

Universidade de Brasília

Instituto de Física

Pós-Graduação em Física

**Modelagem de Moléculas Extraídas  
de Óleos Vegetais para Aplicações  
Fotovoltaicas**

Andriele da Silva Prado

Tese de Doutorado

Brasília - DF

2018

Universidade de Brasília  
Instituto de Física

Andriele da Silva Prado

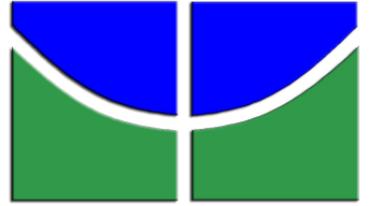
# Modelagem de Moléculas Extraídas de Óleos Vegetais para Aplicações Fotovoltaicas

*Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física da Universidade de Brasília como requisito parcial para obtenção do grau de Doutora em Física.*

Orientador: *Prof. Dr. Wiliam Ferreira da Cunha*  
Co-orientador: *Prof. Dr. Luiz Antônio Ribeiro Júnior*

Brasília - DF

2018



*À minha mãe, razão pela qual eu respiro.*

---

## Agradecimentos

---

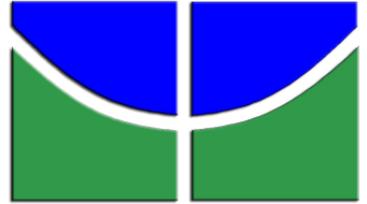
Sou profundamente grata pela extrema paciência e apoio demonstrados por minha mãe, meus irmãos e por toda minha família durante esse período de ausência dedicado aos estudos. Esteja eu onde estiver, meu coração estará sempre com vocês, onde o amor e o apoio são sinceros e inesgotáveis.

Aos professores do IF que, de alguma forma, participaram da minha formação, impulsionando-me a sempre buscar mais conhecimento. Em especial ao professor Ricardo Gargano, que tenho como exemplo de ser humano e profissional.

Ao meu orientador, Wiliam Cunha e ao meu co-orientador Luiz Ribeiro, pela confiança depositada em mim, pela excelente orientação, pela amizade, pela atenção e pelos ensinamentos que levarei comigo por toda minha carreira acadêmica. Obrigada por estimular a predileção pela pesquisa e por me incentivar a compartilhar o conhecimento com iniciativa e autonomia.

Ao cursar meu doutorado na UnB, tive a oportunidade de fazer parte de um ambiente extremamente enriquecedor e frutífero. Portanto não poderia deixar de agradecer aos amigos que aqui encontrei: Moniquinha, Tati, Thiago, Yuri, Gesiel, Lucélia e Lauriane. Obrigada pelos momentos de descontração, boas conversas e por tornarem a caminhada mais leve e prazerosa. Em especial, à minha amiga de longa data, Rosana, e o seu amor incondicional. Mais uma vez, “pra nós, todo amor do mundo”. Aos colegas de curso, Neto, Sofia, Ana Cláudia, Sara, Marco, Cyntia; com quem compartilhei bons momentos. Enfim, a todos aqueles cujos nomes aqui não constam, mas que lembro com carinho e saudade.

E, finalmente à CAPES, pelo suporte financeiro.



*"É muito melhor lançar-se em busca de conquistas grandiosas, mesmo expondo-se ao fracasso, do que alinhar-se com os pobres de espírito, que nem gozam muito nem sofrem muito, porque vivem numa penumbra cinzenta, onde não conhecem nem vitória, nem derrota"*

—THEODORE ROOSEVELT

---

## Resumo

---

A modelagem computacional consiste em utilizar ferramentas poderosas para a construção, edição, visualização e análise de sistemas moleculares. Tal procedimento pode ajudar a prever a melhor opção possível de uso para o sistema e explorar todo o seu potencial. Com base nisso, a presente tese consiste em um estudo teórico das propriedades eletrônicas e ópticas de sistemas orgânicos com potencial para aplicação em dispositivos fotovoltaicos. As moléculas investigadas são abundantemente encontradas em diferentes óleos vegetais. A primeira parte do trabalho consiste no estudo da estrutura eletrônica da tríade molecular bioinspirada no processo de fotossíntese. A tríade contém três diferentes unidades — um fulereno  $C_{60}$  e uma diarilporfirina, que são conectados entre si por diferentes carotenóides provenientes do óleo de Buriti. Utilizando a metodologia DFT com uma abordagem dependente do tempo, obtivemos diversas propriedades de interesse no campo da condução em compostos orgânicos. Já a segunda parte do trabalho, é dedicada ao estudo das moléculas que compõem o óleo essencial de *Myrcia Sylvatica*. Fazendo uso da mesma metodologia, investigamos as propriedades ópticas das moléculas individuais e também da interação de pares, com o intuito de investigar quais compostos contribuem melhor na formação do espectro final. Os resultados obtidos enriquecem a relação estrutura-propriedade e são de grande importância para compreender os aspectos eletrônicos e ópticos de materiais bioorgânicos policonjugados, que revelam um grande potencial para aplicações fotovoltaicas.

**Palavras-chave:** Tríade, Carotenóides, DFT, TDDFT, Parâmetro  $\omega$ , Correções de Longo Alcance.

---

## Abstract

---

Computational modeling consists of powerful tools for the construction, editing, visualization and analysis of molecular systems. This procedure can help predict the best possible use option for the system and explore its full potential. Based on this, the present work consists of a theoretical study of the electronic and optical properties of organic systems with potential for application in photovoltaic devices. The first part consists of the study of the electronic structure of the bioinspired molecular triad in the process of photosynthesis. The triad contains three different units — a C<sub>60</sub> fullerene and a diarylporphyrin that are connected to a number of carotenoids from the Buriti oil. Using the DFT methodology with a time dependent approach, we obtained several properties of interest in the field of conduction in organic compounds. The second part is dedicated to the study of the molecules that make up the essential oil of *Myrcia Sylvatica*. Using the same methodology, we investigated the optical properties of the individual molecules and also the interaction of pairs in order to investigate which compounds contribute better in the formation of the final spectra. The obtained results enrich the relation structure-property and are of great importance to understand the electronic and optical aspects of bioorganic policonjugated materials, which reveal great potential for photovoltaic applications.

**Keywords:** Triad, Carotenoids, DFT, TDDFT,  $\omega$  Parameter, Long Range Corrections.

---

# Sumário

---

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
1.1	Contextualização e Motivação do Trabalho	1
1.2	Os Fotovoltaicos.	3
1.3	Moléculas de Interesse.	5
1.3.1	Carotenóides.	6
1.3.2	Óleos Essenciais.	9
1.3.3	Porfirinas.	11
1.3.4	Fulerenos.	12
1.4	Sistemas em estudo.	15
1.4.1	Tríade.	15
1.4.2	Óleo Essencial.	17
<b>2</b>	<b>Metodologia Teórica</b>	<b>20</b>
2.1	O Problema Eletrônico.	20
2.1.1	Aproximação de Born-Oppenheimer.	21
2.1.2	Considerações sobre a Função de Onda $\Psi$ .	23
2.2	A Teoria do Funcional da Densidade.	25
2.2.1	O Modelo de Thomas-Fermi.	27
2.2.2	Teoremas de Hohenberg e Kohn.	31
2.2.3	Formalismo de Kohn-Sham.	35
2.2.4	Funcionais de Troca e Correlação.	40
2.2.4.1	Aproximação da Densidade Local	40
2.2.4.2	Aproximação da Densidade de Spin Local.	41
2.2.4.3	Aproximação por Gradiente Generalizado.	42
2.2.4.4	Funcionais Híbridos e Meta-GGA.	43
2.2.5	Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo.	45

---

2.3	Otimização Sistemática de Funcionais que Incluem Parâmetro de Correção de Longo Alcance (LRC).	47
<b>3</b>	<b>Resultados e Discussões</b>	<b>52</b>
3.1	Tríade.	52
3.1.1	Propriedades Eletrônicas e Estruturais.	52
3.1.2	Propriedades Ópticas.	62
3.1.3	Otimização do Parâmetro $\omega$ .	68
3.1.4	$\omega$ Otimizado para o Funcional $\omega$ B97.	70
3.1.5	Propriedades Eletrônicas.	72
3.1.6	Propriedades Ópticas.	75
3.2	Óleo Essencial de <i>Myrcia Sylvania</i> .	85
<b>4</b>	<b>Conclusões e Perspectivas</b>	<b>96</b>

---

## Lista de Figuras

---

1.1	<i>Representação esquemática do princípio de funcionamento de uma célula solar orgânica.</i>	4
1.2	<i>Exemplos de carotenóides.</i>	7
1.3	<i>Estruturas moleculares utilizadas no estudo .</i>	9
1.4	<i>Exemplos de monoterpênos e sesquiterpênos [23].</i>	10
1.5	<i>Exemplo de porfirina.</i>	11
1.6	<i>Representação esquemática do fulereno <math>C_{60}</math> com os comprimentos das duas ligações diferentes, diagrama de Schlegel<sup>1</sup> da estrutura de Kekulé e exemplos de fulerenos [35].</i>	13
1.7	<i>Estrutura das tríades moleculares em estudo.</i>	16
1.8	<i>Estruturas das principais moléculas componentes do óleo essencial de <i>Myrcia Sylvatica</i>.</i>	18
3.1	<i>Estruturas otimizadas via DFT B3LYP/6-31G(d,p).</i>	54
3.2	<i>Representação dos orbitais localizados nos componentes principais do 9cis-<math>\beta</math>-caroteno via DFT B3LYP/6-31G(d,p).</i>	57
3.3	<i>Orbitais HOMO e LUMO para as cinco tríades formadas pelos carotenóides 9cis<math>\beta</math>-caroteno, 13cis<math>\beta</math>-caroteno, fitoflueno, trans-<math>\beta</math>-caroteno e zeaxantina, respectivamente, via DFT B3LYP/6-31G(d,p).</i>	58
3.4	<i>Densidade de estados do estado fundamental via DFT B3LYP/6-31G(d,p).</i>	60
3.5	<i>Densidade de estados das unidades que compõem a tríade via DFT B3LYP/6-31G(d,p).</i>	61
3.6	<i>Mapa de potencial eletrostático para as estruturas otimizadas via DFT B3LYP/6-31G(d,p).</i>	62
3.7	<i>Espectros de absorção das cinco tríades via DFT B3LYP/6-31G(d,p).</i>	64

- 3.8 *Espectros de absorção das componentes da tríade molecular via DFT B3LYP/6-31G(d,p).* 67
- 3.9 *Curvas  $J_{IP}$ ,  $J_{EA}$  e  $J_{gap}$ , obtidas pelo processo de otimização do funcional  $\omega B97$  para as tríades compostas pelo 9cis- $\beta$ -caroteno, 13cis- $\beta$ -caroteno, fitoflueno, trans- $\beta$ -caroteno e zeaxantina, respectivamente.* 69
- 3.10 *Valores das energias orbitais HOMO-2, HOMO-1, HOMO, LUMO, LUMO+1 e LUMO+2, calculadas via  $\omega B97/6-31G(d,p)$  otimizado.* 72
- 3.11 *Valores das energias orbitais HOMO-2, HOMO-1, HOMO, LUMO, LUMO+1 e LUMO+2, calculadas via B3LYP/6-31G(d,p).* 73
- 3.12 *Valores das energias orbitais HOMO-2, HOMO-1, HOMO, LUMO, LUMO+1 e LUMO+2, calculadas via  $\omega B97/6-31G(d,p)$  default ( $\omega=0,40$  bohr<sup>-1</sup>).* 74
- 3.13 *Orbitais HOMO e LUMO para as cinco tríades formadas pelos carotenóides 9cis $\beta$ -caroteno, 13cis $\beta$ -caroteno, fitoflueno, trans- $\beta$ -caroteno e zeaxantina, respectivamente, via DFT  $\omega B97/6-31G(d,p)$  otimizado.* 76
- 3.14 *Espectros de absorção para as cinco moléculas calculados com o funcional  $\omega B97/6-31G(d,p)$  otimizado.* 77
- 3.15 *Espectros de absorção para as cinco moléculas calculados com o funcional B3LYP/6-31G(d,p).* 77
- 3.16 *Densidade de estados do estado excitado via  $\omega B97/6-31G(d,p)$  otimizado para as cinco tríades [full width at half-maximum (fwhm)=0,3 eV].* 82
- 3.17 *Espectros de absorção calculados com o funcional  $\omega B97/6-31G(d,p)$  default ( $\omega=0,40$  bohr<sup>-1</sup>) para as cinco tríades moleculares.* 83
- 3.18 *Principais moléculas que compõem o óleo essencial de Myrcia Sylvatica.* 86
- 3.19 *Espectros de absorção experimental do óleo de Myrcia Sylvatica para cinco diferentes tempos de exposição: 0, 15, 30, 45 e 60 minutos, submetidos a potência de 1,5 sol [87].* 87
- 3.20 *Espectros de absorção teórico de todas as espécies presentes no óleo de Myrcia Sylvatica via TDDFT B3LYP/6-311+G(d,p) comparados com resultado experimental total.* 88
- 3.21 *Espectros de absorção teórico de todas as espécies presentes no óleo de Myrcia Sylvatica via TDDFT B3LYP/6-311+G(d,p) comparados com resultado experimental total.* 89

- 
- 3.22 *Espectros de absorção de todos os pares formados com o  $\alpha$ -bisabolol em fase gasosa via TDDFT B3LYP/6-311+G(d,p) comparados com resultado experimental total.* 91
- 3.23 *Espectros de absorção de todos os pares formados com o  $\alpha$ -bisabolol em fase gasosa via TDDFT B3LYP/6-311+G(d,p) comparados com resultado experimental total.* 92
- 3.24 *Espectros de absorção de todos os pares formados com o  $\alpha$ -bisabolol sob a presença do solvente tolueno.* 93
- 3.25 *Ilustração dos orbitais moleculares HOMO-1, HOMO, LUMO e LUMO+1 para o par  $\alpha$ -bisabolol/ $\beta$ -selinene obtidos via TDDFT B3LYP/6-311+G(d,p).* 94
- 3.26 *Ilustração dos orbitais moleculares HOMO-1, HOMO, LUMO e LUMO+1 para o par  $\alpha$ -bisabolol/cadalene obtidos via TDDFT B3LYP/6-311+G(d,p).* 95

---

## Lista de Tabelas

---

- 1.1 *Composição do óleo da casca e polpa de Buriti extraídos com CO<sub>2</sub> supercrítico a 20MPa e 3013k [18].* 8
- 1.2 *Carotenóides presentes no óleo de Buriti [19].* 8
- 3.1 *Valores de energia do estado fundamental para otimização B3LYP 6-31G(d,p).* 55
- 3.2 *Valores das energias (eV) dos orbitais HOMO-2, HOMO-1, HOMO, LUMO, LUMO+1 e LUMO+2 calculados via B3LYP 6-31G(d,p).* 56
- 3.3 *Energias HOMO e LUMO para as componentes isoladas e para a tríade completa calculadas via B3LYP 6-31G(d,p).* 57
- 3.4 *Energias de excitação S<sub>0</sub> → S<sub>1</sub>, comprimentos de onda, forças do oscilador e momentos de dipolo de transição obtidos via TDDFT com o funcional B3LYP.* 63
- 3.5 *Comprimentos de onda para máxima absorbância, energias e forças do oscilador via B3LYP/6-31G(d,p).* 66
- 3.6 *Valores otimizados do parâmetro  $\omega$  (bohr<sup>-1</sup>) para o funcional  $\omega$ B97, (1 bohr = 0,529Å).* 70
- 3.7 *Valores otimizados do parâmetro  $\omega$  (bohr<sup>-1</sup>) para o funcional  $\omega$ B97, (1 bohr = 0,529Å) e comprimento característico 1/ $\omega$  para as cinco tríades.* 71
- 3.8 *Energias de transição, comprimentos de onda máximo, forças do oscilador e configurações eletrônicas obtidos via TDDFT  $\omega$ B97/6-31G(d,p) otimizado para cada uma das cinco tríades moleculares.* 78
- 3.9 *Energias de transição, comprimentos de onda máximo, forças do oscilador e configurações eletrônicas obtidos via TDDFT  $\omega$ B97/6-31G(d,p) default ( $\omega=0,40$  bohr<sup>-1</sup>) para as cinco tríades moleculares.* 79

- 3.10 *Energias de excitação (eV), forças do oscilador (f, a.u.) e configurações eletrônicas obtidos via TDDFT  $\omega$ B97/6-31G(d,p) otimizado ( $\omega=0,228$  bohr<sup>-1</sup>) para os estados excitados da tríade I (9cis- $\beta$ -caroteno)<sup>a</sup>.* 79
- 3.11 *Energias de excitação (eV), forças do oscilador (f, a.u.) e configurações eletrônicas obtidos via TDDFT  $\omega$ B97/6-31G(d,p) otimizado ( $\omega=0,226$  bohr<sup>-1</sup>) para os estados excitados da tríade II (13cis- $\beta$ -caroteno)<sup>a</sup>.* 80
- 3.12 *Energias de excitação (eV), forças do oscilador (f, a.u.) e configurações eletrônicas obtidos via TDDFT  $\omega$ B97/6-31G(d,p) otimizado ( $\omega=0,198$  bohr<sup>-1</sup>) para os estados excitados da tríade III (fitoflueno)<sup>a</sup>.* 80
- 3.13 *Energias de excitação (eV), forças do oscilador (f, a.u.) e configurações eletrônicas obtidos via TDDFT  $\omega$ B97/6-31G(d,p) otimizado ( $\omega=0,229$  bohr<sup>-1</sup>) para os estados excitados da tríade IV (trans- $\beta$ -caroteno)<sup>a</sup>.* 81
- 3.14 *Energias de excitação (eV), forças do oscilador (f, a.u.) e configurações eletrônicas obtidos via TDDFT  $\omega$ B97/6-31G(d,p) otimizado ( $\omega=0,217$  bohr<sup>-1</sup>) para os estados excitados da tríade V (zeaxantina)<sup>a</sup>.* 81
- 3.15 *Energias de transição, comprimentos de onda máximo, forças do oscilador, transições eletrônicas e valores de  $gap_{HOMO-LUMO}$  obtidos via TDDFT.* 90
- 3.16 *Energias de transição, comprimentos de onda máximo, forças do oscilador, transições eletrônicas e valores de  $gap_{HOMO-LUMO}$  obtidos via TDDFT para os pares de moléculas em solução.* 93

# Introdução

---

## 1.1 Contextualização e Motivação do Trabalho.

---

Uma fonte ideal de energia deveria ser limpa, acessível e renovável. Com o aumento na demanda de energia em todo o mundo, a busca por fontes alternativas tem se tornado uma necessidade cada vez maior e estimulado diversas pesquisas científicas. A disponibilidade de energia não é apenas necessária para o consumo das pessoas em seu cotidiano, mas principalmente porque é a principal força motriz da economia mundial [1]. A produção e consumo de energia limpa são de extrema importância para a manutenção da qualidade de vida e do meio ambiente. Trazer inovações tecnológicas, juntamente com as abordagens atuais em Química e Física, síntese e caracterização de materiais, atuarão como catalisadores para revolucionar a pesquisa e o desenvolvimento prático, tanto na indústria quanto na academia. Tendo isso em vista, a energia solar é uma das mais promissoras fontes alternativas de energia. O sol fornece aproximadamente 100.000 terawatts de energia para a Terra, o que é cerca de 7.000 vezes mais do que a taxa atual de consumo de energia em todo o planeta [2], podendo atender completamente a demanda da sociedade. Inclusive, algumas das fontes alternativas de energia disponíveis hoje são indiretamente derivadas da energia solar [3].

A fim de aproveitar todo esse arsenal de energia, a tecnologia da célula solar ocupa lugar privilegiado devido às suas características renováveis e livres de poluição. A primeira célula solar de que se tem registro data de 1873 e consistia apenas de uma barra de Selênio entre dois eletrodos [4]. Desde então vários mecanismos e materiais têm sido estudados com o propósito de melhorias em eficiência. O princípio de funcionamento de todas as células solares é essencialmente o mesmo e baseia-se no efeito fotovoltaico. A tecnologia fotovoltaica é uma alternativa muito atraente dentre as várias possibilidades de geração de energia por fontes alternativas. O efeito fotovoltaico é a conversão direta

da luz solar em eletricidade, produzida pela absorção de luz, e consiste no aparecimento de uma diferença de potencial elétrico nas extremidades de uma estrutura constituída por um material semiconductor. Tal efeito foi observado pela primeira vez em 1839 pelo físico francês Edmond Becquerel, que constatou a presença de uma pequena diferença de potencial ao mergulhar placas de platina em uma solução iônica sob a influência da luz solar [5].

Por ser uma energia captada diretamente a partir da incidência de raios solares, trata-se de uma tecnologia limpa, que não causa grandes impactos ao meio ambiente. Apesar disso, o alto custo dos módulos fotovoltaicos convencionais é o principal inconveniente dessa tecnologia. As células solares mais tradicionais são confeccionadas a partir do Silício. A indústria eletrônica faz uso desse material devido às suas propriedades físico-químicas, como alta resistência mecânica a temperaturas elevadas, flexibilidade, resistência a oxidação e transmissão de mais de 95% dos comprimentos de onda das radiações infravermelhas [6], entre outras. Sua estrutura cristalina é semelhante à do diamante e as reações químicas das quais participa são semelhantes às do Carbono. Trata-se de um elemento extremamente abundante na natureza, apesar de ser encontrado apenas em compostos. Porém para a utilização do Silício em células fotovoltaicas é necessário um grau de pureza extremamente alto, fazendo com que o processo de fabricação tenha custo elevado. Diante desse quadro, surge a necessidade de se buscar novos materiais que viabilizem a produção de células solares a custos mais acessíveis.

Com a descoberta da condutividade elétrica associada a compostos orgânicos, há quase 40 anos atrás, uma enorme quantidade de estudos têm sido desenvolvidos com a finalidade de esclarecer os mecanismos envolvidos no fenômeno de transporte de carga nessa classe de materiais. Ainda que as moléculas orgânicas e os polímeros semicondutores não possam competir diretamente com os semicondutores inorgânicos em termos de transporte de carga, esses sistemas oferecem excelentes vantagens tais como, flexibilidade mecânica, baixo peso, facilidade de processamento, baixo custo de produção, além de dispor de uma grande variedade de estruturas que são relativamente fáceis de modificar, sem se preocupar com a limitação dos recursos. Apesar de tantas vantagens, o uso de moléculas orgânicas na fabricação de dispositivos optoeletrônicos ainda apresenta limitações, em grande parte derivadas de problemas de estabilidade, que já estão sendo superados pela busca e concepção de novos materiais e também por melhorias relacionadas à arquitetura

dos dispositivos.

Um das primeiras tecnologias fotovoltaicas emergentes de que se tem registro foram as células solares sensibilizadas por corante (*DSSC - Dye Sensitized Solar Cells*) [7]. Esse dispositivo era formado por um filme transparente de partículas de dióxido de Titânio coberto por uma monocamada de corante absorvedor de luz. Contrariamente aos dispositivos convencionais, em que o semicondutor assume tanto a tarefa de absorção de luz quanto a de transporte de carga, nas células solares sensibilizadas por corante as duas funções estão separadas. Numa DSSC a luz é absorvida por um corante, chamado de sensibilizador. Esse corante é adsorvido para um material semicondutor, resultando na injeção de um elétron na banda de condução do óxido. Na interface corante-semicondutor, os éxcitons criados no corante mediante absorção de luz são dissociados em suas partes constituintes. Em seguida, o estado original do corante é restaurado pela doação do elétron para o eletrólito.

As células solares sensibilizadas por corante oferecem a possibilidade de conceber células com uma grande flexibilidade na forma, cor e transparência. Além disso, a perspectiva de investimentos de baixo custo de fabricação são as principais vantagens que permitem a facilidade de produção em massa. O impacto sobre a economia com a implementação de tais conceitos seria considerável, tornando as células solares uma das opções mais baratas para a produção de energia no futuro.

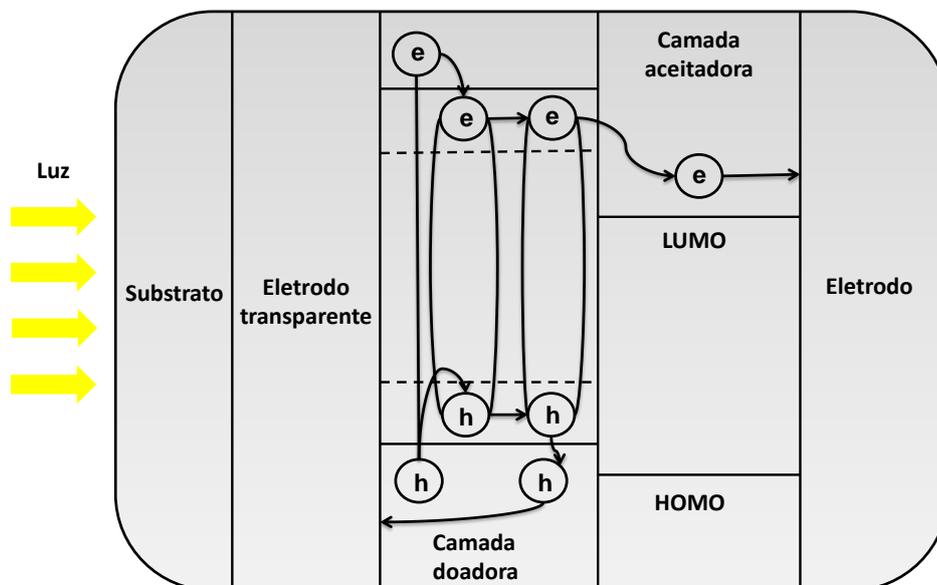
## 1.2 Os Fotovoltaicos.

---

Os mecanismos físicos que ditam os limites da conversão de energia em um fotovoltaico orgânico têm sido largamente estudados e revisados. De acordo com o trabalho inicial feito por Tang em 1968 [8], a camada ativa dentro de um fotovoltaico orgânico é geralmente composta por, no mínimo, dois materiais distintos: um com caráter doador e um com caráter aceitador de elétrons. Tais materiais são ensanduichados entre dois eletrodos com diferentes funções de trabalho. Um dos eletrodos deve ser (semi-) transparente. Os materiais mais usados como eletrodo transparente são óxido de estanho, óxido de estanho

dopado com flúor e óxido de estanho índio, depositado sobre um substrato de vidro. O segundo eletrodo é geralmente de alumínio, ouro, prata ou cobre.

Dentro da camada ativa, a combinação de algumas etapas principais faz-se necessária para se ter um OPV (*Organic Photovoltaic*) eficiente. O passo inicial envolve a fotoexcitação e a formação de éxcitons: quando a camada ativa é iluminada por alguma fonte de luz através do eletrodo transparente, os elétrons que estão no nível *HOMO* (*Highest Occupied Molecular Orbital*) absorvem a energia do fóton e são promovidos para o nível *LUMO* (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), criando assim um buraco no nível *HOMO*. Os éxcitons são os pares de elétron-buraco coulombicamente ligados, provenientes do material doador. Antes de voltar para o estado fundamental, os éxcitons devem se dissociar, separando cargas sob a forma de pólarons positivos e negativos, no interior da camada ativa. Para a concretização dessa etapa, os éxcitons devem difundir-se dentro da camada ativa para a interface D/A (heterojunção), onde ocorrerá a dissociação dos éxcitons em portadores de cargas livres e o transporte destes para os eletrodos, contribuindo assim para a geração de uma corrente elétrica no circuito externo [9, 10]. Na figura 1.1 temos a representação esquemática do princípio de trabalho de uma célula solar orgânica.



**Figura 1.1** Representação esquemática do princípio de funcionamento de uma célula solar orgânica.

Vários fatores podem influenciar no processo de geração de fotocorrente em *OPVs*. A fotocorrente obtida está intimamente relacionada com a fração de luz absorvida pelo filme e a espessura da camada ativa. Embora as moléculas orgânicas apresentem um alto coeficiente de absorção, apenas parte da luz é absorvida e será convertida em éxcitons. Enquanto que um passo crítico em células solares inorgânicas é coletar portadores minoritários (elétrons no semicondutor do tipo p e buracos no semicondutor do tipo n) antes de se recombinarem, fazendo com que migrem para o lado oposto da junção, o desafio em células solares orgânicas é a dissociação de éxcitons antes que estes voltem ao estado fundamental. Isso requer que os éxcitons se difundam rapidamente para a heterojunção D/A. O comprimento da difusão do éxciton, para uma absorção eficiente, deve ser pelo menos igual a espessura da camada ativa. Para polímeros e pigmentos, esse comprimento é da ordem de 10 nm [11]. Devido a isso, dispositivos com camada ativa muito espessa apresentam resistência à movimentação dos portadores de cargas, impedindo-os de serem coletadas nos eletrodos correspondentes.

### 1.3 Moléculas de Interesse.

---

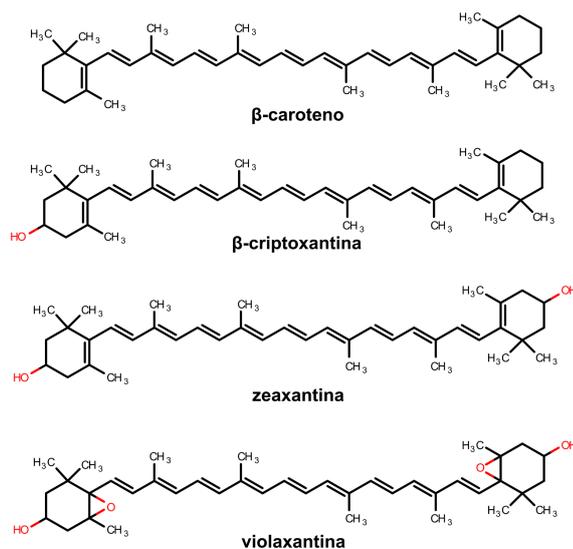
Os sistemas biológicos colhedores de luz mostram uma notável eficiência para a conversão de energia solar, podendo fornecer paradigmas úteis na concepção de dispositivos optoeletrônicos. Inspirados por essa observação, muitos pesquisadores têm investigado sistemas moleculares simples que podem, de alguma forma, imitar os principais aspectos do fenômeno de fotossíntese [12–14]. Um passo maior em direção à concepção de dispositivos fotovoltaicos baseados nesses componentes consiste na associação desses sistemas objetivando a obtenção de rendimentos quânticos razoáveis. Sabendo que o processo de conversão de energia fotoquímica depende da natureza da estrutura eletrônica do material, é necessário primeiramente estudá-lo.

### 1.3.1 Carotenóides.

Dentre todos os pigmentos naturais, os carotenóides são, provavelmente, os de maior destaque. Formam um grupo de compostos dos quais mais de 700 tipos já foram identificados e cerca de 500 têm sua estrutura eletrônica estabelecida [15]. Data de 1831 o primeiro isolamento dessas substâncias, feito por Heinrich Wilhelm Ferdinand Wackenroder [16], farmacêutico alemão, ao realizar o trabalho no qual fez uma análise química da composição do suco de cenoura, com o intuito de dar continuidade a sua tese de doutorado publicada alguns anos antes. Derivando do inglês “*carrot*” (cenoura), Wackenroder batizou as substâncias de carotenos. Em 1948, aproximadamente 80 carotenóides já eram conhecidos e cerca de metade desses já estavam com suas estruturas elucidadas. A grande variedade de carotenóides de que se tem conhecimento é dividida em dois grupos: carotenos e xantofilas. Os carotenos são pigmentos alaranjados e puramente compostos de Carbono e Hidrogênio. Já as xantofilas podem ir do amarelo ao marrom-avermelhado e, além de Carbono e Hidrogênio, contêm Oxigênio em sua estrutura.

Quimicamente, os carotenóides constituem a família dos terpenóides, com subtipo estrutural tetraterpenóide ( $C_{40}$ ). Formados por 40 átomos de Carbono, a característica que mais se destaca nestas moléculas é uma cadeia extensa de simples e duplas ligações conjugadas, responsável por várias de suas propriedades e funções biológicas. Em decorrência da alta quantidade de ligações duplas conjugadas presentes nos carotenóides, esses podem ocorrer nas configurações *cis* ou *trans*, muito embora, na natureza, observa-se uma maior ocorrência de carotenóides com ligações duplas na configuração termodinamicamente mais estável e menos solúvel: a totalmente *trans* (*all-trans*). Na figura 1.2 temos alguns exemplos de carotenóides.

Ainda em 1935 H. Kuhn demonstrou que os carotenóides podem absorver na região da luz visível, devido à alternância das ligações simples e duplas. Hoje, sabe-se que moléculas orgânicas possuem a propriedade de captar energia na região espectral em diferentes comprimentos de onda, que vão desde 380 a 500 *nm*. Nesse fenômeno ocorrem transições eletrônicas que levam a molécula de um estado de menor energia (estado fundamental) a um estado de maior energia (estado excitado). Nos carotenóides essas transições eletrônicas acontecem dos orbitais  $\pi$  (ligantes) para os orbitais  $\pi^*$  (antiligantes). Devido à delocalização eletrônica através das conjugações do cromóforo, o estado excitado



**Figura 1.2** Exemplos de carotenóides.

da molécula é relativamente de menor energia, de modo que, em geral, a absorção da luz visível é suficiente para promover as transições [17]. É perfeitamente possível, estabelecer uma relação entre o número de duplas ligações e a captação dos comprimentos de onda observados, pelo método de Huckel dos birradicais de conjugação  $\pi$ . Pode-se dizer que a mudança de cor nos carotenóides ocorre à medida que o número de ligações duplas aumenta, pois há um deslocamento no espectro de absorção da molécula. Todas essas propriedades em conjunto, conferem aos carotenóides grande potencial de aplicação em dispositivos fotovoltaicos orgânicos. Além disso é sabido que carotenóides são encontrados em diferentes vegetais, o que os torna de fácil obtenção.

A árvore do Buriti (*Mauritia flexuosa L.*) é uma palmeira com ampla distribuição em todo o território nacional, sendo mais recorrente na região amazônica. Do fruto do Buriti é extraído o seu óleo, que possui composição química e propriedades ópticas extremamente interessantes. A extração da polpa do fruto de buriti feita com  $CO_2$  supercrítico mostra que o óleo é basicamente composto por ácidos graxos, tocoferóis e carotenóides, especialmente o  $\beta$ -caroteno. Temos, nas tabelas 1.1 e 1.2, a composição do óleo de Buriti e a quantidade de carotenóides presentes em sua composição.

**Tabela 1.1** Composição do óleo da casca e polpa de Buriti extraídos com  $CO_2$  supercrítico a 20MPa e 3013k [18].

Substância	Quantidade
Carotenóides (ppm)	$(1043 \pm 8) \times 10^1$
Tocoferóis (ppm)	$(19,6 \pm 1) \times 10^3$
Valor de ácido oleico ( $g_{\text{ácido oleico}}/100g_{\text{oil}}$ )	$10,8 \pm 0,7$
Composição de ácidos graxos livres (%)	
ácido palmítico (C-16:0)	17,34
ácido oleico (C-18:1)	78,73
ácido linoleico (C-18:2)	3,93

**Tabela 1.2** Carotenóides presentes no óleo de Buriti [19].

Substância	Quantidade (ppm)
<i>trans</i> - $\beta$ -caroteno	$672 \pm 10$
13- <i>cis</i> - $\beta$ -caroteno	$359 \pm 27$
9- <i>cis</i> - $\beta$ -caroteno	$150 \pm 18$
fitoflueno	$150 \pm 8$
zeaxantina	$98 \pm 4$
$\beta$ -10-apo-caroteno	$70 \pm 3$
$\alpha$ -caroteno	$61 \pm 7$
mutacromo	$45 \pm 1$
$\zeta$ -caroteno	$39 \pm 3$
$\beta$ -zeacaroteno	$38 \pm 1$
$\gamma$ -caroteno	$13 \pm 1$
$\delta$ -caroteno	$11 \pm 1$

Existem alguns estudos e trabalhos publicados [20, 21] evidenciando que os carotenóides presentes no óleo de Buriti possuem propriedades de especial interesse na pesquisa envolvendo dispositivos ópticos. Dentre a grande variedade de carotenóides presentes no óleo de Buriti, destacam-se aqueles de maior teor, conforme a tabela 1.2:

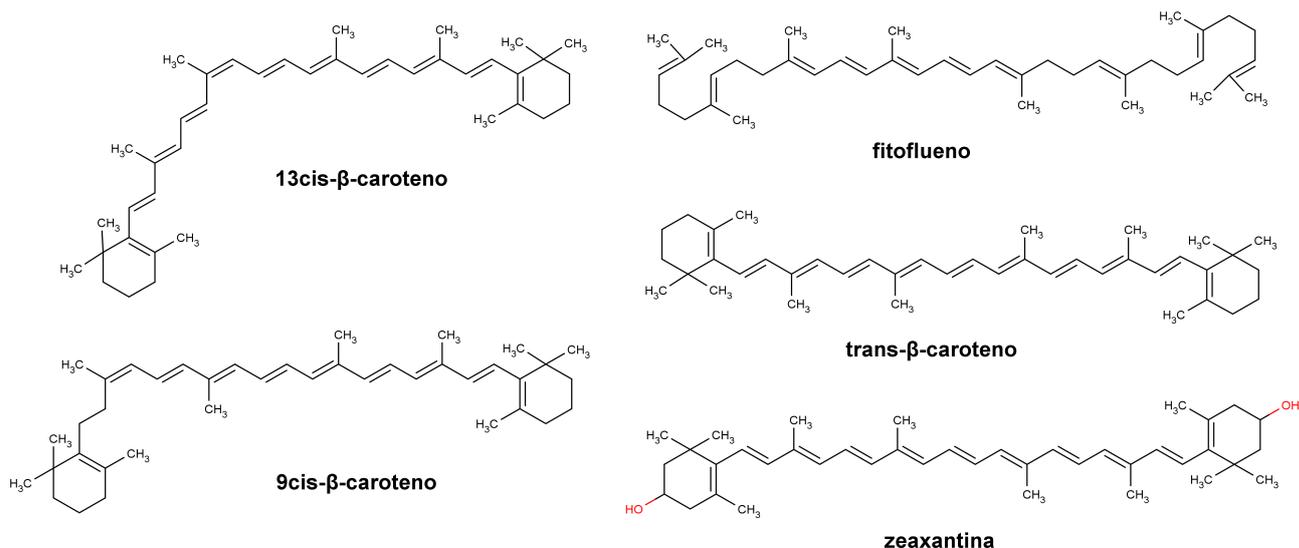


Figura 1.3 Estruturas moleculares utilizadas no estudo .

