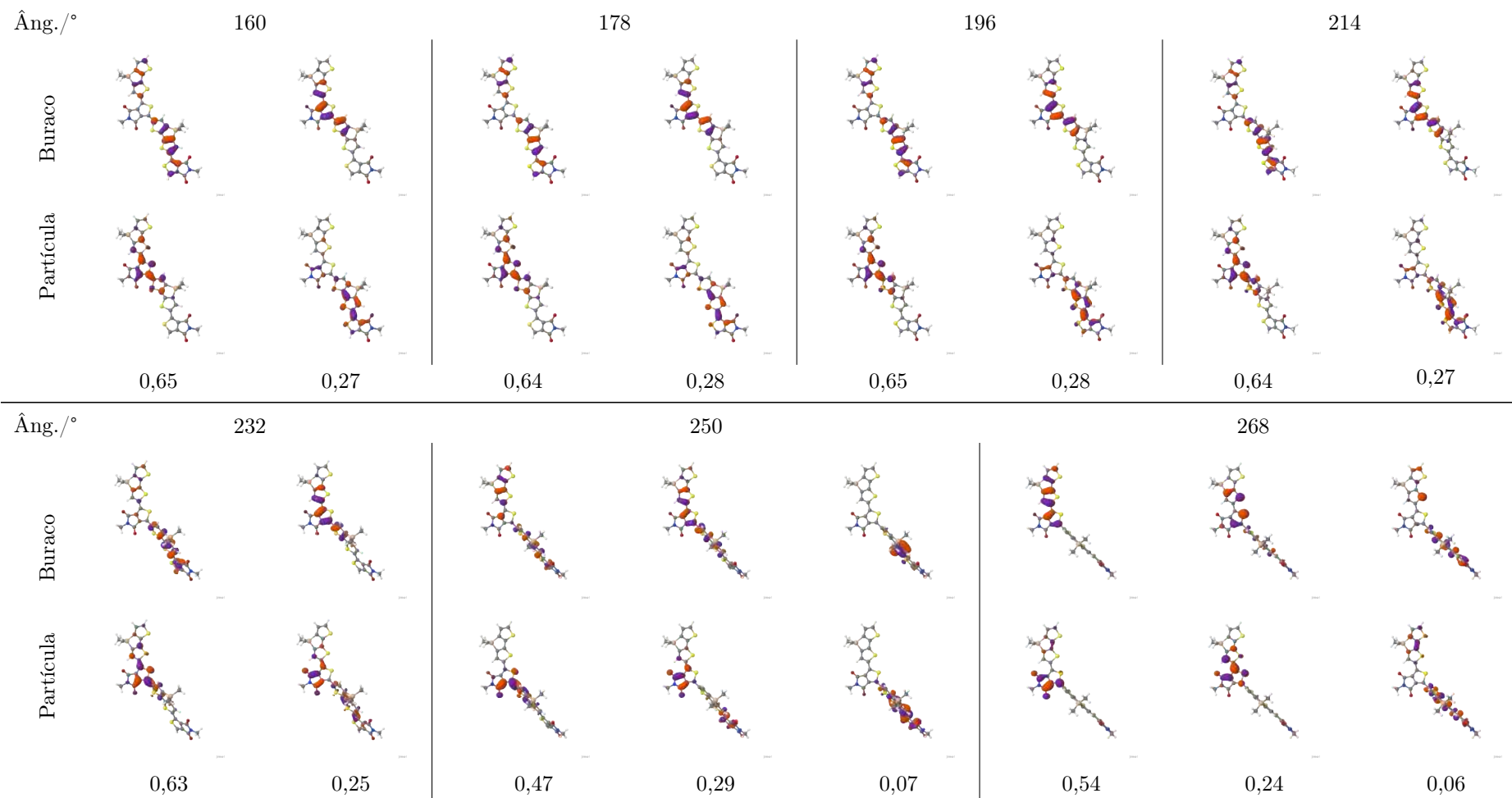


TABELA A.14 – NTOs  $S_0 \rightarrow S_4$  SOS-ADC(2)/def-SV(P)



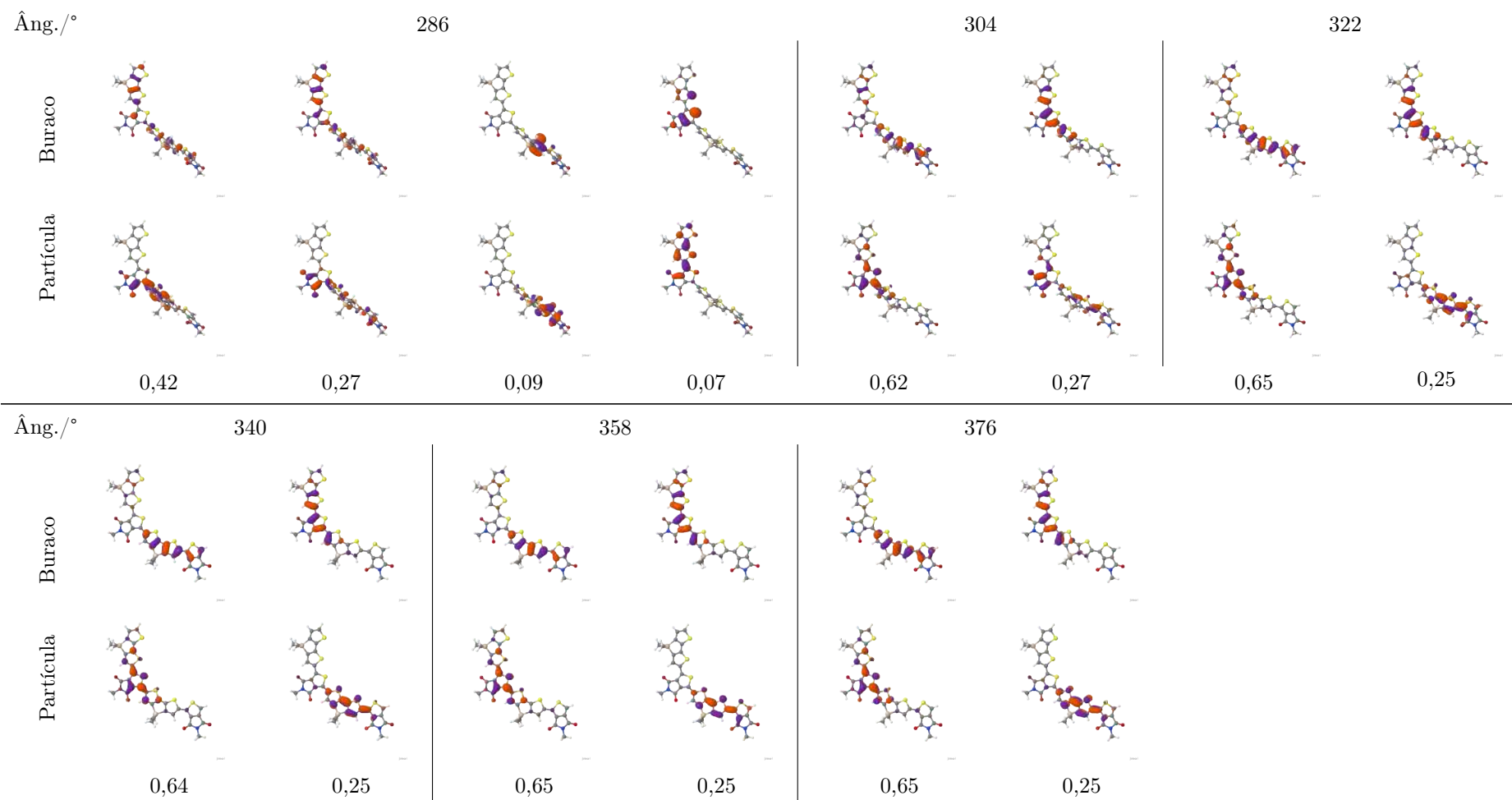
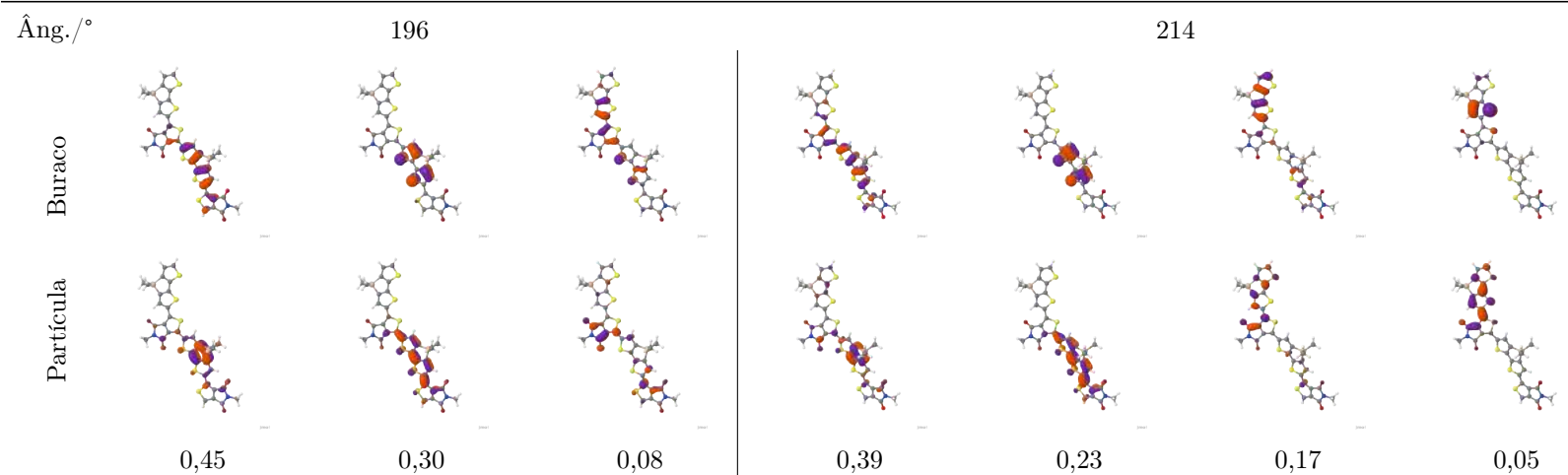
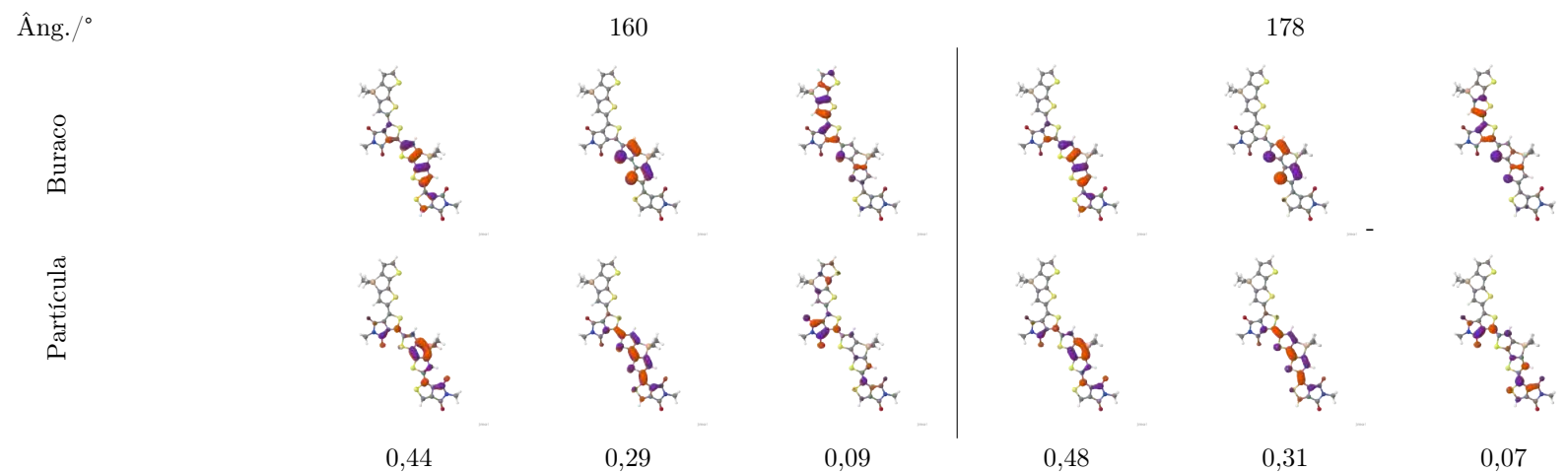
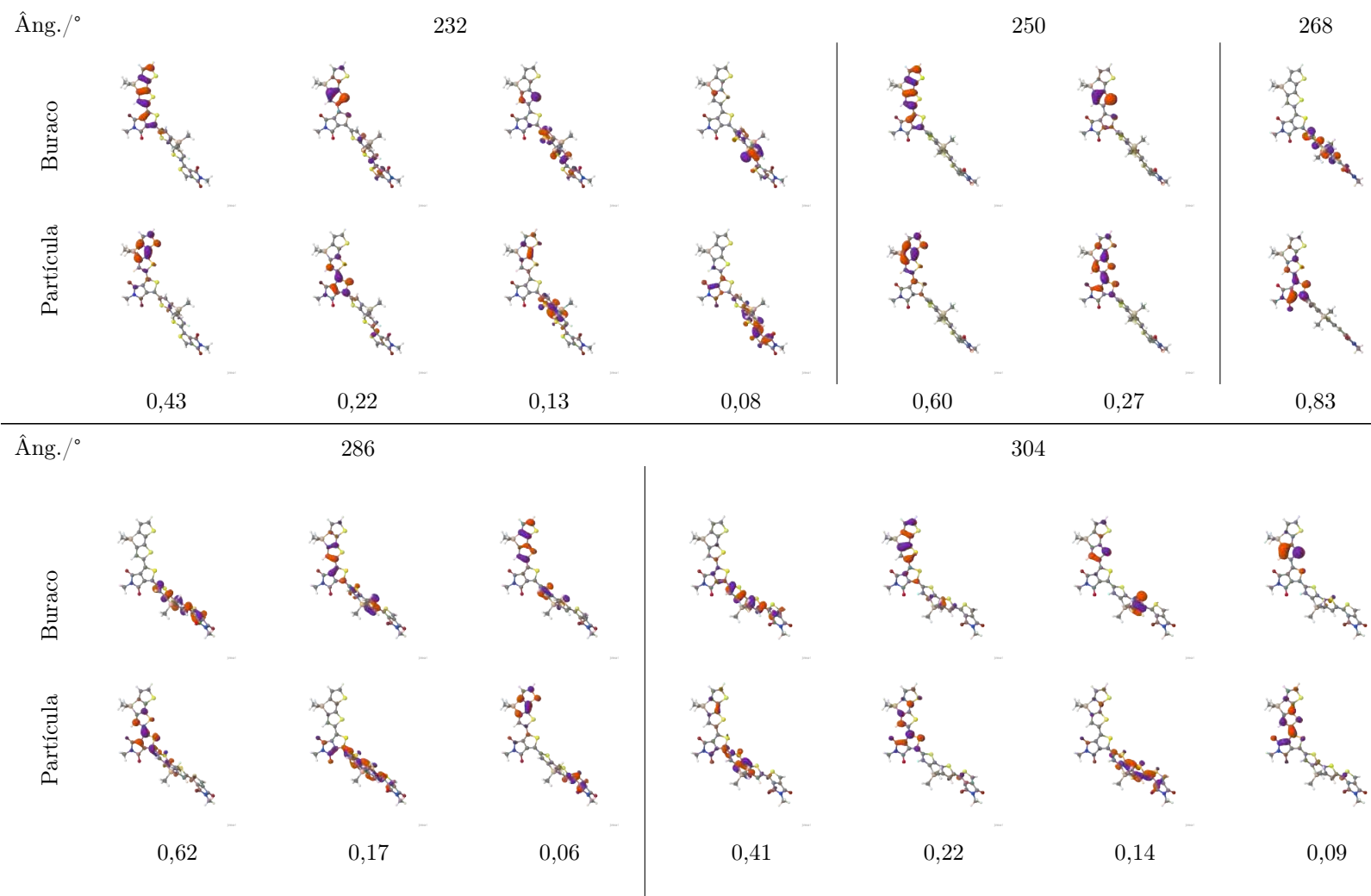
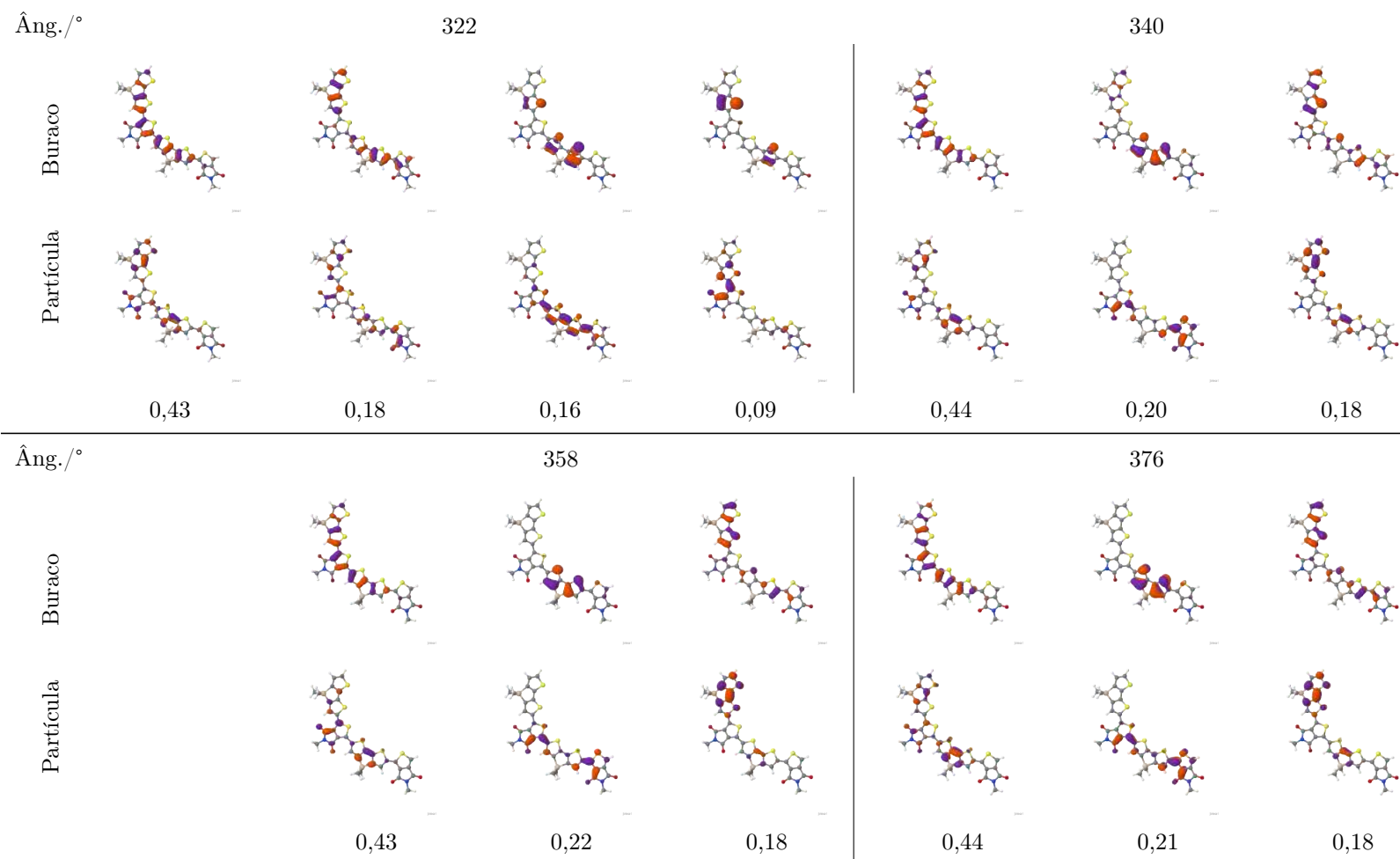


