

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

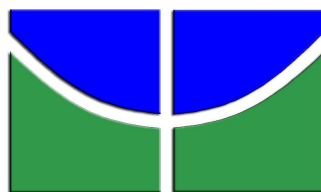
INSTITUTO DE FÍSICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ESTUDO DA PARAMETRIZAÇÃO DE
FUNCIONAIS LRC APLICADOS A
PROPRIEDADES ÓPTICAS DE CAROTENÓIDES**

Andriele da Silva Prado

2014



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ESTUDO DA PARAMETRIZAÇÃO DE
FUNCIONAIS LRC APLICADOS A
PROPRIEDADES ÓPTICAS DE CAROTENÓIDES**

Andriele da Silva Prado

Orientador

Prof. Dr. Wiliam Ferreira da Cunha

**ESTUDO DA PARAMETRIZAÇÃO DE FUNCIONAIS LRC
APLICADOS A PROPRIEDADES ÓPTICAS DE
CAROTENÓIDES**

Por

Andriele da Silva Prado

Dissertação apresentada ao Instituto de Física da Universidade de Brasília como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Física.

Aprovada por:

Prof. Dr. Wiliam Ferreira da Cunha

(Orientador) IF-UnB

Prof. Dr. Demétrio Antônio da Silva Filho

IF-UnB

Prof. Dr. Guilherme Moraes de Carvalho

ISCP

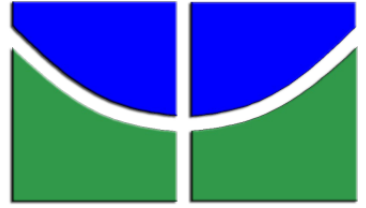
Brasília,

Prof. Dr. Fernando Albuquerque de Oliveira

Coordenador da Pós-Graduação

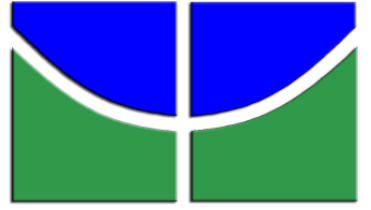
Instituto de Física

Universidade de Brasília

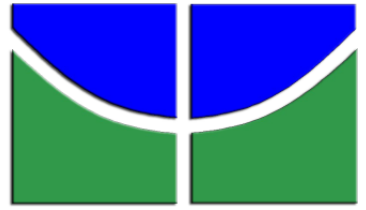


Toda a gente é capaz de sentir os sofrimentos de um amigo. Ver com agrado os seus êxitos exige uma natureza muito delicada.

Oscar Wilde



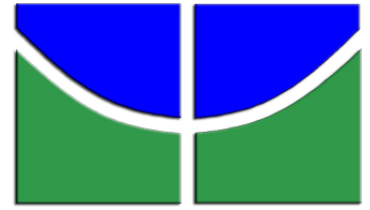
*À minha mãe, razão pela qual eu
respiro.*



Ao meu orientador,

Prof. Dr. Wiliam Ferreira da Cunha.

Nada lhe posso dar que já não exista em você mesmo. Não posso abrir-lhe outro mundo de imagens, além daquele que há em sua própria alma. Nada lhe posso dar a não ser a oportunidade, o impulso, a chave. Eu o ajudarei a tornar visível o seu próprio mundo, e isso é tudo. (Hermann Hesse)



Agradecimentos

Agradeço a extrema paciência e apoio demonstrados por minha mãe, meus irmãos, e por toda minha família durante esse período de ausência dedicada aos estudos, para a qual a satisfação dos êxitos alcançados sobrepõem todas as dificuldades encontradas.

Ao meu pai que, se estivesse aqui, certamente estaria orgulhoso.

Aos professores do IF da UnB que, de alguma forma, contribuíram para a minha formação. Em especial ao professor Demétrio, que num momento de grande dificuldade lutou pela minha permanência no curso.

Ao professor Wiliam, pela orientação e confiança que depositou em mim ao longo do desenvolvimento do trabalho. A Igo, pela enorme contribuição, sempre me auxiliando nos cálculos e interpretações.