### 1.3.2 Óleos Essenciais.

Os óleos essenciais são produtos naturais provenientes do metabolismo secundário dos vegetais que, entre outras qualidades, possuem várias propriedades biológicas que compreendem todas as atividades que essa mistura de compostos voláteis, principalmente monoterpenos, sesquiterpenos, benzenóides e fenilpropanóides, exercem sobre humanos, animais e outras plantas [22]. As primeiras investigações sistemáticas dos constituintes dos óleos essenciais podem ser atribuídas ao químico francês M. J. Dumas, que analisou alguns hidrocarbonetos e oxigênio bem como componentes sulfurados e contendo nitrogênio. No entanto, as investigações mais importantes foram realizadas por O. Wallach [22]. Ele notou que vários terpenos descritos sob diferentes nomes, de acordo com a sua fonte botânica eram, muitas vezes, quimicamente idênticos, e assim tentou isolar os constituintes individuais de óleos essenciais através de destilação fracionada e fazendo reações com reagentes inorgânicos para caracterizar e obter frações individuais do óleo e estudar as suas propriedades básicas.

Por terem uma composição extremamente complexa, geralmente o constituinte em maior concentração é aquele que confere a atividade biológica do óleo essencial, muito embora essa atividade resulta da sinergia entre esses componentes ativos que pertencem

a diferentes grupos químicos como, hidrocarbonetos, álcoois, ésteres, aldeídos, cetonas, fenóis e compostos terpênicos, que são os mais abundantes. Por isso, a caracterização química do óleo essencial é muito importante para a compreensão das suas atividades biológicas. O termo terpenóide é usado para designar todas as substâncias cuja origem biossintética deriva de unidades do isopreno. A estrutura base dos óleos essenciais são os monoterpenos, que possuem 10 átomos de Carbono, e os sesquiterpenos com 15 átomos de Carbono. Na figura abaixo temos a estrutura química do timol, de fórmula estrutural  $C_{10}H_{14}O$ , um monoterpeno e a estrutura química do bisabolol, de fórmula estrutural  $C_{15}H_{26}O$ , que é um sesquiterpeno.

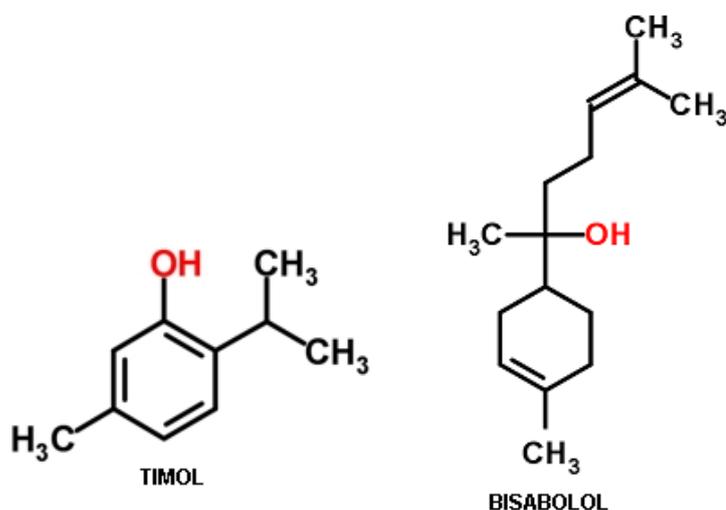


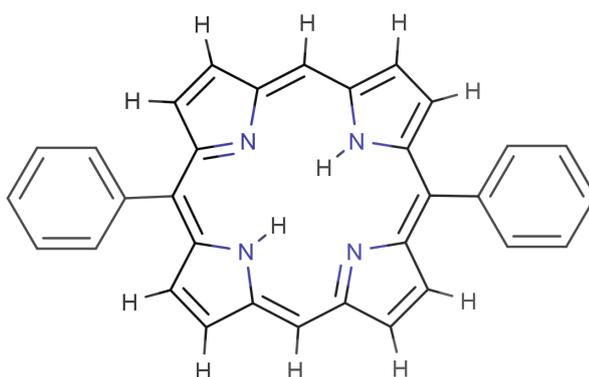
Figura 1.4 Exemplos de monoterpenos e sesquiterpenos [23].

Os óleos essenciais tornaram-se parte integrante da vida cotidiana e são usados de uma grande variedade de maneiras: como aromatizantes de alimentos, aditivos de alimentação e na composição de cosméticos e perfumes. Além disso, são usados em ramos da medicina alternativa e na indústria farmacêutica. Nos últimos anos, a importância dos óleos essenciais como agentes biocidas e repelentes de insetos levou a um estudo mais detalhado do seu potencial antimicrobiano. Os óleos essenciais são também boas fontes naturais de substâncias com potencial comercial como materiais de partida para a síntese química.

Apesar de todas as possibilidades de utilização dos óleos essenciais extraídos de espécies vegetais, seu uso comercial é ainda restrito a itens de higiene pessoal, bem como alimentos e medicamentos aromatizantes. Isso decorre parcialmente da falta de modelagem computacional nos sistemas, um procedimento que poderia ajudar a prever a melhor opção possível de uso para o sistema e explorar todo o seu potencial. Nesse sentido, nos dedicamos ao estudo das moléculas que compõem o óleo essencial de *Myrcia Sylvatica* através de metodologias computacionais e, assim, obter uma descrição completa das suas propriedades.

### 1.3.3 Porfirinas.

As porfirinas são biologicamente muito importantes devido ao seu papel na fotossíntese, oxidação e redução biológica e transporte de oxigênio. Além disso, o espectro de absorção dessas moléculas tem grande importância em físico-química. As porfirinas formam uma classe de moléculas que tem a estrutura geral de macrociclo tetrapirrólico, formado por 20 átomos de Carbono e 4 átomos de Nitrogênio - anel porfirínico. Esse anel é constituído por 4 anéis pirrol ligados entre si por pontes metínicas ( $-\text{CH}-$ ), possuindo em seu centro um espaço apropriado para acomodar um íon metálico.



**Figura 1.5** Exemplo de porfirina.

O estudo das porfirinas teve início no século XX com W. Küster (1912) [24]. A estrutura apresentada por ele foi recebida com um certo ceticismo na época. Pouco mais de uma década depois, o trabalho de H. Fischer confirmou a concepção do núcleo da porfirina como a de um anel tetrapirrólico assim como Küster havia sugerido, ou seja, com

pirroles sendo conectados por Carbonos metinos [25].

A disposição alternada das ligações simples e duplas conferem à porfirina a característica de estrutura ressonante. O elevado grau de conjugação e a estrutura planar são as grandes responsáveis pelas características de absorção das porfirinas, que mostram uma intensa banda de absorção na faixa de 400 *nm*, chamada banda de Soret [26]. Além dessas, observam-se absorções de menor intensidade na região de aproximadamente 500 a 700 *nm*, conhecidas como bandas Q.

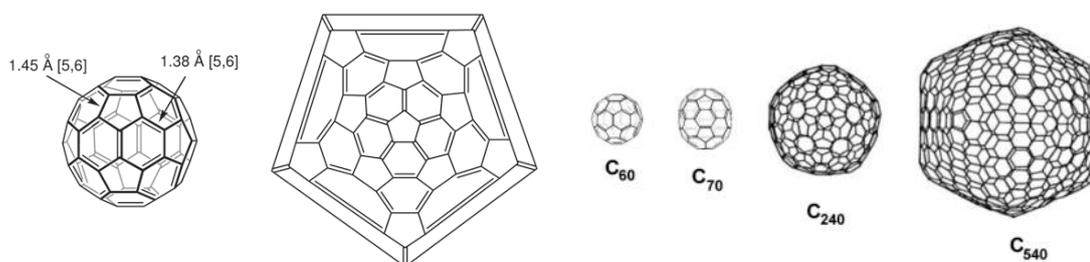
Apresenta-se de grande relevância o fato de as porfirinas serem de fácil manipulação estrutural. Isso permite realizar alterações através da inserção de prótons ou átomos metálicos no centro do anel porfirínico, fazendo com que as suas propriedades eletrônicas sejam alteradas. Essa grande vantagem permite ajustar tal molécula às características desejadas, daí a grande variedade de aplicações, que vão desde dispositivos optoeletrônicos até a incorporação de fármacos. Dentre as inúmeras aplicações, as de maior destaque incluem sensores de oxigênio [27, 28], terapia fotodinâmica [29–31] e agentes de contraste em diagnósticos fotodinâmicos [32, 33]. Cada uma dessas aplicações depende da habilidade do cromóforo ser excitado por uma luz incidente para que ocorram as devidas transições com consequente emissão de energia.

O fato de que a Biologia utiliza porfirinas e metaloporfirinas como catalisadores, pequenos transportadores de moléculas e transdutores de energia na fotossíntese, torna as porfirinas uma classe de moléculas promissoras para aplicação em eletrônica molecular e consequente busca de sistemas para o aproveitamento da energia solar. Dos vários tipos de moléculas sob investigação para a aplicação em eletrônica molecular, a porfirina e seus macrociclos relacionados são de particular interesse, pois suas propriedades eletrônicas podem ser ajustadas por quelação de um íon metálico e substituição no macrociclo.

#### 1.3.4 Fullerenos.

Fullerenos são moléculas compostas inteiramente de Carbono e podem ser encontrados em três diferentes formas: esférica, elíptica e na forma de tubos. Foram descobertos experimentalmente em 1985 por um grupo de cientistas incluindo R. Smalley, R. Curl e H. Kroto, o que rendeu a eles o prêmio Nobel de Química no ano seguinte. Através de

experimentos destinados a entender o mecanismo pelo qual moléculas de longas cadeias de Carbono são formadas no espaço interestelar, foram vaporizadas espécies de Carbono da superfície de um disco sólido de grafite, com emprego de laser num jato pulsado de Hélio de alta intensidade. As amostras obtidas foram analisadas através de espectrometria de massa, levando a identificação de fragmentos contendo 60 átomos de Carbono [34]. Esses resultados levaram à proposta de uma estrutura, semelhante a uma bola de futebol, contendo 32 faces, sendo 20 hexagonais e 12 pentagonais, com 30 ligações que se encontram apenas nos anéis de 6 membros e 60 ligações formam as arestas de ambos os anéis de 5 e 6 membros. Todos os 12 pentágonos são isolados por hexágonos e as ligações nas junções dos hexágonos (6-6) têm comprimento 1,38 Å e são mais curtas do que as ligações nas junções de um hexágono com um pentágono (6-5) 1,45 Å [35].



**Figura 1.6** Representação esquemática do fulereno  $C_{60}$  com os comprimentos das duas ligações diferentes, diagrama de Schlegel<sup>1</sup> da estrutura de Kekulé e exemplos de fulerenos [35].

A descoberta dessa nova forma alotrópica do Carbono trouxe grande euforia para a comunidade científica da época e, desde o desenvolvimento do método para a síntese do  $C_{60}$  em quantidades macroscópicas, por Krätschmer e colaboradores [36], as propriedades físicas, químicas e estruturais dessa molécula têm sido intensamente investigadas. Estruturalmente, os pentágonos dentro do fulereno são necessários para formar uma leve curvatura, uma vez que uma rede composta apenas por hexágonos tem estrutura planar. O fulereno  $C_{60}$  é o menor tipo possível de fulereno a obedecer a regra do pentágono isolado, que afirma que o isolamento entre as 12 faces pentagonais é um requisito básico para reduzir a curvatura local e dar estabilidade para uma molécula fullerênica. A formação das estruturas da regra do pentágono isolado é acompanhada de um aprimoramento da esfericidade das moléculas, pois uma forma esférica distribui a tensão o mais uniformemente possível e minimiza a contribuição anisotrópica [35].

<sup>1</sup>Um diagrama de Schlegel é uma projeção de um polítopo contido em  $\mathbb{R}^n$  sobre o espaço  $\mathbb{R}^{n-1}$ . O diagrama de Schlegel de um poliedro é uma representação que leva as arestas de um poliedro a um desenho no plano.

O calor de formação do  $C_{60}$  foi determinado teoricamente e experimentalmente por calorimetria e varia entre  $16,2 \text{ kcal mol}^{-1}$  e  $4,8 \text{ Kcal mol}^{-1}$  por átomo de Carbono [37]. Os fulerenos são, portanto, menos estáveis do que o grafite e o diamante, que exibem calor de formação zero e  $0,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ , respectivamente. Para modificar fulerenos, em muitos casos, é necessário que eles estejam em solução. A solubilidade desempenha um papel crucial para extrações ou separações cromatográficas e o fato de o fulereno apresentar baixa solubilidade, dificulta a sua manipulação. O  $C_{60}$  é uma espécie extremamente hidrofóbica e apesar de não ser solúvel em água, nanopartículas de agregados de fulereno (nano- $C_{60}$ ) podem ser preparadas em solução aquosa, formando colóides estáveis [38]. Assim como o grafeno, os átomos de Carbono dentro de um fulereno possuem hibridização  $sp^2$ , que mantém os átomos fortemente ligados e, ainda hibridização  $sp^3$  devido a curvatura produzida pelas ligações trigonais.

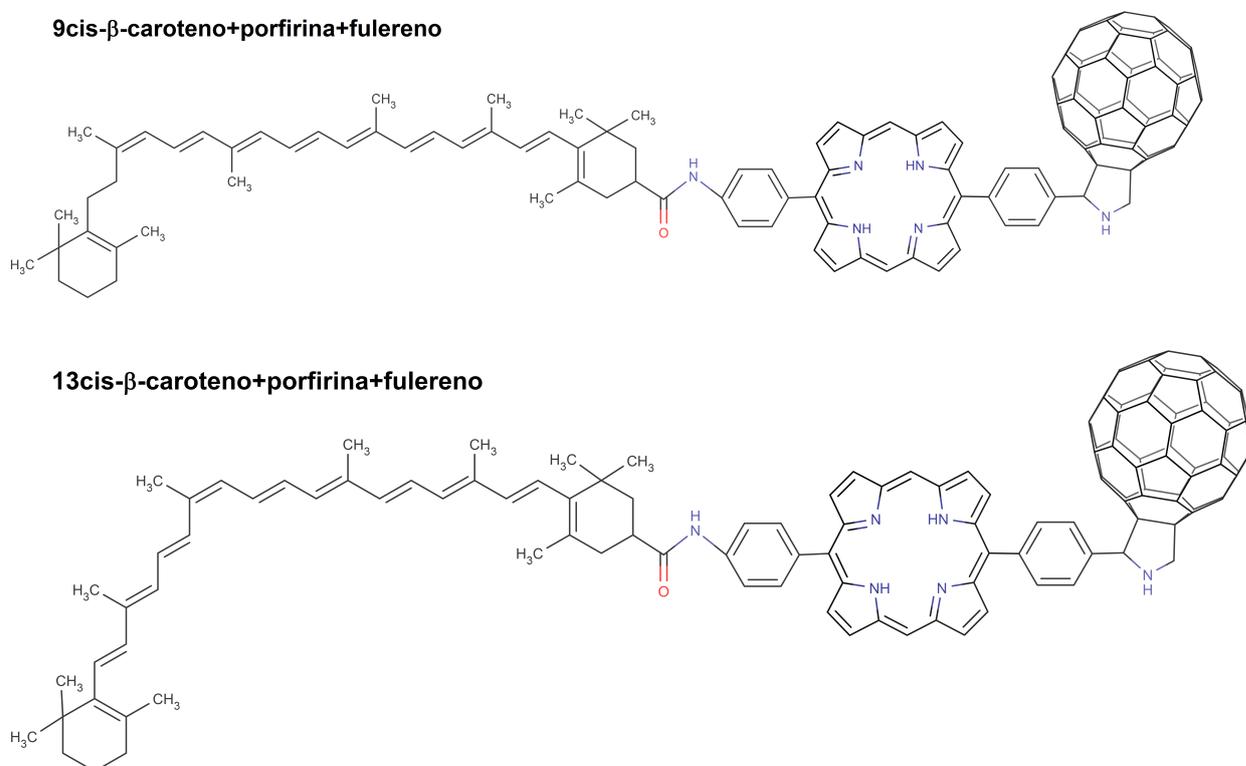
Uma das características mais interessantes dessa fascinante molécula está na sua habilidade em aceitar elétrons. Embora o  $C_{60}$  seja rico em elétrons, o seu comportamento é o de uma espécie eletronegativa, sendo capaz de aceitar até 6 elétrons após redução, consequência esta, atribuída ao orbital *LUMO* de baixa energia e sua tripla degenerescência [39]. As primeiras investigações em fase gasosa do  $C_{60}$  para a afinidade eletrônica, mostraram um valor alto ( $2,69 \text{ eV}$ ) [40]. No entanto, a demonstração mais conhecida da natureza eletronegativa do  $C_{60}$  é a intercalação de metais eletropositivos, produzindo uma grande família de sais  $M_xC_{60}$ , chamados fulerides. As mais notáveis dessas espécies são as fases supercondutoras,  $M_3C_{60}$ , em que M é um metal alcalino [41].

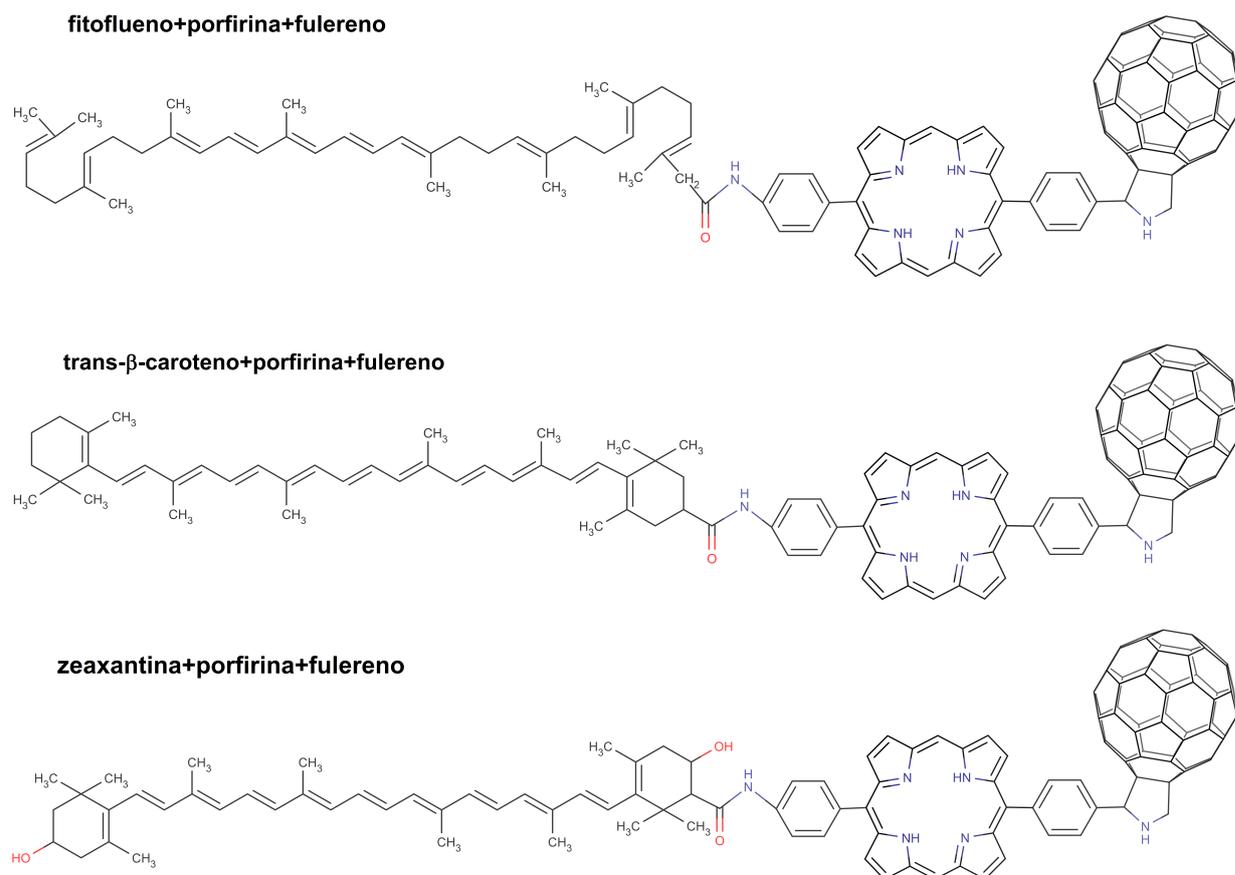
O caráter elétron-aceitador dos fulerenos torna-os atraentes em vários campos da Química como fotoquímica, eletroquímica e também em química dos materiais. No que diz respeito à fotoquímica, tem sido amplamente demonstrado que, em sistemas moleculares contendo fulerenos ligados a doadores de elétrons adequados (tanto em solução quanto no estado sólido), pode ocorrer transferência de elétrons fotoinduzida. Fortes absorções na região do ultravioleta (entre  $190$  e  $410 \text{ nm}$ ) e bandas mais fracas, porém significativas, na região do visível, entre ( $410$  e  $620 \text{ nm}$ ), caracterizam o  $C_{60}$ , o mais abundante da família dos fulerenos [35, 42]. Quando funcionalizados, a absorção estende-se ainda mais para a região do infravermelho próximo. Isso implica os fulerenos e seus derivados serem muito facilmente excitados por luz de baixa energia.

## 1.4 Sistemas em estudo.

### 1.4.1 Triáde.

A importância e complexidade das reações de transferência de elétrons na natureza tem levado muitos pesquisadores a procurar maneiras de estudar a química fundamental desses processos e tem motivado a concepção de conjuntos doador-aceitador, tais como díades moleculares, tríades e tétrades. Tais informações nos levaram a considerar a tríade molecular  $CPC_{60}$ , consistindo de uma diarilporfirina ligada a um fulereno  $C_{60}$  e a uma série de carotenóides provenientes do óleo de Buriti. Os carotenóides são conectados à porfirina através de uma ligação amida, como mostra a figura 1.7.





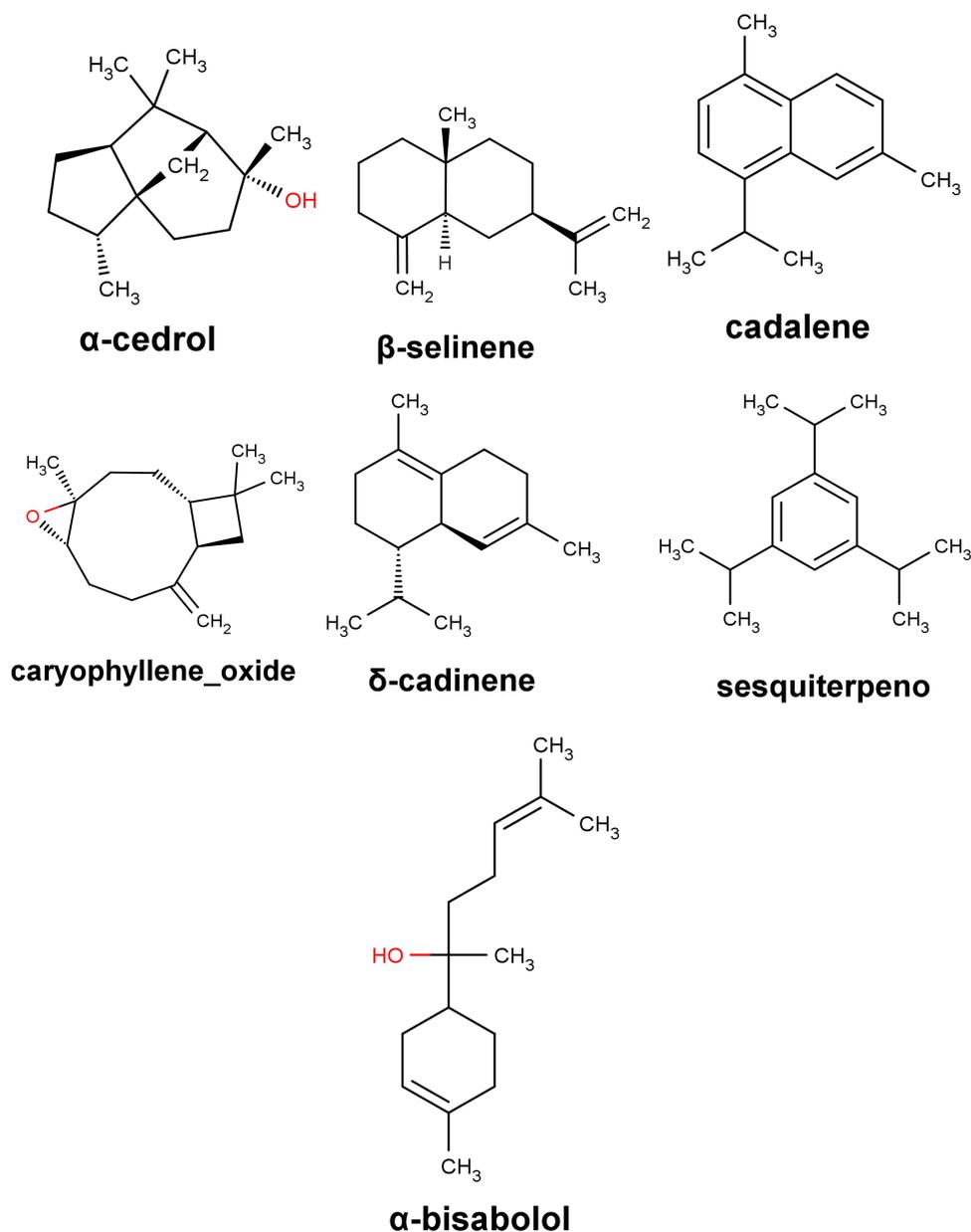
**Figura 1.7** Estrutura das tríades moleculares em estudo.

Aqui, investigamos as propriedades ópticas e estruturais de cinco tríades moleculares formadas por uma porfirina, um fulereno  $C_{60}$  e cada um dos principais carotenóides do óleo de Buriti, para sua possível aplicação em dispositivos fotovoltaicos. Para tanto, utilizamos as abordagens da Teoria do Funcional da Densidade (DFT - *Density Functional Theory*) e da Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TDDFT - *Time Dependent Density Functional Theory*), considerando os funcionais B3LYP e  $\omega$ B97. O B3LYP é um funcional tradicionalmente usado dentro das metodologias aqui abordadas. No entanto, é bem conhecido que os funcionais tradicionais usados na DFT tendem a provocar uma delocalização na função de onda do sistema. Isso consiste em um grande desafio na modelagem de materiais semicondutores orgânicos, visto que quasi-partículas localizadas são as responsáveis pelo transporte de carga nesses sistemas. Já o funcional  $\omega$ B97 inclui um parâmetro de correção de longo alcance. A ideia central na concepção desse funcional é a divisão do operador de Coulomb em termos de curto e longo alcance. Dessa forma, a contribuição de Hartree-Fock de longo alcance, que é essencial para manter

a descrição correta do sistema, pode ser obtida completamente. Avaliamos se o uso deste funcional, aliado à otimização do parâmetro de correção de longo alcance,  $\omega$ , proporciona melhores resultados para propriedades de estado excitado quando comparados aos da abordagem usual.

#### 1.4.2 Óleo Essencial.

Os óleos essenciais vêm despertando grande interesse de vários grupos de pesquisa devido à diversidade de atividades biológicas relacionadas a eles como, antibacteriana, inceticida antioxidante, entre outras [43]. A família *Myrtaceae*, considerada uma das mais importantes economicamente, vem sendo estudada devido a riqueza da composição química de suas espécies e principalmente pela presença de óleos essenciais. Dentre as espécies dessa família a *Myrcia Sylvatica*, produtora de óleo essencial, é utilizada na medicina popular para o tratamento de diversas enfermidades tais como, diabetes e inflamações. Apesar de ser comercializada no mercado informal como planta medicinal e amplamente utilizada pela população, poucos são os estudos científicos relacionados a essa espécie, constituindo assim, uma lacuna a ser preenchida. Considerando as características e a composição dessa espécie vegetal, objetivamos investigar se uma potencial aplicação em eletrônica orgânica pode ser encontrada para a *Myrcia Sylvatica*. Particularmente o estudo dos espectros de absorção das principais moléculas que formam o óleo é indispensável para avaliar se esse sistema é um bom candidato para fins fotovoltaicos. Na figura 1.8 temos as principais estruturas que compõem o óleo essencial de *Myrcia Sylvatica*.



**Figura 1.8** Estruturas das principais moléculas componentes do óleo essencial de *Myrcia Sylvania*.

Neste trabalho, fizemos uso da Teoria do Funcional da Densidade levando em consideração o nível da teoria B3LYP/6-311+G(d,p). A fim de obter uma descrição detalhada da espécie vegetal, os componentes isolados que formam o seu óleo foram considerados. Uma abordagem TDDFT, levando em consideração os primeiros 15 estados excitados, foi realizada para tais moléculas. A modelagem teórica dos constituintes do óleo no nosso caso, do ponto de vista da química quântica, tem como objetivo principal verificar em que circunstâncias é possível obter uma boa aproximação para os espectros de

absorção, considerando os espectros experimentais apresentados.

## Metodologia Teórica

---

A Física Molecular Teórica objetiva principalmente desenvolver modelos e métodos computacionais para a descrição da estrutura de moléculas, da interação dessas com campos externos e da dinâmica das reações químicas, de modo a interpretar apropriadamente os resultados experimentais, espectroscópicos e físico-químicos [44]. Para tanto, faz-se necessário encontrar soluções para a equação de Schrödinger. Sabendo que essa equação ainda não possui solução analítica para sistemas moleculares, em geral torna-se imprescindível o uso de aproximações e simplificações, bem como o desenvolvimento de métodos aptos a obter soluções com precisão e simplicidade.

### 2.1 O Problema Eletrônico.

---

Os sistemas aqui estudados possuem em torno de 200 átomos e em média 900 elétrons cada um, o que caracteriza um problema de muitos corpos. No domínio da Mecânica Quântica, um sistema composto por  $M$  núcleos e  $N$  elétrons pode ser descrito pela equação de Schrödinger, independente do tempo, não relativística:

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

na qual  $\hat{H}$  é o operador Hamiltoniano,  $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  representa a função de onda do sistema molecular e  $E$  é a energia total do sistema. Aqui,  $\mathbf{r}$  diz respeito às coordenadas eletrônicas e  $\mathbf{R}$  às coordenadas nucleares.

Em unidades atômicas, o operador Hamiltoniano é dado por:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (2.2)$$

Nesse, o primeiro termo é o operador energia cinética dos elétrons; o segundo termo é o operador energia cinética dos núcleos; o terceiro termo representa a atração coulombiana entre os núcleos e os elétrons; o quarto e quinto termos representam a repulsão entre os elétrons e entre os núcleos, respectivamente. É possível observar a existência de termos  $(1/r_{ij})$ , nos quais as coordenadas dos elétrons  $i$  e  $j$  estão acopladas, termos  $(1/R_{AB})$ , nos quais as coordenadas dos núcleos  $A$  e  $B$  estão acopladas e termos  $(1/r_{iA})$ , em que aparece o acoplamento de coordenadas do elétron  $i$  e do núcleo  $A$ . Esta equação poderia ser resolvida com certa facilidade, caso não existissem esses acoplamentos entre as diferentes variáveis. A existência de tais acoplamentos requer a utilização de aproximações para que o problema seja tratável.

### 2.1.1 Aproximação de Born-Oppenheimer.

Embora a equação de Schrödinger seja poderosa o suficiente para descrever quase todas as propriedades do sistema, é demasiado complexa para ser resolvida exatamente devido à grande quantidade de interações existentes entre elétrons e núcleos. Tendo isso em vista, torna-se de extrema utilidade o chamado modelo adiabático de uma molécula. Por esse modelo, os elétrons leves e rápidos adaptariam seu estado (posições e velocidades) quase que instantaneamente (ou adiabaticamente) à distribuição dos núcleos, pesados e lentos [44]. A Aproximação de Born-Oppenheimer (ABO) é um caso particular da Aproximação Adiabática (AA) e sua ideia central, assim como na AA, se baseia no fato de que, devido aos núcleos serem muito mais massivos que os elétrons, estes se movem muito lentamente, de maneira quase imperceptível aos elétrons. Isto permite considerar que os elétrons estejam se movendo em um campo de núcleos fixos e ainda permite tratar separadamente o movimento eletrônico do nuclear.

A separação de movimentos se dá ao introduzir um operador Hamiltoniano eletrônico, que de alguma forma dependa das coordenadas nucleares. De acordo com a ABO, é

conveniente escrever a função de onda em termos de uma expansão adiabática:

$$\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\chi(\mathbf{R}), \quad (2.3)$$

na qual  $\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$  representa a função de onda eletrônica, que depende explicitamente das coordenadas dos elétrons e parametricamente das coordenadas nucleares.  $\chi(\mathbf{R})$  descreve a dinâmica dos núcleos e depende apenas das coordenadas nucleares.

Dentro dessa aproximação, o segundo termo da equação (2.2) pode ser, de certa forma, negligenciado e o último termo da equação (2.2), referente a repulsão nuclear, pode ser considerado constante. Assim, a equação de Schrödinger separa-se em duas outras equações: uma eletrônica e uma nuclear. O Hamiltoniano eletrônico resulta em:

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2.4)$$

A solução para a equação de Schrödinger envolvendo o Hamiltoniano eletrônico,

$$\hat{H}_{el} \Psi_{el} = E_{el} \Psi_{el}, \quad (2.5)$$

é a função de onda eletrônica

$$\Psi_{el} = \Psi_{el}(\mathbf{r}_i; \mathbf{R}_A). \quad (2.6)$$

Dessa forma, temos os autovalores equivalentes às energias eletrônicas,

$$E_{el} = E_{el}(\mathbf{r}_A). \quad (2.7)$$

Como a energia total para núcleos fixos deve também incluir a repulsão nuclear constante temos,

$$E_{tot} = E_{el} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (2.8)$$

As equações 2.4 e 2.8 constituem assim o problema eletrônico.

### 2.1.2 Considerações sobre a Função de Onda $\Psi$ .

Em um sistema eletrônico, a função de onda está completa quando contém uma parte que é função das coordenadas espaciais e outra que é função do spin. Dessa forma, para descrever completamente um elétron é necessário especificar seu spin. Para tanto, introduz-se duas funções de spin,  $\alpha(\omega)$  e  $\beta(\omega)$  correspondendo aos estados de *spin up* e *spin down*, respectivamente. Do ponto de vista operacional, precisamos especificar que essas funções de spin são ortornormais,

$$\int d\omega \alpha^*(\omega)\alpha(\omega) = \int d\omega \beta^*(\omega)\beta(\omega) = 1 \quad (2.9)$$

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1 \quad (2.10)$$

e

$$\int d\omega \alpha^*(\omega)\beta(\omega) = \int d\omega \beta^*(\omega)\alpha(\omega) = 0 \quad (2.11)$$

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0. \quad (2.12)$$

Aqui, um elétron é descrito, além das três coordenadas espaciais  $\mathbf{r}$ , pela coordenada de spin  $\omega$ . Podemos denotar essas quatro coordenadas por  $\mathbf{x}$ :

$$\mathbf{x} = \{\mathbf{r}, \omega\}. \quad (2.13)$$

A função de onda para um elétron que descreve tanto a distribuição espacial quanto a de spin, é o chamado spin-orbital  $\chi(\mathbf{x})$ . Para cada orbital espacial,  $\psi(\mathbf{r})$ , pode-se formar dois diferentes spin-orbitais, um correspondendo ao *spin up* e outro ao *spin down*,

$$\chi(\mathbf{x}) = \begin{cases} \psi(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \text{ou} \\ \psi(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{cases} \quad (2.14)$$

O princípio da indistinguibilidade de um sistema de férmions requer que a função de onda, que descreve o sistema de muitos elétrons, seja antissimétrica em relação a uma inversão nas coordenadas  $\mathbf{x}$  (posição e spin) de quaisquer dois elétrons [45], de modo que

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_N) = -\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_N). \quad (2.15)$$

O Princípio da Exclusão de Pauli estabelece que dois elétrons não podem ocupar o mesmo estado quântico. Isso é consequência direta da condição de antissimetria. Uma das primeiras tentativas de construção de uma função de onda foi a partir de um produto de funções spin-orbital. Essa relação é conhecida como produto de Hartree, e é representado por:

$$\Psi^{PH}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2) \dots \chi_N(\mathbf{x}_N). \quad (2.16)$$

Assumindo a independência dos elétrons, ainda existe uma deficiência básica no Produto de Hartree: ele não leva em conta a indistinguibilidade dos elétrons, mais, especificamente, distingue o elétron 1 como ocupando o spin orbital  $\chi_1$ , o elétron 2 ocupando o spin orbital  $\chi_2$  e assim sucessivamente. O princípio da antissimetria não faz distinção entre elétrons idênticos, porém, requer que a função de onda eletrônica seja antissimétrica com relação a troca de coordenadas de quaisquer dois elétrons. O problema foi solucionado através do uso do Determinante de Slater.

Como a antissimetria é uma característica intrínseca dos determinantes, uma maneira conveniente de expressar a função de onda eletrônica, para um sistema de muitos corpos, é expandí-la em termos de um conjunto completo de funções, chamadas de determinantes de Slater. O determinante de Slater é uma ferramenta matemática usada em Mecânica Quântica para gerar funções de onda antissimétricas que descrevam os estados coletivos de vários férmions e que estejam de acordo com o Princípio da Exclusão de Pauli [46].

Sabendo que a função de onda eletrônica deve ser necessariamente antissimétrica e que o Produto de Hartree não satisfaz este princípio, devemos transformar a função de onda eletrônica num conjunto completo de funções determinantis, já que a antissimetria é uma característica dos determinantes. Essas funções são conhecidas como determinantes de Slater, e têm a forma geral:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_N) & \chi_2(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (2.17)$$

A constante  $(N!)^{-1/2}$  é um fator de normalização. Quando a função de onda é escrita na forma de um determinante, que é construído fazendo-se uma combinação linear dos produtos de Hartree, o princípio da exclusão de Pauli é satisfeito, ou seja, a função de onda definida em termos de um único determinante de Slater, é antissimétrica com relação a troca das coordenadas de dois elétrons.

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = |\chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2) \dots \chi_N(\mathbf{x}_N)\rangle = |\chi_1\chi_2 \dots \chi_N\rangle. \quad (2.18)$$

A troca de coordenadas de dois elétrons corresponde a troca de duas linhas do determinante de Slater, o que muda o sinal do determinante. Ter dois elétrons ocupando o mesmo spin orbital corresponde a ter duas colunas idênticas no determinante, que o faz ser zero. Portanto, não mais do que um elétron pode ocupar um spin orbital.

## 2.2 A Teoria do Funcional da Densidade.

---

A Teoria do Funcional da Densidade tornou-se, ao longo dos anos, um dos mais importantes métodos para cálculos de estrutura eletrônica em moléculas e sólidos. Os métodos de função de onda tradicionais, variacionais ou perturbativos podem ser aplicados para encontrar resultados altamente precisos em sistemas menores, fornecendo parâmetros para o desenvolvimento de funcionais de densidade, que podem, então, ser aplicados a sistemas muito maiores [47]. Assim, a DFT consagrou-se como uma atraente alternativa para a solução de sistemas multieletrônicos, pois alia uma certa simplicidade a uma precisão notável, além de reduzir o custo computacional e o espaço de memória utilizado.