TABELA A.15 – NTOs  $S_0 \rightarrow S_5$  SOS-ADC(2)/def-SV(P)







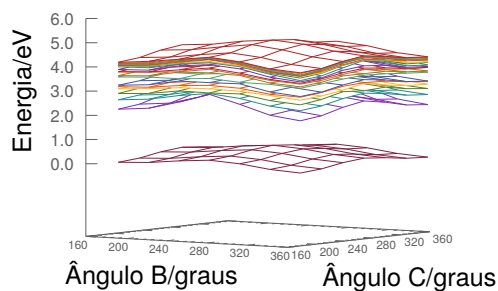
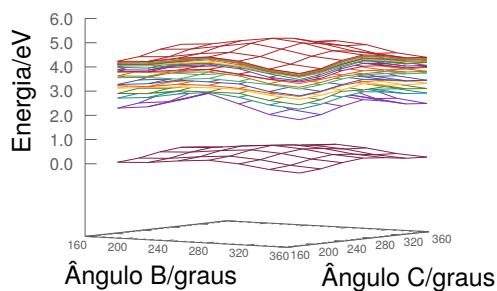
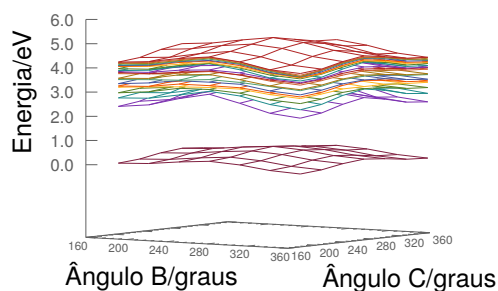
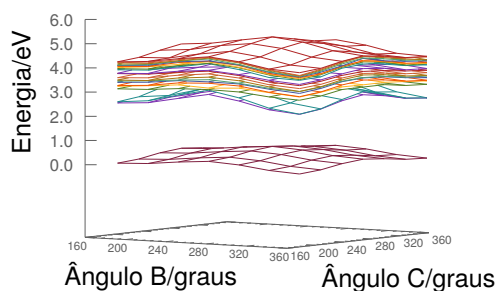
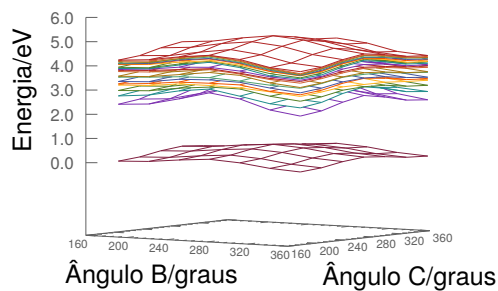
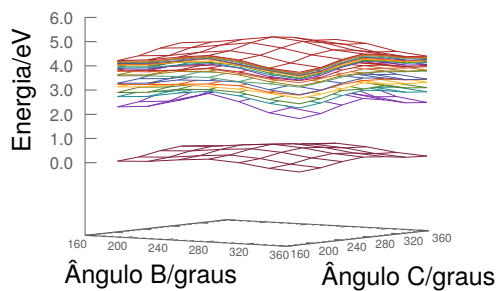
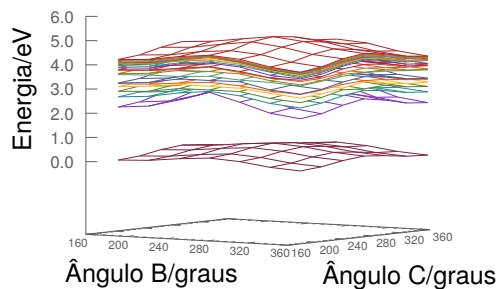




## B VISTAS LATERAIS DAS SEP DOS ESTADOS $S_0$ A $S_{20}$

Esse apêndice apresenta vistas laterais de todas as superfícies de energia potencial dos estados  $S_0$  a  $S_{20}$ , para cada valor do ângulo de torção  $A$ , para os dois níveis de cálculo. A característica importante a se observar é a distância entre as superfícies do estado  $S_0$  e aquelas dos estados excitados, evidenciando ausência de cruzamentos entre aquele e estes.

## B.1 DFT-TD-DFT/B3LYP/DEF-SV(P)

FIGURA B.1 –  $\hat{\text{Ângulo}} A = 179^\circ$ FIGURA B.2 –  $\hat{\text{Ângulo}} A = 209^\circ$ FIGURA B.3 –  $\hat{\text{Ângulo}} A = 239^\circ$ FIGURA B.4 –  $\hat{\text{Ângulo}} A = 269^\circ$ FIGURA B.5 –  $\hat{\text{Ângulo}} A = 299^\circ$ FIGURA B.6 –  $\hat{\text{Ângulo}} A = 329^\circ$ FIGURA B.7 –  $\hat{\text{Ângulo}} A = 359^\circ$

B.2 DFT-TD-DFT/PBE0/DEF-SV(P)

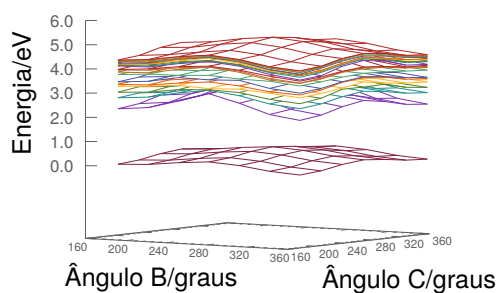


FIGURA B.8 – Ângulo A = 179°

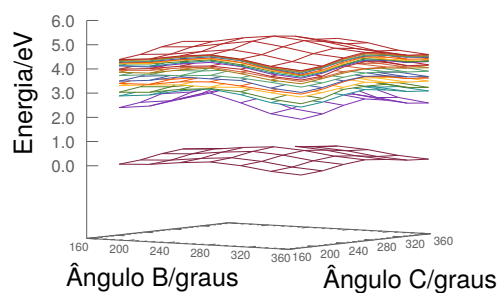


FIGURA B.9 – Ângulo A = 209°

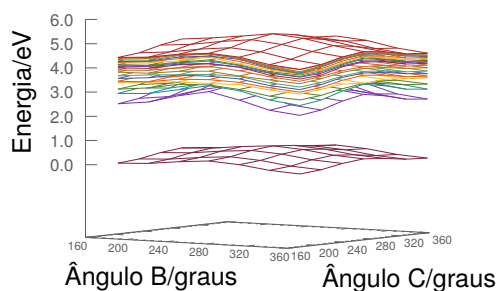


FIGURA B.10 – Ângulo A = 239°

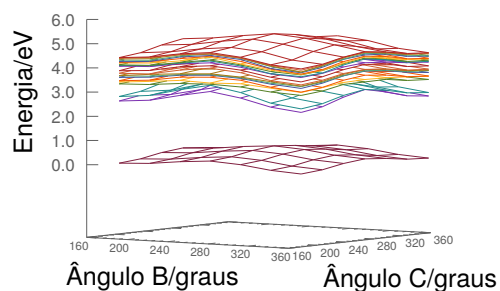


FIGURA B.11 – Ângulo A = 269°

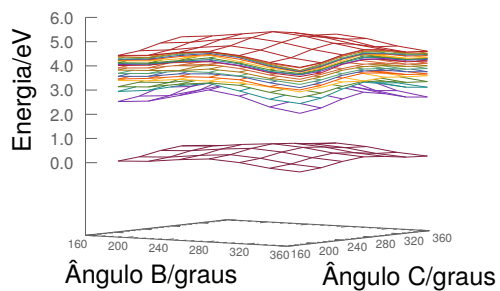


FIGURA B.12 – Ângulo A = 299°

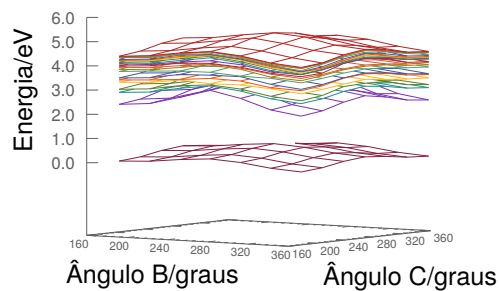


FIGURA B.13 – Ângulo A = 329°

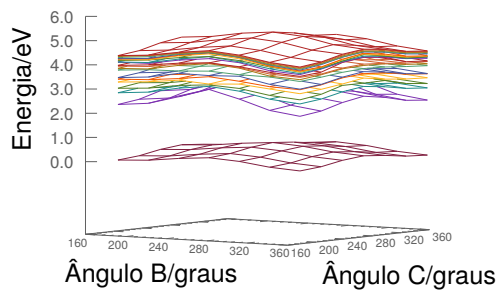


FIGURA B.14 – Ângulo A = 359°



## C POSSÍVEIS CRUZAMENTOS ENTRE SEPS

Este apêndice inclui os demais pontos de possível cruzamento entre SEPs de estados adjacentes que não foram discutidos nas Seções 5.2.1 e 5.2.2.

### C.1 NÍVEL DFT–TD-DFT/B3LYP/DEF-SV(P)

Para facilitar a leitura, rerepresentamos aqui a Tabela 5.5.

**TABELA C.1** – Pontos de maior proximidade entre duas superfícies de energia potencial de estados vizinhos no nível DFT–TD-DFT/B3LYP/def-SV(P). Os estados, as coordenadas e diferenças de energia referentes a cada ponto são mostradas. A existência ou não de cruzamento é indicada.