Devido às facilidades computacionais, aliadas a uma fundamentação teórica consistente, essa metodologia alcançou um sucesso notório, incentivando o seu uso na investigação

de moléculas empregadas em pesquisas farmacêuticas, biotecnológicas, na ciência de materiais, eletroquímica, microeletrônica, entre outros.

Desde o desenvolvimento da Mecânica Quântica e a concepção da equação de Schrödinger, a procura por metodologias consistentes e adequadas para se resolver tal equação tem sido uma motivação central, tanto para a Física quanto para a Química. Paul A. M. Dirac, um dos fundadores da Física Quântica, expressou o problema, em 1929, da seguinte forma: “As leis fundamentais necessárias para o tratamento matemático de grande parte da Física e de toda a Química são, portanto, totalmente conhecidas, e a dificuldade reside apenas no fato de que a aplicação dessas leis leva a equações que são demasiado complexas para serem resolvidas”. Para Dirac, as dificuldades matemáticas são o principal empecilho para que a Mecânica Quântica produza avanços ainda mais importantes.

Uma alternativa bastante atraente para resolver a equação de Schrödinger foi proposta por H. Thomas e Enrico Fermi. Eles desenvolveram um método aproximado considerando a distribuição de um gás de elétrons para encontrar o funcional de energia. Nesta teoria, em vez da função de onda do sistema considerado, utiliza-se a densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$ . A densidade eletrônica é a grandeza básica usada na DFT. Ela deve ser considerada como um observável mecânico quântico, o que possibilita uma formação conceitual mais acessível, contrariamente ao caráter abstrato da função de onda multieletrônica total que aparece em outros métodos da química quântica referentes à resolução da equação de Schrödinger [48].

Apesar de ser interessante pela sua simplicidade, a aproximação de Thomas-Fermi não obteve sucesso satisfatório, pois ainda não existia um formalismo que estabelecesse a dependência direta de  $\rho(\mathbf{r})$  com o Hamiltoniano eletrônico e, portanto, com a energia eletrônica do sistema. O uso da densidade eletrônica como variável básica foi rigorosamente legitimado com a publicação de dois teoremas por Hohenberg e Kohn em 1964 [49], que fornecem os fundamentos da Teoria do Funcional da Densidade. Apenas um ano depois, Kohn e Sham propuseram uma forma metódica para se obter o funcional de energia, desenvolvendo um conjunto de equações auto-consistentes que incluíam aproximadamente efeitos de troca e correlação. Desde então, a Teoria do Funcional da Densidade tem atraído cada vez mais a comunidade científica e é usada hoje de maneira muito abrangente no estudo de átomos, moléculas e sólidos.

As extensões da DFT, implementadas em grande parte dos pacotes computacionais, têm sido utilizadas com sucesso considerável. Por exemplo, com o desenvolvimento de uma DFT para estudar problemas dependentes do tempo, tornou-se possível obter espectros de absorção óptica, espectros de fluorescência, entre tantas outras propriedades moleculares. Existem também extensões da DFT que permitem o estudo de sistemas magnéticos e supercondutores, antes não aplicáveis à DFT original.

Apesar disso, a Teoria do Funcional da Densidade possui, ainda hoje, algumas limitações. Em se tratando de cálculos de propriedades de resposta estática ou dinâmica muitas aproximações comuns aos funcionais levam a erros grandes ou mesmo a comportamentos físicos incorretos. Exemplos onde tais falhas ocorrem são: a polarizabilidade em moléculas alongadas, distribuição de carga eletrônica e energias de excitação para transferência de carga. Esses problemas estão, muitas vezes, relacionados a erros de auto-interação e isso dificulta muitos usos potenciais da DFT. No que diz respeito a interações intermoleculares e estados excitados, a limitação da DFT decorre de funcionais delocalizados, que entra em contraste com a situação física que exige uma localização ora na molécula doadora ora na molécula aceptora. Para contornar esse problema, há algum tempo foi proposta a inclusão de um parâmetro  $\omega$  que, quando otimizado, separaria satisfatoriamente a energia de Kohn-Sham, e o termo de troca em fatores de longo e curto alcance [50]. Nesse trabalho, contudo, foi usado uma otimização global para o parâmetro  $\omega$ , independente das moléculas consideradas. No presente estudo, propomos uma otimização para  $\omega$  dedicada a cada sistema tratado. Mostraremos como esse procedimento se mostra superior em termos de energia *HOMO-LUMO* e outras propriedades de interesse no campo da condução em orgânicos.

### 2.2.1 O Modelo de Thomas-Fermi.

A ideia fundamental na Teoria do Funcional da Densidade é o uso da densidade eletrônica  $-\rho(r)-$  como variável básica. Historicamente, a tentativa do uso da densidade eletrônica na descrição de um sistema eletrônico foi feita pela primeira vez por Drude, em 1900, quando aplicou a teoria cinética dos gases a um metal, considerado como um gás homogêneo de elétrons livres, para desenvolver a sua teoria a respeito da condução térmica

e elétrica [51].

Posteriormente, em 1927, uma aproximação baseada somente na densidade eletrônica foi proposta por Thomas e Fermi. Nesse trabalho foram usadas considerações estatísticas para aproximar a distribuição de elétrons em um átomo. A afirmação de Thomas: “os elétrons estão distribuídos uniformemente em um espaço de fase<sup>1</sup> na razão de dois elétrons para cada elemento de volume  $h^3$ ” [52], sugere que:

1. o espaço é dividido em pequenos cubos (células) de lado  $l$  e volume  $\Delta V = l^3$ ;
2. cada cubo contém um número fixo de elétrons  $\Delta N$ ;
3. os elétrons em cada cubo se comportam como férmions independentes a 0K;
4. os cubos são independentes entre si.

Dessa forma, calculando os níveis de energia no cubo, o número de elétrons e a energia  $\Delta E$  em cada cubo, desprezando-se quaisquer efeitos relativísticos, podia-se obter a energia total  $E_{TF}[\rho]$  do sistema.

Os níveis de energia no cubo, semelhante a uma caixa de potencial infinito, são dados por [52]:

$$\varepsilon(n_x, n_y, n_z) = \frac{h^2}{8ml^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \frac{h^2}{8ml^2}R^2, \quad (2.19)$$

com  $n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots$ , sendo os números quânticos do sistema. Os níveis são preenchidos respeitando o princípio da exclusão de Pauli, a partir do estado de menor energia até o nível ocupado  $\varepsilon_F$  de maior energia, chamado de energia de Fermi.

Para números quânticos altos, isto é, grandes valores de  $R$ , o número de níveis de energia distintos com energia menor do que  $\varepsilon$  pode ser aproximado pelo volume do octante de uma esfera com raio  $R$  no espaço  $(n_x, n_y, n_z)$ . Este número é:

$$\Phi(\varepsilon) = \frac{1}{8} \left( \frac{4\pi R^3}{3} \right) = \frac{\pi}{6} \left( \frac{8ml^2\varepsilon}{h^2} \right)^{(3/2)}. \quad (2.20)$$

O número de níveis de energia entre  $\varepsilon$  e  $\varepsilon + \delta\varepsilon$  é, por consequência:

$$g(\varepsilon)\Delta\varepsilon = \Phi(\varepsilon + \delta\varepsilon) - \Phi(\varepsilon)$$

---

<sup>1</sup>Espaço de fase é definido como o espaço formado pelas posições generalizadas e seus respectivos momentos conjugados.

$$= \frac{\pi}{4} \left( \frac{8ml^2}{h^2} \right)^{(3/2)} \varepsilon^{(1/2)} \delta\varepsilon + 0((\delta\varepsilon)^2), \quad (2.21)$$

o que resulta em:

$$g(\varepsilon) = \frac{\pi}{4} \left( \frac{8ml^2}{h^2} \right)^{(3/2)} \varepsilon^{(1/2)}, \quad (2.22)$$

onde  $g(\varepsilon)$  é a densidade de estados de energia.

Fazendo uso da estatística quântica de Fermi-Dirac, é possível calcular a distribuição de probabilidades para a ocupação dos estados de energia permitidos para um determinado número de partículas. Esta é a chamada distribuição de Fermi-Dirac [53],

$$n_i = \frac{g_i}{1 + e^{(\varepsilon - \mu)/KT}} \Rightarrow f(\varepsilon) = \frac{1}{1 + e^{(\varepsilon - \varepsilon_F)/KT}}, \quad (2.23)$$

onde a energia de Fermi,  $\varepsilon_F$ , é o potencial químico  $\mu$  quando  $T \rightarrow 0$ .

A energia de Fermi,  $\varepsilon_F$  é a energia do mais alto estado quântico de um sistema de férmions a  $0K$ . Quando o potencial químico for igual a energia de Fermi ( $T \rightarrow 0$  e  $g_i = 1$ ), a função passa a ser chamada de função de Fermi.

$$f(\varepsilon) = \begin{cases} 1, & \varepsilon < \varepsilon_F, \\ 0, & \varepsilon > \varepsilon_F. \end{cases} \quad (2.24)$$

Todos os estados com energia menor do que  $\varepsilon_F$  estão ocupados, e aqueles com energia maior do que  $\varepsilon_F$  estão desocupados.

Como os elétrons dentro de cada célula de volume  $l^3$  não interagem entre si, a energia  $\Delta E$  e o número de elétrons  $\Delta N$  podem ser calculados através de expressões da Mecânica Estatística para um gás de férmions não interagentes em uma caixa [54]:

$$\begin{aligned} \Delta E &= 2 \int \varepsilon f(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon \\ \Delta E &= 4\pi \left( \frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} l^3 \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon \\ \Delta E &= \frac{8\pi}{5} \left( \frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} l^3 \varepsilon_F^{5/2} \end{aligned} \quad (2.25)$$

O fator 2 presente na equação é devido ao fato de cada nível de energia ser duplamente ocupado: um elétron com spin  $\alpha$  e outro com spin  $\beta$ .

Semelhantemente, calculamos o número de elétrons  $\Delta N$  na célula:

$$\begin{aligned}\Delta N &= 2 \int f(\varepsilon)g(\varepsilon)d\varepsilon \\ \Delta N &= 4\pi \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} l^3 \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon^{1/2}d\varepsilon \\ \Delta N &= \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} l^3 \varepsilon_F^{3/2}\end{aligned}\tag{2.26}$$

Das equações 2.25 e 2.26, temos:

$$\begin{aligned}\Delta E &= \frac{3}{5}\Delta N\varepsilon_F \\ &= \frac{3h}{10m} \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3} l^3 \left(\frac{\Delta N}{l^3}\right)^{5/3}.\end{aligned}\tag{2.27}$$

Esta equação é uma relação entre a energia cinética total e a densidade eletrônica  $\rho = \Delta N/l^3 = \Delta N/\Delta V$  para cada célula no espaço. Então, Thomas e Fermi encontraram uma expressão para a energia cinética desse sistema não interagente através da integração sobre todos os estados.

$$T_{TF}[\rho] = C_F \int \rho^{5/3}(\mathbf{r})d\mathbf{r}.\tag{2.28}$$

Este é o conhecido funcional de energia cinética de Thomas-Fermi. Além do mais, pode-se dizer que essa foi a primeira ideia que se teve a respeito da Aproximação da Densidade Local, que será vista mais adiante. Nessa aproximação, propriedades eletrônicas são determinadas como funcionais da densidade eletrônica aplicando localmente relações apropriadas para um sistema eletrônico homogêneo.

Considerando apenas a atração clássica núcleo-elétron e a repulsão clássica elétron-elétron, foi possível computar a energia total de Thomas-Fermi:

$$\begin{aligned}
E_{TF}[\rho] &= T_{TF}[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho]. \\
E_{TF}[\rho] &= C_F \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (2.29)
\end{aligned}$$

onde

$$C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \quad ; \quad v(\mathbf{r}) = -\frac{Z}{\mathbf{r}}.$$

Assim:

$$E_{TF}[\rho] = C_F \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - Z \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{\mathbf{r}} d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (2.30)$$

Este é o funcional de energia de Thomas-Fermi para átomos. As equações de Thomas-Fermi, juntamente com um princípio variacional assumido, representaram o primeiro esforço para definir uma teoria do funcional da densidade. O trabalho de Thomas-Fermi era atraente em sua simplicidade em comparação com as abordagens baseadas na função de onda e, assim, os primeiros modelos DFT encontraram um uso generalizado em Física do Estado Sólido. No entanto, embora essas equações sejam de interesse histórico significativo, as suposições implícitas suficientemente imprecisas, o fracasso das teorias fundadas com pouco rigor (nenhum princípio variacional foi estabelecido), levaram a ter pouco impacto sobre a Química. Esse estado de coisas, sofreu grande mudança quando Hohenberg e Kohn provaram dois teoremas críticos para estabelecer a DFT como uma legítima metodologia químico-quântica.

### 2.2.2 Teoremas de Hohenberg e Kohn.

O uso da densidade eletrônica como variável básica foi apropriadamente reconhecida em um artigo de 1964 por Pierre Hohenberg e Walter Kohn [49]. Neste, os pesquisadores

postularam dois teoremas que estabelecem que, para moléculas com estados fundamentais não degenerados, a energia do estado fundamental, a função de onda e as demais propriedades do sistema são determinadas unicamente pela densidade eletrônica. Ainda nesse artigo, é tecida uma discussão sobre o método de Thomas-Fermi e suas limitações.

O Hamiltoniano de um sistema multieletrônico, dentro da Aproximação de Born-Oppenheimer, em unidades atômicas, desprezando-se os efeitos relativísticos é:

$$\hat{H}_{el} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (2.31)$$

na qual  $v(\mathbf{r}_i) = - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}}$  é a energia potencial entre os elétrons e os núcleos, que depende das coordenadas ( $\mathbf{r}$ ) do elétron  $i$  e das coordenadas nucleares. Entretanto, ao se utilizar um sistema com núcleos fixos, as coordenadas nucleares deixam de ser observáveis, e a energia potencial  $v(\mathbf{r}_i)$  passa a depender somente das coordenadas eletrônicas, o que se conhece como potencial externo. Uma vez que se estabelece o potencial externo  $v(\mathbf{r}_i)$  e o número  $N$  de elétrons do sistema, podemos determinar a função de onda e a energia da molécula ao solucionar a equação de Schrödinger.

Juntos, Hohenberg e Kohn demonstraram que a densidade de probabilidade eletrônica podia ser considerada como uma variável essencial, indicando que o potencial externo, derivado da conformação nuclear para o caso de moléculas, e o número de elétrons de um sistema, podem ser determinados univocadamente pela densidade eletrônica, o que levaria a obter a energia do estado fundamental de qualquer sistema molecular e, conseqüentemente, todas as suas propriedades eletrônicas. Dessa maneira, pode-se dizer que a densidade eletrônica contém toda a informação necessária para descrever o sistema.

Temos então que a densidade eletrônica é definida por:

$$\rho(\mathbf{r}) = \int \cdots \int \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N) \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \cdots d\mathbf{r}_N, \quad (2.32)$$

em que  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N)$  é a solução do estado fundamental do Hamiltoniano.

Feito dessa forma, a energia do estado fundamental do sistema é dada por:

$$\begin{aligned}
E_0 &= \int \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \\
E_0 &= \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle.
\end{aligned} \tag{2.33}$$

O potencial externo pode ser separado em um funcional da densidade eletrônica e, nesse caso, a energia do estado fundamental vai ser escrita na forma:

$$E_0 = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle + \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \tag{2.34}$$

Assim, fica claro que o número de elétrons,  $N$ , e o potencial externo em que estes se movem definem completamente o sistema de muitos elétrons, ou seja, o Hamiltoniano do sistema [44].

### Primeiro Teorema

O primeiro teorema diz que o potencial externo  $v(\mathbf{r})$  é univocadamente determinado, a menos de uma constante aditiva irrelevante, pela densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$ . Suponhamos que existam dois sistemas com a mesma densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$ , mas com potenciais externos diferentes, ou seja,  $v(\mathbf{r})$  e  $v'(\mathbf{r})$ . Consequentemente teríamos dois Hamiltonianos  $\hat{H}$  e  $\hat{H}'$  e duas funções de onda  $\Psi$  e  $\Psi'$ . Tomando  $\Psi'$  como função tentativa para o Hamiltoniano  $H$  e usando o princípio variacional de Rayleigh-Ritz [55] temos:

$$\begin{aligned}
E_0 &< \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' + \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle \\
E_0 &< \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle \\
E_0 &< E'_0 + \int \rho(\mathbf{r}) [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] d\mathbf{r}
\end{aligned} \tag{2.35}$$

Da mesma maneira, peguemos  $\Psi$  como função tentativa para o Hamiltoniano  $H'$ :

$$\begin{aligned}
E'_0 &< \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{H} + \hat{H}' - \hat{H} | \Psi \rangle \\
E'_0 &< \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H}' - \hat{H} | \Psi \rangle \\
E'_0 &< E_0 + \int \rho(\mathbf{r}) [v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})] d\mathbf{r}
\end{aligned} \tag{2.36}$$

Somando as equações 2.35 e 2.36 obtemos uma contradição:

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0, \tag{2.37}$$

que surge devido à suposição de que existam dois potenciais externos distintos com a mesma densidade para o estado fundamental. Assim temos uma relação entre a densidade  $\rho$  e o potencial externo  $v$  que garante que podemos escrever a energia como um funcional único da densidade eletrônica do estado fundamental, ou seja,

$$E_0 = E_v[\rho(\mathbf{r})]. \tag{2.38}$$

O índice  $v$  é colocado com o objetivo de explicitar a dependência com o potencial externo  $v(\mathbf{r})$ .

Utilizando este teorema, podemos escrever todos os outros termos do Hamiltoniano e a energia total, em princípio, como um funcional da densidade eletrônica:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho]. \tag{2.39}$$

Se o operador energia potencial,  $V_{ne}[\rho]$ , produto da interação núcleo-elétron, é aplicado à densidade eletrônica, obtemos:

$$V_{ne}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \tag{2.40}$$

Assim,

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \tag{2.41}$$

### Segundo Teorema

O segundo teorema estabelece que a energia do estado fundamental, obtida a

partir da densidade exata  $\rho(\mathbf{r})$  corresponde ao mínimo do funcional de energia. Qualquer densidade diferente  $\rho'(\mathbf{r}) \neq \rho(\mathbf{r})$  conduzirá a uma energia maior do que a energia do estado fundamental

$$E[\rho] \leq E[\rho']. \quad (2.42)$$

Esse teorema é análogo ao princípio variacional para a função de onda, evidenciando que a densidade correta é aquela que minimiza o funcional da energia.

Podemos, então, definir uma nova quantidade, que é obtida a partir da soma dos operadores energia cinética e repulsão elétron-elétron. É o chamado funcional universal, pois  $T$  e  $V_{ee}$  aplicam-se universalmente a todos os sistemas eletrônicos. O então funcional universal, também conhecido como Funcional de Hohenberg-Kohn, é definido como:

$$F_{HK}[\rho] = \langle \Psi | T + V_{ee} | \Psi \rangle. \quad (2.43)$$

Uma vez conhecida a forma explícita desse funcional, podemos aplicá-lo a qualquer sistema. De acordo com o princípio variacional, tem-se

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} \leq F_{HK}[\rho'] + \int \rho'(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} = E[\rho']. \quad (2.44)$$

Isso significa que para qualquer densidade  $\rho'(\mathbf{r})$ , a energia total obtida representa um estado ligado de energia maior do que a energia exata do estado fundamental do sistema.

### 2.2.3 Formalismo de Kohn-Sham.

As equações de Kohn-Sham (KS) podem ser consideradas como uma versão das equações de Hartree-Fock para um sistema composto de partículas não interagentes sujeitas ao mesmo potencial externo  $v_s(\mathbf{r}_i)$ , que é uma quantidade escolhida de tal maneira que a densidade eletrônica seja igual a densidade exata da molécula em estudo.

O sistema de partículas não interagentes tem um Hamiltoniano na seguinte forma:

$$H_s = \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(\mathbf{r}) \right] \quad (2.45)$$

$$H_s = \sum_{i=1}^N h_i^{ks}, \quad (2.46)$$

onde  $h_i^{ks}$  é o Hamiltoniano Kohn-Sham para um elétron. Aqui, todos os subíndices  $s$  referem-se às partes do sistema não interagente.

Em função de os elétrons serem não interagentes, suas coordenadas estão desacopladas e suas funções de onda são um simples produto de funções de onda de um elétron, chamados spin-orbitais, satisfazendo:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (2.47)$$

onde  $\psi_i(\mathbf{r})$  são as autofunções da equação Kohn-Sham.

Podemos assumir implicitamente que a função de onda de Kohn-Sham é um único determinante de Slater, tal que os  $\psi'_i$ 's sejam as autofunções associadas aos  $N$  autovalores de mais baixa energia do Hamiltoniano monoelétrônico:

$$\Psi_s = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{x}_1) & \psi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \psi_N(\mathbf{x}_1) \\ \psi_1(\mathbf{x}_2) & \psi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \psi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{x}_N) & \psi_2(\mathbf{x}_N) & \cdots & \psi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}. \quad (2.48)$$

Para o sistema em questão, a energia cinética e a densidade eletrônica podem ser calculadas de maneira única,

$$T_s[\rho] = \left\langle \Psi_s \left| \sum_i^N \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) \right| \Psi_s \right\rangle = \sum_i^N \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \psi_i \right\rangle \quad (2.49)$$

$$\rho_s(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\psi_i|^2, \quad (2.50)$$

de modo que a energia cinética possa ser calculada exatamente.

Vimos que a energia do estado fundamental para um sistema multieletrônico pode ser obtida como o mínimo do funcional de energia

$$E[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F_{HK}[\rho] \quad (2.51)$$

onde,

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho]. \quad (2.52)$$

A densidade eletrônica do estado fundamental é aquela que minimiza  $E_v[\rho]$  e, portanto, deve satisfazer o princípio estacionário  $\delta E[\rho] = 0$ , sujeito a restrição de N-representabilidade:

$$\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} - N = 0. \quad (2.53)$$

A minimização da energia com esta restrição pode ser feita usando o multiplicador de Lagrange  $\mu$ :

$$\begin{aligned} \delta \left\{ E_v[\rho] - \mu \left[ \int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} - N \right] \right\} &= 0 \\ \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} - \mu \frac{\delta}{\delta \rho(\mathbf{r})} \left( \int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} - N \right) &= 0 \\ \mu = \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{\delta}{\delta \rho(\mathbf{r})} \left( \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F_{HK}[\rho] \right) \\ \mu &= v(\mathbf{r}) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \end{aligned} \quad (2.54)$$

Como a energia cinética real do sistema interagente,  $T[\rho]$ , difere da energia cinética não interagente,  $T_s[\rho]$ , apesar de compartilharem a mesma densidade, Kohn e Sham reescreveram o funcional  $F_{HK}[\rho]$  de tal modo que a componente  $T_s[\rho]$  da energia cinética pudesse ser calculada de modo exato.

$$F_{HK}[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (2.55)$$

$$F_{HK}[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (2.56)$$

com  $E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho]$ .

A energia de troca e correlação  $E_{xc}[\rho]$  inclui não só as interações eletrônicas, mas

também a correção da energia cinética. A equação de Lagrange agora torna-se:

$$\begin{aligned}\mu &= v(\mathbf{r}) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \\ \mu &= v(\mathbf{r}) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \\ \mu &= v_{eff}(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}.\end{aligned}\tag{2.57}$$

Se pensarmos em aproximar a verdadeira função de onda por um produto de orbitais não interagentes e, em seguida, minimizar a energia, encontramos a equação de Hartree-Fock, que produz um potencial efetivo [52]:

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}),\tag{2.58}$$

com o potencial de troca e correlação:

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})},\tag{2.59}$$

que inclui todas as interações de muitas partículas.

Fazendo  $v_s(\mathbf{r}) = v_{eff}(\mathbf{r})$  na equação:

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_s(\mathbf{r}) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i,$$

obtemos as equações monoelétrônicas, que devem ser resolvidas de modo autoconsistente, já que o potencial efetivo depende das funções de onda monoelétrônicas:

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i,\tag{2.60}$$

sendo,

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\psi_i|^2.\tag{2.61}$$

Para isso, uma estimativa inicial pode ser feita. O problema de autovalor é, em seguida, resolvido; a densidade é calculada e um novo potencial é encontrado. Estes passos são repetidos até que não haja mudança apreciável na saída de um ciclo para outro, ou seja, até que a autoconsistência seja atingida.

A energia eletrônica total torna-se então,

$$\begin{aligned}
E[\rho] &= T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \\
E[\rho] &= \sum_i^N \int \psi_i^* \left( -\frac{1}{2}\nabla^2 \right) \psi_i d\mathbf{r} + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \\
E[\rho] &= \sum_i^N \int \psi_i^* \left( -\frac{1}{2}\nabla^2 \right) \psi_i d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho] + \\
&\quad \int \left[ v_{eff}(\mathbf{r}) - \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) \right] \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \\
E[\rho] &= \sum_i^N \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) \right| \psi_i \right\rangle - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho] - \int v_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \\
E[\rho] &= \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho] - \int v_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \tag{2.62}
\end{aligned}$$

onde:

$$\begin{aligned}
\sum_i^N \varepsilon_i &= \sum_i^N \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) \right| \psi_i \right\rangle \\
&= T_s[\rho] + \int v_{eff}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}.
\end{aligned}$$

As equações de Kohn-Sham, geram equações monoelétrônicas que descrevem sistemas multieletrônicos. Além disso, as equações KS são, em princípio, exatas e produzem a densidade exata. Tudo o que precisamos conhecer é  $E_{xc}$  em função de  $\rho$ . Hohenberg e Kohn ao provar que um funcional da densidade deve existir, infelizmente não forneceram qualquer orientação quanto a sua forma. Como resultado, um esforço considerável de pesquisa foi dedicado a encontrar funções da densidade que podem ser razoavelmente aproximadas de  $E_{xc}$ .

### 2.2.4 Funcionais de Troca e Correlação.

O maior impasse da Teoria do Funcional da Densidade é que funcionais exatos para troca e correlação não são conhecidos. Entretanto é possível fazer aproximações, já que a forma explícita de  $E_{xc}[\rho]$  não é conhecida.

A qualidade do funcional de densidade depende da precisão da aproximação escolhida para o funcional da energia de troca e correlação. Há, no entanto, alguns problemas e falhas ditas intrínsecas à DFT com relação a funcionais aproximados. Tais falhas podem ser verificadas através dos resultados inapropriados fornecidos por eles. Sistemas de transferência de carga, conjugação  $\pi$  estendida, energias de dissociação e gaps de semicondutores e isolantes podem ser considerados como exemplos representativos onde tais falhas são observadas [56]. Muitas dessas falhas podem ser atribuídas ao erro de auto-interação (*SIE*, *Self Interaction Error*) [57] que tais funcionais incluem. Nas teorias baseadas na função de onda, as interações de Coulomb são computadas apenas para interações de duas partículas, ou seja, um elétron não interage consigo mesmo. Já nas teorias baseadas no funcional da densidade, a energia é uma função da densidade de partículas únicas, de modo que não há como distinguir com precisão as interações de dois corpos. O SIE é mais claro para sistemas de um elétron, mas, para sistemas multieletrônicos, cuja densidade é definida por um único determinante de Slater, pode-se definir a energia de auto-interação, grosseiramente, como a soma das energias de cada orbital interagindo consigo mesmo.

#### 2.2.4.1 Aproximação da Densidade Local

Hohenberg e Kohn mostraram que se a densidade varia de forma extremamente lenta com a posição, a energia de troca e correlação,  $E_{xc}[\rho]$ , pode ser escrita como [58]:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (2.63)$$

em que  $\varepsilon_{xc}(\rho)$  representa a energia de troca e correlação por partícula de um gás de elétrons homogêneo e com densidade  $\rho$ . Este gás, denominado “Jellium” [59], é um sistema

hipotético, eletricamente neutro, de volume infinito com um número infinito de elétrons não interagentes movendo-se no espaço. Através do gás, a carga positiva é contínua e está distribuída de maneira uniforme.

O potencial de troca e correlação correspondente torna-se:

$$v_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) + \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial \varepsilon_{xc}(\rho)}{\partial \rho}. \quad (2.64)$$

Esta é a chamada Aproximação da Densidade Local (LDA - *Local Density Approximation*). Dentro desta aproximação é possível separar  $\varepsilon_{xc}$  como a soma de uma parte de troca e uma de correlação:

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho). \quad (2.65)$$

A componente de troca é dada pelo funcional da energia de troca de Dirac [58]:

$$\begin{aligned} E_x^{Dirac}[\rho] &= - \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int (\rho(\mathbf{r}))^{4/3} d\mathbf{r}, \\ \varepsilon_x^{LDA}(\rho) &= \frac{\delta E_x^{Dirac}}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \\ \varepsilon_x^{LDA}(\rho) &= - \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} (\rho(\mathbf{r}))^{1/3}. \end{aligned} \quad (2.66)$$

A parte de correlação  $\varepsilon_c(\rho)$  foi postamente avaliada e os resultados parametrizados por Vosco, Wilk e Nusair a partir dos dados obtidos usando uma simulação de Monte Carlo [60].

#### 2.2.4.2 Aproximação da Densidade de Spin Local.

Esta aproximação é recomendada para sistemas de camada aberta em que é considerada explicitamente a existência do spin. Enquanto na LDA os elétrons com spin emparelhados ocupam o mesmo orbital espacial  $\psi_i$ , a LSDA (*Local Spin Density Approximation*) permite que dois elétrons que ocupem um orbital estejam descritos por funcionais diferentes  $\psi_i^\alpha$  e  $\psi_i^\beta$ .

Aqui podemos separar a densidade segundo o spin eletrônico de cada partícula:

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho^\alpha(\mathbf{r}) + \rho^\beta(\mathbf{r}). \quad (2.67)$$

Com base nisto,  $E_{xc}$  se converte em um funcional que depende das densidades  $\rho^\alpha$  e  $\rho^\beta$ :

$$E_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = E_x[\rho^\alpha, \rho^\beta] + E_c[\rho^\alpha, \rho^\beta]. \quad (2.68)$$

O potencial é obtido ao substituir o novo funcional  $E_{xc}$ :

$$v_{xc}^\alpha = \frac{\delta E_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta]}{\delta \rho^\beta} \quad ; \quad v_{xc}^\beta = \frac{\delta E_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta]}{\delta \rho^\alpha} \quad (2.69)$$

Os cálculos são realizados semelhantemente aos da Aproximação da Densidade Local, separando cada um dos spins.

### 2.2.4.3 Aproximação por Gradiente Generalizado.

Embora as aproximações LDA e LSDA funcionem bem para sistemas com uma densidade constante local, existem falhas em situações em que a densidade sofre mudanças rápidas, tais como em moléculas. Durante muito tempo, a única aproximação disponível para  $E_{xc}[\rho]$  era a LDA, então, a DFT obtia sucesso satisfatório apenas em física do estado sólido, tendo pouco impacto na química computacional. Um aperfeiçoamento a essas aproximações pode ser efetuado ao considerar uma informação suplementar sobre a densidade eletrônica. Dentro dessa perspectiva, sugere-se a inclusão do gradiente da densidade de elétrons,  $\nabla\rho(\mathbf{r})$ , de forma a levar em conta a não homogeneidade da densidade eletrônica real. Incluir o gradiente de densidade eletrônica como sendo uma expansão de Taylor da densidade uniforme foi a primeira tentativa de se obter melhores aproximações para a energia de troca e correlação.

Entretanto, essa aproximação chamada Aproximação da Expansão do Gradiente (GEA, do inglês *Gradient Expansion Approximation*) não apresentou melhorias significantes

no que se refere a cálculos de sistemas reais. Isso impulsionou o desenvolvimento de novos funcionais que pudessem corrigir o comportamento assintótico da GEA para distâncias relativamente grandes. Feito isto, o funcional de troca em sua forma geral, torna-se [44]:

$$E_x^{GGA}[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}) F(s) d\mathbf{r}. \quad (2.70)$$

O gradiente de densidade  $s$  foi definido como:

$$s = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{(2K_F\rho)}, \quad (2.71)$$

com  $K_F = (3\pi^2\rho)^{1/3}$ .

Para  $F(s) = 1$ , a equação 2.70 apresenta a mesma forma da aproximação LDA. Desse modo, as diferentes formas de  $F$  definem os diferentes funcionais de troca e correlação. O conjunto desses funcionais é chamado de Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA - *Generalized Gradient Approximation*).

Alguns funcionais de troca GGA mais comumente usados são os de Perdew (1986) e Becke(1988). Os funcionais de correlação corrigidos pelo gradiente mais conhecidos são os de Lee-Yang-Parr (LYP), Perdew de 1986 (P86), Perdew-Yang 1991 (PW91) e Becke (B96). O funcional de troca PBE-GGA, proposto por Perdew, Burke e Ernzerhof não utiliza parâmetros empíricos e, através de consecutivas revisões, é considerado um dos mais precisos disponíveis atualmente. Cada um desses funcionais tem uma expressão matemática particular.

#### 2.2.4.4 Funcionais Híbridos e Meta-GGA.

As aproximações LDA, LSDA e GGA trouxeram uma grande melhoria no âmbito dos funcionais de troca e correlação. Vários deles foram desenvolvidos com o intuito de reproduzir a energia de troca e correlação correta. Para isso, esses funcionais apresentam alguns parâmetros que são otimizados de forma a atender parte dos requisitos necessários que um funcional exato deve possuir, como descrever o comportamento assintótico correto para longas distâncias.

Um pouco mais sofisticados que os funcionais GGA são os funcionais meta-GGA.

Enquanto que a GGA requer apenas a densidade local e o primeiro gradiente como entrada, o meta-GGA requer também a densidade orbital da energia cinética. Portanto, esse método consiste em estender a expansão do gradiente generalizado para gradientes de segunda ordem e também levar em conta a densidade da energia cinética dos orbitais Kohn-Sham ocupados de um sistema de elétrons que não interagem. Nesse caso, o funcional da energia de troca e correlação pode ser expresso como:

$$E_{xc}^{MGGA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}^{mga}(\rho, \nabla\rho, \nabla^2\rho, \tau)\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (2.72)$$

no qual a densidade de energia cinética  $\tau$  é dada por:

$$\tau = \frac{1}{2} \sum_i occ |\nabla\phi_i|^2,$$

sendo a soma acima sobre os orbitais Kohn-Sham ocupados.

Um dos primeiros funcionais meta-GGA propostos foi o funcional de correlação LAP que envolve o laplaciano da densidade eletrônica. Este funcional já foi validado em um certo número de sistemas e muitas melhoras têm sido alcançadas, especialmente para sistemas fracamente ligados e complexos de transferência de carga [61].

Um importante avanço no desenvolvimento de funcionais de troca e correlação se deu em 1993 com a inclusão de uma parte da troca de Hartree-fock no funcional. A ideia original veio de Axel Becke [62], que usou o método da conexão adiabática para argumentar que o funcional deve mesclar funcionais de troca e correlação corrigidos pelo gradiente com uma porção da troca exata de HF. Por exemplo, o popular B3LYP se define como:

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x)E_X^{LSDA} + a_0E_X^{HF} + a_xE_X^{B88} + (1 - a_c)E_C^{VWN} + a_cE_C^{LYP}, \quad (2.73)$$

onde  $E_X^{HF}$  é a energia de troca de Hartree-Fock e os parâmetros  $a_0$ ,  $a_x$  e  $a_c$  foram escolhidos de tal maneira que os cálculos concordem com os dados experimentais. O número 3 do funcional híbrido B3LYP se deve ao fato de que três coeficientes definem o tipo de combinação. Os funcionais híbridos proporcionam excelentes resultados para uma série de propriedades como, geometrias de equilíbrio, frequências vibracionais, momentos dipolares, entre outras.

Esses funcionais ocupam uma posição privilegiada em aplicações da Teoria do Funcional da Densidade, uma vez que fornecem resultados próximos à precisão química. O grande sucesso dos funcionais híbridos pode ser atribuído também a uma redução parcial do erro de auto-interação, sem deteriorar significativamente o equilíbrio entre a troca e a correlação. É importante considerar que, ao realizar um estudo, os funcionais adequados devem ser escolhidos de acordo com as propriedades e sistema de interesse.

### 2.2.5 Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo.

A maioria das pesquisas usando a metodologia DFT tem sido feitas para o estado fundamental de elétrons não-relativísticos com potenciais independentes do tempo. Porém, para o estudo de estados excitados, é preciso utilizar metodologias baseadas na dependência temporal. Sob certas condições muito gerais, é possível estabelecer uma correspondência entre as densidades dependentes do tempo  $\rho(\mathbf{r}, t)$  e os potenciais dependentes do tempo  $v_{ext}(\mathbf{r}, t)$  para um dado estado inicial [47]. Uma determinada evolução da densidade pode ser gerada por, no máximo, um potencial em função do tempo. Essa é a versão dependente do tempo do teorema de Hohenberg e Kohn, chamado teorema de Runge-Gross [63]. Podemos, ainda, definir um sistema fictício de elétrons não interagentes movendo-se em um potencial Kohn-Sham, cuja densidade é precisamente a do sistema real. O potencial de troca e correlação definido de maneira usual em qualquer dado instante depende do valor da densidade em todos os momentos anteriores, ou seja, torna-se um funcional de todo o histórico da densidade eletrônica. Esse funcional é deveras complexo; muito mais do que para o caso do estado fundamental. O conhecimento desse funcional implica a solução de todos os problemas de interação coulombiana dependentes do tempo.

Sabe-se que a evolução da função de onda é governada pela equação de Schrödinger dependente do tempo. Considerando um sistema de  $N$  elétrons não relativísticos, interagindo mutuamente através do potencial de Coulomb, e sob ação de um potencial externo dependente do tempo, o teorema de Runge-Gross afirma que duas densidades diferentes  $\rho(\mathbf{r}, t)$  e  $\rho'(\mathbf{r}, t)$ , evoluindo a partir de um estado inicial comum  $\Psi_0 = \Psi(t = 0)$ , sob a influência de dois potenciais diferentes  $v_{ext}(\mathbf{r}, t)$  e  $v'_{ext}(\mathbf{r}, t)$ , são sempre diferentes. A condição básica para isso é que esses potenciais sejam expandíveis em séries de Taylor

em torno de  $t_0$  e difiram por mais que uma simples constante puramente dependente do tempo, que não podem produzir a mesma densidade dependente do tempo [47], ou seja,

$$v_{ext}(\mathbf{r}, t) \neq v'_{ext}(\mathbf{r}, t) + c(t) \Rightarrow \rho(\mathbf{r}, t) \neq \rho'(\mathbf{r}, t). \quad (2.74)$$

Essa declaração implica uma correspondência biunívoca entre o potencial externo dependente do tempo e a densidade eletrônica dependente do tempo. Assim, a evolução de uma dada densidade corresponde à evolução de, no máximo, um único potencial dependente do tempo que, uma vez determinado, fornece as propriedades observáveis do sistema. De posse do Teorema de Runge Gross, podemos escrever as equações de Kohn-Sham dependentes do tempo:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi_i(\mathbf{r}, t) = \left[ -\frac{\nabla^2}{2} + v_s(\mathbf{r}, t) \right] \psi_i(\mathbf{r}, t), \quad (2.75)$$

cujas densidade é

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_i^N |\psi_i(\mathbf{r}, t)|^2, \quad (2.76)$$

exatamente a do sistema real.