Estados	N°	Coordenada/°			$\Delta E/eV$	Cruzamento
		A	B	C		
$S_1 S_2$	1	269	358	179	0,00636	SIM
	2	269	358	209	0,00896	SIM
	3	269	358	329	0,00971	SIM
	4	269	358	359	0,00614	SIM
$S_2 S_3$	5	209	268	359	0,00500	NÃO
	6	239	178	269	0,00088	NÃO
	7	239	298	269	0,00783	NÃO
	8	239	328	269	0,00544	NÃO
	9	299	178	269	0,00501	NÃO
	10	299	208	269	0,00744	NÃO
	11	299	238	269	0,00059	NÃO
	12	299	358	269	0,00567	NÃO
$S_4 S_5$	13	269	208	359	0,00782	NÃO
	14	299	328	329	0,00918	SIM
	15	329	238	179	0,00572	SIM
	16	329	238	329	0,00225	SIM

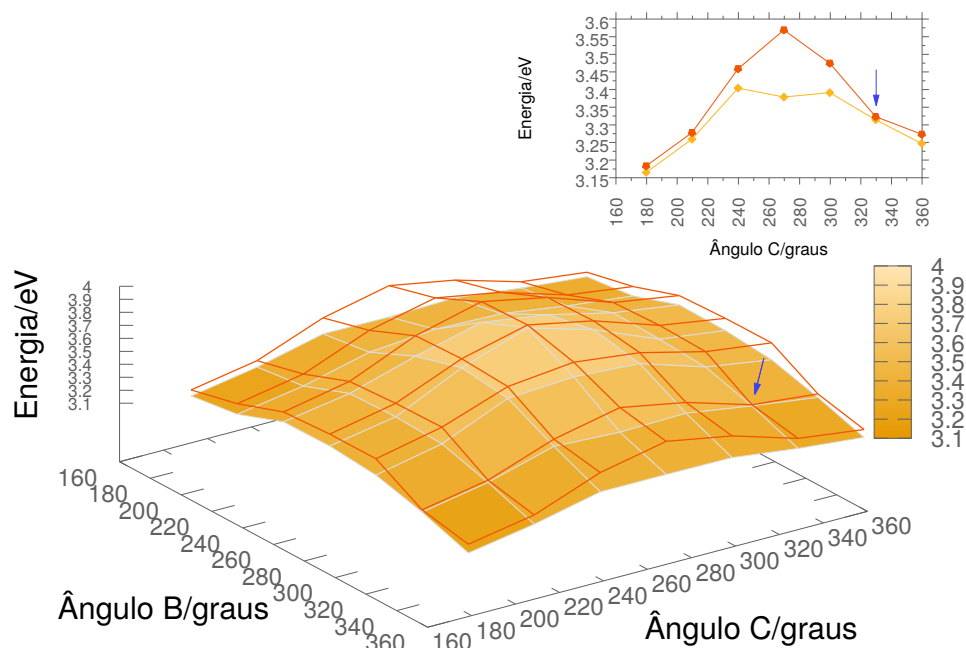
#### Estados $S_4$ e $S_5$ : ponto 14

Este cruzamento envolve os estados  $S_4$  e  $S_5$  (ponto 14 na Tabela C.1). Por serem estados mais altos, a descrição das transições envolvendo esses pontos já não é tão simples como a anterior, envolvendo ora um, ora dois pares de NTOs. Como, entretanto, todos os pontos vizinhos estudados são descritos majoritariamente pelo primeiro par de NTOs, omitimos o segundo par de cada ponto, de modo a tornar

mais clara a visualização. De qualquer forma, os valores de CT e POS incluem a influência dos pares omitidos. Note que os dois estados apresentam caracteres de transferência de carga similares e, portanto, os valores de CT não são de grande auxílio na visualização do cruzamento. O mesmo não ocorre para os valores de POS.

A Figura C.1 apresenta as SEP dos estados  $S_4$  e  $S_5$  sobrepostas, com ângulo de torção A constante igual a  $299^\circ$ , junto à CEP ao longo do eixo do ângulo de torção C, com ângulo de torção B igual a  $328^\circ$ , que contém o ponto em estudo e ao longo da qual se encontra o cruzamento.

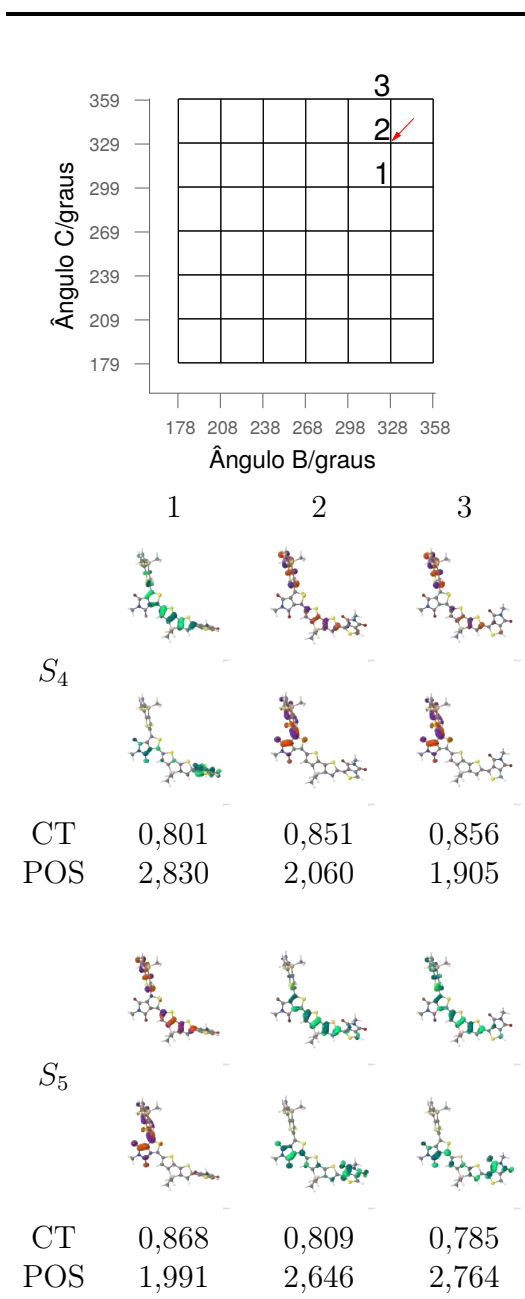
Este cruzamento é localizado na direção do eixo do ângulo de torção C que contém o ponto 14, mas é única ao longo dessa direção. Observando-se a Tabela C.2, concluímos que o cruzamento ocorre entre os pontos 1 e 2. Os demais pontos vizinhos (não demonstrados), não apresentam características de cruzamento e, portanto, não são relevantes para esta discussão. O cruzamento é localizado.



**FIGURA C.1** – SEPs dos estados  $S_4$  e  $S_5$  calculadas em nível DFT–TD-DFT/B3LYP/def-SV(P) com ângulo de torção A =  $299^\circ$ , acompanhada da CEP com ângulo de torção B =  $328^\circ$  (inset). Os pontos marcados correspondem ao ponto de possível cruzamento apresentado na Tabela C.1 (ponto 14).



**TABELA C.2** – Estudo do cruzamento entre os estados  $S_4$  e  $S_5$ , envolvendo o ponto 14 (apontado por seta vermelha na vista superior das superfícies, no topo da tabela) apresentado na Tabela C.1. Os pontos em visualização estão identificados na vista superior das superfícies pelos números correspondentes. Pares de NTOs (em cima, orbital de partida e embaixo, orbital de chegada) com cores iguais correspondem a características eletrônicas iguais, de modo a facilitar a visualização do cruzamento. Valores CT e POS auxiliam nessa visualização.

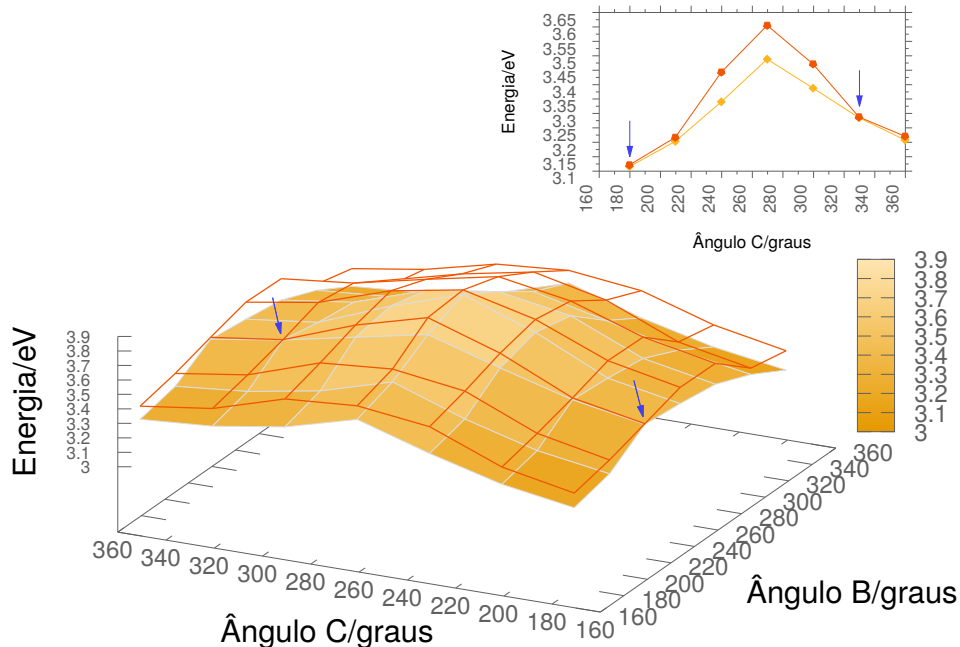


### Estados $S_4$ e $S_5$ : pontos 15 e 16

Também entre os estados  $S_4$  e  $S_5$ , este cruzamento ocorre entre as superfícies com ângulo de torção  $A = 329^\circ$  e envolve os pontos 15 e 16 na Tabela C.1. As superfícies desses estados estão apresentadas na Figura C.2, com os pontos 15 e 16 identificados em vermelho, como usualmente.

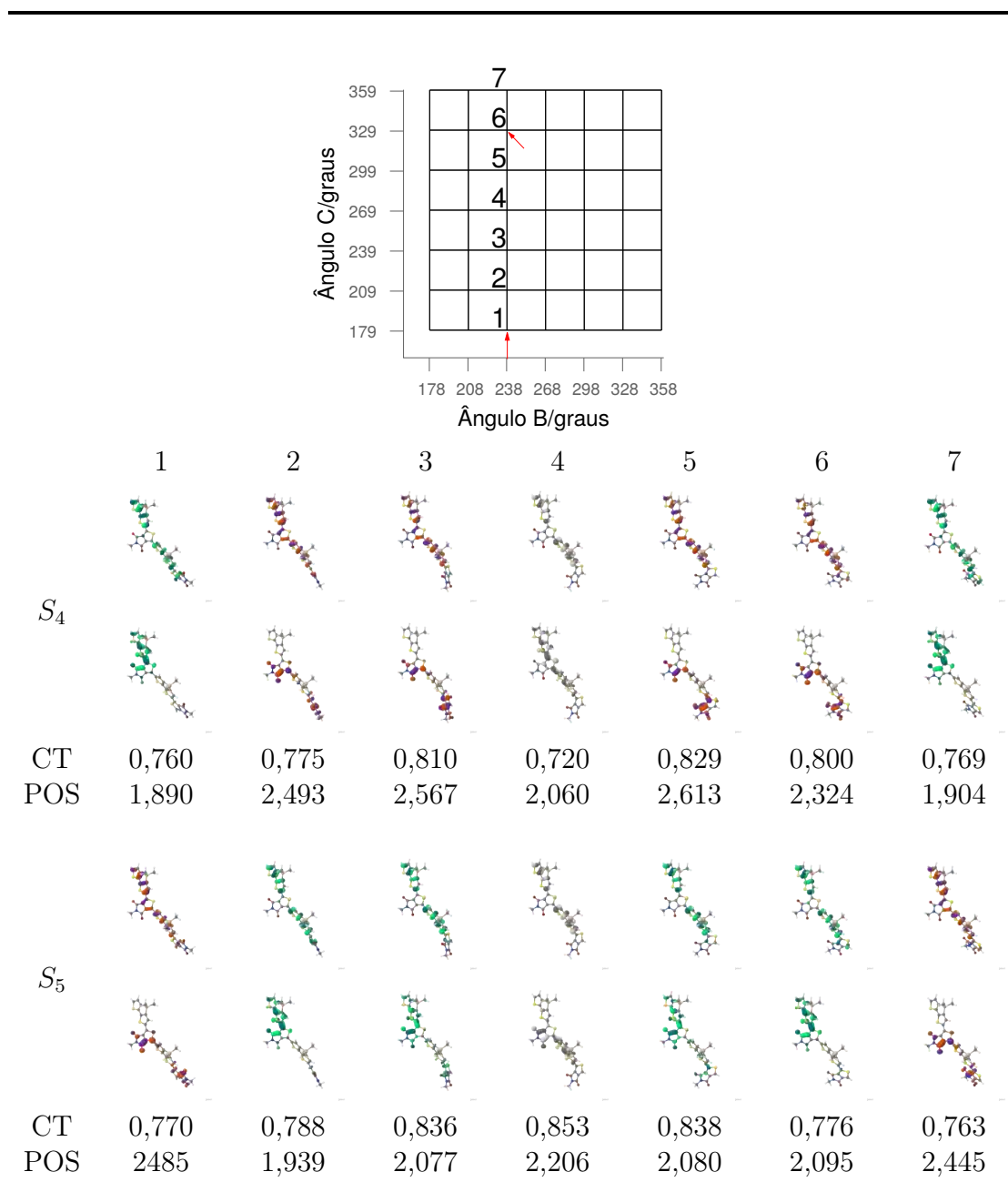
A descrição das transições a partir do estado fundamental é feita por dois pares de NTOs no caso daquelas que se assemelham à  $S_0 \rightarrow S_5$  do ponto 1 na Tabela C.3. Também, para melhor visualização, o segundo par de cada transição foi omitido, uma vez que têm um peso mais baixo na descrição da transição. Aquelas transições que se assemelham à  $S_0 \rightarrow S_4$  do ponto 1 são descritas por apenas um par de NTOs.

Estes cruzamentos parecem ocorrer entre os pontos 1 e 2 e entre os pontos 6 e 7. Mais uma vez os valores de CT não são de grande ajuda nesta análise, mas os valores de POS o são. Note que o ponto 4 da tabela não apresenta similaridade com nenhum dos outros no que diz respeito aos NTOs. Justamente por isso eles estão representados em tons de cinza.