O potencial  $v_s(\mathbf{r}, t)$  pode então convenientemente ser definido como:

$$v_s(\mathbf{r}, t) = v_{ext}(\mathbf{r}, t) + v_{Hartree}(\mathbf{r}, t) + v_{xc}(\mathbf{r}, t). \quad (2.77)$$

O primeiro termo à direita é o potencial externo. O potencial de Hartree,  $v_{Hartree}(\mathbf{r}, t)$ , é responsável pela interação eletrostática clássica entre os elétrons, e o potencial de troca e correlação,  $v_{xc}(\mathbf{r}, t)$ , é um funcional de todo o histórico da densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r}, t)$ .

Para o estudo de transferência de carga em moléculas e espectros de absorção óptica, é preciso utilizar a teoria do funcional da densidade dependente do tempo. Isso pode ser feito através da solução na forma de resposta linear [64] das equações de Kohn-Sham dependentes do tempo, dentro da aproximação adiabática, já que os estados acessíveis por absorção luminosa são a resposta do sistema a uma perturbação dependente do tempo.

## 2.3 Otimização Sistemática de Funcionais que Incluem Parâmetro de Correção de Longo Alcance (LRC).

---

Para que possam ser projetados dispositivos no domínio da eletrônica molecular é imprescindível entender os fundamentos da transferência de carga. Com isso, surge a necessidade de se ter cálculos eficientes e confiáveis para a simulação das estruturas moleculares de dispositivos reais, bem como para a previsão de suas propriedades eletrônicas. De uma forma generalizada, a Teoria do Funcional da Densidade tem obtido enorme sucesso na previsão de propriedades eletrônicas de materiais orgânicos devido à sua razoável acurácia e eficiência computacional. Apesar disso, intrinsecamente, os métodos DFT levam a uma má interpretação dos orbitais moleculares virtuais em relação aos orbitais moleculares ocupados. Isso é devido ao fato de que na DFT as energias dos orbitais virtuais são definidas com relação a um problema N-eletrônico versus N+1-eletrônico. Assim, é essencial que as fragilidades do método sejam identificadas e prováveis deficiências sejam previstas com devida antecedência.

A DFT geralmente prevê as geometrias do estado fundamental, espectros vibracionais e acoplamentos elétron-fônon na maioria das moléculas orgânicas com razoável precisão e produz resultados qualitativos e quantitativos, muitas vezes, corretos da estrutura eletrônica de moléculas e sólidos. A extensão dependente do tempo permite o cálculo e a interpretação de propriedades ópticas. Muito embora a DFT tenha se tornado uma excelente ferramenta para estudar uma gama de propriedades eletrônicas e estruturais de materiais orgânicos, melhorar a precisão e a eficiência dos cálculos continua sendo um grande desafio para a comunidade de desenvolvedores da Teoria do Funcional da Densidade. Alguns dos problemas que a DFT, na sua forma mais amplamente utilizada, é incapaz de descrever corretamente são: interações moleculares dispersivas de longo alcance, moléculas que apresentam conjugação  $\pi$  estendida, superestima propriedades ópticas e resulta em erros substanciais para excitações de transferência de carga [56]. Esse último, que é de nosso interesse, se trata de um dos problemas centrais da eletrônica molecular.

Um dos poucos resultados exatos que podem ser provados usando DFT é que o autovalor Kohn-Sham para o orbital molecular mais alto ocupado (*HOMO* - *highest*

*occupied molecular orbital*) de uma molécula, representa a energia necessária para retirar um elétron da camada de valência. Dessa forma, em princípio, o autovalor *HOMO* corresponde ao potencial de ionização da molécula. A energia necessária para processos de transferência de carga é dada pela diferença entre a energia de ionização adequada e a afinidade eletrônica, corrigida para a interação de Coulomb [65]. Porém, o que aparece na energia interna DFT são os valores alterados pelos possíveis erros assintóticos em ambas as partes do sistema. Tais erros também são derivados do fato de que o orbital molecular mais baixo desocupado (*LUMO* - *lowest unoccupied molecular orbital*) corresponde a uma energia de ionização inferior à menor energia de excitação e, portanto, é significamente mais estável do que a afinidade eletrônica.

Sabe-se que a precisão de cada uma das centenas de funcionais de densidade atualmente disponíveis deve ser determinada individualmente para cada aplicação prevista. Existem muitas aproximações diferentes para  $E_{xc}$ , algumas delas baseadas apenas em princípios físicos, outras em princípios altamente empíricos. Funcionais híbridos globais, que normalmente incluem uma fração fixa da troca explícita de Hartree-Fock, como o B3LYP (20%), são amplamente usados dentro da Química/Física orgânica teórica, isso porque a inclusão parcial da troca de Hartree-Fock produz, no geral, uma descrição mais precisa de muitas propriedades moleculares.

Para uma grande variedade de propriedades químicas, muitos funcionais têm demonstrado proporcionar excelentes resultados. Apesar do sucesso dos funcionais híbridos comuns, estes ainda mostram algumas falhas para várias propriedades de interesse na pesquisa em eletrônica orgânica. Muitas dessas deficiências são atribuídas ao erro de auto-interação [66] (SIE) de muitos elétrons ou à erros de localização/delocalização [67, 68]

O equilíbrio correto entre as trocas semi-local e Hartree-Fock é necessário para se obter uma descrição correta da região assintótica do potencial de troca e correlação. A troca completa de Hartree-Fock é necessária para corrigir completamente a auto-interação, enquanto a troca semi-local é responsável pelos efeitos de correlação de curto alcance que são importantes para as ligações químicas. No método Hartree-Fock, a auto interação é explicitamente cancelada, razão pela qual essa metodologia, aparentemente, funciona muito bem para propriedades do estado fundamental. O uso da densidade eletrônica no lugar de funções de onda, faz com que essa propriedade seja uma das mais difíceis de serem satisfeitas por qualquer funcional de densidade.

Outra alternativa muito eficiente para atenuar tais problemas e ainda manter um bom tratamento da correlação eletrônica, é a implementação de uma classe de funcionais híbridos que incluem correções de longo alcance (*LRC, Long Range Corrected*). A premissa básica subjacente a esses funcionais é a divisão do operador de Coulomb em componentes de curto alcance (SR) e longo alcance (LR), com o auxílio da função erro padrão:

$$\frac{1}{r} = \frac{\text{erf}(\omega r)}{r} + \frac{\text{erfc}(\omega r)}{r}. \quad (2.78)$$

Aqui, a troca de curto alcance é representada por um potencial local ou semilocal, tipicamente derivado da densidade local ou aproximação por gradiente generalizado. Já a parte de longo alcance é tratada via um termo de troca “exato” ou “explícito”. Feito dessa maneira, a troca exata de Fock de longo alcance pode ser obtida completamente, sem sacrificar a descrição de curto alcance da correlação, que é essencial para manter uma descrição suficientemente precisa das energias totais. A extensão da separação é determinada pelo parâmetro  $\omega$ , em que  $1/\omega$  define uma escala de comprimento característico para a transição entre as descrições de curto alcance (SR) e longo alcance (LR).

Como a dependência exata da densidade com o parâmetro  $\omega$  não é conhecida, muitos funcionais LRC tem um valor empírico fixo para  $\omega$  [69, 70]. Trabalhos anteriores mostram que, se supusermos uma escolha apropriada para  $\omega$ , independente do sistema, este valor pode ser otimizado utilizando um tratamento molecular. Tais abordagens foram feitas de maneira semi-empírica, para algumas classes de sistemas, geralmente com  $\omega$  na faixa de 0,3 - 0,5 bohr<sup>-1</sup> e mostraram alcançar resultados expressivos para propriedades do estado fundamental [70–72]. A escolha do parâmetro  $\omega$ , no entanto, deve ser criteriosa, pois assumir que  $\omega$  seja independente do sistema, como é feito na maioria dos casos, significa tratar o problema apenas como uma aproximação que não leva em consideração a natureza química e tantas outras propriedades que podem influenciar no tratamento do sistema.

Ainda há muita discussão acerca da escolha do parâmetro  $\omega$ , especialmente no caso da investigação de gaps de excitação eletrônica. Uma questão pertinente é se realmente podemos pensar em  $\omega$  como uma constante independente do sistema. Um pré-requisito básico, é a escolha estar de acordo com o teorema de Koopmans. Um significado físico exato pode ser atribuído ao *HOMO KS* usando o análogo do teorema de Koopmans na teoria de Hartree-Fock, que afirma que, para a teoria exata, o *HOMO* é igual ao oposto do

potencial de ionização, ou seja,

$$\varepsilon_H = -IP. \quad (2.79)$$

Isso significa que, para cada sistema, uma escolha ótima para  $\omega$ , deve ser obtida de uma forma, tal que

$$-\varepsilon_{HOMO(N)}^\omega = IP^\omega(N) \equiv E_{gs}(N-1; \omega) - E_{gs}(N; \omega). \quad (2.80)$$

Aqui,  $\varepsilon_{HOMO}^\omega$  é a energia do *HOMO* do sistema neutro e o lado direito da equação é a diferença entre as energias do estado fundamental do sistema com  $N-1$  e  $N$  elétrons. Como não existe um análogo do teorema de Koopmans que relacione a energia do *LUMO* com a afinidade eletrônica, tal situação pode ser contornada se considerarmos o potencial de ionização,  $IP$ , do ânion  $N+1$  que, salvo efeitos de relaxação, é o mesmo que a afinidade eletrônica,  $EA$ , do sistema  $N$ -eletrônico, ou seja,

$$-\varepsilon_{HOMO(N+1)}^\omega = IP^\omega(N+1) \equiv E_{gs}(N; \omega) - E_{gs}(N+1; \omega). \quad (2.81)$$

Em complexos moleculares, Mulliken [73], determinou que a menor energia de excitação,  $h\nu_{CT}$ , que transfere carga de um doador,  $D$ , para um aceptor,  $A$ , assintoticamente a longas distâncias, seria dada, em unidades atômicas, por:

$$h\nu_{CT} = IP(D) - EA(A) - \frac{1}{R}, \quad (2.82)$$

em que  $IP(D)$  e  $EA(A)$  são o potencial de ionização do doador e a afinidade eletrônica do aceptor, respectivamente. O último termo é a energia de atração coulombiana entre o par elétron-buraco formado na transferência de carga, em que  $R$  é a separação intermolecular.

É perfeitamente possível fazer um levantamento das curvas de potencial de ionização e afinidade eletrônica por meio de cálculos da energia total do sistema neutro, do sistema cátion e do sistema ânion através das equações [74]:

$$J_{IP}(\omega) = |\varepsilon_H^\omega(N) + E_{gs}^\omega(N-1) - E_{gs}^\omega(N)|, \quad (2.83)$$

$$J_{EA}(\omega) = |\varepsilon_H^\omega(N+1) + E_{gs}^\omega(N) - E_{gs}^\omega(N+1)|. \quad (2.84)$$

As equações (2.83) e (2.84) são derivadas de duas diferentes condições, porém de apenas um parâmetro de otimização,  $\omega$ . A discrepância geral pode ser minimizada utilizando a seguinte função alvo,

$$J^2(\omega) = (\varepsilon_{HOMO}^\omega(N) + IP^\omega(N))^2 + (\varepsilon_{HOMO}^\omega(N+1) + IP^\omega(N+1))^2. \quad (2.85)$$

Examinaremos a exatidão dessa abordagem em termos de energia HOMO-LUMO, considerando a função que minimiza o gap de energia,

$$J_{gap}(\omega) = \sqrt{(J_{IP}(\omega))^2 + (J_{EA}(\omega))^2}. \quad (2.86)$$

A otimização do parâmetro  $\omega$ , através desta equação de forma iterativa, nos fornecerá melhores resultados para estudar as propriedades ópticas e eletrônicas dos sistemas moleculares de interesse.

# Resultados e Discussões

---

*Neste capítulo serão apresentados os resultados das simulações computacionais feitas através do GAUSSIAN 09 (Rev.D.01) [75], bem como sua análise. O capítulo se encontra dividido em duas seções. Na primeira seção são apresentados os resultados obtidos para as cinco tríades formadas por um fulereno, uma diarilporfirina e por carotenóides derivadas do óleo de Buriti. Em particular, os sistemas foram submetidos a cálculos de otimização de geometria utilizando a metodologia DFT, para a obtenção das propriedades do estado excitado realizamos cálculos da Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo. A segunda seção se refere às quantidades obtidas para as moléculas componentes do óleo essencial de Myrcia Sylvatica. Para esses sistemas, foi feita uma análise das propriedades ópticas através da metodologia TDDFT.*

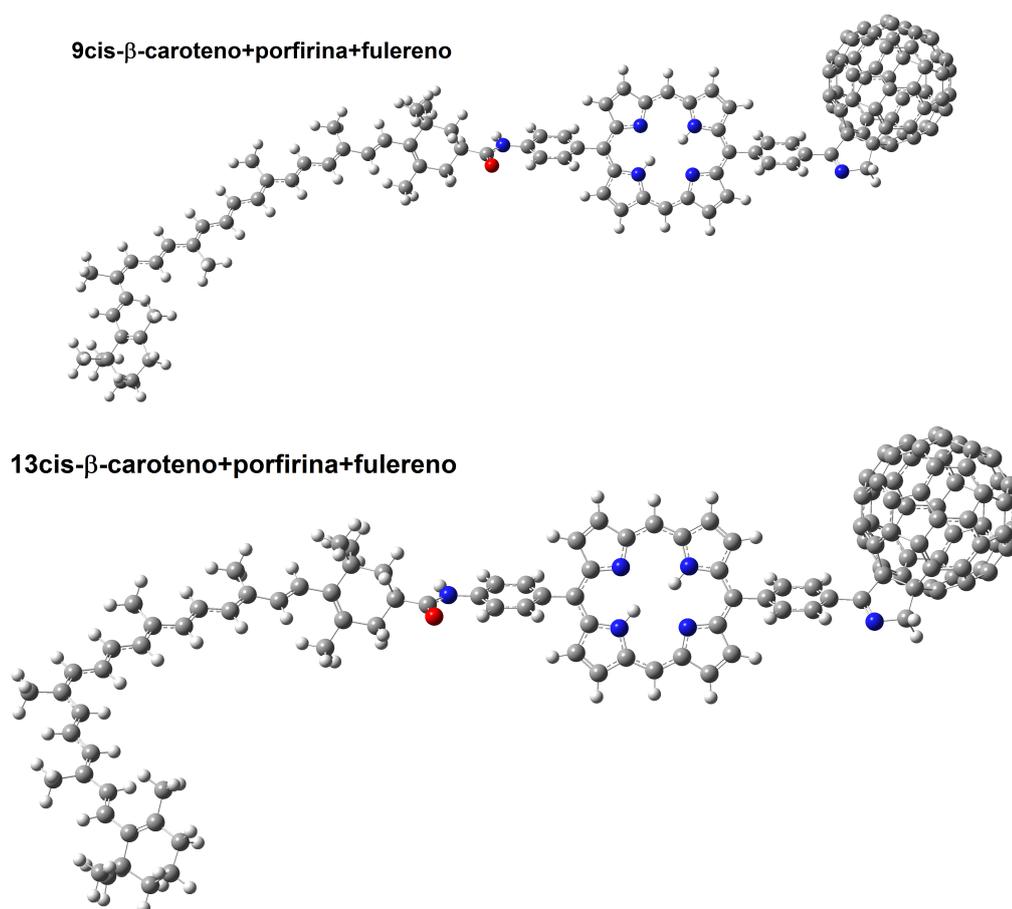
## 3.1 Tríade.

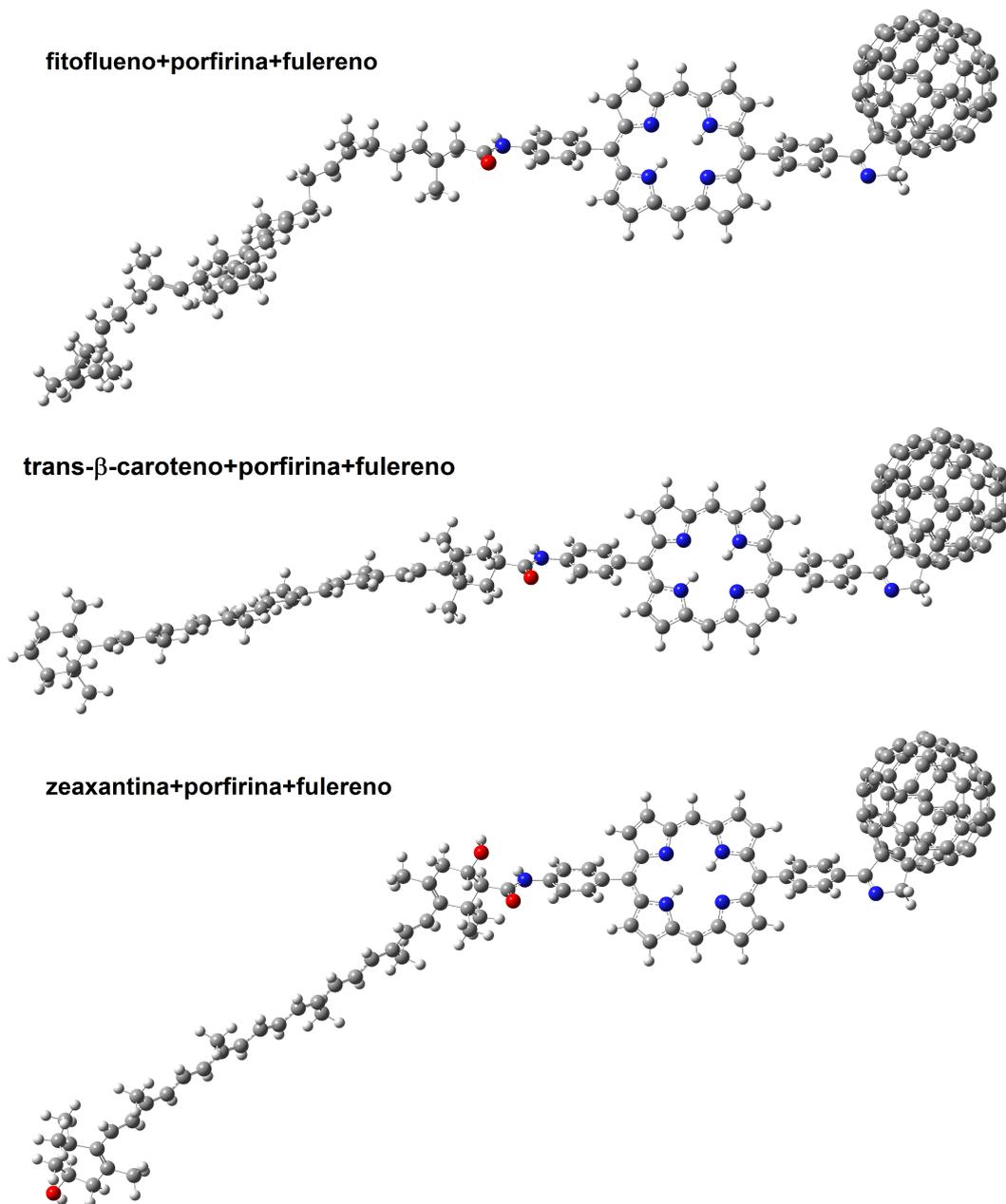
---

### 3.1.1 Propriedades Eletrônicas e Estruturais.

O processo de otimização da geometria de todas as estruturas foi feito primeiramente com o funcional B3LYP e o conjunto de funções de base 6-31G(d,p). Inicialmente foram otimizadas as geometrias das unidades separadamente, antes da construção da tríade. Depois da tríade molecular formada, sua geometria foi otimizada novamente. O conjunto de base 6-31G(d,p) foi selecionado devido ao seu razoável custo computacional, por se

mostrar adequado para o estudo de geometrias [76] e ainda melhorar as energias orbitais. Nesse conjunto são usadas 3 funções gaussianas para descrever a estrutura eletrônica dos átomos. A primeira resulta da contração de 6 gaussianas primitivas e representa a estrutura eletrônica interna. A segunda função é uma contração de 3 gaussianas primitivas e a terceira é uma função gaussiana não contraída. As funções de polarização são acrescentadas a fim de aumentar a flexibilidade do conjunto de base para descrever a região de valência da molécula. Em geral, as funções de polarização melhoram significativamente a descrição das geometrias moleculares [77]. Na figura 3.1 apresenta-se a primeira otimização das cinco estruturas em estudo, considerando o nível da teoria DFT B3LYP/6-31G(d,p).





**Figura 3.1** *Estruturas otimizadas via DFT B3LYP/6-31G(d,p).*

A otimização da geometria foi realizada estabelecendo que as moléculas estivessem em fase gasosa e no estado fundamental. As três subunidades foram ligadas de modo que a tríade resultante tivesse uma estrutura na forma linear, mas, uma vez que as moléculas têm estrutura bastante flexível, a otimização das cinco estruturas da tríade revelou uma tendência estrutural para uma geometria de forma levemente curvada para o carotenóide em relação à porfirina e ao fulereno. As novas posições assumidas pelos átomos são, então, a fonte primária de informações que usamos como parâmetros para os cálculos subsequentes. Na tabela 3.1 tem-se os valores de energia do estado fundamental e momento

de dipolo.

**Tabela 3.1** *Valores de energia do estado fundamental para otimização B3LYP 6-31G(d,p).*

Tríade	Energia (eV)	Momento de Dipolo (Debye)
9 <i>cis</i> - $\beta$ -caroteno+porfirina+fulereno	-152245,4824	3,9642
13 <i>cis</i> - $\beta$ -caroteno+porfirina+fulereno	-152245,4940	4,0612
fitoflueno+porfirina+fulereno	-152343,5059	3,7406
<i>trans</i> - $\beta$ -caroteno+porfirina+fulereno	-152245,5190	4,3231
zeaxantina+porfirina+fulereno	-156338,7132	5,1259

Os valores de mínima energia são bastante próximos para as tríades que contêm como parte componente os carotenóides 13*cis*- $\beta$ -caroteno, 9*cis*- $\beta$ -caroteno e *trans*- $\beta$ -caroteno. A tríade com o fitoflueno também possui um valor que não difere tanto dos demais. Nesse sentido, a tríade que tem maior destaque é aquela que contém a zeaxantina como carotenóide componente, possuindo uma diferença na faixa de 4093,220 eV, com relação às demais. Essa diferença possivelmente é devido à presença dos grupos funcionais (OH) que a zeaxantina apresenta em seus anéis terminais.

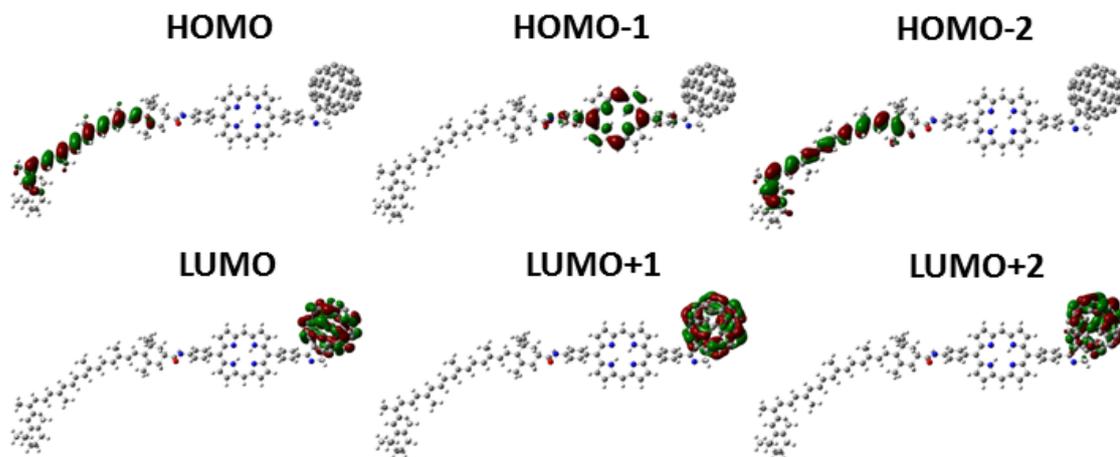
Os orbitais moleculares de maior interesse para as reações químicas, propriedades ópticas e eletrônicas, são os orbitais de fronteira *HOMO* e *LUMO*. Isso porque as propriedades desses orbitais podem fornecer informações sobre o caráter elétron-doador ou elétron-aceptor de uma molécula e, conseqüentemente, a formação de um complexo de transferência de carga. Os descritores  $E_{HOMO}$  e  $E_{LUMO}$  têm sido muito utilizados como índices de reatividade química em um grande número de pesquisas. A partir dos valores de  $E_{HOMO}$  e  $E_{LUMO}$  calculados é possível construir uma escala de reatividade que pode ser empregada em estudos envolvendo reações de transferência de carga. Temos, na tabela 3.2, os valores das energias dos orbitais *HOMO-2*, *HOMO-1*, *HOMO*, *LUMO*, *LUMO+1* e *LUMO+2*.

**Tabela 3.2** Valores das energias (*eV*) dos orbitais *HOMO-2*, *HOMO-1*, *HOMO*, *LUMO*, *LUMO+1* e *LUMO+2* calculados via *B3LYP 6-31G(d,p)*.

Tríade	HOMO-2	HOMO-1	HOMO	LUMO	LUMO+1	LUMO+2
9 <i>cis</i> - $\beta$ -caroteno	-5,2153	-5,0504	-4,4602	-3,1818	-3,0970	-2,8450
13 <i>cis</i> - $\beta$ -caroteno	-5,1903	-5,0493	-4,4751	-3,1807	-3,0958	-2,8408
fitoflueno	-5,3222	-5,0504	-4,6855	-3,1821	-3,0970	-2,8419
<i>trans</i> - $\beta$ -caroteno	-5,1987	-5,0512	-4,4504	-3,1815	-3,0963	-2,8450
zeaxantina	-5,3067	-5,0327	-4,5470	-3,1769	-3,0920	-2,8376

A energia do orbital molecular mais alto ocupado está relacionada ao caráter elétron-doador de uma molécula. Já a energia do orbital molecular mais baixo desocupado mede o caráter elétron-aceptor. Dessa forma podemos observar que quanto maior a energia do *HOMO*, maior será a capacidade doadora do composto e quanto menor a energia do *LUMO*, menor será a resistência para aceitar elétrons. As energias do orbital *HOMO-1* para todos os sistemas são extremamente próximas; a diferença não ultrapassa o valor de 0,017 *eV*. Esse comportamento também é observado para valores do orbital *LUMO+1* em que a diferença não ultrapassa o valor de 0,005 *eV*. É possível notar também que as energias dos orbitais *LUMO*, *LUMO+1* e *LUMO+2* são muito próximas para todos os sistemas. Em moléculas grandes, que particularmente possuem sistemas de ligações  $\pi$ , os níveis de energia costumam ser muito próximos. O orbital molecular ocupado de maior energia está muito próximo, em termos de energia, do orbital molecular não ocupado de menor energia. Consequentemente, a energia necessária para excitar um elétron do nível *HOMO* para o nível *LUMO* é relativamente pequena, sendo a luz visível energeticamente suficiente para excitar os elétrons e promover a absorção. Podemos ver através da figura 3.2, que os estados estão, na sua maioria, localizados nos componentes principais. O orbital *HOMO*, em todos os casos, está localizado no carotenóide, enquanto que os três estados mais baixos desocupados (*LUMO*, *LUMO+1*, *LUMO+2*) estão localizados no fulereno.

Temos a seguir, na figura 3.3, a representação dos orbitais *HOMO* e *LUMO* das cinco tríades. Aqui, é possível observar que o orbital *HOMO* se concentra na extensão da delocalização do carotenóide, visto que é notória a diferença entre o fitoflueno e as demais moléculas. Apesar disso, a diferença estrutural desse carotenóide não interfere

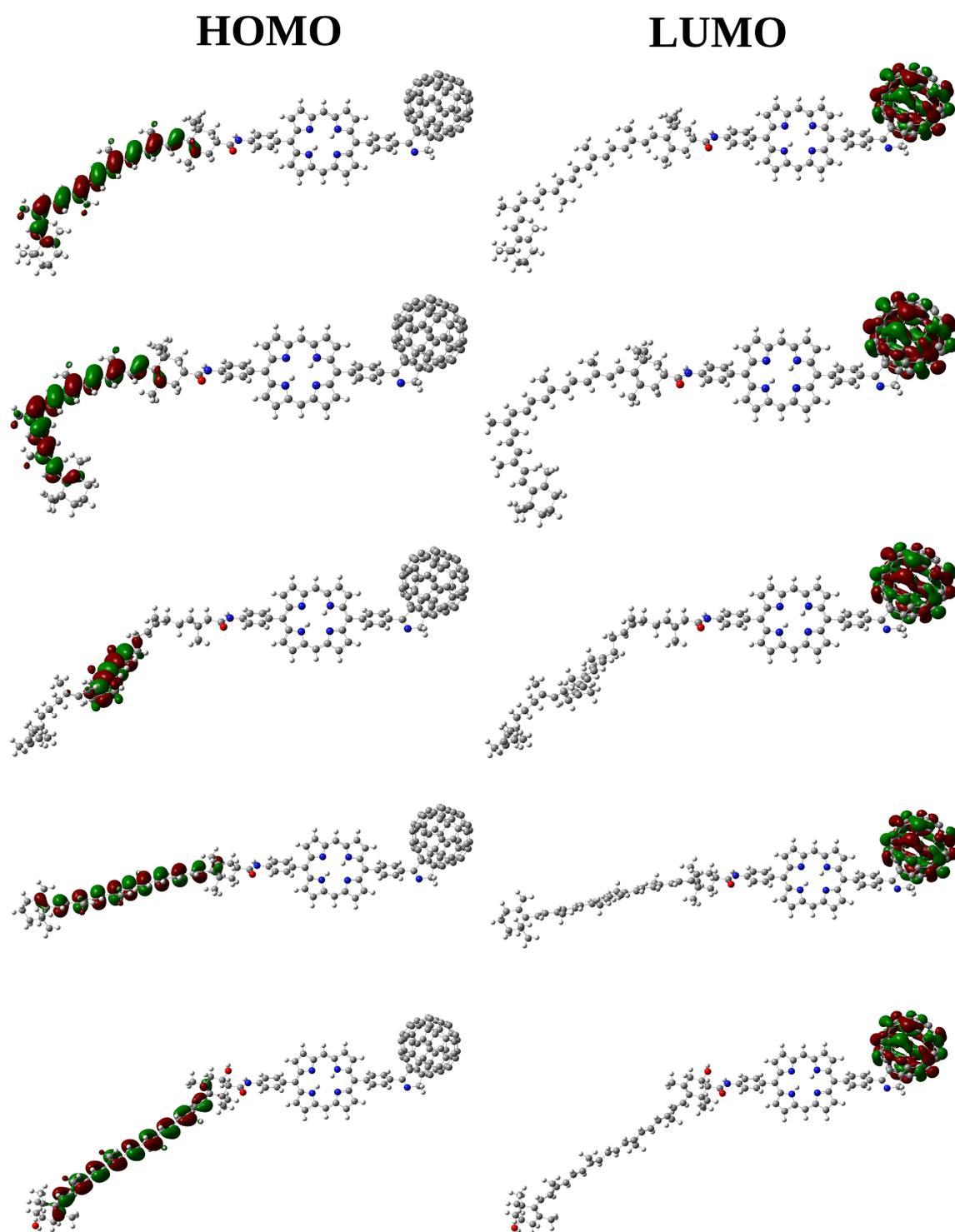


**Figura 3.2** Representação dos orbitais localizados nos componentes principais do 9cis- $\beta$ -caroteno via DFT B3LYP/6-31G(d,p).

significativamente no valor das energias orbitais da tríade. A energia de gap entre os orbitais *HOMO* e *LUMO* é de 1,29 eV para a tríade que contém o 13cis- $\beta$ -caroteno, 1,27 eV para a tríade formada pelo 9cis- $\beta$ -caroteno, 1,50 eV para a tríade com o fitoflueno, 1,26 eV para a tríade composta com o trans- $\beta$ -caroteno e, finalmente, 1,37 eV para a tríade com a zeaxantina. O gap *HOMO-LUMO* obtido a partir dos nossos cálculos DFT não refletem corretamente a energia necessária para transferir um elétron do carotenóide para o fulereno. A energia de excitação real para a transição *HOMO-LUMO* pode ser estimada a partir do potencial de ionização da molécula doadora e da afinidade eletrônica da molécula aceitadora e incluindo a interação Coulombiana.

**Tabela 3.3** Energias *HOMO* e *LUMO* para as componentes isoladas e para a tríade completa calculadas via B3LYP 6-31G(d,p).

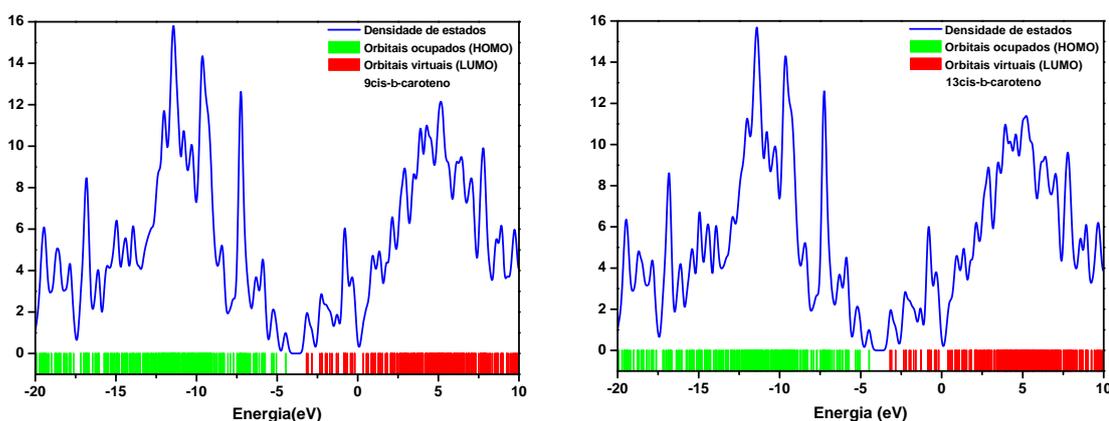
Molécula	$E_{HOMO}$ (eV)	$E_{LUMO}$ (eV)
porfirina	-5,0164	-2,2607
fulereno	-5,9625	-3,3935
trans- $\beta$ -caroteno	-4,4036	-2,1801
tríade	-4,4504	-3,1815

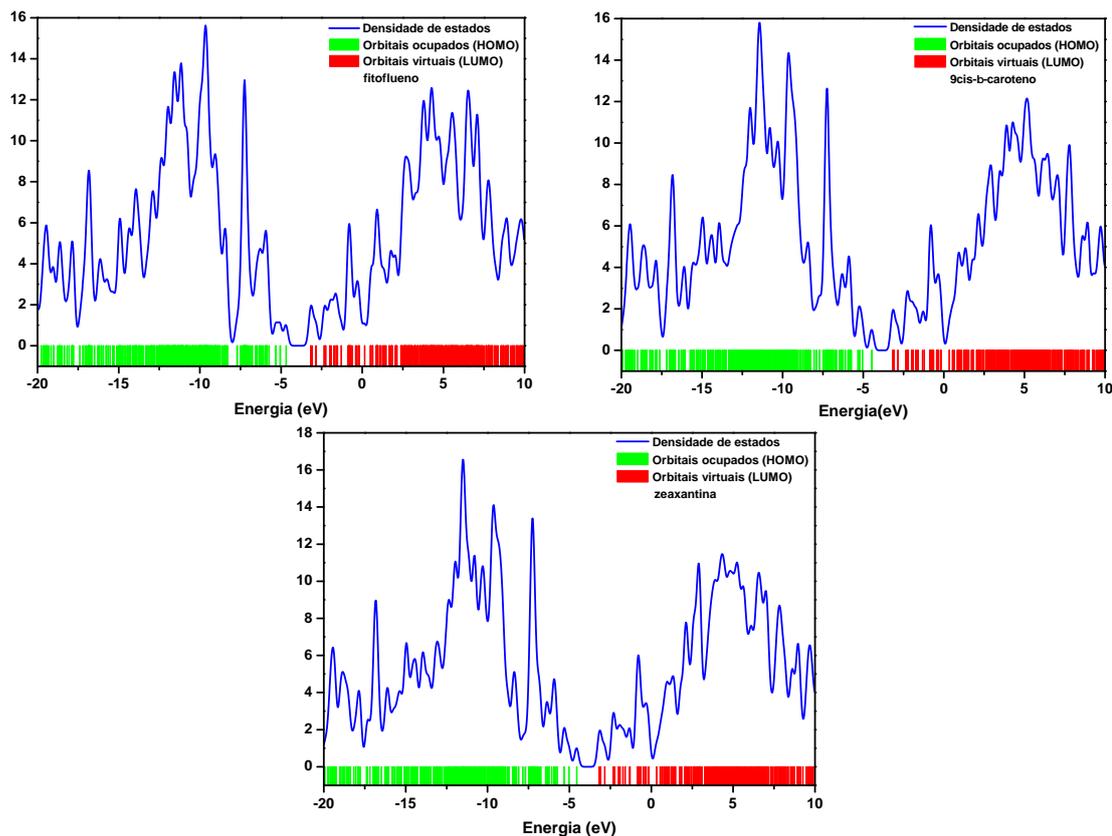


**Figura 3.3** Orbitais *HOMO* e *LUMO* para as cinco triádes formadas pelos carotenóides *9cis* $\beta$ -caroteno, *13cis* $\beta$ -caroteno, fitoflueno, *trans*- $\beta$ -caroteno e zeaxantina, respectivamente, via DFT *B3LYP/6-31G(d,p)*.

Comparando os valores de energias dos orbitais *HOMO* e *LUMO* da triáde com aquelas das componentes isoladas, na tabela 3.3, notamos que a energia do *HOMO* da triáde formada pelo trans- $\beta$ -caroteno e do carotenóide isolado diferem em apenas 0,046 eV e a energia do *LUMO* da triáde e do fulereno isolado tem uma diferença de 0,212 eV. É possível também encontrar uma correspondência entre muitos dos orbitais localizados em cada molécula e os orbitais da triáde completa. Em particular o *HOMO* da triáde está localizado na extensão da delocalização do carotenóide e corresponde ao *HOMO* do trans- $\beta$ -caroteno isolado. Da mesma forma, o *LUMO* da triáde está totalmente localizado no *buckyball* e corresponde ao *LUMO* do C<sub>60</sub> isolado.