**FIGURA C.2** – SEPs dos estados  $S_4$  e  $S_5$  calculadas em nível DFT–TD-DFT/–B3LYP/def-SV(P) com ângulo de torção  $A = 329^\circ$ , acompanhada da CEP com ângulo de torção  $B = 238^\circ$  (inset). Os pontos marcados correspondem aos pontos de possível cruzamento apresentados na Tabela C.1 (pontos 15 e 16).

**TABELA C.3** – Estudo do cruzamento entre os estados  $S_4$  e  $S_5$ , envolvendo os pontos 15 e 16 (apontados por setas vermelhas na vista superior das superfícies, no topo da tabela) apresentados na Tabela C.1. Os pontos em visualização estão identificados na vista superior das superfícies pelos números correspondentes. Pares de NTOs (em cima, orbital de partida e embaixo, orbital de chegada) com cores iguais correspondem a características eletrônicas iguais, de modo a facilitar a visualização do cruzamento. Valores CT e POS auxiliam nessa visualização.



Quanto aos demais pontos apresentados na Tabela C.1, a proximidade de energia tem como consequência uma possível degenerescência dos estados, mas nenhuma evidencia de cruzamento. Alguns pontos tem NTOs praticamente idênticos, mas ao longo das direções que os contem, a regularidade das características do NTOs se mantém. Em outros casos, as descrições passam a diferir bastante ponto a ponto, e não há como perceber um padrão claro. Por esses motivos eles não foram considerados como possíveis cruzamentos.

## C.2 NÍVEL DFT–TD-DFT/PBE0/DEF-SV(P)

Para facilitar a leitura, rerepresentamos aqui a Tabela 5.7.

**TABELA C.4** – Pontos de maior proximidade entre duas superfícies de energia potencial de estados vizinhos no nível DFT–TD-DFT/PBE0/def-SV(P). Os estados, as coordenadas e diferenças de energia referentes a cada ponto são mostradas. A existência ou não de indícios de cruzamento pelos demais critérios é indicada.

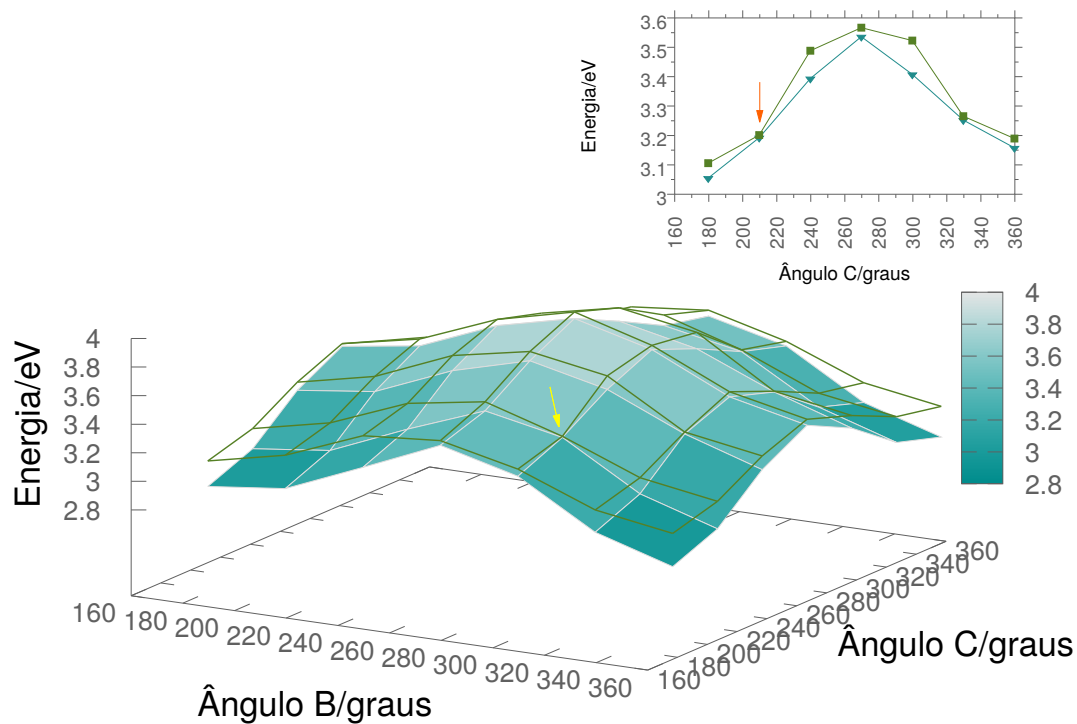
Estados	N°	Coordenada/°			$\Delta E/eV$	Cruzamento
		A	B	C		
$S_1 S_2$	1	269	358	269	0,00398	SIM
	2	239	298	209	0,00888	SIM
$S_2 S_3$	3	239	328	299	0,00650	NÃO
	4	299	208	239	0,00856	SIM
	5	179	268	329	0,00516	NÃO
$S_3 S_4$	6	239	178	269	0,00887	NÃO
	7	239	208	269	0,00483	NÃO
	8	239	358	269	0,00518	NÃO
	9	299	178	269	0,00996	NÃO
	10	299	328	269	0,00954	SIM
	11	299	358	269	0,01000	SIM
$S_4 S_5$	12	269	358	209	0,00932	NÃO
	13	269	358	359	0,00800	SIM

### Estados $S_2$ e $S_3$ : ponto 2

Este cruzamento envolve os estados  $S_2$  e  $S_3$ , e corresponde ao ponto 2 na Tabela C.4. O ponto é localizado entre as superfícies com ângulo de torção  $A = 239^\circ$ , apresentada, junto à CEP com ângulo de torção  $B = 358^\circ$ , na Figura C.3.

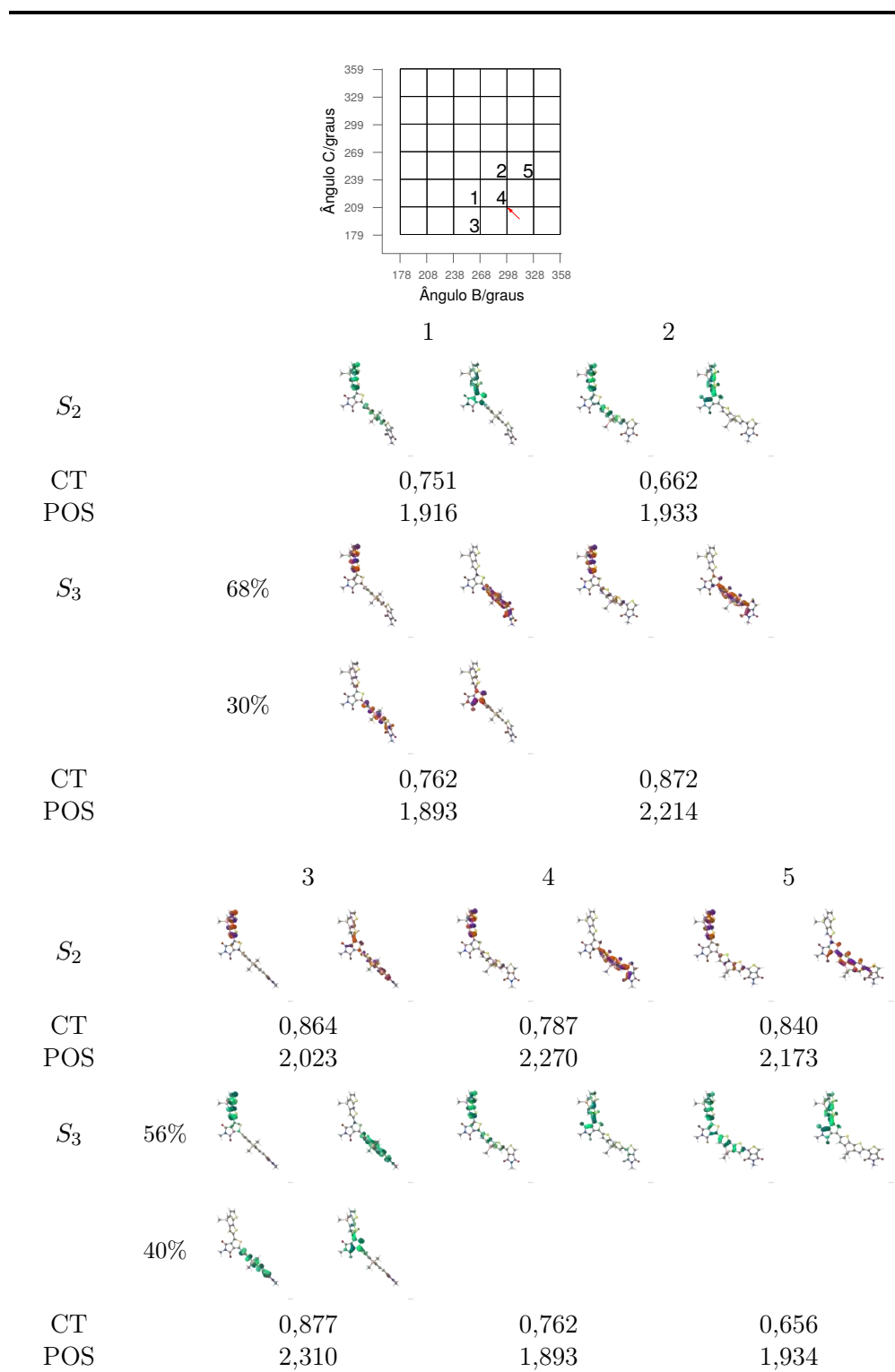
Alguns pontos são descritos por apenas um par de NTOs para cada transição, enquanto outros são descritos por dois pares. Aqueles cujo segundo par não tem contribuição desprezível na descrição da transição são mostrados com dois pares, e a porcentagem de contribuição de cada um é mostrada ao lado esquerdo de cada par na Tabela C.5. Note a disposição dos pontos na vista superior das superfícies. Ao contrário do que vinha sendo apresentado, o cruzamento não ocorre ao longo de nenhuma das coordenadas dos ângulos de torção B ou C, mas entre essas direções. Os pontos 1 e 2 são similares entre si, e opostos aos pontos 3, 4 e 5. Note ainda

que os NTOs do ponto 3, embora um pouco distinto daqueles dos pontos 4 e 5, ainda representam o mesmo estado. Ocorre que, pelo fato de as unidades 2 e 3 estarem em configuração alternada, a conjugação  $\pi$  foi perturbada, e os orbitais diferiram ligeiramente. Os valores de CT e POS dos pontos descritos por dois pares de NTOs não são um bom parâmetro para visualização da tendência, uma vez que os dois pares têm participação significativa na descrição das transições de seus pontos. Portanto, a morfologia dos NTOs, neste caso, é a ferramenta mais adequada para a análise.



**FIGURA C.3** – SEPs dos estados  $S_2$  e  $S_3$  calculadas em nível DFT–TD-DFT/PBE0/-def-SV(P) com ângulo de torção  $A = 239^\circ$ , acompanhada da CEP com ângulo de torção  $B = 298^\circ$  (inset). Os pontos destacados correspondem ao ponto de possível cruzamento apresentados na Tabela C.4 (ponto 2).

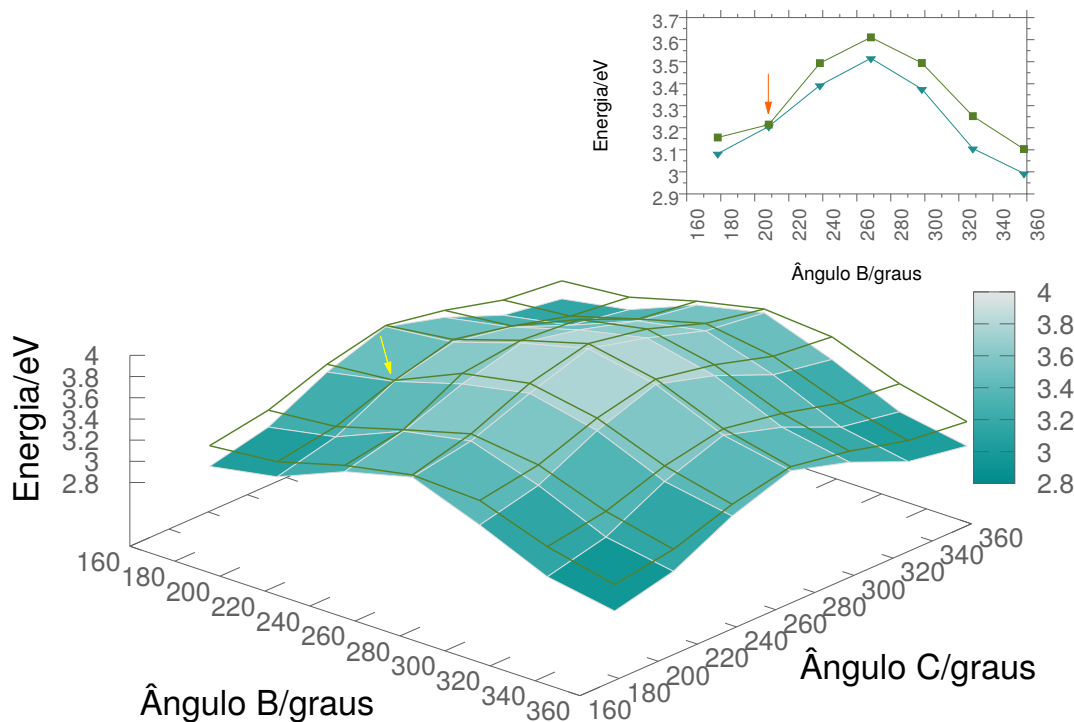
**TABELA C.5** – Estudo do cruzamento entre os estados  $S_2$  e  $S_3$ , envolvendo o ponto 2 (apontado por seta vermelha na vista superior das superfícies, no topo da tabela) apresentados na Tabela C.4. Os pontos em visualização estão identificados na vista superior das superfícies pelos seus números correspondentes. Pares de NTOs (à esquerda, orbital de partida e à direita, orbital de chegada) com cores iguais correspondem a características eletrônicas iguais, de modo a facilitar a visualização do cruzamento. Valores CT e POS auxiliam nessa visualização.



### Estados $S_2$ e $S_3$ : ponto 4

O ponto de possível cruzamento a seguir também envolve os estados  $S_2$  e  $S_3$ , e corresponde ao ponto 4 na Tabela C.4. Desta vez é localizado entre as superfícies com ângulo de torção  $A = 299^\circ$ , apresentada, junto à CEP com ângulo de torção  $C = 239^\circ$ , na Figura C.4.

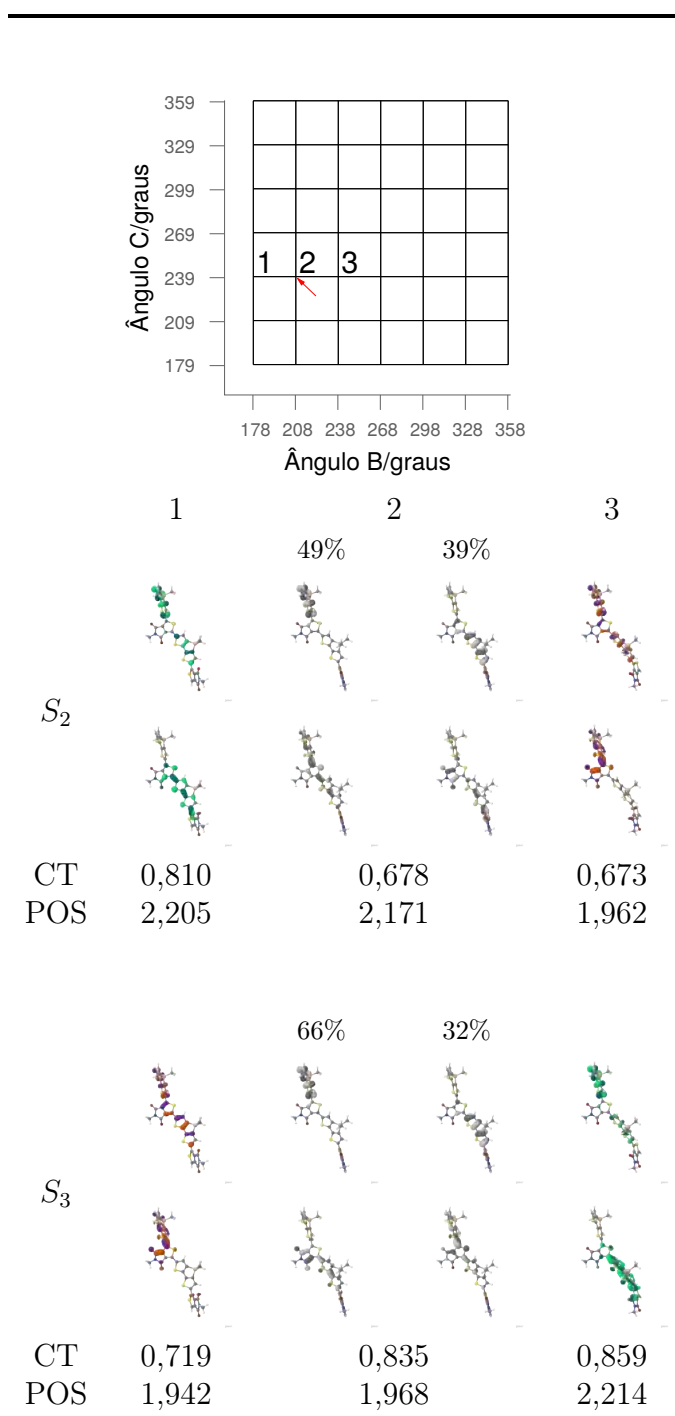
As característica deste cruzamento não são tão nítidas como alguns já discutido. Observe os NTOs e respectivos valores de CT e POS na Tabela C.6. O ponto 2, que corresponde àquele onde há maior proximidade de energia entre os estados, é descrito por dois pares de NTOs (apresentados lado a lado, com a contribuição escrita acima de cada um.) que diferem daqueles dos demais pontos. Por essa razão estão representados em tons de cinza. Entretanto, os pontos 1 e 3 apontam uma inversão de estados clara, e, por essa razão, acredita-se haver de fato um cruzamento nessa região.



**FIGURA C.4** – SEPs dos estados  $S_2$  e  $S_3$  calculadas em nível DFT–TD-DFT/PBE0/def-SV(P) com ângulo de torção  $A = 299^\circ$ , acompanhada da CEP com ângulo de torção  $C = 239^\circ$  (inset). Os pontos destacados correspondem ao ponto de possível cruzamento apresentados na Tabela C.4 (ponto 4).



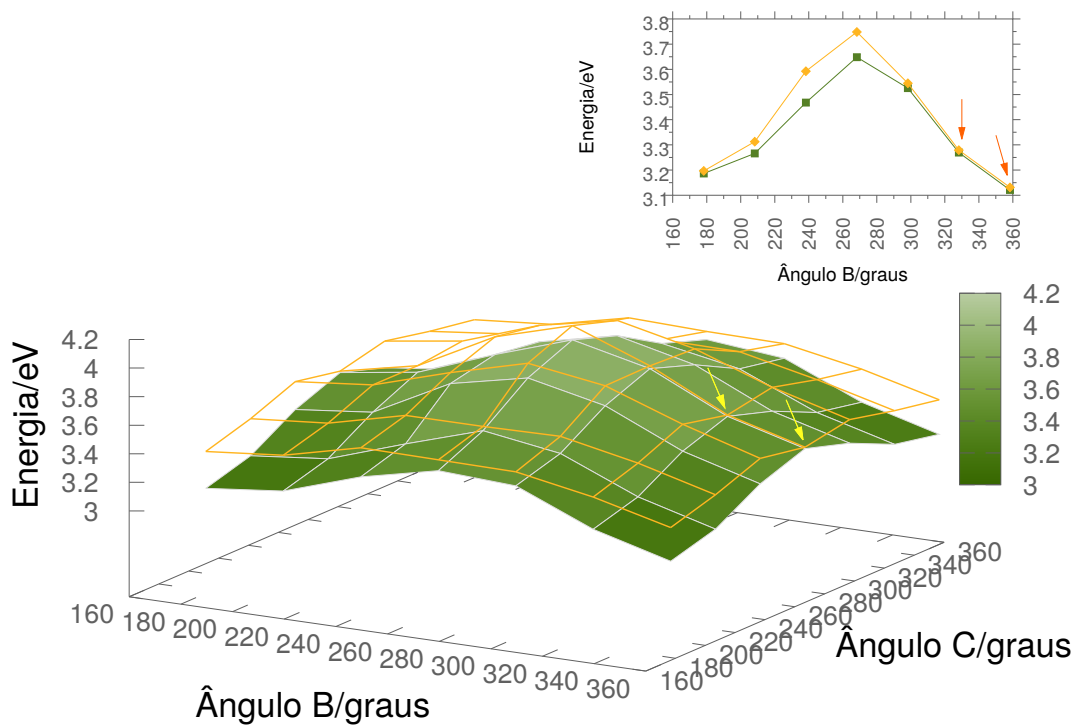
**TABELA C.6** – Estudo do cruzamento entre os estados  $S_2$  e  $S_3$ , envolvendo o ponto 4 (apontado por seta vermelha na vista superior das superfícies, no topo da tabela) apresentados na Tabela C.4. Os pontos em visualização estão identificados na vista superior das superfícies pelos seus números correspondentes. Pares de NTOs (em cima, orbital de partida e embaixo, orbital de chegada) com cores iguais correspondem a características eletrônicas iguais, de modo a facilitar a visualização do cruzamento. Valores CT e POS auxiliam nessa visualização.



### Estados $S_3$ e $S_4$ : pontos 10 e 11

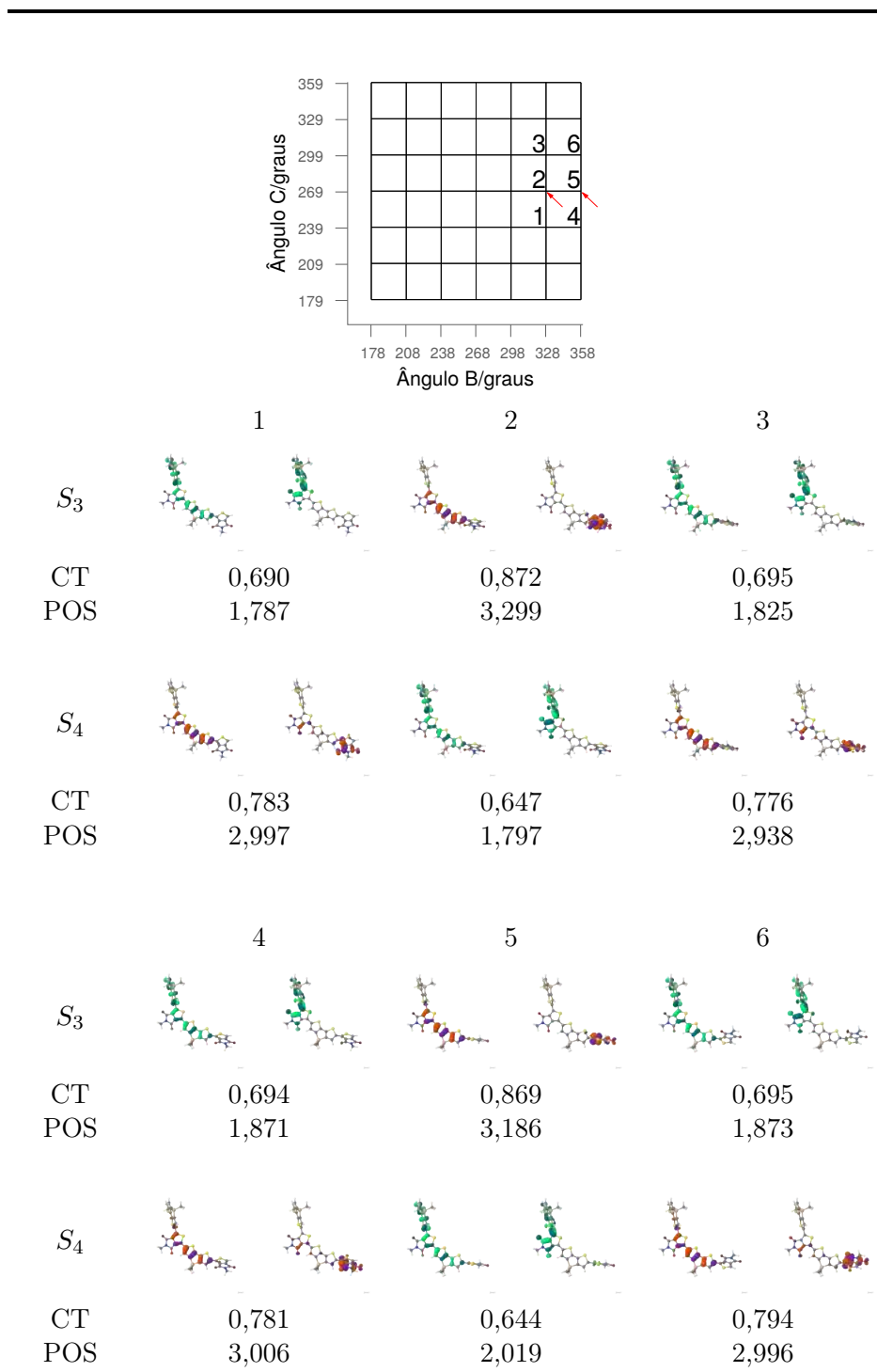
Este cruzamento envolve dois pontos (10 e 11 da Tabela C.4) localizados nas superfícies dos estados  $S_3$  e  $S_4$  com ângulo de torção  $A = 299^\circ$ , vizinhos ao longo da direção da coordenada de rotação do ângulo de torção B, com ângulo de torção  $C = 269^\circ$ . As superfícies e a CEP que os contém estão apresentadas na Figura C.5.

Observe a Tabela C.7. Os NTOs e valores de CT e POS indicam um inversão de estados clara, localizada sobre a direção da curva que contém os pontos 2 e 5. Os demais pontos, localizados em direções paralelas, apresentam os estados inversos a esses, configurando um cruzamento localizado.



**FIGURA C.5** – SEPs dos estados  $S_3$  e  $S_4$  calculadas em nível DFT–TD-DFT/PBE0/def-SV(P) com ângulo de torção  $A = 299^\circ$ , acompanhada da CEP com ângulo de torção  $C = 269^\circ$  (inset). Os pontos destacados correspondem aos pontos de possível cruzamento apresentados na Tabela C.4 (pontos 10 e 11).

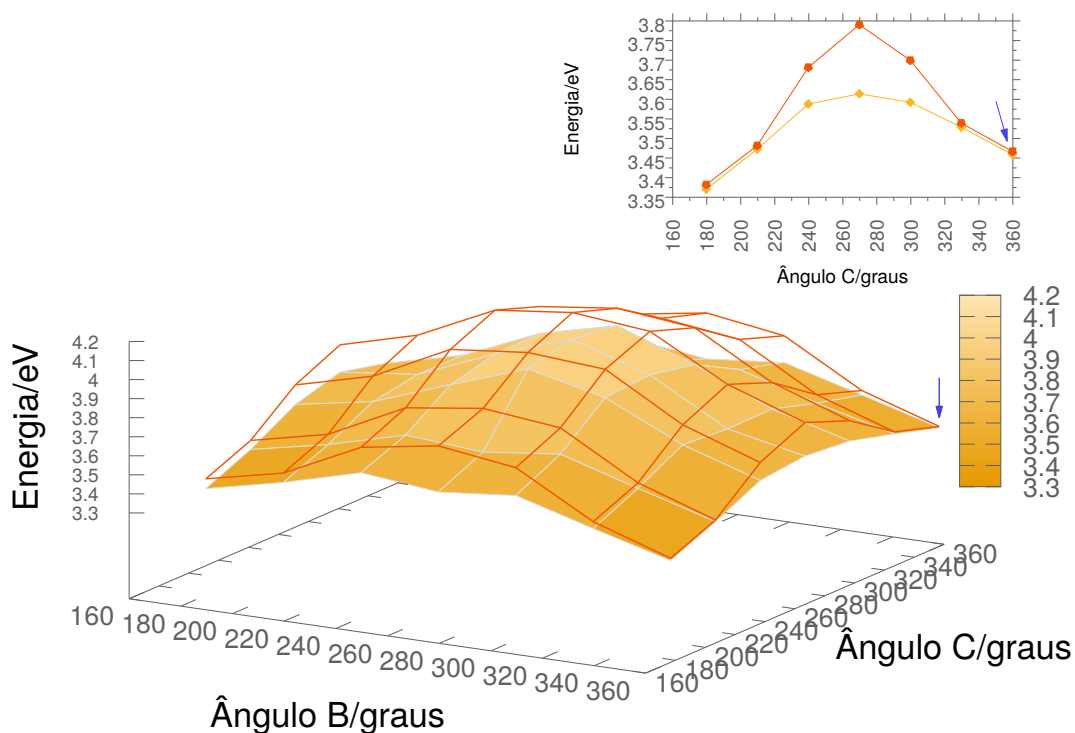
**TABELA C.7** – Estudo do cruzamento entre os estados  $S_3$  e  $S_4$ , envolvendo os pontos 10 e 11 (apontados por setas vermelhas na vista superior das superfícies, no topo da tabela) apresentados na Tabela C.4. Os pontos em visualização estão identificados na vista superior das superfícies pelos seus números correspondentes. Pares de NTOs (à esquerda, orbital de partida e a direita, orbital de chegada) com cores iguais correspondem a características eletrônicas iguais, de modo a facilitar a visualização do cruzamento. Valores CT e POS auxiliam nessa visualização.