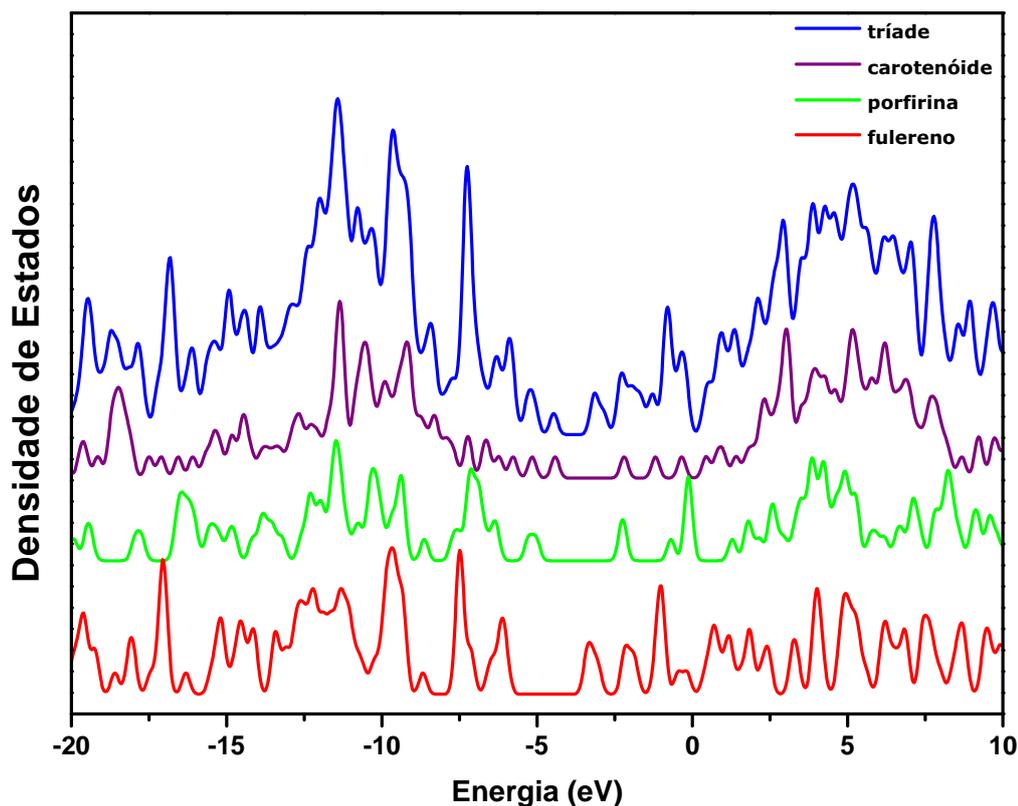
Para examinar a estrutura eletrônica devido às variações estruturais dos diferentes carotenóides, apresentamos a densidade total de estados do estado fundamental para todos os sistemas trabalhados aqui, ilustrados na figura 3.4. A densidade de estados (DOS) de um sistema descreve o número de estados por intervalo de energia em cada nível de energia que estão disponíveis para serem ocupados. Um DOS elevado, a um nível de energia específico, significa que existem muitos estados disponíveis para ocupação. Já um DOS zero, significa que nenhum estado pode ser ocupado nesse nível de energia.





**Figura 3.4** *Densidade de estados do estado fundamental via DFT B3LYP/6-31G(d,p).*

As posições dos picos correspondendo ao *HOMO* e ao *LUMO* permanecem as mesmas para os sistemas, com exceção para a tríade formada com o fitoflueno. O DOS da tríade com o fitoflueno como unidade componente é levemente diferente dos demais sistemas, particularmente entre  $-7,7\text{ eV}$  e  $-4,7\text{ eV}$ , cobrindo do *HOMO-36* ao *HOMO*. Isso é um indicativo de que, para essa propriedade, a diferença estrutural apresentada pelo fitoflueno tem pouco efeito sobre a estrutura eletrônica do conjunto. A fim de observar as contribuições individuais das moléculas que compõem a tríade, apresentamos a densidade de estados das unidades separadas na figura 3.5. Aqui, em particular, o carotenóide em questão é o *trans-β-caroteno*. A parte superior do gráfico mostra a densidade de estados total, ou seja, para a tríade completa e as três partes inferiores mostram a densidade de estados projetada sobre as três subunidades. A decomposição da densidade de estados em unidades isoladas mostra que a densidade total é bem aproximada da soma das estruturas eletrônicas das moléculas componentes.

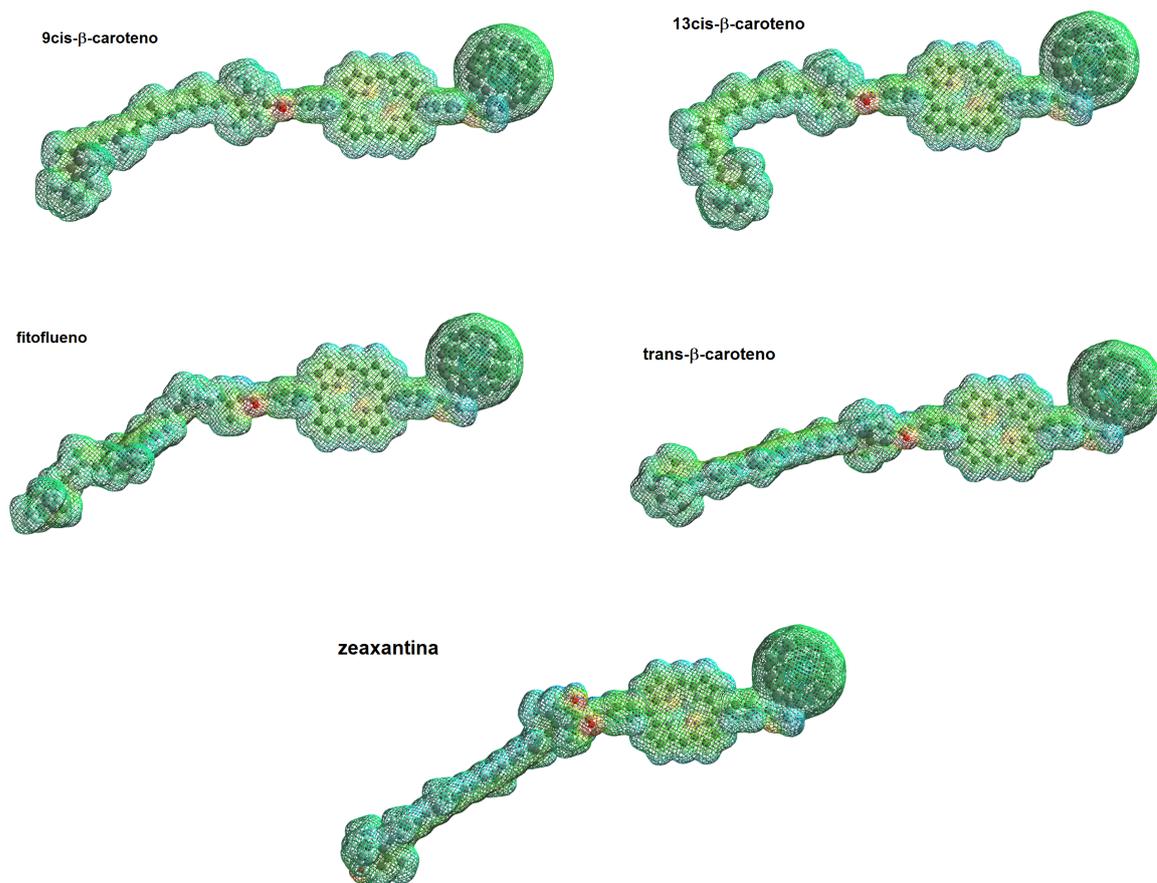


**Figura 3.5** Densidade de estados das unidades que compõem a tríade via DFT B3LYP/6-31G(d,p).

O mapa de potencial eletrostático é uma maneira de visualizar a distribuição de carga de uma molécula. O potencial eletrostático  $V(r)$  que é criado no espaço em torno de uma molécula por seus núcleos e elétrons (tratados como distribuições estáticas de carga) é uma propriedade muito útil para analisar e prever o comportamento reativo molecular. Assim, o conhecimento das distribuições de carga pode ser usado para determinar como as moléculas interagem umas com as outras.

Algo importante a considerar ao analisar um mapa de potencial eletrostático são os princípios da eletronegatividade. Áreas de baixo potencial são caracterizadas por uma abundância em elétrons. Já as áreas de alto potencial são caracterizadas por uma relativa escassez de elétrons. Nos MEP's gerados, regiões onde o potencial eletrostático é positivo, foram coloridas de azul e onde o potencial eletrostático é negativo, foram coloridas de vermelho. Na figura 3.6 temos os mapas de potencial eletrostático para as cinco tríades moleculares em que observa-se a concentração de densidade negativa sobre as áreas onde há oxigênio e ainda sobre o centro da porfirina onde há a presença de nitrogênios. É possível notar também que há uma grande quantidade de energia potencial intermediária,

indicando que a diferença de eletronegatividade não é muito grande. Regiões extensas de potencial intermediário, amarelo e verde, se concentram sobre a extensão do cromóforo e sobre toda a superfície do fulereno, onde há a presença de carbonos e hidrogênios, indicando uma menor diferença de eletronegatividade.



**Figura 3.6** Mapa de potencial eletrostático para as estruturas otimizadas via DFT B3LYP/6-31G(d,p).

### 3.1.2 Propriedades Ópticas.

Na próxima etapa foram realizados cálculos TDDFT com o funcional B3LYP e mesmo conjunto de base. Tais cálculos nos fornecem informações sobre a estrutura optoeletrônica através do teorema de Runge-Gross. Obtivemos as propriedades de estado excitado como, energias de excitação de transições verticais, comprimentos de onda para

máxima absorvância, forças do oscilador e momentos de dipolo de transição. Todas essas quantidades estão descritas na tabela 3.4.

De maneira geral, quando uma molécula absorve um fóton de energia apropriada, que excita um elétron do estado fundamental para um estado de energia mais alta, o estado dessa molécula é descrito por uma função de onda do estado fundamental. As transições eletrônicas que ocorrem em orbitais mais externos correspondem à espectroscopia de absorção nas regiões do ultravioleta e visível. Já é do nosso conhecimento que os movimentos dos elétrons são muito mais rápidos do que os do núcleo, já que este é muito mais massivo. Uma vez que o tempo necessário para que uma transição eletrônica ocorra é muito menor do que o tempo associado às vibrações moleculares, os núcleos não dispõem de tempo para se adaptar à nova posição de equilíbrio, caracterizando uma transição sem mudança nas posições dos núcleos. Essa é a ideia fundamental do princípio de Franck-Condon [78] e as transições entre os estados são representadas como linhas verticais, a fim de ilustrar a natureza instantânea de absorção da luz, durante a qual não ocorre deslocamento significativo da distância entre os núcleos.

Quando estamos tratando a excitação em forma de movimento molecular, a probabilidade para a absorção de energia pode ser expressa pela força do oscilador  $f$ . Podemos também aplicá-lo quando se trata de transições eletrônicas, no sentido de que essa quantidade representa a “porcentagem” de elétrons que efetivamente aumentam a frequência da sua oscilação. A força do oscilador é uma quantidade adimensional que representa a razão entre o coeficiente de absorção observado e o calculado classicamente para um único elétron em um poço de potencial harmônico tridimensional [79].

**Tabela 3.4** Energias de excitação  $S_0 \rightarrow S_1$ , comprimentos de onda, forças do oscilador e momentos de dipolo de transição obtidos via TDDFT com o funcional B3LYP.

Tríade	$E_{01}$ (eV)	$\lambda_{01}$ (nm)	$f_{01}$	$\mu_{01}$ (Debye)		
				x	y	z
9 <i>cis</i> - $\beta$ -caroteno	1,2018	1031,67	0,0000	0,0045	0,0000	0,0002
13 <i>cis</i> - $\beta$ -caroteno	1,2161	1019,55	0,0000	0,0045	-0,0002	-0,0002
fitoflueno	1,4272	868,70	0,0000	0,0007	0,0002	0,0000
<i>trans</i> - $\beta$ -caroteno	1,1930	1039,26	0,0000	0,0020	0,0000	0,0002
zeaxantina	1,2932	958,73	0,0000	0,0038	0,0000	0,0000

As energias de transição do estado fundamental para o primeiro estado excitado possuem valores muito próximos, visto que o comprimento da cadeia e a quantidade de átomos é semelhante em todos os sistemas. Para a tríade que contém o fitoflueno, essa energia é levemente maior. Acreditamos que tal diferença se deve ao fato de essa molécula apresentar substanciais diferenças em sua estrutura geométrica e composição, com relação às demais.

A interação entre uma molécula e a componente elétrica oscilante da radiação eletromagnética, para a absorção ou emissão de um fóton de frequência  $\nu$ , só ocorre se a molécula apresentar um dipolo elétrico oscilando na frequência do campo. Para excitações eletrônicas, a probabilidade com que uma transição entre dois estados ocorrerá é dada pelo momento de dipolo de transição. As quantidades aqui encontradas descrevem a habilidade da radiação em distorcer a molécula, obrigando-a a efetuar uma transição para outro estado. A transição do momento de dipolo eletrônico nos dá informações diretas sobre os pontos de forte absorção.

Considerando 100 estados excitados para cada uma das tríades, em fase gasosa, obtivemos os espectros de absorção apresentados na figura 3.7.

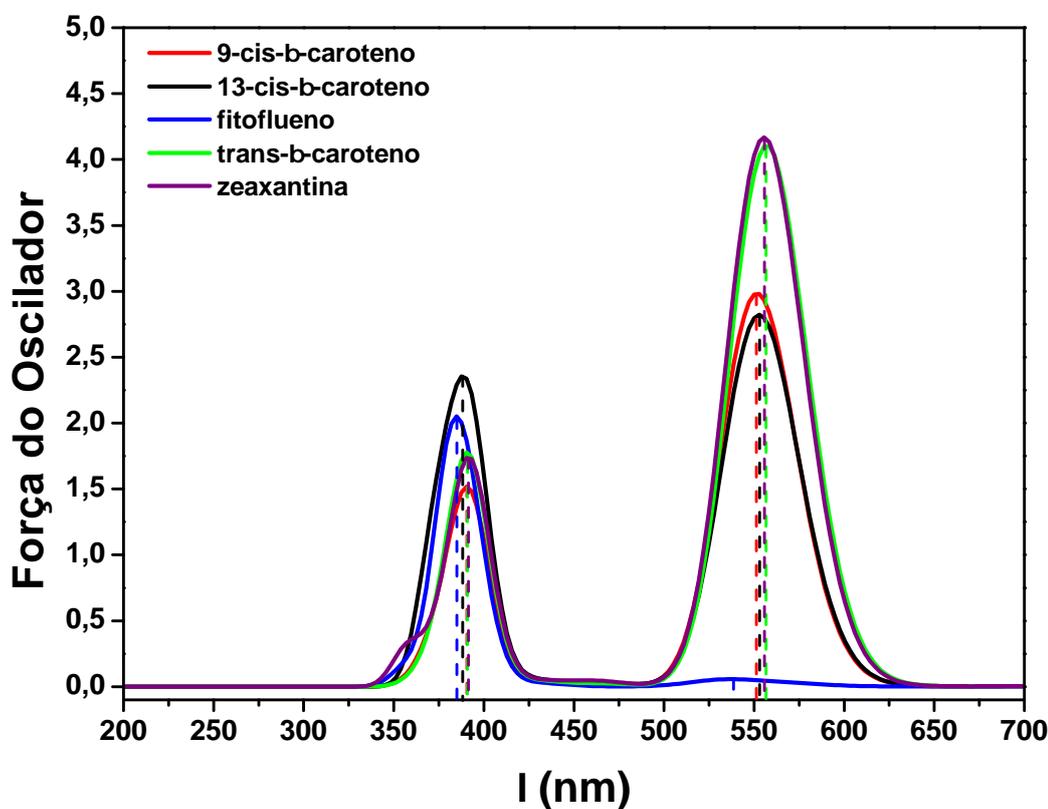


Figura 3.7 *Espectros de absorção das cinco tríades via DFT B3LYP/6-31G(d,p).*

É possível observar, através dos espectros da figura, que, apesar de as triádes serem formadas por carotenóides com uma certa diferença estrutural, os picos para a máxima absorção se encontram praticamente no mesmo comprimento de onda, com exceção para a triáde composta pelo fitoflueno. As triádes que contém o *trans*- $\beta$ -caroteno e a zeaxantina, mostram um espectro muito semelhante que se sobrepõem ao longo dos comprimentos de onda. A triáde com o fitoflueno apresenta um pico de absorção deslocado em comparação aos demais sistemas.

Em concentrações semelhantes, os carotenóides têm uma grande variação de densidades ópticas em diferentes solventes. Em um trabalho de avaliação da variação espectral de alguns carotenóides em hexano e metanol, Zang *et al.* [80] mostraram que a luteína apresenta espectros de absorção semelhantes em diferentes concentrações dos dois solventes. Já os espectros da zeaxantina e do  $\beta$ -caroteno mostraram-se dependentes, tanto do tipo de solvente quanto da sua concentração. O espectro de absorção transiente da triáde C-P-C<sub>60</sub> em diferentes solventes e em diferentes temperaturas foram medidos por Kuciauskas *et al.* [81]. Especificamente, o espectro de absorção em solução de Tolueno a 292K da triáde C-P-C<sub>60</sub>, apresentou uma superposição de bandas em 629, 576 e 411 nm, que são os picos característicos da porfirina. Há superposição também em comprimentos de onda de 509, 488 e 477 nm, que são os máximos expressivos do caroteno. As bandas a ~255 e 705 nm, com absorção fraca contínua em comprimentos de onda intervenientes, são características da absorção do fulereno. O espectro de absorção é essencialmente uma combinação linear dos espectros componentes. Nossos cálculos de absorção não podem ser diretamente comparados com o espectro observado por Kuciauskas e colaboradores, uma vez que nossos cálculos foram realizados em fase gasosa e com diferentes carotenóides. Na tabela 3.5 temos os comprimentos de onda para a máxima absorbância, as energias correspondentes e suas respectivas forças do oscilador.

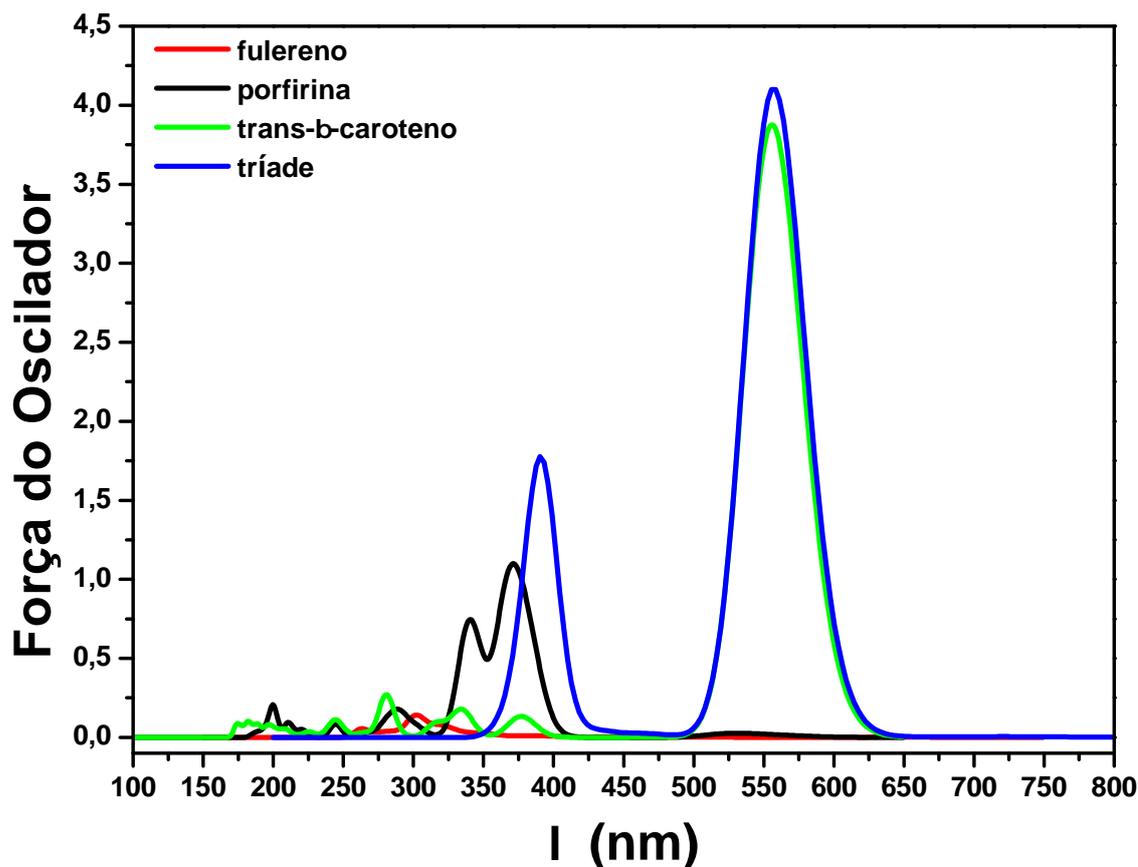
**Tabela 3.5** Comprimentos de onda para máxima absorvância, energias e forças do oscilador via *B3LYP/6-31G(d,p)*.

Tríade	Energia (eV)	$\lambda_{max}$ (nm)	$f_{max}$
9cis- $\beta$ -caroteno+porfirina+fulereno	2,2491	551,26	2,9661
13cis- $\beta$ -caroteno+porfirina+fulereno	2,2437	552,59	2,8170
fitoflueno+porfirina+fulereno	3,2597	380,35	2,0460
trans- $\beta$ -caroteno+porfirina+fulereno	2,2283	556,41	4,0756
zeaxantina+porfirina+fulereno	2,2361	554,85	4,1318

Notamos que as transições associadas aos máximos de absorção envolvem principalmente excitações do *HOMO* para o *LUMO+5*. Na tríade composta pelo 13cis- $\beta$ -caroteno, a transição do *HOMO* para o *LUMO+5* tem uma contribuição de 96%. Para a tríade formada pelo 9cis- $\beta$ -caroteno, a transição dos mesmos orbitais tem uma contribuição de 74% e, ainda, uma contribuição menor de 14% referentes a transição do *HOMO-6* para o *LUMO+1*. A tríade que possui o trans- $\beta$ -caroteno, a excitação do *HOMO* para o *LUMO+5* tem uma contribuição de 96%. A transição associada à absorção descrita pela tríade formada pelo fitoflueno parte do *HOMO* para o *LUMO+9* e tem uma contribuição de 79%. E, finalmente, para a tríade composta pela zeaxantina, a transição responsável pelo maior pico de absorção, parte do *HOMO* para o *LUMO+4* e tem uma contribuição de 94%.

A decomposição do espectro em unidades isoladas, figura 3.8, mostra que os picos do espectro para a tríade, particularmente com o trans- $\beta$ -caroteno, podem ser atribuídos a transições que ocorrem nos vários componentes. O maior pico, em 550 nm, ocorre devido a transições localizadas principalmente no carotenóide. Um segundo pico, localizado em torno de 390 nm, pode ser atribuído a diarilporfirina isolada. A decomposição do espectro mostra que o espectro total tem certa proximidade com a soma dos espectros parciais. De uma forma geral, a maior contribuição é proveniente dos carotenóides, visto que o espectro total tem a forma mais próxima do espectro individual do carotenóide em questão.

Como dito anteriormente, as metodologias DFT e TDDFT aqui utilizadas, nos fornecem resultados razoáveis. Embora essas metodologias sejam de grande utilidade, funcionais DFT comumente utilizados, que podem calcular economicamente a estrutura eletrônica de moléculas, podem não prever energias orbitais com precisão, ou seja, as



**Figura 3.8** Espectros de absorção das componentes da tríade molecular via DFT B3LYP/6-31G(d,p).

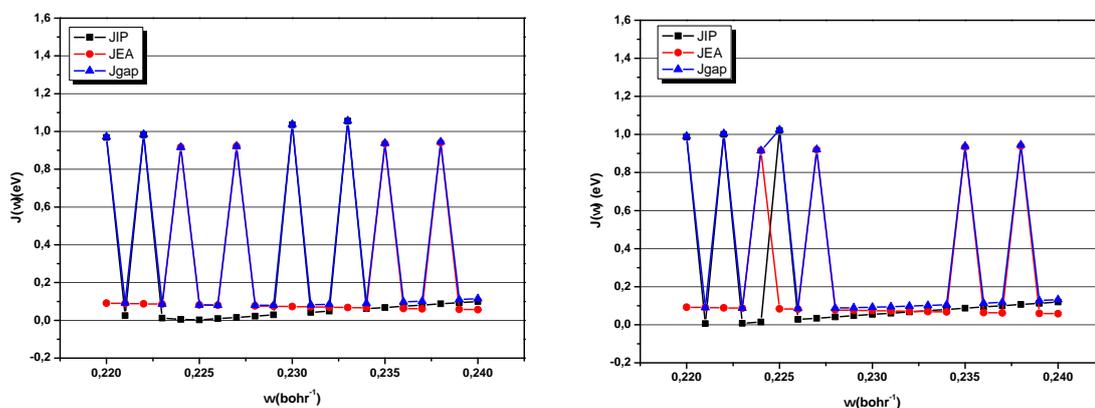
quantidades aqui encontradas podem não refletir exatamente a energia necessária para a transferência de elétrons de um complexo doador para um complexo aceitador. As energias de excitações reais podem ser estimadas a partir do potencial de ionização da molécula doadora e da afinidade eletrônica da molécula aceitadora, incluindo a interação Coulombiana entre o par elétron-buraco. Tendo isso em mente, o que pretende-se fazer a partir daqui, para esses sistemas, é usar a metodologia apresentada por Kronik e Baer [74,82,83], com o auxílio de funcionais que incluem correções de longo alcance (LRC), para buscar melhores resultados para estudar as propriedades eletrônicas e ópticas dos sistemas moleculares de interesse.

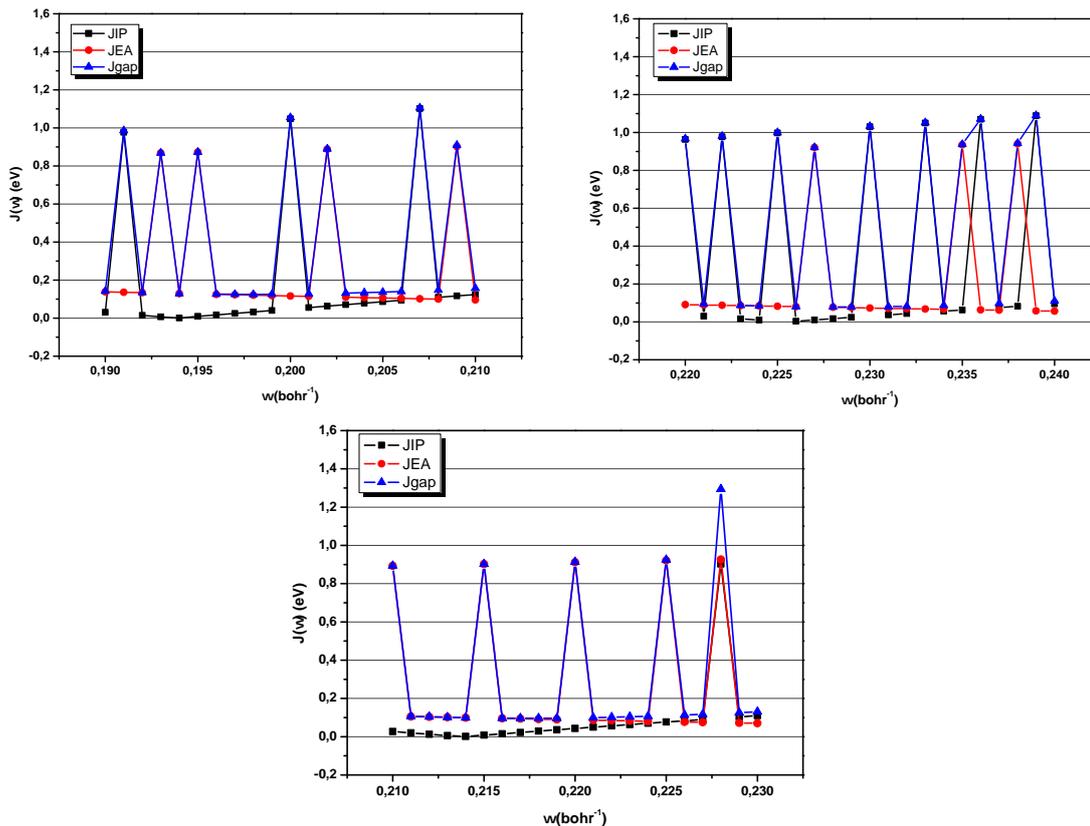
### 3.1.3 Otimização do Parâmetro $\omega$ .

Por meio do ajuste do parâmetro  $\omega$ , específico para cada sistema, esperamos produzir uma descrição quantitativa mais realista dos estados excitados. O procedimento de minimização do parâmetro de longo alcance,  $\omega$ , foi feito de forma sistemática e iterativa. Pretende-se, aqui, deixar clara a exigência de um parâmetro que seja totalmente dependente do sistema.

Esse procedimento escolhe  $\omega$  de tal modo a impor o teorema de Koopmans, que afirma que, para a teoria exata, o HOMO KS é igual ao oposto do potencial de ionização, ou seja  $\varepsilon_{HOMO} = -I$ . Para tanto, um primeiro cálculo de otimização de geometria foi feito. Esse cálculo pode ser feito com um funcional híbrido comum. Para os nossos sistemas, utilizamos o funcional B3LYP e a função de base 6-31G(d,p). As coordenadas obtidas pelo processo de otimização de geometria foram utilizadas como entrada para a realização dos cálculos de *single point*, desta vez com os funcionais que incluem o parâmetro de correção de longo alcance. A função de base usada para essa etapa do cálculo deve ser a mesma utilizada para a otimização da geometria.

Com isso, fizemos um levantamento das curvas do potencial de ionização e da afinidade eletrônica através dos cálculos de *single point* das moléculas em seu estado neutro e dos seus correspondentes cátion e ânion. Das curvas  $J_{IP}$  e  $J_{EA}$ , obtemos uma curva resultante denominada  $J_{gap}$ . As curvas obtidas são apresentadas na figura 3.9





**Figura 3.9** Curvas  $J_{IP}$ ,  $J_{EA}$  e  $J_{gap}$ , obtidas pelo processo de otimização do funcional  $\omega B97$  para as triádes compostas pelo *9cis*- $\beta$ -caroteno, *13cis*- $\beta$ -caroteno, fitoflueno, *trans*- $\beta$ -caroteno e zeaxantina, respectivamente.

Através dos valores obtidos identificamos o mínimo do  $J_{gap}$  e o valor de  $\omega$  que minimiza essa curva. Em seguida, a molécula é, então, reotimizada com o valor do  $\omega$  que minimiza o  $J_{gap}$  de acordo com os IOP's:  $iop(3/108)$ ,  $iop(3/107)$ . Os passos são repetidos iterativamente até que o valor do parâmetro de longo alcance não se altere.

Na figura 3.9 temos as curvas  $J_{IP}$ ,  $J_{EA}$  e  $J_{gap}$  para o funcional  $\omega B97$  das triádes compostas pelo *9cis*- $\beta$ -caroteno, *13cis*- $\beta$ -caroteno, fitoflueno, *trans*- $\beta$ -caroteno e zeaxantina, respectivamente. Essas curvas são resultantes da quarta varredura. Da terceira para a quarta varredura, os valores de  $\omega$  encontrados não se alteraram, significando que, para esses sistemas, o parâmetro  $\omega$  ótimo foi encontrado. Com isso, os valores de  $\omega$  obtidos para cada sistema com o funcional  $\omega B97$  são apresentados na tabela 3.6.

**Tabela 3.6** Valores otimizados do parâmetro  $\omega$  ( $\text{bohr}^{-1}$ ) para o funcional  $\omega\text{B97}$ , ( $1 \text{ bohr} = 0,529\text{Å}$ ).

Tríade	$\omega\text{B97}$ Otimizado ( $\text{bohr}^{-1}$ )
9- <i>cis</i> - $\beta$ -caroteno	0,228
13- <i>cis</i> - $\beta$ -caroteno	0,226
<i>trans</i> - $\beta$ -caroteno	0,229
fitoflueno	0,198
zeaxantina	0,217

### 3.1.4 $\omega$ Otimizado para o Funcional $\omega\text{B97}$ .

Como dito anteriormente, excitações ópticas podem perfeitamente ser calculadas através do formalismo da Teoria do Funcional da Densidade Dependente do tempo. No entanto, funcionais semilocais ou híbridos que são tradicionalmente usados para esse tipo de cálculo, como o popular B3LYP, muitas vezes não fornecem uma descrição adequada para excitações de transferência de carga, por exemplo. Por isso, nesta etapa do trabalho escolhemos fazer o uso de uma classe de funcionais que incluem parâmetros de correções de longo alcance. Ainda, é importante ressaltar que, em muitos casos, o uso dos valores padrões do parâmetro  $\omega$  para cada funcional pode muitas vezes levar a resultados insatisfatórios devido a uma superestimação das energias dos estados de transferência de carga. Apresentaremos alguns dos resultados obtidos considerando-se  $\omega$  como independente do sistema, para uma eventual comparação. Realizamos, então, cálculos de DFT e TDDFT utilizando o funcional  $\omega\text{B97}$ , em que o parâmetro de correção de longo alcance ( $\omega$ ) foi ajustado de forma sistemática através do método descrito por Kronik e Baer [74, 83].

O funcional  $\omega\text{B97}$  [69] foi obtido por modificação do funcional de troca B97 por aplicações de expressões do gradiente generalizado para a troca de curto alcance e correlação. Comumente usado na literatura, tal funcional nos permite explorar sistematicamente o papel da troca de longo alcance na melhoria do desempenho de funcionais já existentes.

Para o ajuste do parâmetro uma pré-otimização da geometria das moléculas foi realizada com o funcional B3LYP. Dos parâmetros otimizados, utilizamos as coordenadas do arquivo de saída como entrada para realizar o refinamento do parâmetro  $\omega$  com base nas equações (2.83), (2.84) e (2.86). Este procedimento foi realizado para cada estrutura

individualmente com o funcional  $\omega$ B97/6-31G(d,p).

O principal ponto do trabalho consiste em avaliar se a abordagem aqui utilizada, com otimização do parâmetro  $\omega$  específico para cada estrutura, proporciona melhores resultados qualitativos e quantitativos quando comparados com os resultados da abordagem habitual. Como a única diferença entre as tríades provém da cadeia poliênica, quaisquer mudanças nos complexos possivelmente refletem das redistribuições, delocalizações eletrônicas, ciclização, hidrogenação e isomerização dos carotenóides. A evolução do parâmetro  $\omega$  sugere que o comprimento característico ( $1/\omega$ ) depende diretamente da natureza química, estrutura e tamanho do sistema. A tabela 3.7 mostra os valores otimizados do parâmetro de longo alcance  $\omega$  e os valores correspondentes de comprimento característico  $1/\omega$ .

**Tabela 3.7** Valores otimizados do parâmetro  $\omega$  ( $\text{bohr}^{-1}$ ) para o funcional  $\omega$ B97, ( $1 \text{ bohr} = 0,529\text{Å}$ ) e comprimento característico  $1/\omega$  para as cinco tríades.

Tríade	$\omega$ B97 Otimizado	$1/\omega$
<b>9-<i>cis</i>-<math>\beta</math>-caroteno</b>	0,228	4,386
<b>13-<i>cis</i>-<math>\beta</math>-caroteno</b>	0,226	4,424
<b><i>trans</i>-<math>\beta</math>-caroteno</b>	0,229	4,366
<b>fitoflueno</b>	0,198	5,050
<b>zeaxantina</b>	0,217	4,608

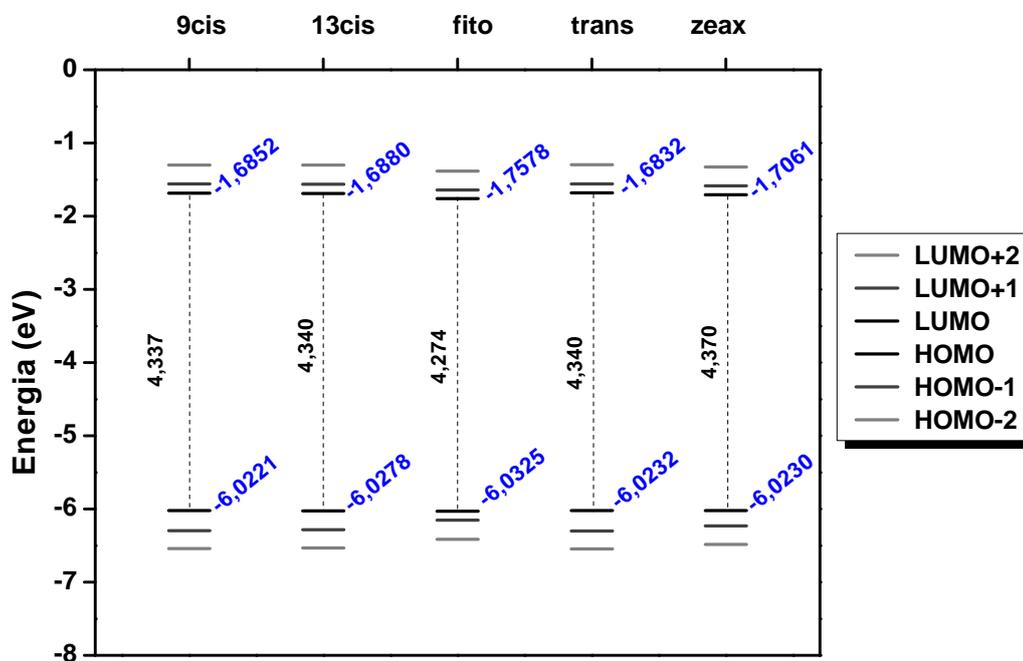
Alguns estudos mostraram que o  $\omega$  ótimo geralmente diminui com o tamanho da conjugação. A justificativa para tal comportamento foi atribuída a tendências de delocalização. Como exemplo, podemos citar o trabalho de Körzdörfer *et al.* [84], em que foram investigadas uma série de moléculas  $\pi$ -conjugadas com diferentes extensões, avaliando o ajuste ideal do parâmetro  $\omega$ . Para sistemas altamente conjugados, foi observado que ( $1/\omega$ ) cresce quase que linearmente com o número de unidades de repetição. Os resultados apresentados comprovaram uma clara relação entre o valor do parâmetro otimizado e o grau de conjugação do sistema. Aqui, o menor grau de conjugação do fitoflueno, quando comparado com as demais estruturas, produz um comprimento característico diferente e sugere que as características eletrônicas e ópticas deverão desviar consideravelmente do que é esperado para as outras tríades.

Os valores do parâmetro  $\omega$  otimizados para todas as moléculas são muito similares

e estão numa faixa de diferença que não ultrapassa  $0,0012 \text{ bohr}^{-1}$ , exceto para o fitoflueno. Esta é uma consequência direta da diferença estrutural mencionada em seu esqueleto molecular. É importante notar que, embora a diferença no parâmetro  $\omega$  otimizado seja bem pequena, sua sistemática existência prova que o procedimento de ajuste é completamente dependente do sistema.

### 3.1.5 Propriedades Eletrônicas.

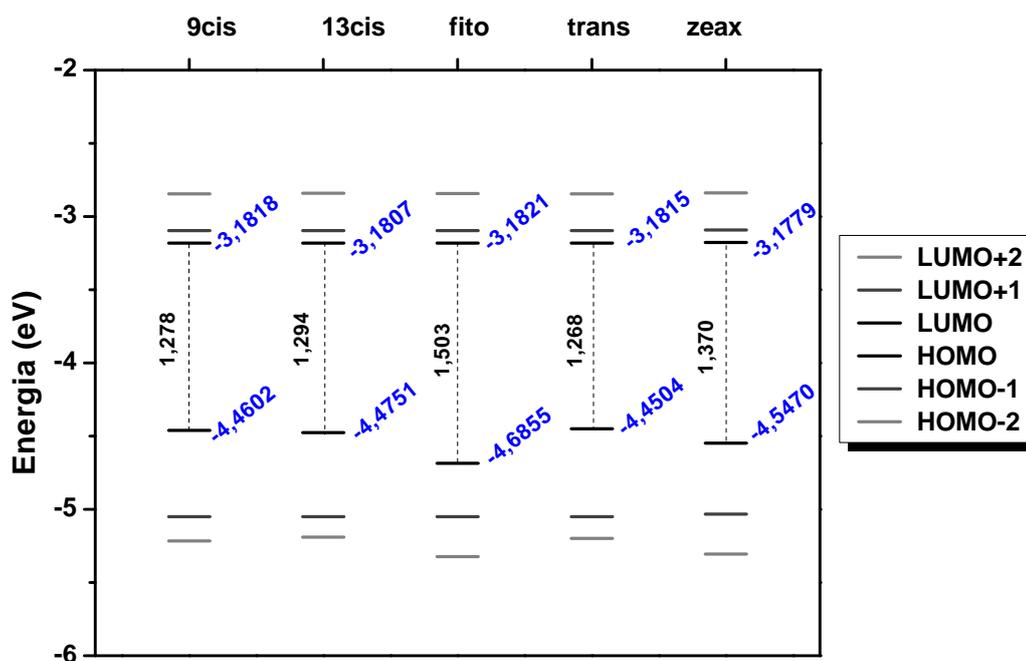
Podemos observar, através das energias dos orbitais moleculares, que a diferença estrutural do fitoflueno, bem como a semelhança entre as outras moléculas, está diretamente relacionada com as propriedades eletrônicas estáticas. A figura 3.10 ilustra as energias dos orbitais de fronteira HOMO-2, HOMO-1, HOMO, LUMO, LUMO+1 e LUMO+2 calculadas com o funcional  $\omega$ B97 otimizado.



**Figura 3.10** Valores das energias orbitais HOMO-2, HOMO-1, HOMO, LUMO, LUMO+1 e LUMO+2, calculadas via  $\omega$ B97/6-31G(d,p) otimizado.

É interessante notar que o funcional ajustado produz sistematicamente uma maior

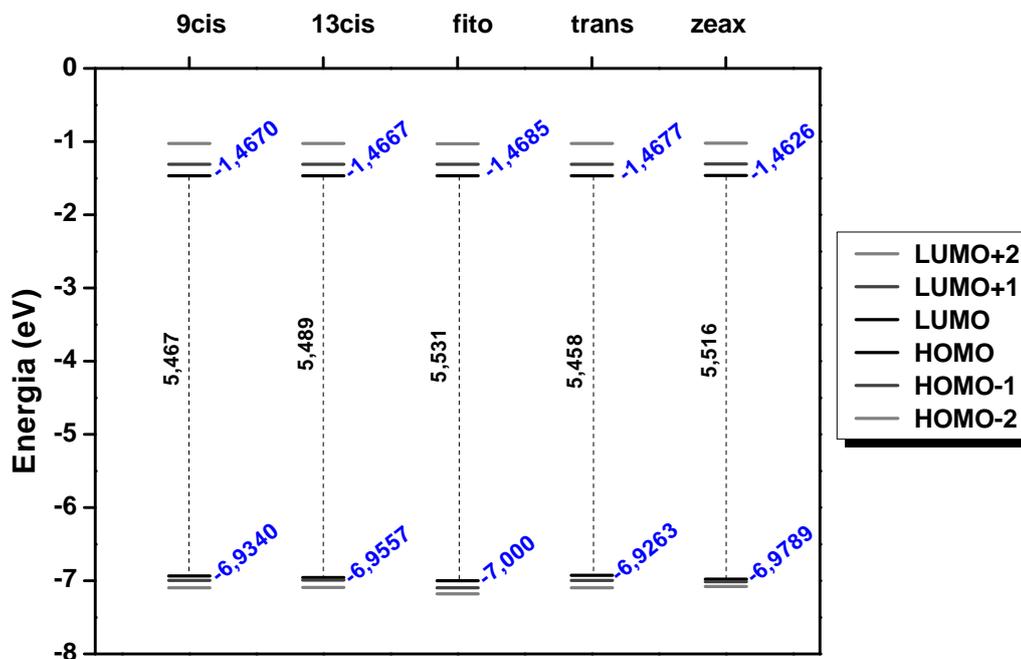
energia de gap quando comparado ao funcional B3LYP (Figura 3.11). Enquanto que para o fitoflueno, a energia de gap obtida com o funcional B3LYP foi de  $-1,50 eV$ , para o funcional  $\omega$ B97 esse valor foi de  $-4,27 eV$ . Este fato é uma consequência direta do próprio procedimento de considerar funcionais que incluem correções de longo alcance. Como a ideia fundamental deste procedimento é a obtenção de funções de onda localizadas mais realistas — o que é útil para o tratamento de transferência de carga — pode-se, de fato, obter valores de gap mais elevados do que os observados para funções de onda delocalizadas da metodologia DFT padrão (originalmente projetada para tratar principalmente sistemas de estado sólido). O fato de se obter gaps de maior magnitude é atribuído à maior presença da contribuição de Hartree-Fock ao cálculo, que a metodologia gera.



**Figura 3.11** Valores das energias orbitais *HOMO-2*, *HOMO-1*, *HOMO*, *LUMO*, *LUMO+1* e *LUMO+2*, calculadas via B3LYP/6-31G(d,p).

Como dito anteriormente, em muitos casos deve-se ter cautela ao usar o valor padrão do parâmetro  $\omega$  para cada funcional, uma vez que tal procedimento pode levar a resultados insatisfatórios devido a uma superestimação das energias de transferência de carga. Podemos ver claramente através da figura 3.12 que as energias para os orbitais *HOMO* possuem valores consideravelmente menores do que aqueles encontrados para o

funcional otimizado. O mesmo pode ser observado para os orbitais *LUMO* que, quando comparados com o funcional otimizado, também apresentam valores maiores, resultando em um  $\text{gap}_{\text{HOMO-LUMO}}$  superestimado em energia.



**Figura 3.12** Valores das energias orbitais *HOMO-2*, *HOMO-1*, *HOMO*, *LUMO*, *LUMO+1* e *LUMO+2*, calculadas via  $\omega\text{B97/6-31G}(d,p)$  default ( $\omega=0,40 \text{ bohr}^{-1}$ ).

É conhecido que funcionais que incluem correções de longo alcance ajustados fornecem uma descrição mais localizada do caráter doador-aceitador de copolímeros de baixo gap óptico [85], originando uma melhor descrição das propriedades eletrônicas e ópticas. Como a diferença entre a energia de gap obtida com o tradicional B3LYP e o obtido com a metodologia aqui em estudo mostrou ser considerável, podemos dizer que esse resultado é uma excelente indicação de que o método aqui escolhido é o mais adequado para a análise desse tipo de sistema.

O fato de que o uso do B3LYP, que é um funcional que não inclui correção de longo alcance, levou a uma subestimação das energias de estado excitado e, ainda, o uso do valor padrão do parâmetro  $\omega$  para os funcionais que incluem correções de longo alcance conduziu a uma superestimação das energias de transferência de carga, reforça ainda mais o fato de que a técnica de refinamento do parâmetro de correção de longo alcance é a

melhor opção para se obter propriedades de estado excitado.

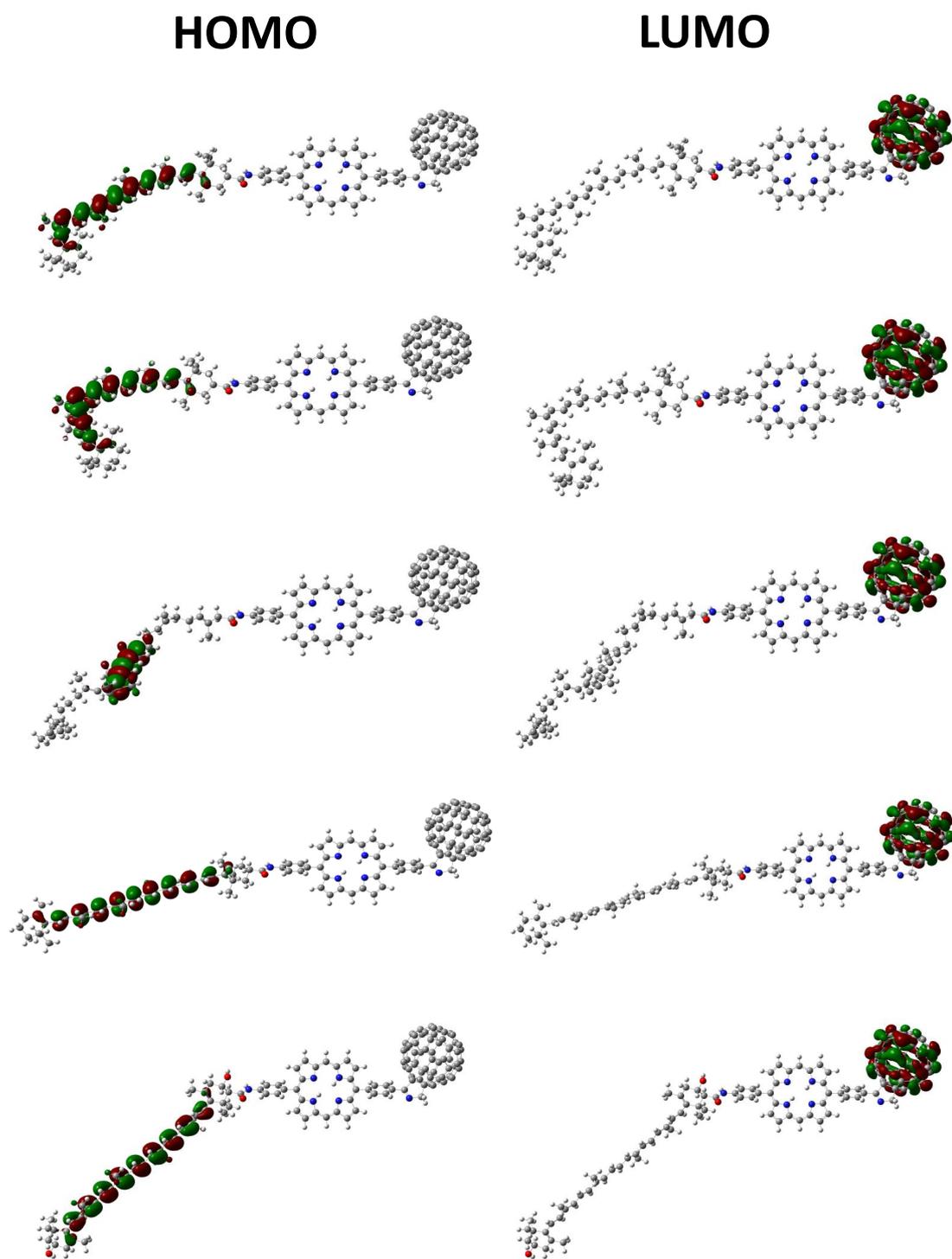
Com o objetivo de elucidar o mecanismo responsável pelas diferenças das energias de gap entre as moléculas, apresentamos na figura 3.13 uma comparação entre os orbitais moleculares dos cinco sistemas, obtidos com o funcional  $\omega$ B97. Podemos observar que para as tríades formadas pelo 9*cis*- $\beta$ -caroteno, 13*cis*- $\beta$ -caroteno, *trans*- $\beta$ -caroteno e zeaxantina as funções de onda do *HOMO* são amplamente delocalizadas ao longo do esqueleto conjugado. Para a tríade composta pelo fitoflueno, o menor grau de conjugação e a estrutura molecular torcida induz a um certo grau de localização das funções de onda do *HOMO* sobre o caminho de conjugação formado por cinco ligações duplas na cadeia principal. Já as funções de onda do *LUMO* estão concentradas sobre o fulereno em todos os casos.

### 3.1.6 Propriedades Ópticas.

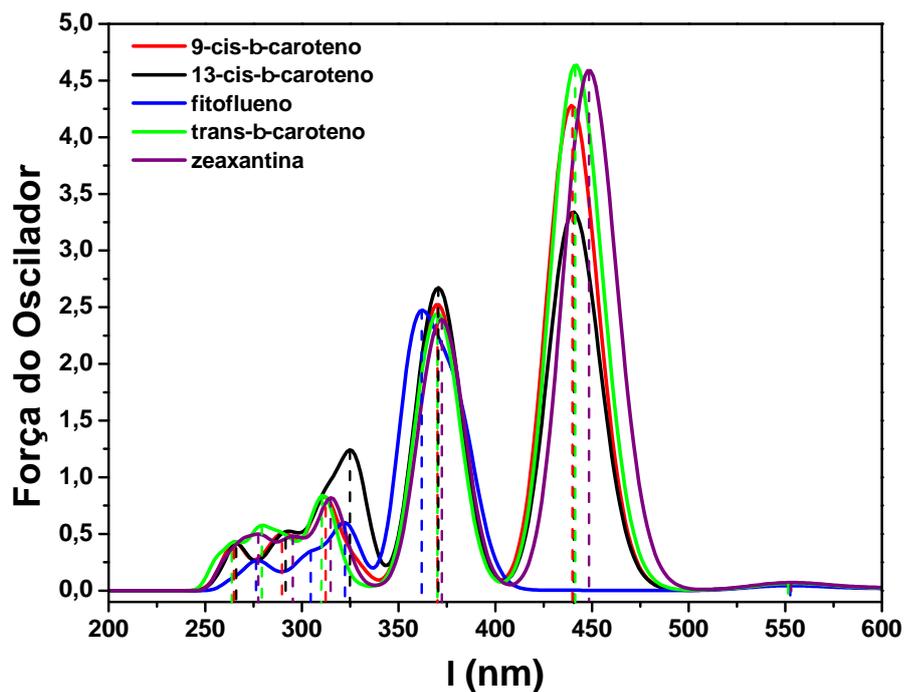
Até aqui detalhamos como o menor grau de conjugação na estrutura do fitoflueno, juntamente com o ajuste do parâmetro  $\omega$  para o funcional  $\omega$ B97 leva esse sistema a ter propriedades eletrônicas consideravelmente diferentes das apresentadas pelas tríades compostas pelos carotenóides totalmente conjugados. Uma vez que o número de ligações conjugadas, bem como a presença de grupos terminais podem influenciar na descrição dos processos ópticos, esperamos que essas características reflitam nos espectros de absorção das tríades.

Cálculos TDDFT foram realizados com largura a meia altura de 0,1 eV para a obtenção dos espectros de absorção dos cinco sistemas. As posições das transições verticais foram incluídas para destacar as energias dos estados eletrônicos. Apresentamos na figura 3.14 os espectros de absorção para as cinco tríades obtidos com o funcional  $\omega$ B97/6-31G(d,p) otimizado. Para fins de comparação rerepresentamos o espectro de absorção obtido com o usual B3LYP/6-31G(d,p), Figura 3.15.

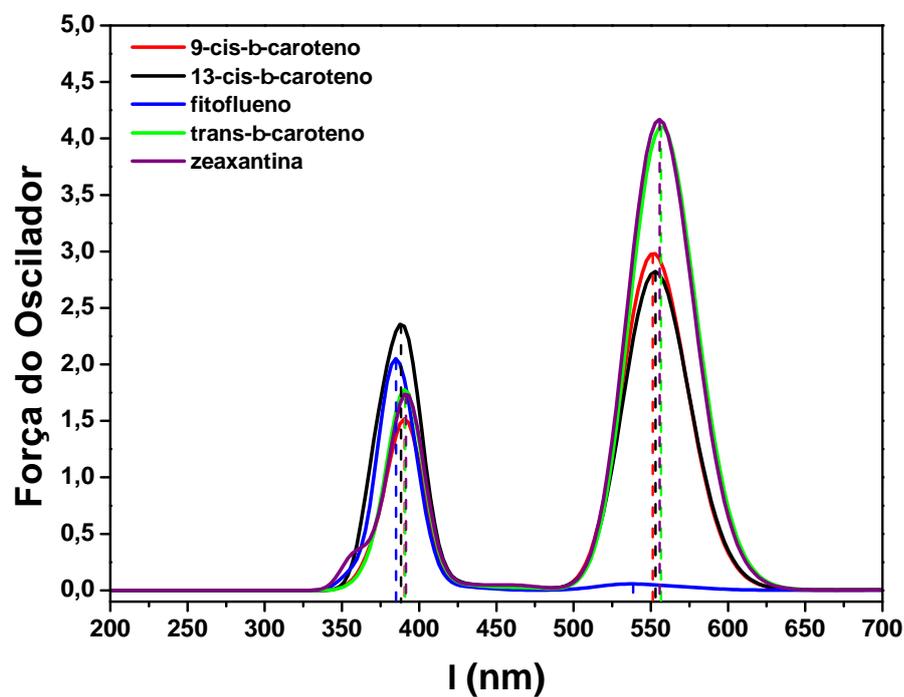
Para o funcional B3LYP todos os sistemas tem um pico mais proeminente, aproximadamente no mesmo comprimento de onda, mas com diferentes intensidades de força do oscilador. O sistema contendo a zeaxantina como molécula componente é o que apresenta o maior pico de absorção, diferentemente do sistema que contém o fitoflueno, que



**Figura 3.13** Orbitais *HOMO* e *LUMO* para as cinco triádes formadas pelos carotenóides *9cis*- $\beta$ -caroteno, *13cis*- $\beta$ -caroteno, fitoflueno, *trans*- $\beta$ -caroteno e zeaxantina, respectivamente, via DFT  $\omega$ B97/6-31G(d,p) otimizado.



**Figura 3.14** Espectros de absorção para as cinco moléculas calculados com o funcional  $\omega B97/6-31G(d,p)$  otimizado.



**Figura 3.15** Espectros de absorção para as cinco moléculas calculados com o funcional  $B3LYP/6-31G(d,p)$ .

apresenta apenas um pico de absorção de menor intensidade. É notória a presença de um segundo pico nas proximidades de  $393 \text{ nm}$  também com diferentes intensidades de força do oscilador. O cenário muda com o uso do funcional  $\omega B97$  otimizado. As curvas sofrem

um deslocamento substancial para a banda azul do espectro. As transições que formam a “banda azul” são transições entre um nível delocalizado para um nível mais localizado. Já a “banda vermelha” é gerada a partir de transições entre níveis mais delocalizados. Assim, pode-se dizer que o uso do funcional  $\omega$ B97 teve um efeito de localização dos orbitais, o que reflete uma melhoria em relação ao funcional convencional B3LYP. Canestraro e colaboradores [86] analisaram esse efeito e atribuíram a banda azul como responsável por uma maior eficiência fotovoltaica porque envolve a transição de um estado ocupado delocalizado para um estado excitado mais localizado no esqueleto do polímero. Essa menor sobreposição espacial inicial do elétron-buraco facilita a dissociação do éxciton, o que aumenta o rendimento da fotocorrente. Verifica-se também que existe uma diferença nas relações de intensidades calculadas pela força do oscilador.

Energias de transições verticais, comprimentos de onda máximo, correspondentes forças do oscilador e configurações eletrônicas dominantes para os principais picos do espectro de absorção de todos os sistemas são apresentados na tabela 3.8 para o funcional  $\omega$ B97/6-31G(d,p) otimizado e na tabela 3.9 para o funcional  $\omega$ B97/6-31G(d,p) *default*.

**Tabela 3.8** *Energias de transição, comprimentos de onda máximo, forças do oscilador e configurações eletrônicas obtidos via TDDFT  $\omega$ B97/6-31G(d,p) otimizado para cada uma das cinco tríades moleculares.*

Sistema	Energia (eV)	$\lambda_{max}$ (nm)	Força do Oscilador	Contribuição	Estado
9- <i>cis</i> - $\beta$ -caroteno	2,8210	439,50	4,2590	HOMO $\rightarrow$ LUMO+5 (88%)	10
13- <i>cis</i> - $\beta$ -caroteno	2,8155	440,35	3,3238	HOMO $\rightarrow$ LUMO+5 (88%)	10
fitoflueno	3,4692	357,38	2,4641	HOMO $\rightarrow$ LUMO+9 (96%)	25
<i>trans</i> - $\beta$ -caroteno	2,8076	441,59	4,6160	HOMO $\rightarrow$ LUMO+5 (88%)	9
zeaxantina	2,7644	448,50	4,5695	HOMO $\rightarrow$ LUMO+5 (89%)	10

Por simplicidade, vamos chamar a tríade composta pelo 9*cis*- $\beta$ -caroteno de tríade I, a composta pelo 13*cis*- $\beta$ -caroteno de tríade II, pelo fitoflueno de tríade III, pelo *trans*- $\beta$ -caroteno de tríade IV e, finalmente, a tríade composta pela zeaxantina, de tríade V. Como esperado, os padrões espectrais das tríades I, II, IV e V são muito semelhantes abaixo de 3,0 eV. De uma maneira geral, os estados podem ser agrupados em três tipos, isto é, excitação local (LE), transferência de carga (CT) e excitação coletiva (CE), que é a mistura de transições intra e interfragmentos sem um componente dominante. Os picos

agudos e intensos localizados em 2,8 eV correspondem a excitações locais de carotenóides e envolvem principalmente transições do tipo *HOMO* para o *LUMO+5*. O segundo pico mais intenso em aproximadamente 3,3 eV é também uma excitação local de porfirinas para as tríades I, II, IV e V. No entanto, para a tríade III, o pico agudo e mais intenso localizado em 3,4 eV, além de corresponder a excitações locais de carotenóides, consiste em dois estados quase degenerados que surgem de excitações coletivas envolvendo as unidades de porfirina e fulereno. Mais especificamente, são misturas das excitações CT porfirina-fulereno e carotenóide-local (Tabela 3.12).

**Tabela 3.9** *Energias de transição, comprimentos de onda máximo, forças do oscilador e configurações eletrônicas obtidos via TDDFT  $\omega$ B97/6-31G(d,p) default ( $\omega=0,40$  bohr<sup>-1</sup>) para as cinco tríades moleculares.*

Sistema	Energia (eV)	$\lambda_{max}$ (nm)	Força do Oscilador	Contribuição	Estado
9- <i>cis</i> - $\beta$ -caroteno	3,4012	364,53	4,7738	HOMO $\rightarrow$ LUMO+5 (81%)	10
13- <i>cis</i> - $\beta$ -caroteno	3,4111	363,47	3,8203	HOMO $\rightarrow$ LUMO+6 (78%)	10
fitoflueno	4,0898	303,15	2,6650	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+9 (96%)	23
<i>trans</i> - $\beta$ -caroteno	3,3815	366,65	5,1368	HOMO $\rightarrow$ LUMO+5 (81%)	10
zeaxantina	3,3896	365,77	5,1487	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+5 (81%)	10

**Tabela 3.10** *Energias de excitação (eV), forças do oscilador (f, a.u.) e configurações eletrônicas obtidos via TDDFT  $\omega$ B97/6-31G(d,p) otimizado ( $\omega=0,228$  bohr<sup>-1</sup>) para os estados excitados da tríade I (9*cis*- $\beta$ -caroteno)<sup>a</sup>.*

Estado <sup>b</sup>	Energia (eV)	Força do Oscilador	Tipo	Transição do fragmento <sup>c</sup>	Contribuição do Orbital Molecular <sup>c</sup>
10	2,821	4,259	LE	1 $\rightarrow$ 1	H0 $\rightarrow$ L5 (88%), H3 $\rightarrow$ L11 (8%)
19	3,309	1,652	LE	2 $\rightarrow$ 2	H2 $\rightarrow$ L4 (34%), H2 $\rightarrow$ L3 (20%), H1 $\rightarrow$ L3 (18%)
21	3,414	1,290	LE	2 $\rightarrow$ 2	H2 $\rightarrow$ L3 (32%), H2 $\rightarrow$ L4 (23%), H1 $\rightarrow$ L3 (16%), H1 $\rightarrow$ L4 (26%)
33	3,803	1,212	LE	1 $\rightarrow$ 1	H3 $\rightarrow$ L5 (63%), H0 $\rightarrow$ L11 (25%)
39	3,969	0,664	LE, CE	2 $\rightarrow$ 2, 2 $\rightarrow$ 3	H13 $\rightarrow$ L3 (28%), H13 $\rightarrow$ L4 (31%)
57	4,311	0,184	LE, CE	3 $\rightarrow$ 3, 2 $\rightarrow$ 3	H5 $\rightarrow$ L6 (26%), H23 $\rightarrow$ L0 (31%)
84	4,712	0,095	LE, CT	3 $\rightarrow$ 2	H28 $\rightarrow$ L3 (24%), H9 $\rightarrow$ L4 (9%)

<sup>a</sup>LE: excitação local. CT: transferência de carga. CE: excitação coletiva.  $Hn=HOMO-n$ ;  $Ln=LUMO+n$ , orbitais localizados nos fragmentos (1=carotenóide, 2=diarilporfirina, 3=fulereno). <sup>b</sup>Somente estados com  $f \geq 0.09$  a.u. estão listados. <sup>c</sup>Somente contribuições maiores ou iguais a 8% estão listadas.

O espectro das tríades I, III, IV e V permanecem similares na região entre 3,5 e 5,0 eV, mas o da tríade II aparece um pouco diferente, especialmente na região abaixo de 4,2 eV. O pico intenso em 3,8 eV decorre das excitações coletivas carotenóide-local,

**Tabela 3.11** Energias de excitação ( $eV$ ), forças do oscilador ( $f$ , a.u.) e configurações eletrônicas obtidos via TDDFT  $\omega B97/6-31G(d,p)$  otimizado ( $\omega=0,226 \text{ bohr}^{-1}$ ) para os estados excitados da tríade II (13cis- $\beta$ -caroteno)<sup>a</sup>.

Estado <sup>b</sup>	Energia (eV)	Força do Oscilador	Tipo	Transição do fragmento <sup>c</sup>	Contribuição do Orbital Molecular <sup>c</sup>
10	2,815	3,323	LE	1 $\rightarrow$ 1	H0 $\rightarrow$ L5 (88%), H3 $\rightarrow$ L10 (8%)
19	3,305	1,771	LE	2 $\rightarrow$ 2	H2 $\rightarrow$ L3 (20%), H2 $\rightarrow$ L4 (34%), H1 $\rightarrow$ L3 (18%), H1 $\rightarrow$ L4 (13%)
21	3,411	1,365	LE	2 $\rightarrow$ 2	H2 $\rightarrow$ L3 (32%), H2 $\rightarrow$ L4 (23%), H1 $\rightarrow$ L3 (16%), H1 $\rightarrow$ L4 (26%)
33	3,795	1,098	LE	1 $\rightarrow$ 1	H3 $\rightarrow$ L5 (62%), H0 $\rightarrow$ L10 (27%)
39	3,961	0,617	LE, CE	2 $\rightarrow$ 2, 2 $\rightarrow$ 3	H13 $\rightarrow$ L3 (28%), H13 $\rightarrow$ L4 (31%)
57	4,299	0,181	LE, CE	3 $\rightarrow$ 3, 2 $\rightarrow$ 3	H5 $\rightarrow$ L6 (27%), H23 $\rightarrow$ L0 (9%)
84	4,700	0,085	LE, CT	3 $\rightarrow$ 2	H28 $\rightarrow$ L3 (21%), H9 $\rightarrow$ L4 (9%)

<sup>a</sup>LE: excitação local. CT: transferência de carga. CE: excitação coletiva.  $Hn=HOMO-n$ ;  $Ln=LUMO+n$ , orbitais localizados nos fragmentos (1=carotenóide, 2=diarilporfirina, 3=fulereno). <sup>b</sup>Somente estados com  $f \geq 0.09$  a.u. estão listados. <sup>c</sup>Somente contribuições maiores ou iguais a 8% estão listadas.

porfirina-local e porfirina-fulereno. Já para a tríade III, esse pico, localizado também em 3,8  $eV$ , consiste a excitações locais no fulereno e na porfirina. O próximo pico para a tríade III em 4,5  $eV$  pode ser caracterizado como excitação coletiva, mas com a excitação local da porfirina como principal termo. Este mesmo pico para a tríade V, um pouco mais para a direita, em 4,8  $eV$ , consiste em excitações coletivas carotenóide-porfirina e carotenóide-local.

**Tabela 3.12** Energias de excitação ( $eV$ ), forças do oscilador ( $f$ , a.u.) e configurações eletrônicas obtidos via TDDFT  $\omega B97/6-31G(d,p)$  otimizado ( $\omega=0,198 \text{ bohr}^{-1}$ ) para os estados excitados da tríade III (fitoflueno)<sup>a</sup>.

Estado <sup>b</sup>	Energia (eV)	Força do Oscilador	Tipo	Transição do fragmento <sup>c</sup>	Contribuição do Orbital Molecular <sup>c</sup>
18	3,240	0,437	LE, CT	3 $\rightarrow$ 3, 2 $\rightarrow$ 3	H18 $\rightarrow$ L0 (22%), H6 $\rightarrow$ L5 (14%), H4 $\rightarrow$ L6 (14%), H1 $\rightarrow$ L0 (12%)
19	3,252	0,797	LE, CT	2 $\rightarrow$ 2, 2 $\rightarrow$ 3	H2 $\rightarrow$ L3 (10%), H2 $\rightarrow$ L4 (15%), H1 $\rightarrow$ L0 (23%), H18 $\rightarrow$ L0 (8%)
20	3,262	0,597	LE, CT	2 $\rightarrow$ 2, 2 $\rightarrow$ 3	H2 $\rightarrow$ L4 (12%), H1 $\rightarrow$ L0 (62%), H2 $\rightarrow$ L3 (8%)
21	3,343	0,108	LE, CT	3 $\rightarrow$ 3, 2 $\rightarrow$ 3	H18 $\rightarrow$ L1 (22%), H3 $\rightarrow$ L6 (20%), H1 $\rightarrow$ L1 (30%)
22	3,346	0,120	LE, CT	3 $\rightarrow$ 3, 2 $\rightarrow$ 3	H18 $\rightarrow$ L1 (20%), H3 $\rightarrow$ L6 (16%), H1 $\rightarrow$ L1 (39%)
24	3,375	1,056	LE, CT	2 $\rightarrow$ 2, 2 $\rightarrow$ 3	H2 $\rightarrow$ L3 (20%), H2 $\rightarrow$ L4 (22%), H1 $\rightarrow$ L1 (22%), H1 $\rightarrow$ L3 (15%), H1 $\rightarrow$ L4 (16%)
25	3,469	2,464	LE	1 $\rightarrow$ 1	H0 $\rightarrow$ L9 (96%)
37	3,828	0,250	LE	3 $\rightarrow$ 3	H18 $\rightarrow$ L0 (33%), H6 $\rightarrow$ L5 (24%)
38	3,834	0,463	LE	2 $\rightarrow$ 2	H15 $\rightarrow$ L3 (25%), H15 $\rightarrow$ L4 (19%)
43	3,922	0,085	LE	2 $\rightarrow$ 2	H23 $\rightarrow$ L3 (31%), H23 $\rightarrow$ L4 (47%)
52	4,041	0,105	LE	2 $\rightarrow$ 2	H15 $\rightarrow$ L3 (11%), H15 $\rightarrow$ L4 (34%), H9 $\rightarrow$ L3 (21%)
56	4,120	0,104	LE	3 $\rightarrow$ 3	H4 $\rightarrow$ L5 (28%)
84	4,530	0,160	CE	2 $\rightarrow$ 3	H27 $\rightarrow$ L3 (31%), H26 $\rightarrow$ L3 (13%), H27 $\rightarrow$ L4 (8%)

<sup>a</sup>LE: excitação local. CT: transferência de carga. CE: excitação coletiva.  $Hn=HOMO-n$ ;  $Ln=LUMO+n$ , orbitais localizados nos fragmentos (1=carotenóide, 2=diarilporfirina, 3=fulereno). <sup>b</sup>Somente estados com  $f \geq 0.09$  a.u. estão listados. <sup>c</sup>Somente contribuições maiores ou iguais a 8% estão listadas.

O pico em torno de 3,9  $eV$  consiste em sete transições da tríade I e oito transições para as tríades IV e V, que são excitações coletivas envolvendo principalmente porfirinas e fulerenos. Um pico mais suave localizado em 4,3  $eV$  aparece para as tríades I e II, decorrentes, principalmente, de excitações locais no fulereno e porções de excitações coletivas entre porfirinas e fulerenos. Para a tríade IV, o pico localizado em 4,4  $eV$  é resultado das

transições carotenóide-carotenóide, em sua maior parte. O próximo pico para essa tríade, suavemente localizado em 4,8 eV, é também resultado de transições carotenóide-local, principalmente. Para as tríades I e II, o último pico em 4,7 eV consiste de dez transições, das quais as mais significativas resultam de excitações coletivas, duas locais e duas CTs reverso (isto é, fulereno → porfirina), todas envolvendo apenas unidades de porfirina e fulereno. No geral, os picos entre 3,7 e 5,0 eV para a tríade III são mais baixos em energia e menos intensos em amplitude do que os das demais tríades.

**Tabela 3.13** Energias de excitação (eV), forças do oscilador ( $f$ , a.u.) e configurações eletrônicas obtidos via TDDFT  $\omega B97/6-31G(d,p)$  otimizado ( $\omega=0,229 \text{ bohr}^{-1}$ ) para os estados excitados da tríade IV (*trans- $\beta$ -caroteno*)<sup>a</sup>.

Estado <sup>b</sup>	Energia (eV)	Força do Oscilador	Tipo	Transição do fragmento <sup>c</sup>	Contribuição do Orbital Molecular <sup>c</sup>
9	2,807	4,616	LE	1 → 1	H0 → L5 (88%), H3 → L10 (8%)
19	3,311	1,604	LE	2 → 2	H2 → L3 (20%), H2 → L4 (34%), H1 → L3 (18%), H1 → L4 (13%)
21	3,415	1,217	LE	2 → 2	H2 → L3 (31%), H2 → L4 (24%), H1 → L3 (17%), H1 → L4 (26%)
39	3,974	0,700	LE	2 → 2	H13 → L3 (28%), H13 → L4 (31%)
57	4,316	0,191	LE, CE	2 → 2, 2 → 3	H5 → L6 (26%), H23 → L0 (8%)
68	4,467	0,284	LE	1 → 1	H7 → L5 (54%), H3 → L10 (20%)
97	4,855	0,167	CE, CT	1 → 2, 1 → 3	H7 → L5 (10%), H3 → L10 (10%), H0 → L19 (20%), H0 → L20 (31%)

<sup>a</sup>LE: excitação local. CT: transferência de carga. CE: excitação coletiva.  $Hn=HOMO-n$ ;  $Ln=LUMO+n$ , orbitais localizados nos fragmentos (1=carotenóide, 2=diarilporfirina, 3=fulereno). <sup>b</sup>Somente estados com  $f \geq 0.09$  a.u. estão listados. <sup>c</sup>Somente contribuições maiores ou iguais a 8% estão listadas.

**Tabela 3.14** Energias de excitação (eV), forças do oscilador ( $f$ , a.u.) e configurações eletrônicas obtidos via TDDFT  $\omega B97/6-31G(d,p)$  otimizado ( $\omega=0,217 \text{ bohr}^{-1}$ ) para os estados excitados da tríade V (*zeaxantina*)<sup>a</sup>.

Estado <sup>b</sup>	Energia (eV)	Força do Oscilador	Tipo	Transição do fragmento <sup>c</sup>	Contribuição do Orbital Molecular <sup>c</sup>
10	2,764	4,569	LE	1 → 1	H0 → L5 (88%), H3 → L10 (8%)
19	3,288	1,565	LE	2 → 2	H2 → L3 (19%), H2 → L4 (33%), H1 → L3 (17%), H1 → L4 (12%)
22	3,396	1,207	LE	2 → 2	H2 → L3 (30%), H2 → L4 (23%), H1 → L3 (16%), H1 → L4 (24%)
38	3,919	0,665	LE	2 → 2	H13 → L3 (27%), H13 → L4 (27%), H9 → L3 (8%)
57	4,243	0,129	LE, CE	2 → 2, 2 → 3	H5 → L6 (19%), H25 → L0 (8%)
71	4,439	0,233	LE	1 → 1	H8 → L5 (55%), H3 → L10 (17%)
97	4,778	0,151	CE, CT	1 → 2	H3 → L10 (11%), H0 → L19 (43%), H0 → L20 (9%)

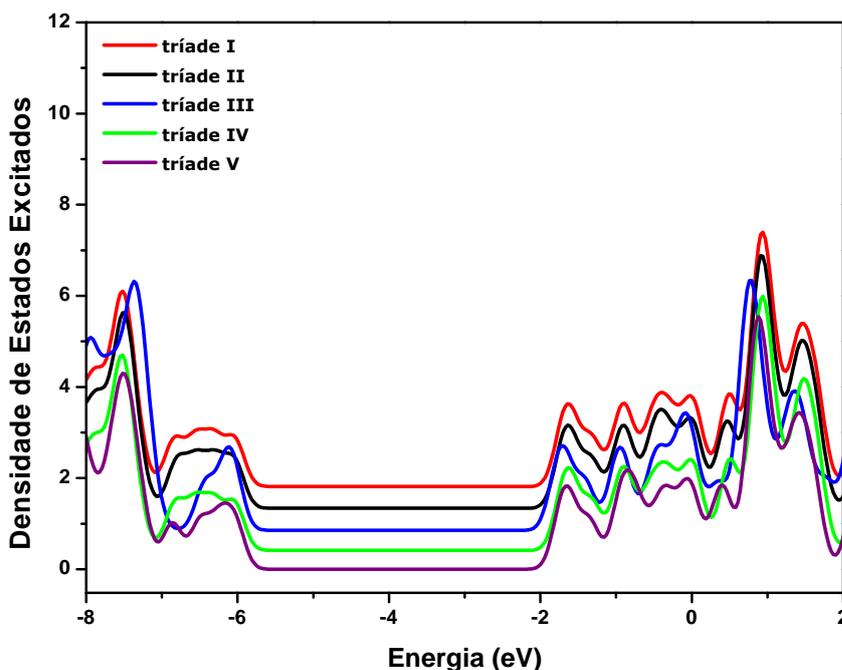
<sup>a</sup>LE: excitação local. CT: transferência de carga. CE: excitação coletiva.  $Hn=HOMO-n$ ;  $Ln=LUMO+n$ , orbitais localizados nos fragmentos (1=carotenóide, 2=diarilporfirina, 3=fulereno). <sup>b</sup>Somente estados com  $f \geq 0.09$  a.u. estão listados. <sup>c</sup>Somente contribuições maiores ou iguais a 8% estão listadas.