### Estados $S_4$ e $S_5$ : ponto 13

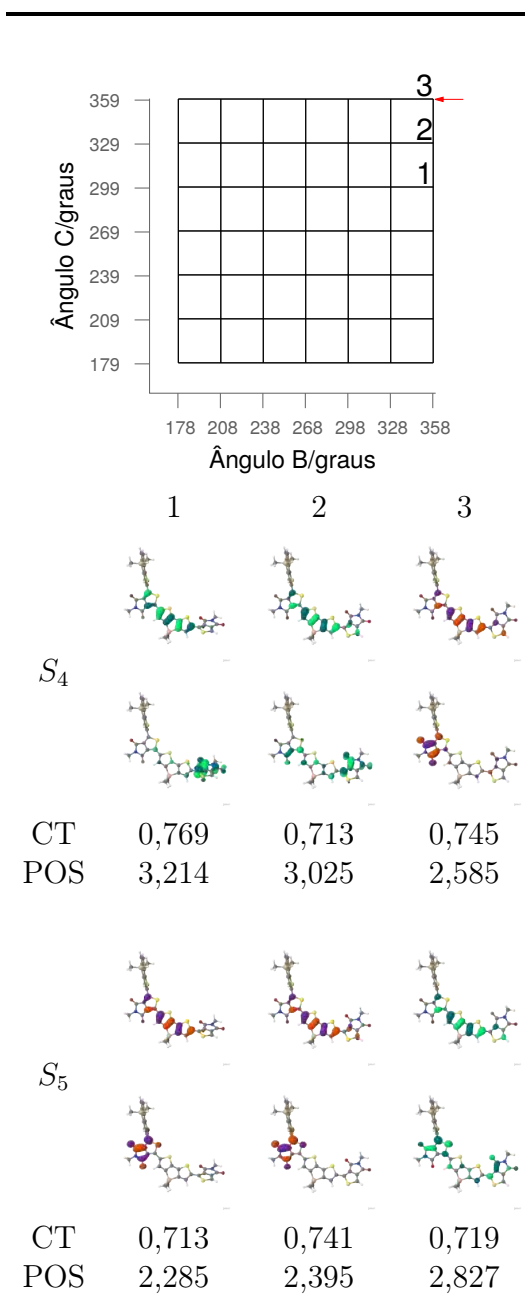
O último cruzamento identificado ocorre entre os estados  $S_4$  e  $S_5$ , nas superfícies com ângulo de torção  $A = 269^\circ$ , envolvendo o ponto 13 da Tabela C.4. Essa superfície e a CEP ao longo do eixo do ângulo de torção C, com ângulo de torção B constante igual a  $358^\circ$  estão apresentadas na Figura C.6, com o ponto 13 em destaque.

A Tabela C.8 apresenta as informações importantes para a visualização do cruzamento. Como as transições têm caracteres de transferência de carga similares, apenas a morfologia dos NTOs e os valores de POS servem de ferramenta nessa análise. Ainda assim, o cruzamento é claramente visualizado entre os pontos 2 e 3.



**FIGURA C.6** – SEPs dos estados  $S_4$  e  $S_5$  calculadas em nível DFT–TD-DFT/PBE0/def-SV(P) com ângulo de torção  $A = 269^\circ$ , acompanhada da CEP com ângulo de torção  $B = 358^\circ$  (inset). Os pontos destacados correspondem ao ponto de possível cruzamento apresentados na Tabela C.4 (ponto 13).

**TABELA C.8** – Estudo do cruzamento entre os estados  $S_4$  e  $S_5$ , envolvendo o ponto 13 (apontado por seta vermelha na vista superior das superfícies, no topo da tabela) apresentados na Tabela C.4. Os pontos em visualização estão identificados na vista superior das superfícies pelos seus números correspondentes. Pares de NTOs (em cima, orbital de partida e embaixo, orbital de chegada) com cores iguais correspondem a características eletrônicas iguais, de modo a facilitar a visualização do cruzamento. Valores CT e POS auxiliam nessa visualização.



Os demais pontos apresentados na Tabela C.4, que não apresentaram características de cruzamento, ou apresentaram degenerescência dos estados sobre os pontos, ou não apresentaram padrão claro nas características das transições, ou, ainda, mantiveram a descrição dos pontos vizinhos.

## D SEPS DE PARES DE ESTADOS ADJACENTES

Esse apêndice apresenta todos os pares de SEPs adjacentes desde o estado  $S_1$  até o estado  $S_6$ , para cada valor do ângulo de torção  $A$ , para os dois níveis de cálculo estudados. Em todas elas, procurou-se manter o padrão de cores já estabelecido ao longo do texto. Em cada figura, a SEP com mapa de cores é a do menor estado dentre os do par, e se encontra abaixo, em valores de energia, daquela construída no estilo de grade, que representa o estado superior em energia.