É possível notar que a presença da porfirina e seus anéis aril favorece as excitações coletivas. Os estados localizados em 4,3 e 4,7 eV para a tríade I contêm três e cinco excitações coletivas, respectivamente, envolvendo a unidade de diarilporfirina e o fulereno. Os estados da tríade I acima de 3,3 eV não tem contribuições de carotenóides, enquanto que, os das tríades IV e V envolvem contribuições pesadas de carotenóides através do orbitais ocupados e/ou virtuais de carotenóides puros ou de componentes mistos de

carotenóides e porfirinas (por exemplo, LUMO+19 e LUMO+21). Semelhante à tríade I, os estados localizados em 4,2 e 4,7 eV na tríade II contêm três e cinco excitações coletivas, respectivamente, envolvendo as unidades de porfirina e fulereno.

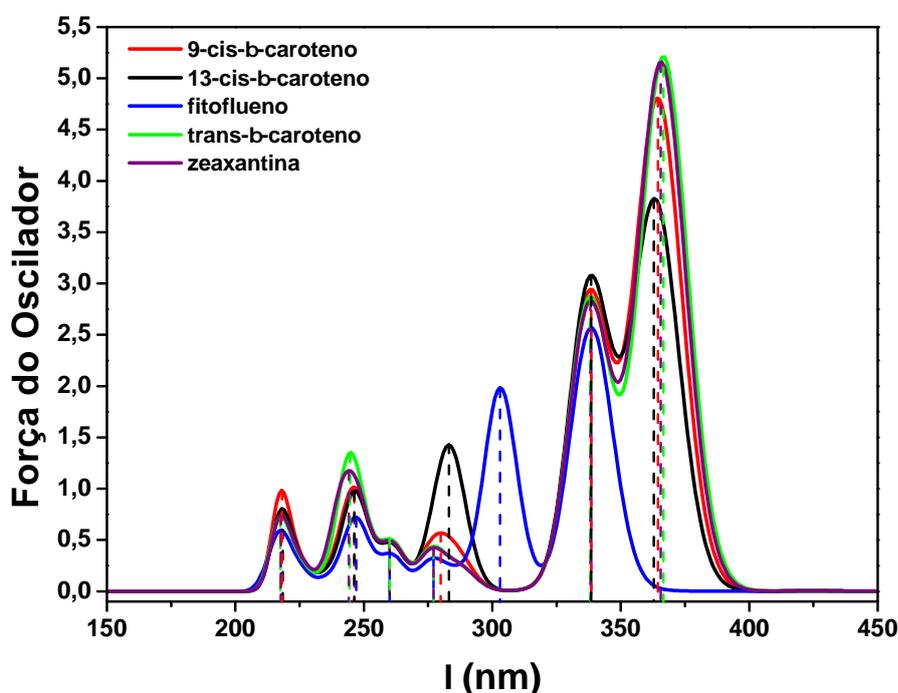
Um resultado interessante diz respeito à tríade III que, claramente, apresenta mais estados CT abaixo de 3,7 eV do que as demais tríades. Essa mistura de estados que envolvem principalmente excitações locais de todas as três unidades e transições CT entre porfirina e fulereno, dão origem ao pico intenso em 3,4 eV. Os estados localizados em 4,3 e 4,8 eV da tríade IV são fortemente caracterizados por excitações coletivas, das quais duas envolvem transições do tipo carotenóide  $\rightarrow$  carotenóide+porfirina, uma transição do tipo carotenóide  $\rightarrow$  porfirina+fulereno e uma transição porfirina+fulereno  $\rightarrow$  fulereno. Por fim, e semelhante à tríade IV, os estados localizados em 4,2 e 4,7 eV na tríade V contêm dois e um casos de excitações coletivas, respectivamente, envolvendo transições entre carotenóides e porfirinas, e porfirinas e fulerenos.

As densidades gaussianas ampliadas dos estados excitados (DOES) são plotadas na figura 3.16. De acordo com o DOS plotado na figura 3.4 do estado fundamental, a DOES das tríades I, II, III, IV e V são muito semelhantes entre si, principalmente com relação aos orbitais virtuais. Uma leve diferença é notada na região dos orbitais ocupados na tríade III.



**Figura 3.16** Densidade de estados do estado excitado via  $\omega$ B97/6-31G(d,p) otimizado para as cinco tríades [full width at half-maximum (fwhm)=0,3 eV].

Com relação às propriedades calculadas com o funcional  $\omega$ B97 e o seu  $\omega$  padrão, observamos através da tabela 3.9 e dos padrões espectrais da figura 3.17 que, como houve uma superestimação das energias orbitais, como resultado obtivemos comprimentos de onda menores. O uso do mesmo valor de  $\omega$  para as diferentes tríades resultou em curvas marcadamente semelhantes em energia, diferindo apenas pelas intensidades calculadas. Aqui, nota-se que as transições associadas aos máximos de absorção envolvem excitações do *HOMO* para o *LUMO+5* na tríade I, *HOMO* para o *LUMO+6* para a tríade II, *HOMO-2* para o *LUMO+9* na tríade III, *HOMO* para o *LUMO+5* na tríade IV e *HOMO-1* para o *LUMO+5* na tríade V.



**Figura 3.17** Espectros de absorção calculados com o funcional  $\omega$ B97/6-31G(d,p) default ( $\omega=0,40$  bohr<sup>-1</sup>) para as cinco tríades moleculares.

Assim como no caso do  $\omega$  individual, o pico mais agudo e intenso localizado em 3,4 eV corresponde a excitações locais de carotenóides para as tríades I, II, IV e V. O segundo pico mais intenso em aproximadamente 3,64 eV resulta de excitações locais entre porfirinas e fulerenos para todas as cinco tríades. Os espectros das tríades I, II, IV e V permanecem similares na região acima de 3,83 eV, mas um segundo pico intenso em 4,06 eV aparece para a tríade III. Esse pico decorre de excitações locais entre carotenóides. O terceiro pico para a tríade III é de menor intensidade e consiste de quatro transições porfirina-local, uma excitação coletiva carotenóide-porfirina e, ainda, uma transição CT

porfirina  $\rightarrow$  fulereno. Para a tríade II, o terceiro pico é o de maior intensidade entre os demais e resulta de excitações locais de todas as três unidades, com uma maior contribuição das transições entre carotenóides. Para a tríade I, esse mesmo pico, localizado em 4,48 eV, é também proveniente de excitações locais de todas as três unidades, com destaque para as excitações locais entre porfirinas. Para as tríades IV e V o terceiro pico está localizado em 4,31 eV e resulta de quatro transições locais entre porfirinas e uma excitação coletiva carotenóide-porfirina na tríade IV, e sete transições locais porfirina-porfirina na tríade V. O quarto pico está localizado em 4,77 eV para todas as cinco tríades e, são resultado de excitações locais no fulereno, tendendo, em alguns casos, para excitações coletivas porfirina-fulereno.

A região entre 4,67 e 6,20 eV é bastante similar em termos de energia, variando apenas na intensidade da amplitude. Para a tríade I, o quinto pico localizado em aproximadamente 5,02 eV é caracterizado por uma mistura de excitações locais e coletivas. O estado localizado em 5,10 eV é resultado de duas excitações carotenóide-local e uma excitação coletiva carotenóide-porfirina. Já o estado localizado em 5,14 eV é caracterizado por duas excitações coletivas porfirina-fulereno. Para a tríade II, o quinto pico não tem contribuições de carotenóides e porfirinas, se tratando apenas de excitações fulereno-local. O mesmo foi observado para a tríade III, em que o quinto pico localizado em 5,02 eV é resultado de excitações entre fulerenos. Para a tríade IV, os estados localizados em 5,10 e 5,14 eV são uma mistura de excitações locais e coletivas, sendo duas excitações carotenóide-local, uma excitação coletiva carotenóide-porfirina e duas excitações coletivas porfirina-fulereno e, ainda, consistem em dois estados quase degenerados que surgem de excitações coletivas envolvendo unidades de carotenóides e porfirinas, além de excitações fulereno-local. Já para a tríade V, o quinto pico é resultado, principalmente, de excitações fulereno-local, com alguma porção de excitações entre carotenóides e uma excitação coletiva carotenóide-porfirina.

O sexto pico está localizado em aproximadamente 5,70 eV para todas as cinco tríades. Para a tríade I, os estados localizados em 5,49 eV e 5,73 eV são fortemente caracterizados por excitações coletivas, das quais três envolvem transições do tipo porfirina  $\rightarrow$  porfirina+fulereno e duas transições do tipo porfirina  $\rightarrow$  carotenóide+porfirina. Os demais estados responsáveis por esse pico na tríade I envolvem, principalmente, excitações locais entre carotenóides sem a participação da unidade de fulereno. Para a tríade II, os estados

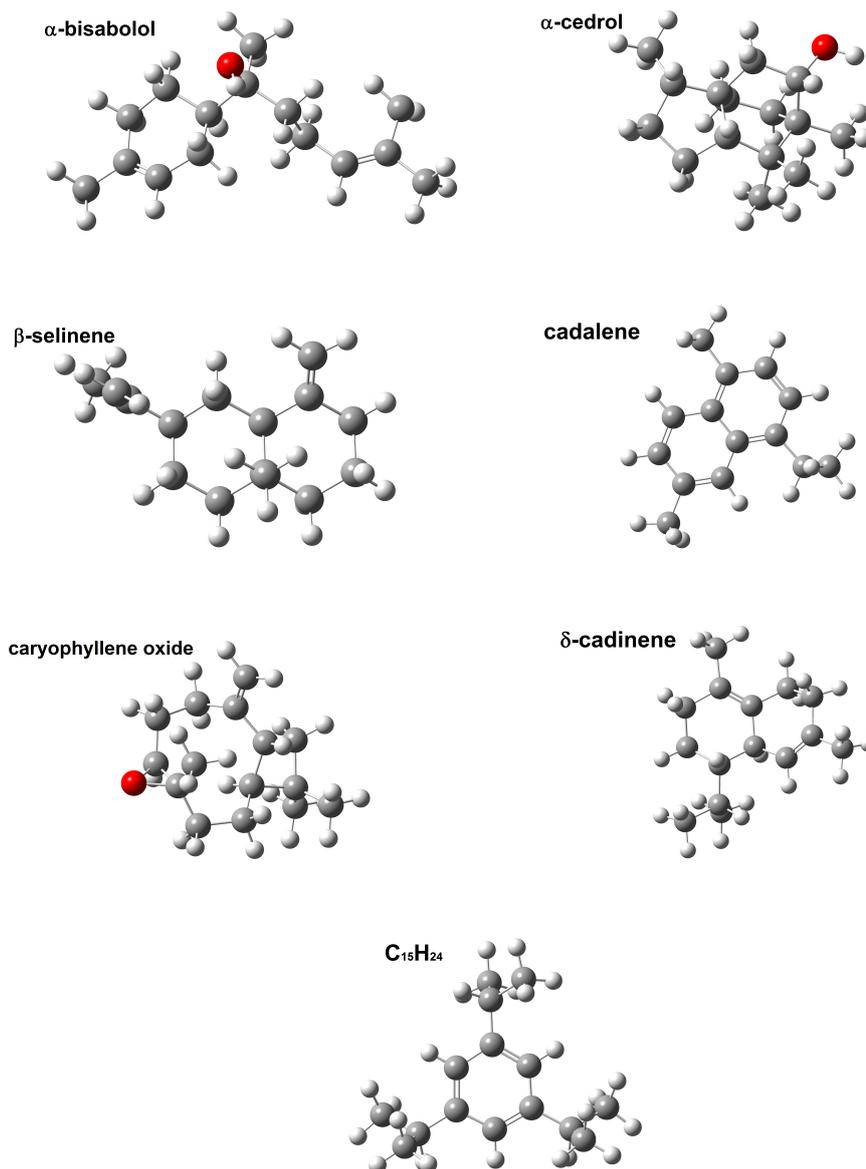
localizados em 5,49 e 5,70 eV consistem em três e uma excitações coletivas, respectivamente, envolvendo transições porfirina+fulereno  $\rightarrow$  porfirina. As demais transições responsáveis por esse pico na tríade II são resultado de excitações carotenóide-local e porfirina-local. Para a tríade III, o sexto pico é completamente caracterizado por excitações coletivas que envolvem transições do tipo porfirina  $\rightarrow$  porfirina+fulereno e, ainda, transições do tipo carotenóide+porfirina  $\rightarrow$  porfirina. Para a tríade IV, os estados localizados em 5,49 e 5,73 eV contêm duas e três excitações coletivas envolvendo unidades de porfirina-fulereno e porfirina-carotenóide, contando ainda com excitações porfirina-local. Por fim, para a tríade V, o estado localizado em 5,49 eV é caracterizado por duas transições porfirina  $\rightarrow$  porfirina+fulereno. Os demais estados responsáveis pelo sexto pico envolvem apenas excitações porfirina-local.

No geral, com o uso do parametro  $\omega$  padrão do funcional  $\omega$ B97, foi possível notar a ausência de estados CT que tenham intensidade de força do oscilador consideravelmente significativa (acima de 0,09 a.u.). O único estado CT observado, dentro dessa restrição, foi para a tríade III em 4,31 eV.

### 3.2 Óleo Essencial de *Myrcia Sylvatica*.

---

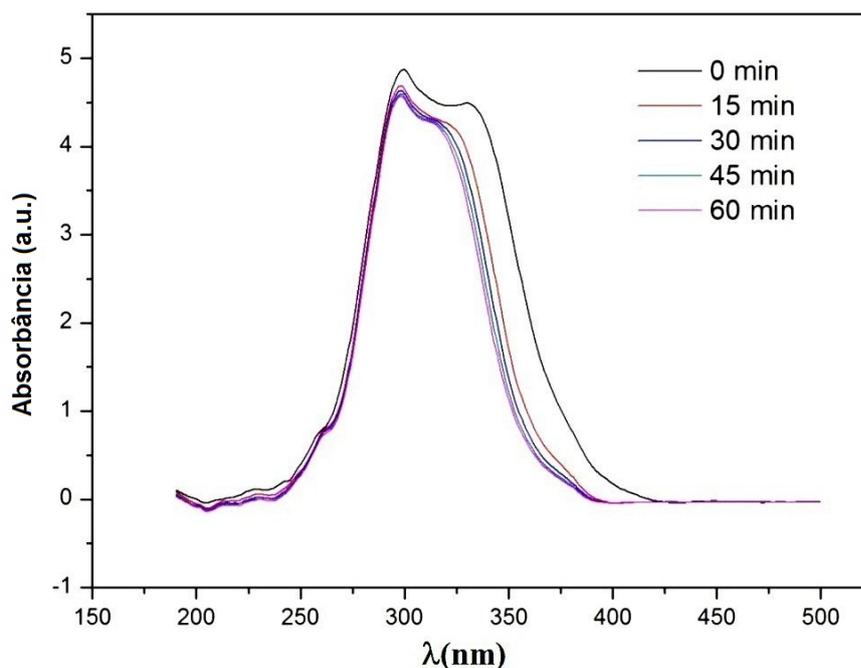
Neste trabalho, fizemos uso da Teoria do Funcional da Densidade levando em consideração o nível da teoria B3LYP/6-311+G(d,p). A fim de obter uma descrição das propriedades ópticas da espécie vegetal, os componentes isolados que formam o seu óleo foram considerados. Uma abordagem TDDFT, levando em consideração os primeiros 15 estados excitados, foi realizada para tais moléculas. Através de uma análise química para investigar a composição do óleo [87], foi verificada a seguinte porcentagem de distribuição em massa de óleo:  $\beta$ -selinene (8,13%),  $\alpha$ -cedrol (5,72%),  $\delta$ -cadinene (5,21%),  $\alpha$ -bisabolol (3,38%), caryophyllene oxide (3,31%), cadalene (3,18%) e a presença de sesquiterpenos (C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>). Temos, na figura 3.18, as geometrias de todos esses sete compostos.



**Figura 3.18** Principais moléculas que compõem o óleo essencial de *Myrcia Sylvatica*.

Neste ponto, apresentamos na figura 3.19 o espectro de absorção experimental do óleo essencial de *Myrcia Sylvatica* por meio de espectroscopia UV-vis [87]. O trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Dispositivos e Circuitos integrados da Universidade de Brasília, em que foi feita a caracterização física e óptica de óleos essenciais de plantas aromáticas a serem utilizados na incorporação de filmes finos. A figura nos mostra os espectros correspondentes a cinco tempos de exposição diferentes: 0, 15, 30, 45 e 60 minutos, submetidos à potência de 1,5 sol. A forma como os resultados são mostrados nos permitem investigar a estabilidade térmica e a fotoestabilidade dos componentes envolvidos no óleo. Mesmo que os espectros aparentemente apresentassem dois picos, a sobreposição

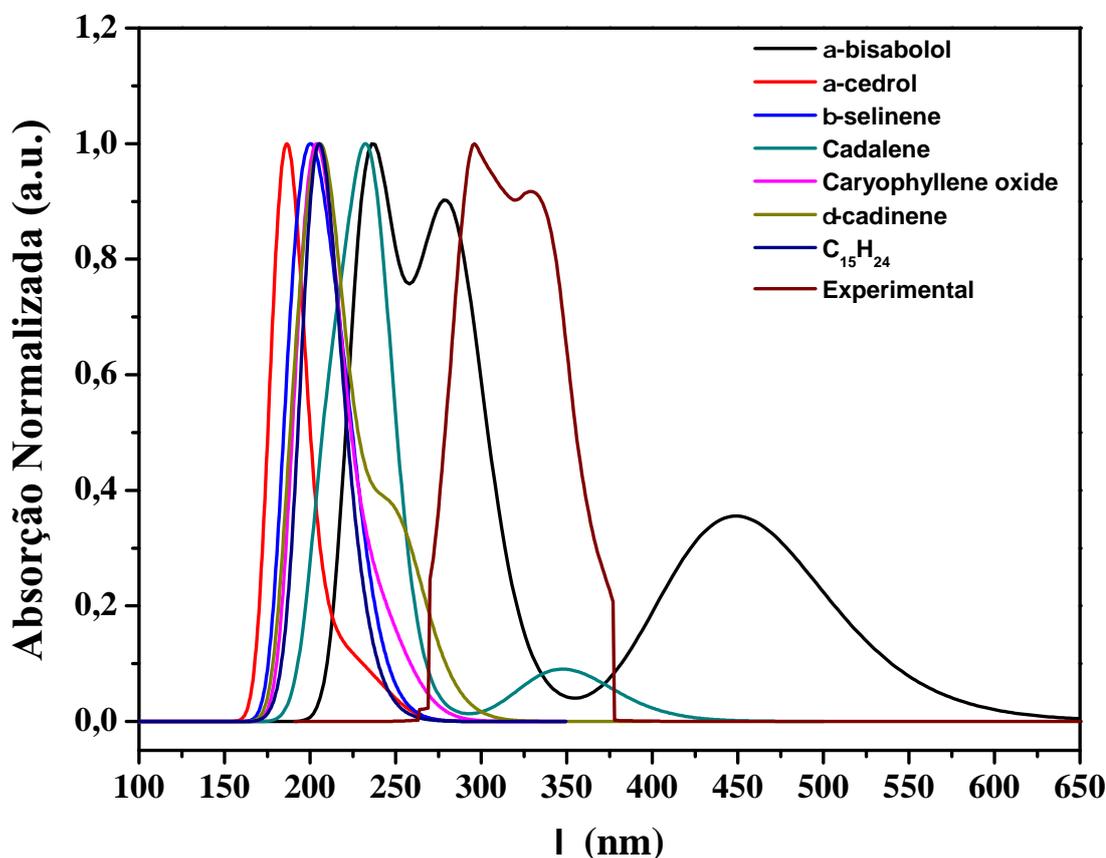
entre eles é tão grande que, na verdade, podemos nos referir a figura como tendo apenas uma banda de absorção ampla. Pode-se ver que a curva correspondente a nenhum tempo de exposição é a única significativamente deslocada das demais. Depois de alguma luz ter atingido a amostra, um efeito de saturação ocorre rapidamente e nenhum outro efeito significativo pode ser observado para tempos diferentes. Isso significa que, depois de alguma exposição à luz, o sistema age indiferentemente para exposições mais curtas ou mais longas. O deslocamento insignificante entre as curvas correspondentes a tempos de exposição maiores é uma evidência de que o complexo é bastante estável quando se trata da incidência de luz. A similaridade qualitativa entre as curvas, permite concluir que os componentes são bastante resistentes a influências externas como fotodegradação e outros fenômenos fundamentais. Essa é uma propriedade importante quanto à possível aplicação em fotovoltaicos.



**Figura 3.19** Espectros de absorção experimental do óleo de *Myrcia Sylvatica* para cinco diferentes tempos de exposição: 0, 15, 30, 45 e 60 minutos, submetidos a potência de 1,5 sol [87].

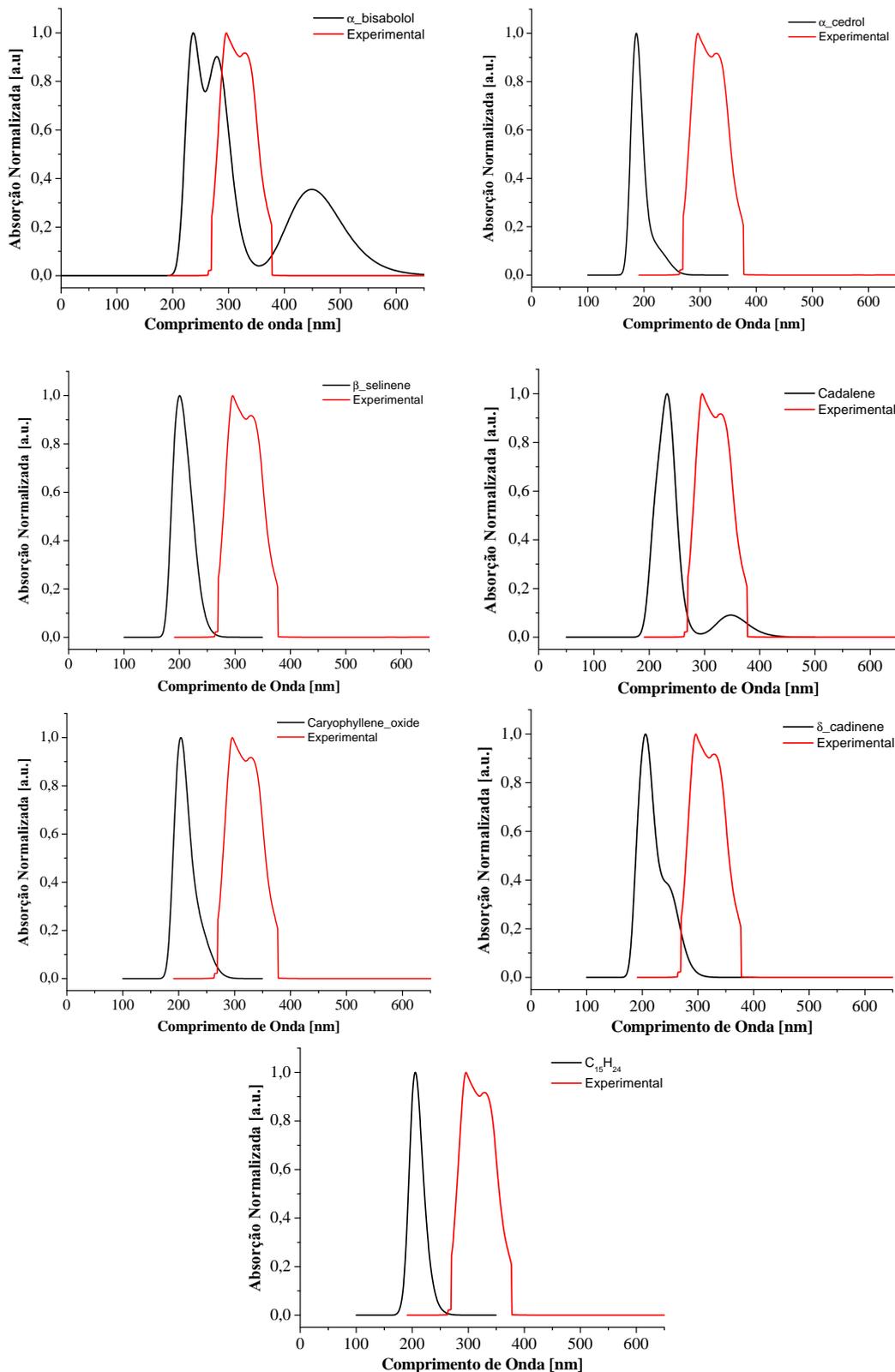
A modelagem teórica dos constituintes do óleo no nosso caso, do ponto de vista da química quântica, tem como objetivo principal verificar se, e em que circunstâncias, é possível obter uma boa aproximação para os espectros experimentais apresentados. Como primeira tentativa realizamos os cálculos TDDFT para obter os espectros UV-vis das sete moléculas individuais da figura 3.18 que constituem o óleo essencial. Considerando os primeiros 15 estados excitados para cada uma das moléculas em fase gasosa, obtive-

mos os resultados apresentados na figura 3.20. Nesta, cada linha corresponde a uma molécula diferente. Incluímos também uma linha correspondente ao perfil dos resultados experimentais. Embora essa última linha tenha sido grosseiramente obtida a partir da superposição das outras curvas, pode-se argumentar que essa aproximação, que é esperada pois o óleo é composto por diferentes moléculas, não é necessariamente exata. Dois efeitos podem levar a tal discrepância: a possibilidade de que a interação real entre moléculas possa resultar em uma contribuição diferente para seus espectros e o fato de que a curva experimental é obtida com as moléculas em uma solução de tolueno. Abordaremos essas possibilidades separadamente, mas antes disso é instrutivo realizar uma análise mais profunda dos espectros das moléculas individuais.



**Figura 3.20** Espectros de absorção teórico de todas as espécies presentes no óleo de *Myrcia Sylvatica* via TDDFT B3LYP/6-311+G(d,p) comparados com resultado experimental total.

Para melhor visualização, separamos os espectros em painéis.



**Figura 3.21** Espectros de absorção teórico de todas as espécies presentes no óleo de *Myrcia Sylvatica* via TDDFT B3LYP/6-311+G(d,p) comparados com resultado experimental total.

Curiosamente, os moléculas de  $\alpha$ -bisabolol e cadalene são as que apresentam os picos mais próximos dos resultados esperimentais. Isso pode ser observado a partir dos

dados presentes na tabela 3.15. Nota-se que o  $\alpha$ -bisabolol tem a maior largura de banda de todas as moléculas. A partir disso, constatamos que uma maneira interessante de verificar se a interação entre as moléculas é responsável pela discrepância entre os resultados experimentais e teóricos é considerar a interação do  $\alpha$ -bisabolol com cada uma das demais moléculas, ou seja, incluir os efeitos da interação do  $\alpha$ -bisabolol com todas as outras moléculas.

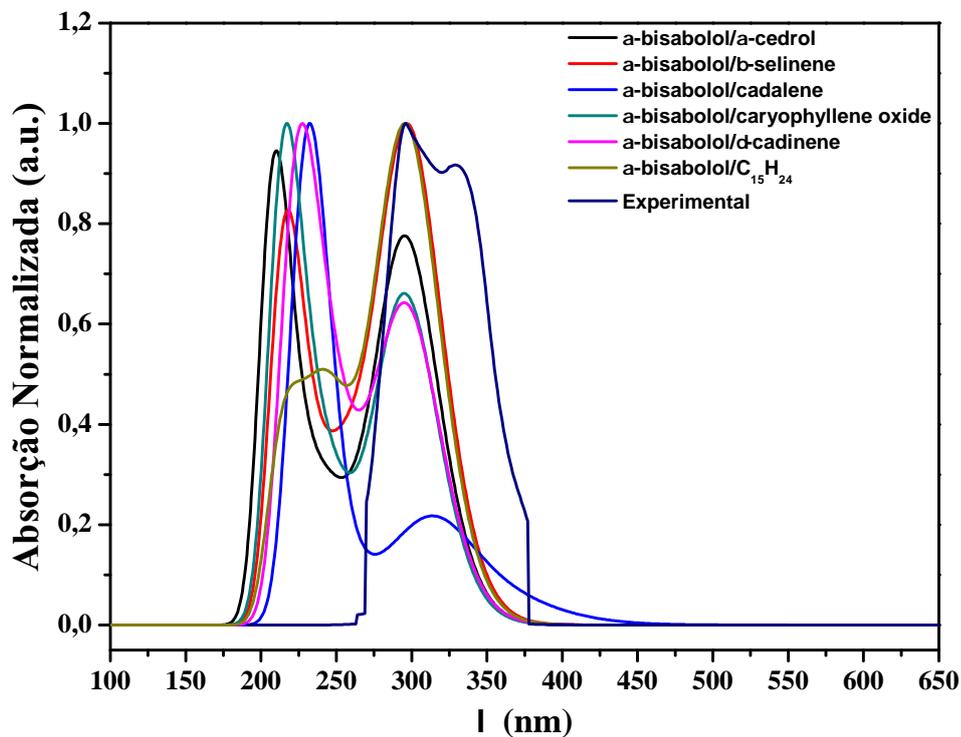
**Tabela 3.15** Energias de transição, comprimentos de onda máximo, forças do oscilador, transições eletrônicas e valores de  $gap_{HOMO-LUMO}$  obtidos via TDDFT.

Molécula	Energia (eV)	$\lambda_{max}$ (nm)	Força do Oscilador	Contribuição	Estado	$gap_{HOMO-LUMO}$ (eV)
$\alpha$ -bisabolol	4.3335	286.10	0.0290	HOMO-5 -> LUMO (58%)	7	2,2348
$\alpha$ -cedrol	6.9287	178.94	0.0214	HOMO-5 -> LUMO+1 (98%)	30	5,1606
$\beta$ -selinene	6.0792	203.95	0.0442	HOMO-2 -> LUMO+1 (23%)	14	4,9674
cadalene	5.2076	238.08	0.4145	HOMO-1 -> LUMO (30%)	8	2,9600
caryophyllene oxide	6.0125	206.21	0.0367	HOMO -> LUMO+6 (96%)	16	4,6466
$\delta$ -cadinene	5.9520	208.31	0.1071	HOMO-1 -> LUMO+6 (20%)	17	4,5198
$C_{15}H_{24}$	6.0274	205.70	0.2360	HOMO-1 -> LUMO+8 (22%)	15	4,6828

A geometria dos pares de moléculas foi construída com a ferramenta Adsorption Locator do software Accelrys Materials Studio. O Adsorption Locator ajuda a encontrar os locais de adsorção mais estáveis através de buscas de Monte Carlo no espaço de configurações do sistema substrato-adsorvente. Nesse processo, telas de conformações são geradas repetidas vezes até a identificação da conformação energeticamente mais estável. Feito isso, e novamente considerando 15 estados excitados, o espectro de absorção desses pares foi obtido.

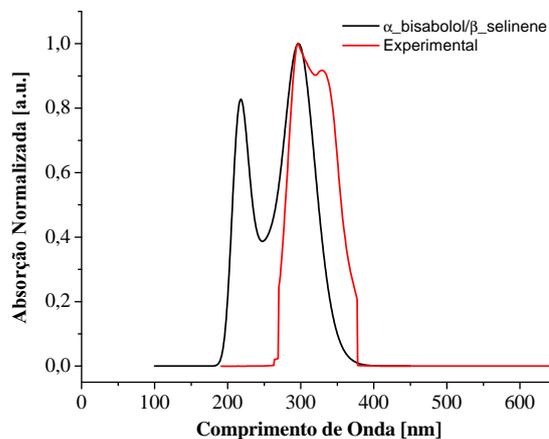
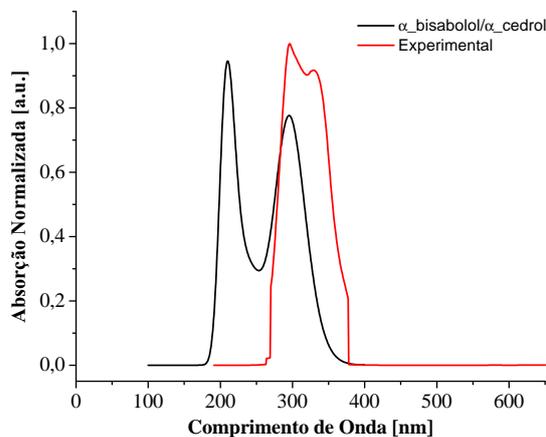
A figura 3.22 mostra os espectros de todas as duplas possíveis de moléculas contendo o  $\alpha$ -bisabolol como um dos constituintes. A figura também inclui o espectro experimental para fins de comparação. Pode-se ver facilmente uma melhoria considerável das curvas em relação àquelas da figura 3.20. De fato, a superposição de todas as duplas está muito mais próxima dos espectros experimentais do que a superposição das moléculas individuais. Isso mostra que a interação intermolecular é importante na determinação dos espectros. Sendo assim, podemos pensar que a consideração de duplas é uma boa aproximação à situação real em que todas as moléculas interagem umas com as outras. Isso decorre das propriedades físicas e ópticas do  $\alpha$ -bisabolol, cujos máximos individuais são os mais próximos da curva experimental. Como conclusão, essa maneira de considerar o sistema,

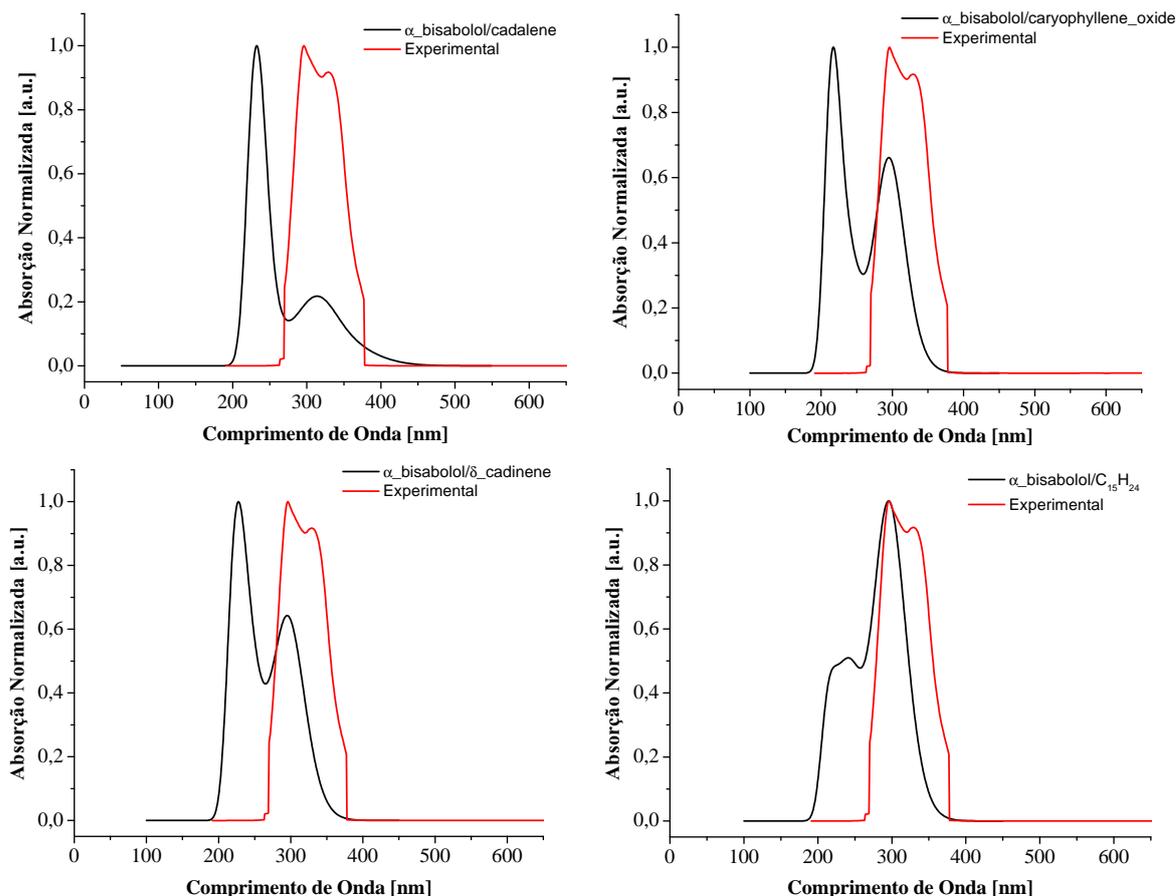
de fato, mostrou ser mais eficiente resultando numa maior contribuição para os espectros.



**Figura 3.22** Espectros de absorção de todos os pares formados com o  $\alpha$ -bisabolol em fase gasosa via TDDFT B3LYP/6-311+G(d,p) comparados com resultado experimental total.

Mais uma vez, para melhor visualização e distinção das curvas, separamos os espectros em painéis na figura 3.2.

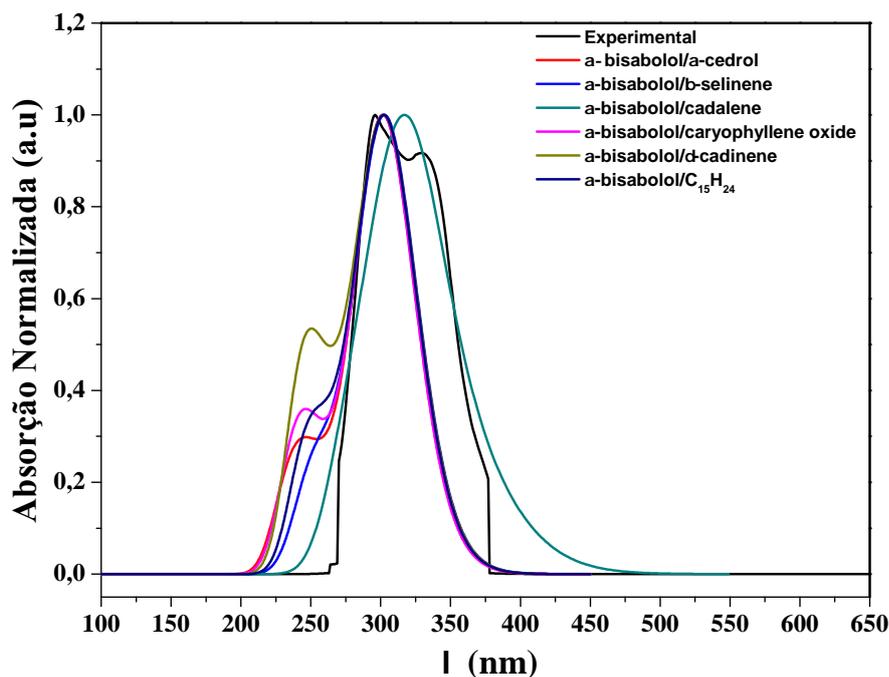




**Figura 3.23** Espectros de absorção de todos os pares formados com o  $\alpha$ -bisabolol em fase gasosa via TDDFT B3LYP/6-311+G(d,p) comparados com resultado experimental total.