## D.1 DFT–TD-DFT/B3LYP/DEF-SV(P)

### D.1.1 ESTADOS $S_1$ E $S_2$

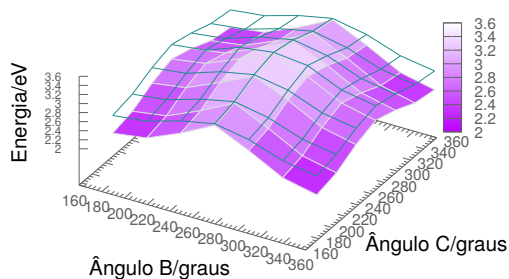


FIGURA D.1 – Ângulo A = 179°

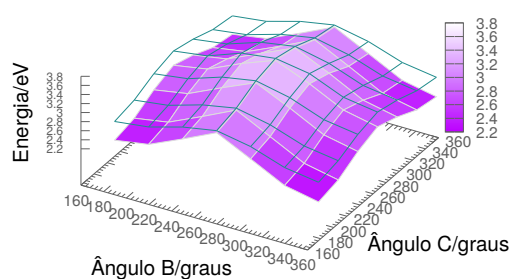


FIGURA D.2 – Ângulo A = 209°

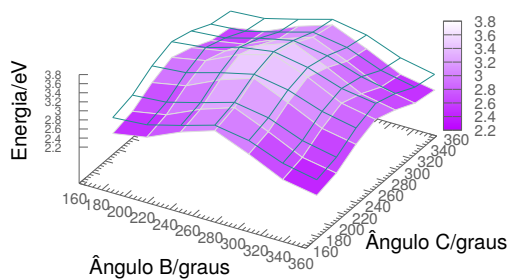


FIGURA D.3 – Ângulo A = 239°

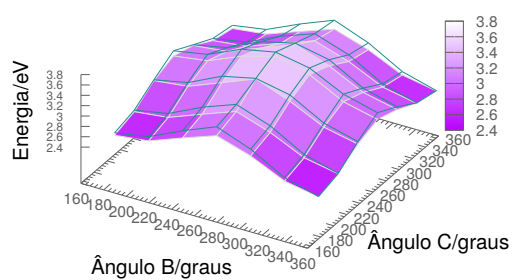


FIGURA D.4 – Ângulo A = 269°

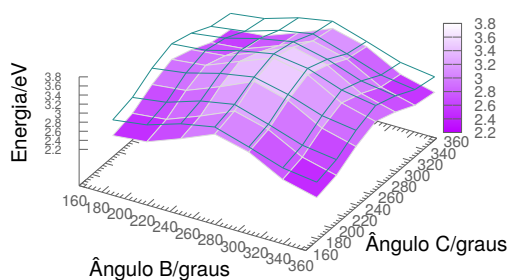


FIGURA D.5 – Ângulo A = 299°

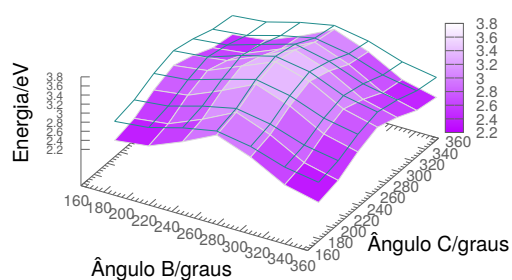


FIGURA D.6 – Ângulo A = 329°

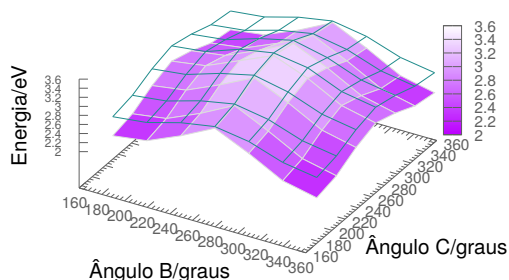


FIGURA D.7 – Ângulo A = 359°



D.1.2 ESTADOS  $S_2$  E  $S_3$

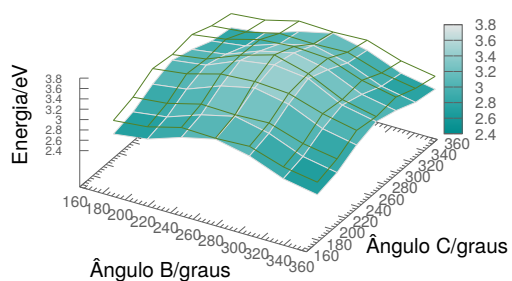


FIGURA D.8 –  $\hat{A} = 179^\circ$

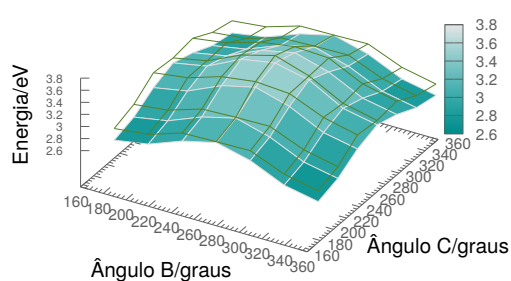


FIGURA D.9 –  $\hat{A} = 209^\circ$

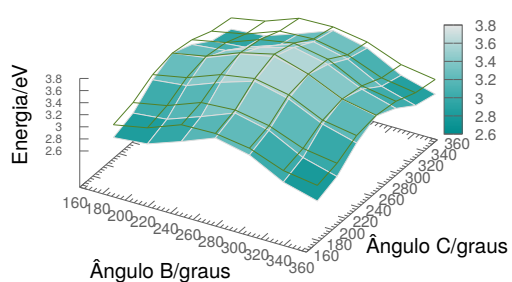


FIGURA D.10 –  $\hat{A} = 239^\circ$

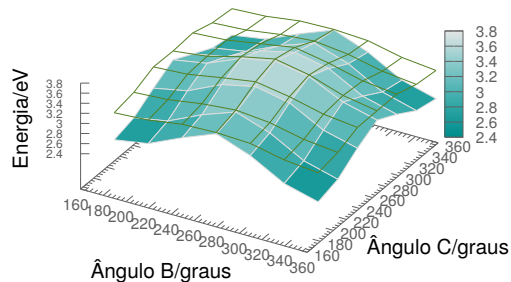


FIGURA D.11 –  $\hat{A} = 269^\circ$

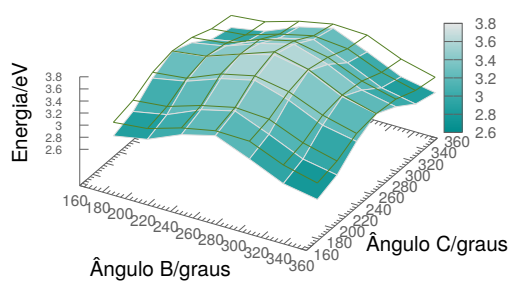


FIGURA D.12 –  $\hat{A} = 299^\circ$

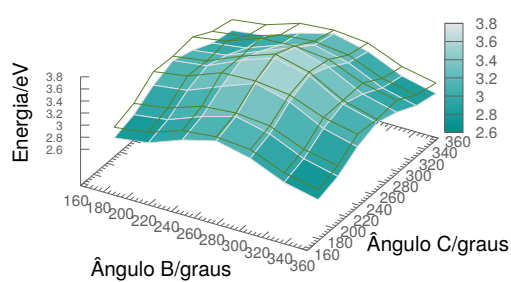


FIGURA D.13 –  $\hat{A} = 329^\circ$

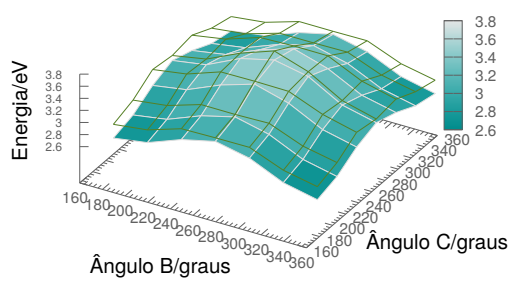


FIGURA D.14 –  $\hat{A} = 359^\circ$

D.1.3 ESTADOS  $S_3$  E  $S_4$

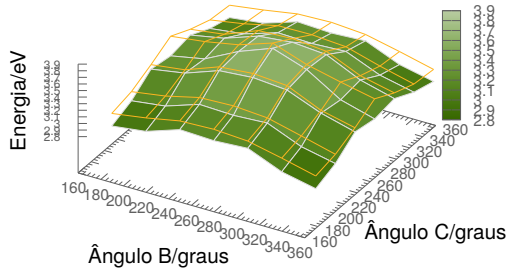


FIGURA D.15 – Ângulo A = 179°

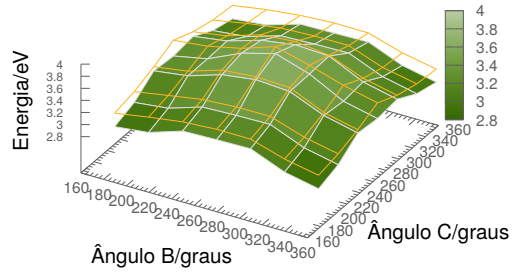


FIGURA D.16 – Ângulo A = 209°

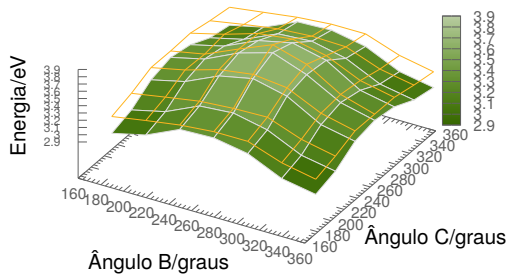


FIGURA D.17 – Ângulo A = 239°

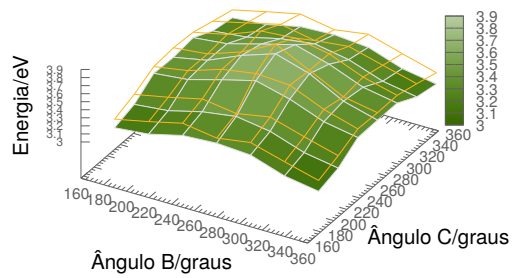


FIGURA D.18 – Ângulo A = 269°

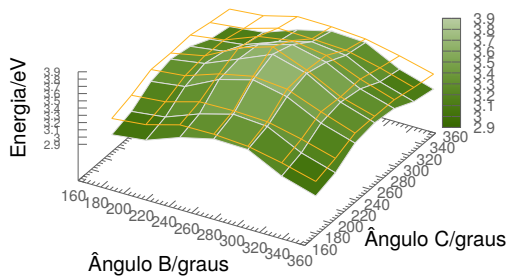


FIGURA D.19 – Ângulo A = 299°

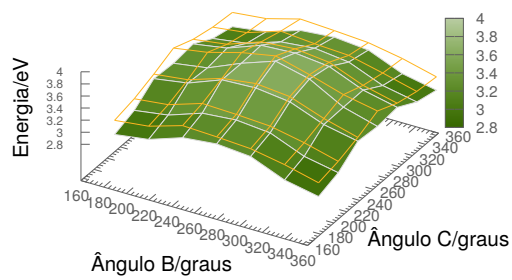


FIGURA D.20 – Ângulo A = 329°

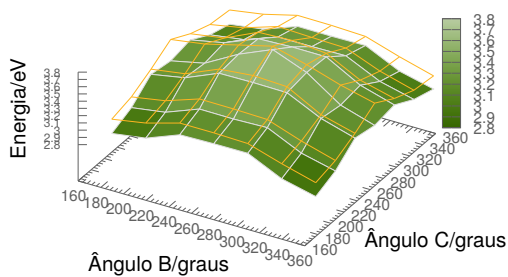


FIGURA D.21 – Ângulo A = 359°

D.1.4 ESTADOS  $S_4$  E  $S_5$

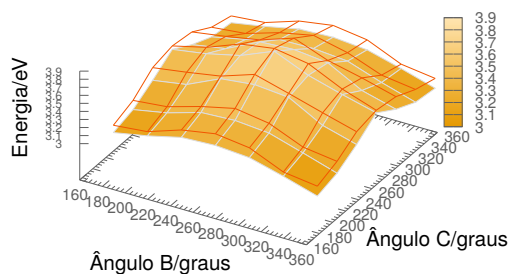


FIGURA D.22 – Ângulo A = 179°

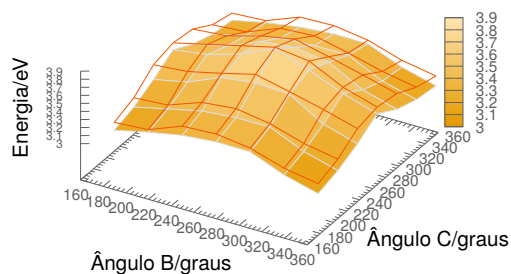


FIGURA D.23 – Ângulo A = 209°

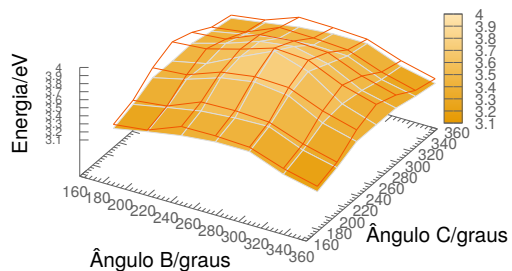


FIGURA D.24 – Ângulo A = 239°

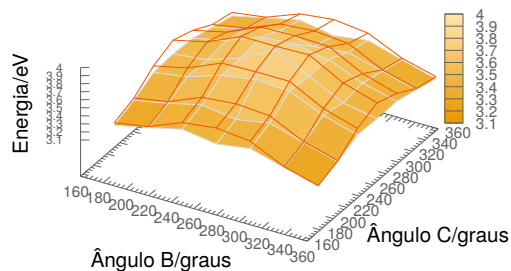


FIGURA D.25 – Ângulo A = 269°

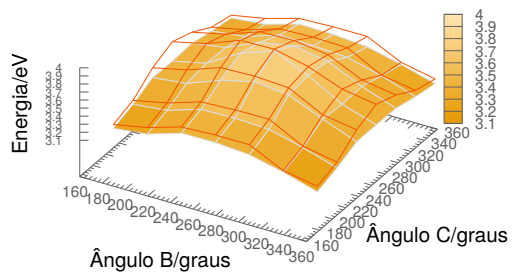


FIGURA D.26 – Ângulo A = 299°

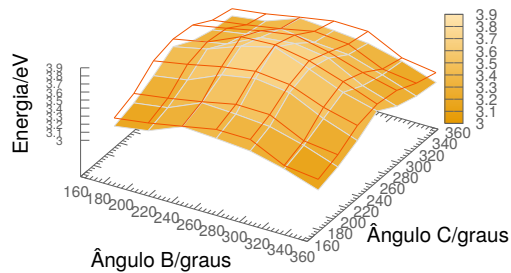


FIGURA D.27 – Ângulo A = 329°

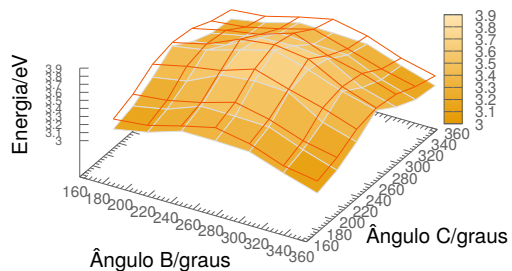


FIGURA D.28 – Ângulo A = 359°

D.1.5 ESTADOS  $S_5$  E  $S_6$

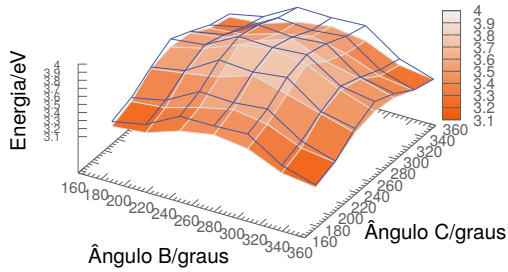


FIGURA D.29 –  $\hat{A} = 179^\circ$

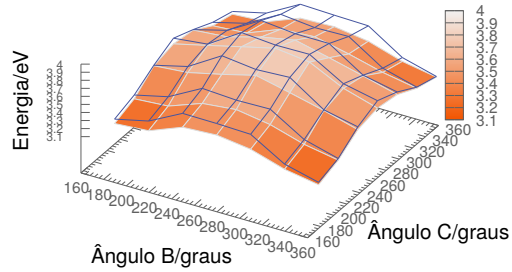


FIGURA D.30 –  $\hat{A} = 209^\circ$

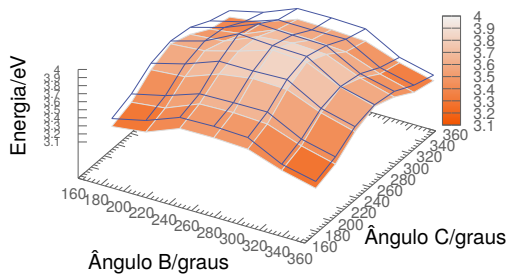


FIGURA D.31 –  $\hat{A} = 239^\circ$

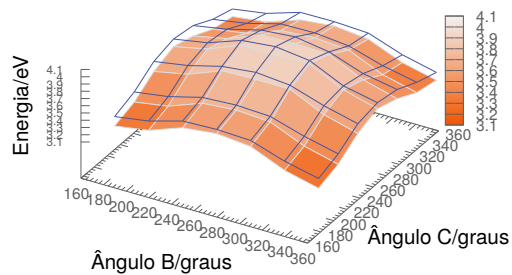


FIGURA D.32 –  $\hat{A} = 269^\circ$

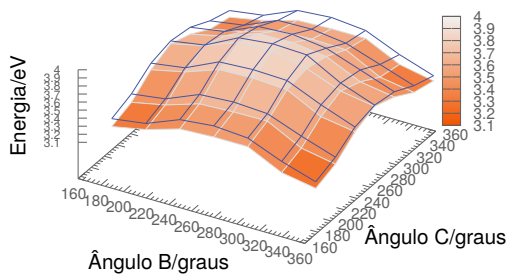


FIGURA D.33 –  $\hat{A} = 299^\circ$

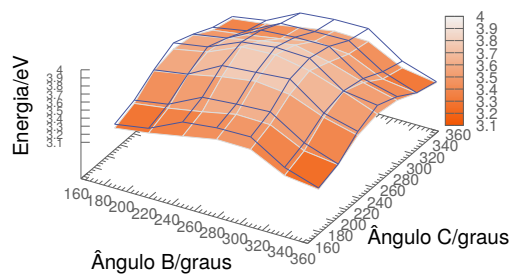


FIGURA D.34 –  $\hat{A} = 329^\circ$

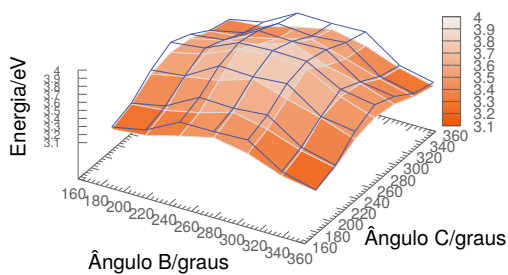


FIGURA D.35 –  $\hat{A} = 359^\circ$

## D.2 DFT-TD-DFT/PBE0/DEF-SV(P)

### D.2.1 ESTADOS $S_1$ E $S_2$

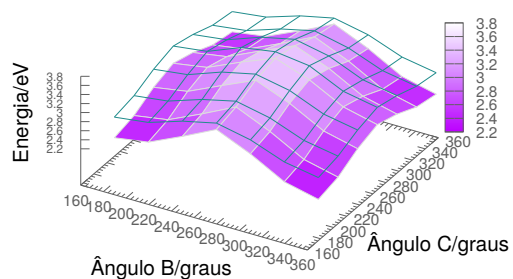


FIGURA D.36 –  $\hat{\text{Ângulo}} A = 179^\circ$

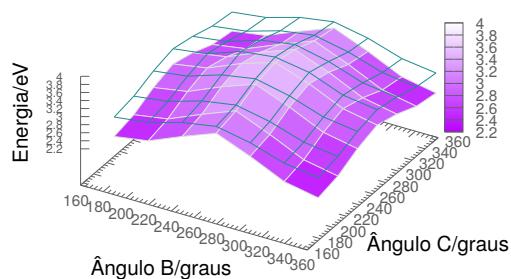


FIGURA D.37 –  $\hat{\text{Ângulo}} A = 209^\circ$

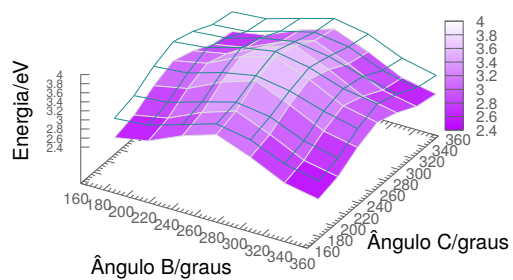


FIGURA D.38 –  $\hat{\text{Ângulo}} A = 239^\circ$

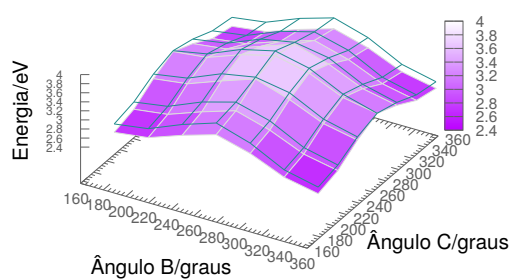


FIGURA D.39 –  $\hat{\text{Ângulo}} A = 269^\circ$

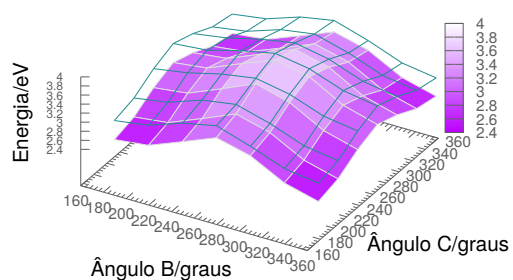


FIGURA D.40 –  $\hat{\text{Ângulo}} A = 299^\circ$

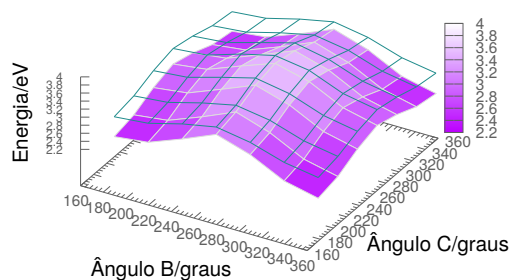


FIGURA D.41 –  $\hat{\text{Ângulo}} A = 329^\circ$

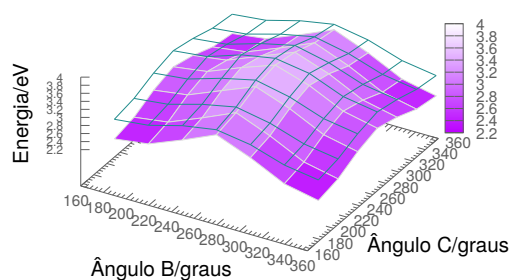


FIGURA D.42 –  $\hat{\text{Ângulo}} A = 359^\circ$

D.2.2 ESTADOS  $S_2$  E  $S_3$

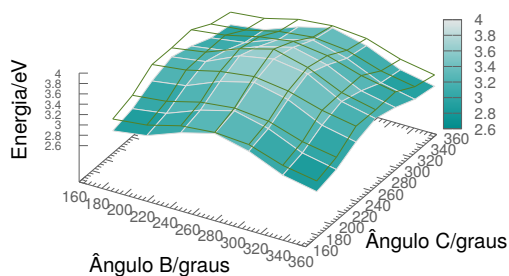


FIGURA D.43 –  $\hat{\text{Ângulo}} A = 179^\circ$

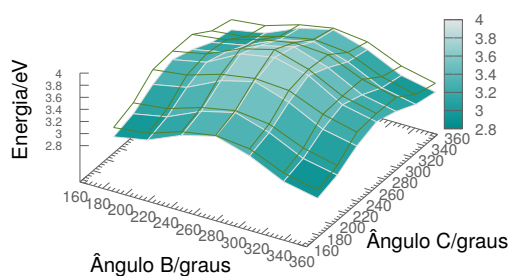


FIGURA D.44 –  $\hat{\text{Ângulo}} A = 209^\circ$

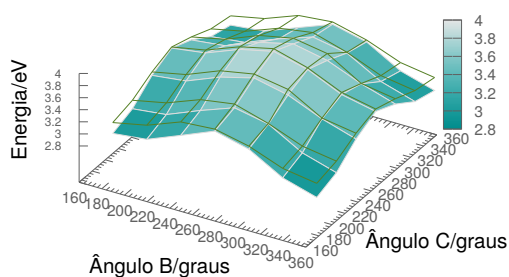


FIGURA D.45 –  $\hat{\text{Ângulo}} A = 239^\circ$

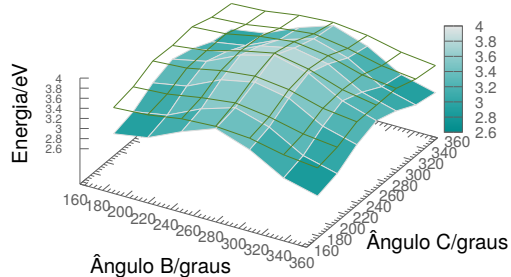


FIGURA D.46 –  $\hat{\text{Ângulo}} A = 269^\circ$

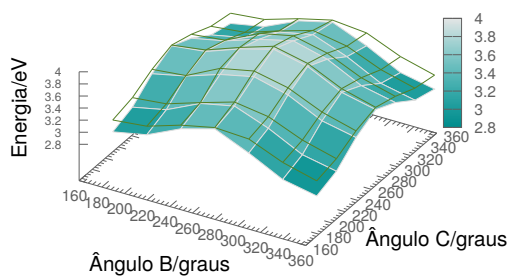


FIGURA D.47 –  $\hat{\text{Ângulo}} A = 299^\circ$

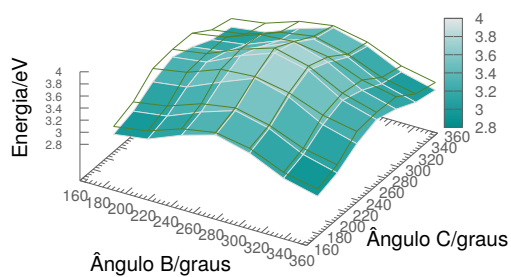


FIGURA D.48 –  $\hat{\text{Ângulo}} A = 329^\circ$

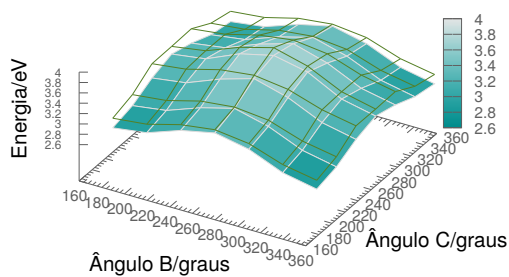


FIGURA D.49 –  $\hat{\text{Ângulo}} A = 359^\circ$



D.2.3 ESTADOS  $S_3$  E  $S_4$

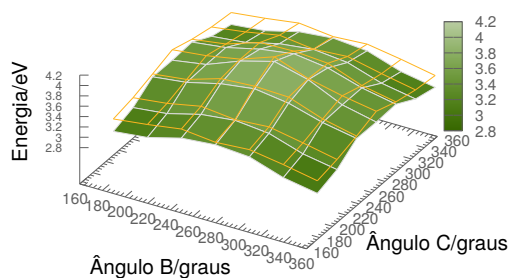


FIGURA D.50 – Ângulo A = 179°

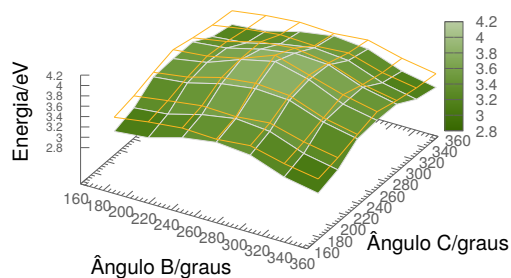


FIGURA D.51 – Ângulo A = 209°

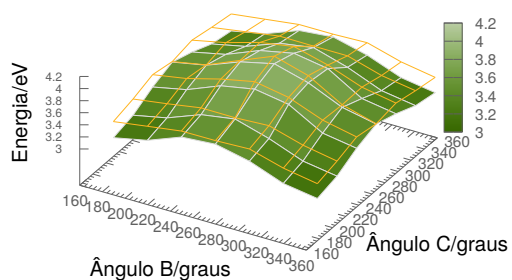


FIGURA D.52 – Ângulo A = 239°

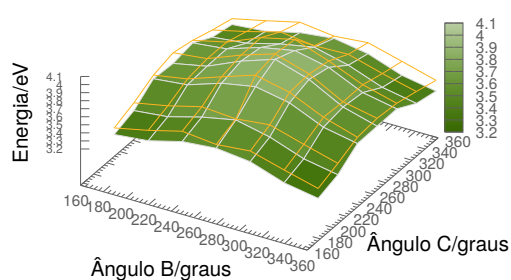


FIGURA D.53 – Ângulo A = 269°

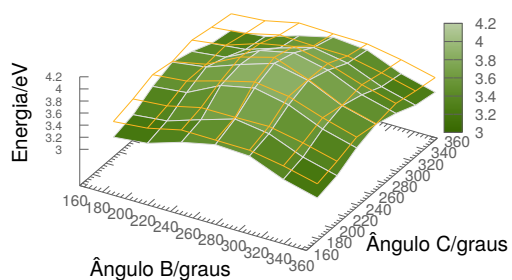


FIGURA D.54 – Ângulo A = 299°

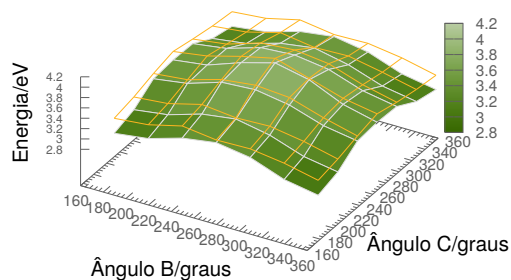


FIGURA D.55 – Ângulo A = 329°

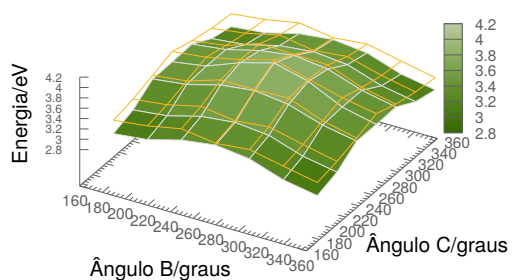


FIGURA D.56 – Ângulo A = 359°

D.2.4 ESTADOS  $S_4$  E  $S_5$

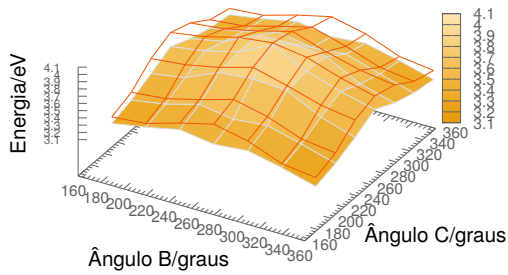


FIGURA D.57 – Ângulo A = 179°

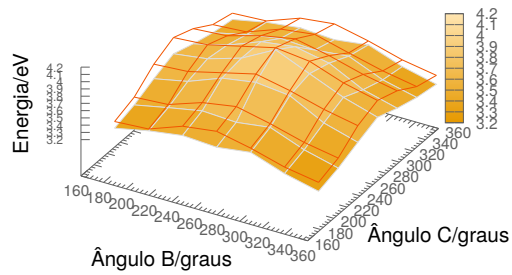


FIGURA D.58 – Ângulo A = 209°

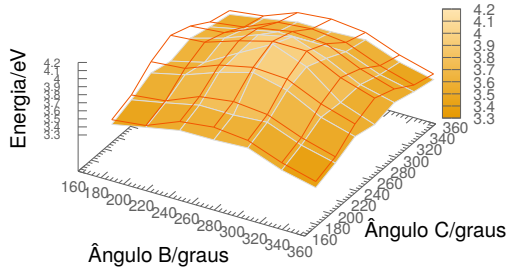


FIGURA D.59 – Ângulo A = 239°

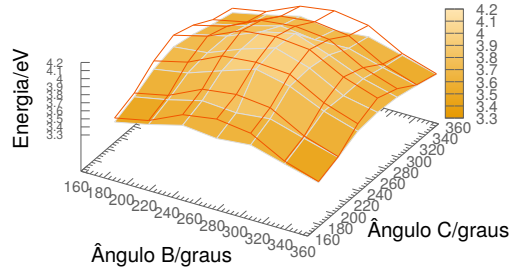


FIGURA D.60 – Ângulo A = 269°

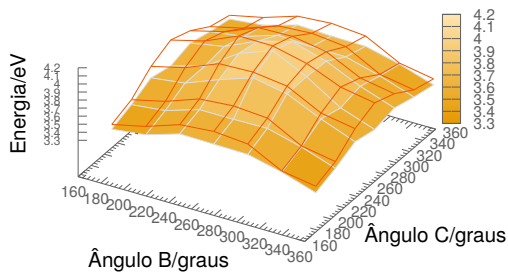


FIGURA D.61 – Ângulo A = 299°

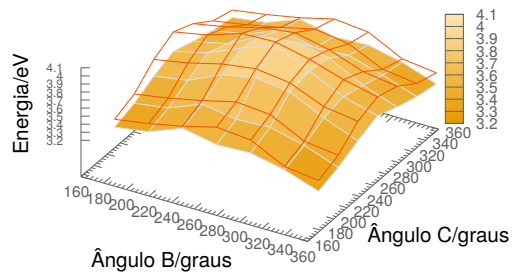


FIGURA D.62 – Ângulo A = 329°

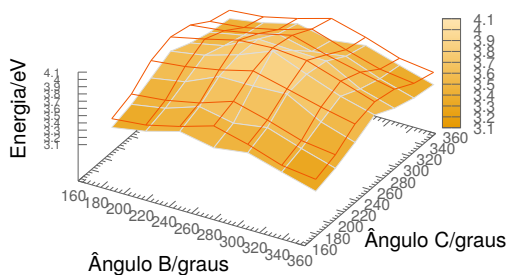


FIGURA D.63 – Ângulo A = 359°



D.2.5 ESTADOS  $S_5$  E  $S_6$

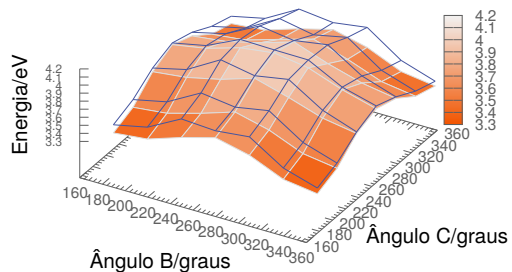


FIGURA D.64 – Ângulo A = 179°

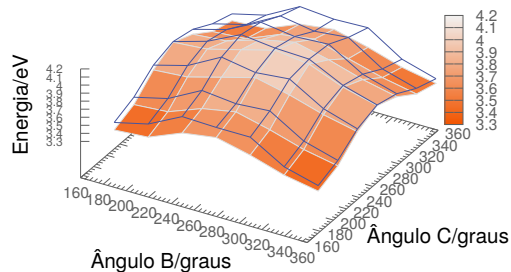


FIGURA D.65 – Ângulo A = 209°

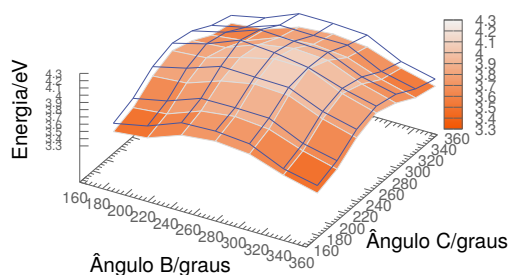


FIGURA D.66 – Ângulo A = 239°

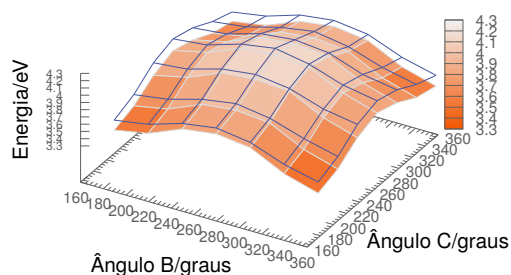


FIGURA D.67 – Ângulo A = 269°

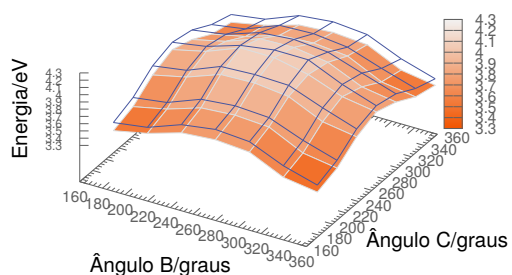


FIGURA D.68 – Ângulo A = 299°

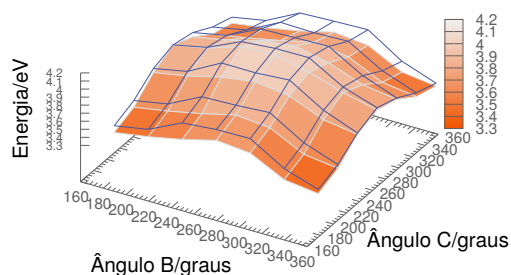


FIGURA D.69 – Ângulo A = 329°

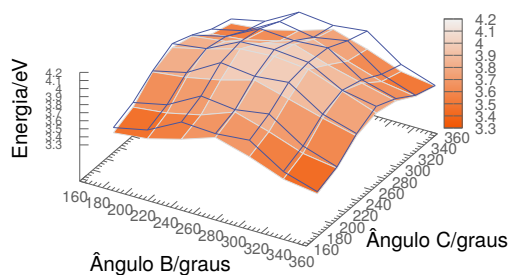


FIGURA D.70 – Ângulo A = 359°