Como um refinamento final sobre os espectros teóricos, realizamos a mesma análise de considerar duplas de  $\alpha$ -bisabolol com cada uma das demais moléculas, porém agora, sob efeitos de solvatação do tolueno. Neste trabalho, o solvente de tolueno foi incluído em nossos sistemas por meio de um Modelo de Contínuo Polarizável (PCM), conforme implementado no Gaussian 09 [75]. Por esse modelo, o solvente é considerado como um material dielétrico onde o soluto é inserido dentro de uma cavidade. Essa abordagem adiciona solvente aos nossos cálculos de estado excitado, empregando um formalismo de resposta linear, adicionando os termos necessários às equações do método, incluindo assim os efeitos do solvente [88, 89]. A figura 3.24 mostra o resultado da aplicação dessa metodologia.

Como esperado, este foi o conjunto de simulações que produziu o melhor acordo entre a teoria e medidas experimentais. Além disso, fica claro que o conjunto  $\alpha$ -bisabolol/cadalene



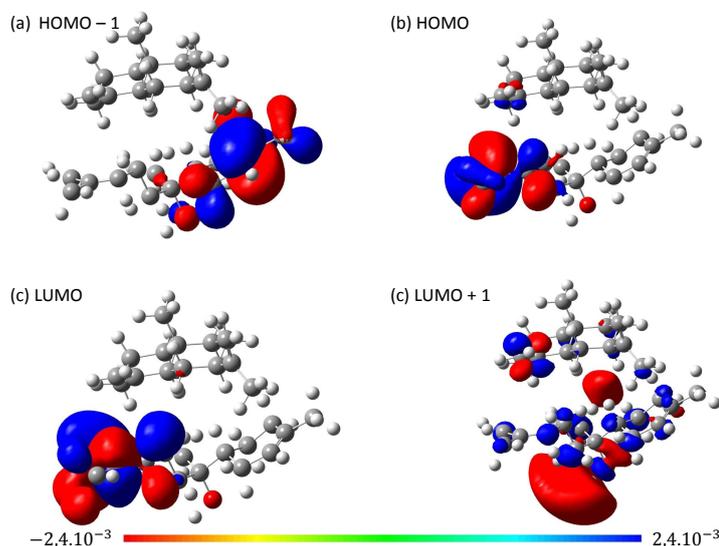
**Figura 3.24** Espectros de absorção de todos os pares formados com o  $\alpha$ -bisabolol sob a presença do solvente tolueno.

é o sistema responsável pela principal contribuição de excitação no espectro visível, pois cobre praticamente toda a banda de absorção experimental. Temos, na tabela 3.16, um resumo das energias de excitação, comprimentos de onda para a máxima força do oscilador, as principais contribuições das transições de maior pico e as energias de gap para os sistemas em solução. Aqui podemos notar que a transição associada ao início da absorção, que também correspondem aos maiores picos, envolve principalmente excitações do tipo *HOMO-LUMO*. Esse comportamento foi observado em todos os pares de moléculas consideradas, com exceção do sistema formado pelas moléculas  $\alpha$ -bisabolol/cadalene, em que a transição *HOMO-1*  $\rightarrow$  *LUMO* resultou numa contribuição de (95%).

**Tabela 3.16** Energias de transição, comprimentos de onda máximo, forças do oscilador, transições eletrônicas e valores de  $gap_{HOMO-LUMO}$  obtidos via TDDFT para os pares de moléculas em solução.

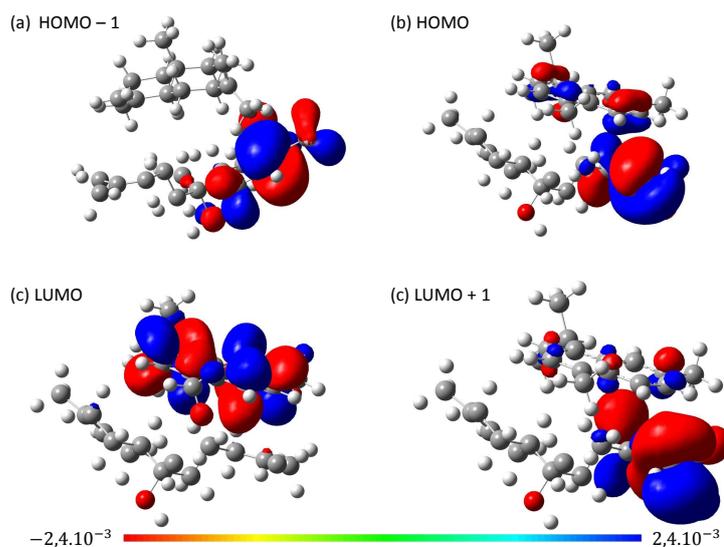
Sistema	Energia (eV)	$\lambda_{max}$ (nm)	Força do Oscilador	Contribuição	Estado	$gap_{HOMO-LUMO}$ (eV)
$\alpha$ -bisabolol/ $\alpha$ -cedrol	4.0903	303.11	0.1271	HOMO $\rightarrow$ LUMO (98%)	1	4,4289
$\alpha$ -bisabolol/ $\beta$ -selinene	4.0651	305.00	0.1223	HOMO $\rightarrow$ LUMO (98%)	1	4,4057
$\alpha$ -bisabolol/cadalene	3.7816	327.86	0.1019	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO (95%)	2	3,9197
$\alpha$ -bisabolol/caryophyllene oxide	4.0941	302.84	0.1226	HOMO $\rightarrow$ LUMO (98%)	1	4,4242
$\alpha$ -bisabolol/ $\delta$ -cadinene	4.0643	305.06	0.1039	HOMO $\rightarrow$ LUMO (97%)	1	4,4006
$\alpha$ -bisabolol/ $C_{15}H_{24}$	4.0769	304.11	0.1359	HOMO $\rightarrow$ LUMO (97%)	1	4,4302

Nas figuras 3.25 e 3.26 temos a ilustração dos orbitais envolvidos nas principais transições descritas. Na figura 3.25 temos a representação dos orbitais moleculares *HOMO-1*, *HOMO*, *LUMO* e *LUMO+1* para o par  $\alpha$ -bisabolol/ $\beta$ -selinene. É possível observar que os orbitais *HOMO-1* e *HOMO* se concentram principalmente no  $\alpha$ -bisabolol. Os orbitais *LUMO* e *LUMO+1* também se concentram no  $\alpha$ -bisabolol. Apenas uma pequena fração do *LUMO+1* está presente no  $\beta$ -selinene. Isso nos leva a considerar que a transição *HOMO*  $\rightarrow$  *LUMO*, responsável pelo maior pico a 305 nm se trata de uma excitação localizada no  $\alpha$ -bisabolol. Na figura 3.26 temos a ilustração dos orbitais *HOMO-1*, *HOMO*, *LUMO* e *LUMO+1* para o par  $\alpha$ -bisabolol/cadalene. Vemos que o orbital *HOMO-1* se concentra totalmente na parte do  $\alpha$ -bisabolol. O orbital *HOMO* também, em sua grande parte, está localizado no  $\alpha$ -bisabolol. Já o orbital *LUMO* está completamente localizado no cadalene, enquanto o orbital *LUMO+1* está distribuído entre as partes. Visto isso, podemos considerar que a transição *HOMO-1*  $\rightarrow$  *LUMO*, responsável pelo pico localizado a 327,86 nm, se trata de uma excitação de transferência de carga entre os pares. Os demais sistemas seguem a tendência do primeiro caso.



**Figura 3.25** Ilustração dos orbitais moleculares *HOMO-1*, *HOMO*, *LUMO* e *LUMO+1* para o par  $\alpha$ -bisabolol/ $\beta$ -selinene obtidos via TDDFT B3LYP/6-311+G(d,p).

Portanto, com o intuito de se buscar uma maior eficiência do ponto de vista de recursos computacionais, pode-se, em princípio, obter uma boa descrição das propriedades



**Figura 3.26** Ilustração dos orbitais moleculares HOMO-1, HOMO, LUMO e LUMO+1 para o par  $\alpha$ -bisabolol/cadalene obtidos via TDDFT B3LYP/6-311+G(d,p).

ópticas do óleo essencial de *Myrcia Sylvatica* considerando cálculos para este conjunto. Esse fato é de grande importância nos futuros cálculos de transporte eletrônico que devem ser direcionados para este sistema com o objetivo de desenvolver dispositivos fotovoltaicos orgânicos. Como os testes de desempenho devem ser conduzidos antes da comercialização de tais dispositivos, e como muitos efeitos devem ser levados em conta, um conjunto de cálculos preliminares pode ser executado neste modelo simples.

### Conclusões e Perspectivas

---

No presente trabalho, abordamos o problema fundamental do processo de conversão de energia solar em um fotovoltaico orgânico e da criação de pares elétron-buraco e da dissociação de éxcitons. Uma vez que nem todos os efeitos envolvidos no fenômeno de transporte de carga são totalmente conhecidos, uma descrição completa dos estados excitados é um passo crucial para compreender os detalhes do processo de fotoabsorção.

Realizamos o estudo para cinco tríades moleculares formadas por um fulereno, uma diarilporfirina e por cinco diferentes carotenóides derivados do óleo de Buriti. Para a obtenção das propriedades do estado fundamental, efetuamos cálculos usando a abordagem DFT, com o funcional B3LYP e o conjunto de base 6-31G(d,p). Já para as propriedades do estado excitado, fizemos uso da metodologia TDDFT e mesmo conjunto de base.

Verificamos a importância de descritores moleculares que correspondem principalmente às energias dos orbitais de fronteira. A análise de tais orbitais é de extrema importância na concepção de um complexo de transferência de carga. Considerando 100 estados excitados para cada uma das tríades, em fase gasosa, obtivemos os espectro de absorção e os descritores relacionados às transições descritas. Vimos que os sistemas, em sua grande maioria, atua como a soma das suas partes constituintes, cada uma das quais tem um papel específico no mecanismo de transferência de carga, que torna esses sistemas bons candidatos para dispositivos de conversão de energia solar. A modelagem molecular de um sistema tão grande é um desafio computacional, mas, apesar disso, nossos resultados dessa etapa estão em certa concordância com sistemas semelhantes descritos na literatura, o que nos estimulou a busca por melhorias na descrição dos sistemas.

A fase seguinte do trabalho consistiu no procedimento *gap-fitting* do funcional  $\omega$ B97 que inclui correção de longo alcance (LRC). Nessa abordagem o potencial repulsivo de Coulomb foi dividido em um termo de curto alcance (SR) e outro de longo alcance (LR), para assim obter-se a troca exata de Fock de longo alcance completamente, sem sacrificar

a descrição de curto alcance da correlação, que é essencial para manter uma descrição suficientemente precisa das energias totais.

Demonstramos a importância do uso de um modo sistemático de refinamento para a determinação do parâmetro  $\omega$  ótimo. O procedimento faz-se necessário, pois como não há um valor único de  $\omega$  que seja idealmente universal, a otimização nos proporciona um caminho natural de encontrar um parâmetro que seja dependente do sistema, mantendo um correto equilíbrio entre a troca e a correlação. O método, ao fornecer uma descrição mais localizada e, conseqüentemente melhor do caráter doador-aceitador de copolímeros de baixo gap óptico como referência, mostra que as propriedades ópticas e eletrônicas dos sistemas aqui tratados estão em bom acordo com resultados de sistemas semelhantes na literatura.

Uma observação pertinente é que o parâmetro  $\omega$  demonstrou ser sensível ao sistema em consideração. Como orientação, os valores ótimos de  $\omega$  geralmente diminuem com o aumento do comprimento da cadeia e tem total dependência do grau de conjugação do sistema, além de depender da natureza química específica da molécula.

A delocalização dos orbitais eletrônicos, avaliados pelos níveis HOMO-LUMO e pela energia de gap é dependente da contribuição de troca de Hartree-Fock, ao passo que o uso do funcional que contempla 100% da contribuição de Hartree-Fock ao cálculo resultou em uma maior energia de gap para todos os sistemas, quando comparados aos obtidos com o funcional B3LYP que contém apenas uma porção da contribuição HF (20%). Esse fato é consequência direta do procedimento de ajuste, que resulta em funções de onda mais localizadas.

Constatamos também que considerar  $\omega$  como independente do sistema, ou seja, utilizar o valor padrão do parâmetro de correção específico de cada funcional, pode levar a resultados insatisfatórios, pois esse procedimento costuma levar a uma superestimação das energias de estado excitado.

Os sistemas apresentaram um grande número de estados excitados na parte visível do espectro eletromagnético, o que nos permitiu uma análise da natureza desses estados. Ainda assim, os resultados podem ser prontamente analisados em termos da ideia subjacente de “fragmentos da molécula”. Ou seja, os espectros das cinco tríades podem ser considerados como simples superposições das unidades do fragmento. No entanto algumas sutilezas ainda podem existir.

---

Em resumo, podemos afirmar que, a abordagem explorada nessa parte do trabalho, oferece uma alternativa muito mais precisa para avaliar propriedades eletrônicas e ópticas desse tipo de sistema, visto que o uso de funcionais híbridos convencionais subestimam as energias orbitais e, ainda, que os cálculos com funcionais que incluem correções de longo alcance, utilizando-se os valores de específicos  $\omega$  para cada funcional, levam a uma superestimação das energias de estado excitado. Essas descobertas enriquecem as relações estrutura-propriedade. No entanto, os efeitos conformacionais e de solvatação ainda devem ser levados em consideração para avaliações mais decisivas.

Foi feita, ainda, a análise espectral do óleo essencial de *Myrcia Sylvatica* por meio da metodologia TDDFT. O objetivo principal desse trabalho foi verificar se, e em que circunstâncias, é possível obter uma boa aproximação para os espectros experimentais apresentados. Para isso, consideramos 15 estados excitados e calculamos os espectros de absorção de todas as moléculas constituintes do óleo. Foi verificado que uma molécula específica se aproximou mais do espectro experimental. Visto isso, constatamos que uma maneira interessante de verificar se a interação entre as moléculas é responsável pela discrepância entre os resultados experimentais e teóricos, foi considerar a interação do  $\alpha$ -bisabolol com cada uma das demais moléculas, ou seja, incluímos os efeitos da interação do  $\alpha$ -bisabolol com todas as outras moléculas. Simulações com e sem efeitos de solvatação foram realizadas e constatamos que o par  $\alpha$ -bisabolol/cadalene é o principal contribuinte para o espectro visível do óleo. Portanto, o estudo do par molecular  $\alpha$ -bisabolol/cadalene sob a influência do solvente tolueno é uma maneira eficiente e computacionalmente barata de capturar a física essencial das excitações eletrônicas do óleo. Esta conclusão é de fundamental importância para futuros trabalhos que visam compreender as propriedades eletrônicas do óleo essencial de *Myrcia sylvatica*, que pode ser um passo essencial para o desenvolvimento de dispositivos fotovoltaicos baseados em tais sistemas de materiais complexos emergentes.

Dada a relevância e compreensão dos resultados obtidos, ainda existe uma série de aspectos que envolvem os efeitos conformacionais e de solvatação, que ainda não foram explorados. O uso da tríade molecular, utilizada para o modelo do trabalho, tornou-se potencialmente uma escala molecular desejável em dispositivos optoeletrônicos [90]. Nos experimentos iniciais sobre a tríade [91], a porfirina foi excitada por um laser pulsado, com um comprimento de onda na faixa de 590 nm (amarelo-laranja) para resultar em

$C^{-1}P-C_{60}$ . Este estado decai por transferência de elétrons fotoinduzida para o  $C_{60}$  (isto é,  $C-P^{\bullet+}-C_{60}^{\bullet-}$ ). Subsequentemente, o carotenóide doa um elétron para a porfirina. No estado final de separação de carga tem-se um elétron excitado no  $C_{60}$  e um buraco no carotenóide (isto é,  $C^{\bullet+}-P-C_{60}^{\bullet-}$ ). Foi constatado que esse estado tem um longo tempo de vida de milhares de nanosegundos a temperatura ambiente em solventes orgânicos como, 2-tetrametil hidrofurano (MTHF) e benzonitrila (BZN). O momento dipolar desse estado foi medido através da aplicação de um método de corrente contínua transitória e foi encontrado um grande momento de dipolo de 150 Debye [92]. No entanto, esse grande momento de dipolo é considerado válido apenas se uma determinada conformação da tríade é assumida.

As mudanças conformacionais na tríade foram sondadas sob condições ambientais quando a tríade foi misturada a micelas “invertidas” BZN/Triton X-100 em soluções aquosas [93]. Quando a tríade está dentro de uma micela, ela apresenta estar em uma conformação “dobrada” que pode levar a um valor menor do momento de dipolo (110 D) estimado por um cálculo de química quântica. É sugerido que a flexibilidade em uma tríade é importante para sua dinâmica em solventes, e isso pode ser um desafio para o uso da tríade em aplicações reais.

O estudo da tríade e sua capacidade de manter um grande momento dipolo em aplicações reais é uma tema que atraiu a atenção de muitos químicos computacionais na busca de um melhor *design* para o aproveitamento da energia solar desses materiais. No entanto, a grande quantidade de estudos investigando a tríade molecular  $C-P-C_{60}$  são baseados em uma configuração estática, em seu estado estendido. Poucas são as investigações a respeito do impacto da flutuação térmica tanto na tríade quanto no solvente. Nesse caso, a polarização do solvente é crucial na reordenação das energias de estado excitado e no processo de separação de carga na tríade.

Nesse contexto, para o avanço dos estudos, objetivamos preencher a lacuna de conhecimento da dinâmica molecular da tríade composta pelos diferentes carotenóides provenientes do óleo de Buriti. Para isso, um primeiro passo importante é investigar a distribuição conformacional das tríades em seu estado fundamental e na presença de solvente. Além disso, determinar as cargas eletrônicas dos átomos para cálculos de interações eletrostáticas, é um grande desafio. Os cálculos mecânico quânticos são geralmente realizados para uma configuração única a  $0K$  em fase gasosa; isso causa complicações

adicionais quando as cargas atômicas mudam com diferentes conformações da molécula [94,95]. Isso é especialmente importante em simulações de dinâmica molecular, em que são amostradas extensas regiões do espaço conformacional. Para tanto, pretendemos combinar uma abordagem de Física Estatística para calcular as cargas médias de conformações selecionadas a partir do cenário de energia das tríades e cálculos de química quântica para calcular as cargas de cada conformação selecionada.

Para investigar as configurações do solvente ao redor das tríades, podemos usar o modelo de água TIP3P, que é bem abordado na literatura. Outro ponto importante a ser abordado, é caracterizar o efeito de confinamento das configurações bem como das moléculas de água em torno da interface líquido-sólido. Esse tipo de informação pode auxiliar na manipulação de moléculas grandes e complexas sob condições ambientais. Além disso, o interesse técnico em materiais confinados a geometrias curvas é muito forte devido ao seu papel nas tecnologias optoeletrônicas [96].

Essas investigações permitem caracterizar o efeito de confinamento na distribuição das configurações das tríades, a posição da tríade no confinamento, a densidade da água e as ligações de hidrogênio das moléculas de água que circundam essa molécula topologicamente complexa. Embora ainda tenhamos que investigar o estado separado da carga das tríades em solventes orgânicos, este estudo é valioso e constitui uma base para futuros estudos envolvendo compostos bioorgânicos policonjugados.

---

## Referências Bibliográficas

---

- [1] Lewis, N. S.; Nocera, D. G. Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2006**, 103, (43), 15729-15735.
- [2] World Energy Outlook 2016. Disponível em: <<https://www.iea.org/bookshop/>> Acesso em 03 de Fevereiro de 2017.
- [3] Boyle, G. Renewable energy: power for a sustainable future. *Oxford University Press* **1996**.
- [4] Adams, W. G. ; Day, R. E. The Action of Light on Selenium. *Proceedings of the Royal Society of London* **1876**, 25, (171-178), 113-117.
- [5] Becquerel, A. E. Mémoire sur les Effets Électriques Produits sous L'influence des Rayons Solaires. *Comptes Rendus des Séances Hebdomadaires* **1839**, 9, 561-567.
- [6] Haynes, W. M. CRC handbook of chemistry and physics. *CRC Press* **2014**.
- [7] O'Regan, B.; Grätzel, M. *A Low-Cost, High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO<sub>2</sub> Films*. *Nature* **1991**, 353, (6346), 737.
- [8] Tang, C. W. Two-Layer Organic Photovoltaic Cell. *Applied Physics Letters* **1986**, 48, (2), 183-185.
- [9] Kippelen, B.; Brédas, J. L. Organic Photovoltaics. *Energy & Environmental Science* **2009**, 2, (3), 251-261.
- [10] Heremans, P.; Cheyns, D.; Rand, B. P. Strategies for Increasing the Efficiency of Heterojunction Organic Solar Cells: Material Selection and Device Architecture. *Accounts of Chemical Research* **2009**, 42, (11), 1740-1747.
- [11] Nunzi, J. M. Organic Photovoltaic: Materials and Devices. *Comptes Rendus Physique* **2002**, 3, (4), 523-542.
- [12] Imahori, H.; Mori, Y.; Matano, Y. Nanostructured Artificial Photosynthesis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2003**, 4, (1), 51-83.
- [13] Choi, M. S.; Yamazaki, T.; Yamazaki, I.; Aida, T. Bioinspired Molecular Design of

- Light-Harvesting Multiporphyrin Arrays. *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, 43, (2), 150-158.
- [14] Panda, M. K.; Ladomenou, K.; Coutsolelos, A. G. Porphyrins in Bio-Inspired Transformations: Light-Harvesting to Solar Cell. *Coordination Chemistry Reviews*, **2012**, 256, (21), 2601-2627.
- [15] Britton, G.; Jensen, S. L.; Pfander, H. Carotenoids: Handbook. **2004**.
- [16] Sourkes, T. L. The Discovery and Early History of Carotene. *Bull. Hist. Chem* **2009**, 34, (1), 36-38.
- [17] Meléndez-Martínez, A. J.; Britton, G.; Vicario, I. M.; Heredia, F. J. Relationship Between the Colour and the Chemical Structure of Carotenoid Pigments. *Food Chemistry* **2007**, 101, (3), 1145-1150.
- [18] França, L. F.; Reber, G.; Meireles, M. A. A.; Machado, N. T.; Brunner, G. Supercritical Extraction of Carotenoids and Lipids from Buriti (*Mauritia flexuosa*), a Fruit from the Amazon Region. *Journal of Supercritical Fluids* **1999**, 14, (3), 247-256.
- [19] Albuquerque, M. L. S.; Guedes, I.; Alcantara Jr., P.; Moreira, S. G. C.; Barbosa Neto, N. M.; Correa, D. S.; Zilio, S. C. Characterization of Buriti (*Mauritia flexuosa* L.) Oil by Absorption and Emission Spectroscopies. *J. Braz. Chem. Soc.* **2005**, 16, (6A), 1113-1117.
- [20] Schlemmer, D.; Sales, M. J. A.; Resck, I. S. Preparação, Caracterização e Degradação de Blendas PS/TPS Usando Glicerol e Óleo de Buriti como Plastificantes. *Polímeros* **2010**, 20, 6-13.
- [21] Schlemmer, D.; Sales, M. J. A. Thermoplastic Starch Films with Vegetable Oils of Brazilian Cerrado. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2010**, 99, (2), 675-679.
- [22] Baser, K. H. C.; Buchbauer, G. Handbook of Essential Oils: Science, Technology, and Applications. *CRC Press* **2015**.
- [23] Azambuja, W. Óleos Essenciais. Disponível em: <<http://www.oleos essenciais.org/quimica-dos-oleos-essenciais-e-numero-cas/>> Acesso em: 23 de Dezembro de 2016.
- [24] Küster, W. Beiträge zur Kenntnis des Bilirubins und Rämins. *Hoppe-Seyler's Zeitschrift f. physiol. Chemie.* **1912**, 463-483.
- [25] Fischer, H.; Gleim, W. Synthese des Porphins. *European Journal of Organic Chemistry* **1936**, 521, (1), 157-160.
- [26] Gouterman, M. Spectra of porphyrins. *Journal of Molecular Spectroscopy* **1961**, 6,

- 138-163.
- [27] Grist, S. M.; Chrostowski, L.; Cheung, K. C. Optical Oxygen Sensors for Applications in Microfluidic Cell Culture. *Sensors* **2010**, 10, (10), 9286-9316.
- [28] Borisov, S. M.; Vasil'ev, V.V. New Optical Sensors for Oxygen Based on Phosphorescent Cationic Water-Soluble Pd(II), Pt(II), and Rh(III) Porphyrins. *Journal of Analytical Chemistry* **2004**, 59, (2), 155-159.
- [29] Dougherty, T. J.; Gomer, C. J.; Henderson, B. W.; Jori, G.; Kessel, D.; Korbek, M.; Moan, J.; Peng, Q. Photodynamic Therapy. *Journal of the National Cancer Institute* **1998**, 90, (12), 889-905.
- [30] Pandey, R. K. Recent Advances in Photodynamic Therapy. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* **2000**, 4, (4), 368-373.
- [31] Mody, T. D. Pharmaceutical Development and Medical Applications of Porphyrin-type Macrocycles. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* **2000**, 4, (4), 362-367.
- [32] Subbarayan, M.; Shetty, S. J.; Srivastava, T. S.; Noronha, O. P. D.; Samuel, A. M.; Mukhtar, H. Water-Soluble  $^{99m}\text{Tc}$ -labeled Dendritic Novel Porphyrins Tumor Imaging and Diagnosis. *Biochemical and Biophysical Research Communications* **2001**, 281, (1), 32-36.
- [33] Bugaj, J. E.; Achilefu, S.; Dorshow, R. B.; Rajagopalan, R. Novel Fluorescent Contrast Agents for Optical Imaging of in vivo Tumors Based on a Receptor-Targeted Dye-Peptide Conjugate Platform. *Journal of Biomedical Optics* **2001**, 6, (2), 122-133.
- [34] Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E.  $\text{C}_{60}$ : Buckminsterfullerene. *Nature* **1985**, 318, (6042), 162-163.
- [35] Hirsch, A.; Brettreich, M. Fullerenes: Chemistry and Reactions. *John Wiley & Sons* **2006**.
- [36] Krätschmer, W.; Lamb, L. D.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D. R. Solid  $\text{C}_{60}$ : A New Form of Carbon. *Nature* **1990**, 347, 354-357.
- [37] Beckhaus, H. D.; Rüchardt, C.; Kao, M.; Diederich, F.; Foote, C. S. The Stability of Buckminsterfullerene ( $\text{C}_{60}$ ): Experimental Determination of the Heat of Formation. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1992**, 31, (1), 63-64.
- [38] Xia, X. R.; Riviere, N. A. M.; Riviere, J. E. Trace Analysis of Fullerenes in Biological Samples by Simplified Liquid-Liquid Extraction and High-Performance Liquid Chromatography. *Journal of Chromatography A* **2006**, 1129, (2), 216-222.

- [39] Echegoyen, L.; Echegoyen, L. E. Electrochemistry of Fullerenes and their Derivatives. *Accounts of Chemical Research* **1998**, 31, (9), 593-601.
- [40] Yang, S. H.; Pettiette, C. L.; Conceição, J.; Cheshnovsky, O.; Smalley, R. E. UPS of Buckminsterfullerene and Other Large Clusters of Carbon. *Chemical physics letters* **1987**, 139, (3,4), 233-238.
- [41] Hebard, A. F.; Rosseinsky, M. J.; Haddon, R. C.; Murphy, D. W.; Glarum, S. H.; Palstra, T. T. M.; Ramirez, A. P.; Kortan, A. R. Superconductivity at 18K in Potassium-doped C<sub>60</sub>. *Nature* **1991**, 350, 600-601.
- [42] Santos, L. J.; Rocha, G. P.; Alves, R. B.; Freitas, R. P. Fulereño [C<sub>60</sub>]: Química e Aplicações. *Quim. Nova* **2010**, 33, (3), 680-693.
- [43] Burt, S. Essential Oils: Their Antibacterial Properties and Potential Applications in Foods - A Review. *International Journal of Food Microbiology*. **2004**, 94, (3), 223-253.
- [44] Morgon, N. H.; Coutinho, K. Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2007.
- [45] Szabo, A.; Ostlund, N. S. Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory. New York: McGraw-Hill, 1996.
- [46] Atkins, P. W.; Friedman, R. S. Molecular Quantum Mechanics. *Oxford University Press* **2005**.
- [47] Burke, K. and others. The ABC of DFT. *Department of Chemistry, University of California* **2007**.
- [48] Morgon, N.; Custodio, R. Teoria do Funcional de Densidade. *Química Nova* **1995**, 18, (1), 44-55.
- [49] Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review* **1964**, 136, (3B), B864-B871.
- [50] Stein, T.; Kronik, L.; Baer, R. Reliable Prediction of Charge Transfer Excitations in Molecular Complexes Using Time-Dependent Density Functional Theory. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, (8), 2818-2820.
- [51] Pérez, C. A. S. O Modelo do Elétron Livre de Drude Completa 100 Anos. *Cad. Cat. Ens. Fís.* **2000**, 17, (3), 348-359.
- [52] Parr, R. G.; Yang, W. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. New York: Oxford University Press. 1989.
- [53] Rezende, S. M. Materiais e Dispositivos Eletrônicos. São Paulo: Editora Livraria da

- Física. 2004.
- [54] Salinas, S. R. Introdução à Física Estatística. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo. 2005.
- [55] MacDonald, J. K. L. Successive Approximations by the Rayleigh-Ritz Variation Method. *Phys. Rev.* **1933**, 43, 830-833.
- [56] Reimers, J. R.; Cai, Z. L.; Bilić, A.; Hush, N. S. The Appropriateness of Density-Functional Theory for the Calculation of Molecular Electronics Properties. *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **2003**, 1006, (1), 235-251.
- [57] Perdew, J. P.; Zunger, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B* **1981**, 23, (10), 5048.
- [58] Cuevas, G. Introducción a la Química Computacional. Fondo de Cultura Económica. 2003.
- [59] Koskinen, M.; Lipas, P. O.; Manninen, M. Electron-gas Clusters: The Ultimate Jellium Model. *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters.* **1995**, 35, (4), 285-297.
- [60] Vianna, J. D. M.; Fazzio, A.; Canuto, S. Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional. São Paulo: Editora Livraria da Física. 2004.
- [61] Duarte, H. A.; Proynov, E.; Salahub, D. R. Density Functional Study of the NO Dimer Using GGA and LAP Functionals. *J. Chem. Phys.* **1998**, 109, (1), 26-35.
- [62] Becke, A. D. A New Mixing of Hartree-Fock and Local Density-Functional Theories. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, (2), 1372-1377.
- [63] Runge, E.; Gross, E. K. U. Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems. *Physical Review Letters* **1984**, 52, (12), 997-1000.
- [64] Rebolini, E.; Savin, A.; Toulouse, J. Electronic Excitations from a Linear-Response Range-Separated Hybrid Scheme. *Molecular Physics* **2013**, 111, (9-11), 1219-1234.
- [65] Zhang, G.; Musgrave, C. B. Comparison of DFT Methods for Molecular Orbital Eigenvalue Calculations. *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, (8), 1554-1561.
- [66] Dreuw, A.; Gordon, M. H. Failure of Time-Dependent Density Functional Theory for Long-Range Charge-Transfer Excited States: The Zinbacteriochlorin-Bacteriochlorin and Bacteriochlorophyll-Spheroidene Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, (12), 4007-4016.
- [67] Lundberg, M.; Siegbahn, P. E. M. Quantifying the effects of the self-interaction error

- in DFT: When do the delocalized states appear? *The Journal of chemical physics* **2005**, 122, (22), 224103.
- [68] Mori-Sánchez, P.; Cohen, A. J.; Yang, W. Localization and delocalization errors in density functional theory and implications for band-gap prediction. *Physical review letters* **2008**, 100, (14), 146401.
- [69] Chai, Jeng-Da.; Head-Gordon, M. Systematic optimization of long-range corrected hybrid density functionals. *The Journal of chemical physics* **2008**, 128, (8), 084106.
- [70] Vydrov, O. A.; Scuseria, G. E. Assessment of a Long-Range Corrected Hybrid Functional. *J. Chem. Phys.* **2006**, 125, (23), 234109.
- [71] Peach, M. J. G.; Helgaker, T.; Safek, P.; Keal, T. W.; Lutnæs, O. B.; Tozer, D. J.; Handy, N. C. Assessment of a Coulomb-Attenuated Exchange–Correlation Energy Functional. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, (5), 558-562.
- [72] Livshits, E.; Baer, R. A Well-Tempered Density Functional Theory of Electrons in Molecules. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, (23), 2932-2941.
- [73] Mulliken, R. S. Molecular compounds and their spectra. II. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, (3). 811-824.
- [74] Kronik, L.; Stein, T.; Abramson, S. R.; Baer, R. Excitation Gaps of Finite-Sized Systems from Optimally Tuned Range-Separated Hybrid Functionals. *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, 8, (5), 1515-1531.
- [75] Frisch, J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Jr, J. A. M.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, a. D. J. *Gaussian Inc., Wallingford C. T.* **2009**.

- [76] Hariharan, P. C.; Pople, J. A. Accuracy of  $AH_n$  Equilibrium Geometries by Single Determinant Molecular Orbital Theory. *Molecular Physics* **1974**, 27, (1), 209-214.
- [77] Zhang, R. Q.; Fan, W. J. Economical basis sets and their uses in ab initio calculations. *International Journal of Quantum Chemistry* **2015**, 115, (9), 570-577.
- [78] Herzberg, G.; Teller, E. Schwingungsstruktur der Elektronenübergänge bei mehratomigen Molekülen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1933**, 21, (1), 410-446.
- [79] Klessinger, M.; Michl, J. Excited states and photochemistry of organic molecules. *Wiley-VCH* **1995**.
- [80] Zang, L. Y.; Sommerburg, O.; Kuijk, F, J, G. M. V. Absorbance Changes of Carotenoids in Different Solvents. *Free Radical Biology and Medicine* **1997**, 23, (7), 1086-1089.
- [81] Kuciauskas, D.; Liddell, P. A.; Lin, S.; Stone, S. G.; Moore, A. L.; Moore, T. A.; Gust, D. Photoinduced Electron Transfer in Carotenoporphyrin-Fullerene Triads: Temperature and Solvent Effects. *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, 104, (18), 4307-4321.
- [82] Kuritz, N.; Stein, T.; Baer, R.; Kronik, L. Charge-Transfer-Like  $\pi \rightarrow \pi^*$  Excitations in Time-Dependent Density Functional Theory: A conundrum and its Solution. *Journal of chemical theory and computation* **2011**, 7, (8), 2408-2415.
- [83] Baer, R.; Livshits, E.; Salzner, U. Tuned Range-Separated Hybrids in Density Functional Theory. *Annual review of physical chemistry* **2010**, 61, 85-109.
- [84] Körzdörfer, T.; Sears, J. S.; Sutton, C.; Brédas, J. L. Long-Range Corrected Hybrid Functionals for  $\pi$ -Conjugated Systems: Dependence of the Range-Separation Parameter on Conjugation Length. *J. Chem. Phys.* **2011**, 135, (20), 204107.
- [85] Pandey, L.; Doiron, C.; Sears, J. S.; Brédas, J. L. Lowest Excited States and Optical Absorption Spectra of Donor-Acceptor Copolymers for Organic Photovoltaics: A New Picture Emerging from Tuned Long-Range Corrected Density Functionals. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14, (41), 14243-14248.
- [86] Canestraro, C. D.; Rodrigues, P. C.; Marchiori, C. F. N.; Schneider, C. B.; Akcelrud, L.; Koehler, M.; Roman, L. S. The role of the double peaked absorption spectrum in the efficiency of solar cells based on donor-acceptor-donor copolymers. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2011**, 95, (8), 2287-2294.
- [87] Silva, A. Q. Incorporação de Óleos Essenciais em Matrizes Poliméricas Visando a

- Deposição de Camadas Finas da Mistura Óleo-Polímero. *Relatório de Mobilidade Acadêmica* **2015**.
- [88] Cossi, M.; Barone, V. Time-dependent density functional theory for molecules in liquid solutions. *The Journal of chemical physics*. **2001**, 115, (10), 4708-4717.
- [89] Scalmani, G.; Frisch, M. J.; Mennucci, B.; Tomasi, J.; Cammi, R.; Barone, V. Geometries and properties of excited states in the gas phase and in solution: Theory and application of a time-dependent density functional theory polarizable continuum model. *The Journal of chemical physics*. **2006**, 124, (9), 094107.
- [90] Gust, D.; Moore, T. A.; Moore, A. L. Mimicking photosynthetic solar energy transduction. *Accounts of Chemical Research* **2001**, 34, (1), 40-48.
- [91] Liddell, P. A.; Kuciauskas, D.; Sumida, J. P.; Nash, B.; Nguyen, D.; Moore, A. L.; Moore, T. A.; Gust, D. Photoinduced charge separation and charge recombination to a triplet state in a carotene- porphyrin- fullerene triad. *Journal of the American Chemical Society* **1997**, 119, (6), 1400-1405.
- [92] Smirnov, S. N.; Liddell, P. A.; Vlassiuk, I. V.; Teslja, A.; Kuciauskas, D.; Braun, C. L.; Moore, A. L.; Moore, T. A.; Gust, D. Characterization of the Giant Transient Dipole Generated by Photoinduced Electron Transfer in a Carotene- Porphyrin- Fullerene Molecular Triad. *The Journal of Physical Chemistry A* **2003**, 107, (38), 7567-7573.
- [93] Rizzi, A. C.; Van G. M.; Liddell, P. A.; Palacios, R. E.; Moore, G. F.; Kodis, G.; Moore, A. L.; Moore, T. A.; Gust, D.; Braslavsky, S. E. Entropic changes control the charge separation process in triads mimicking photosynthetic charge separation. *The Journal of Physical Chemistry A* **2008**, 112, (18), 4215-4223.
- [94] Reynolds, C. A.; Essex, J. W.; Richards, W. G. Atomic charges for variable molecular conformations. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, 114, 23, 9075-9079.
- [95] Basma, M.; Sundara, S.; Çalgan, D.; Vernali, T.; Woods, R. J. Solvated ensemble averaging in the calculation of partial atomic charges. *Journal of computational chemistry* **2001**, 22, (11), 1125-1137.
- [96] Doane, J. W. Polymer-dispersed liquid crystals: Boojums at work. *MRS Bulletin* **1991**, 16, (1), 22-28.