Aos amigos que aqui encontrei, pelos momentos de descontração, boas conversas. À Moniquinha e a nossa “coisa de pele” que só baiano tem. À Tati e o seu jeito peculiar de ser. Ao Thiago, minha melhor companhia. Marco, sempre me fazendo acreditar que era possível. Ao Japa, pelos bons conselhos e boas histórias. À Rosana, minha amiga querida, e o seu amor incondicional: “pra nós, todo amor do mundo”. Enfim, todos aqueles cujos nomes aqui não constam, mas que lembro com carinho e saudade.

Ao leitor que por algum motivo chegou até aqui. Espero que esse texto lhe seja útil.

E finalmente à CAPES, pelo apoio financeiro.



Resumo

É conhecido que as energias de gap de sistemas moleculares calculadas através da resolução da equação de Kohn-Sham com funcionais convencionais da Teoria do funcional da Densidade são geralmente muito pequenas quando comparadas com os valores de gap obtidos experimentalmente. Esses erros indicam uma clara falha dos funcionais aproximados frequentemente usados na DFT e podem, muitas vezes, nos levar a interpretações erradas a respeito das propriedades ópticas de tais sistemas. Esse trabalho propõe uma nova metodologia de parametrização de funcionais que incluem diferentes correções de longo alcance, dedicadas às moléculas dos principais carotenóides presentes no óleo de Buriti. Esses funcionais contemplam 100% da troca exata de Hartree-Fock, um operador não local extremamente importante para uma descrição mais realista das energias *HOMO-LUMO* e outras propriedades de estado excitado. O grupo de carotenóides estudado tem alto potencial de aplicação em dispositivos fotovoltaicos orgânicos, e tem sido intensamente explorado tanto do ponto de vista teórico quanto experimental.



Abstract

It is known that the energy gap of molecular systems calculated by solving the Kohn-Sham equation with conventional of Density Functional Theory functional are usually small compared to the values gap obtained experimentally. These errors indicate a clear failure of the approximate functional often used in DFT, and can often lead us to misinterpretations regarding the optical properties of such systems. This work proposes a new methodology for functional parameterization that include long-range corrections, dedicated to the molecules of the main carotenoids present in Buriti Oil. Such functional contains 100 % of the exact Hartree-Fock exchange, a non-local operator extremely important for a realistic descriptionenergies of *HOMO-LUMO* and other properties of the excited state. The group of carotenoids investigated has high potential for application in organic photovoltaic devices and has been extensively explored both theoretically and experimentally.

Sumário

1	Introdução	1
1.1	Contextualização e Motivação do trabalho	1
1.2	Os Fotovoltaicos.	4
1.3	A Teoria do Funcional da Densidade.	8
1.4	Os Carotenóides e o Sistema em Estudo.	11
2	Metodologia Teórica	16
2.1	O Problema Eletrônico.	16
2.1.1	Aproximação de Born-Oppenheimer.	17
2.1.2	Considerações sobre a Função de Onda Ψ	19
2.2	A Teoria do Funcional da Densidade.	22
2.2.1	O Modelo de Thomas-Fermi.	22
2.2.2	Teoremas de Hohenberg e Kohn.	26
2.2.3	Formalismo de Kohn-Sham.	31
2.2.4	Funcionais de Troca e Correlação.	35
2.2.5	Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo.	41
2.3	Otimização Sistemática de Funcionais que Incluem Parâmetro de Correção de Longo Alcance (LRC).	43
3	Resultados e Discussões	48
3.1	B3LYP/6-31G(d,p).	48
3.1.1	Otimização da Geometria.	48

3.1.2	Orbitais.	55
3.1.3	TDDFT.	59
3.2	Minimização do Parâmetro ω	63
3.3	ω Otimizado para os Funcionais LC-BLYP e wB97.	67
4	Conclusões e Perspectivas	86

Lista de Tabelas

1.1	<i>Composição do óleo da casca e polpa de Buriti extraídos com CO₂ supercrítico a 20MPa e 3013k [27].</i>	13
1.2	<i>Carotenóides presentes no óleo de Buriti [28].</i>	13
3.1	<i>Valores dos comprimentos de ligação (Å) otimizados via B3LYP e experimental.</i>	51
3.2	<i>Comprimentos de ligação (Å), ângulos e diedros otimizados via B3LYP/6-31G(d,p) para o trans-β-caroteno.</i>	52
3.3	<i>Comprimentos de ligação (Å), ângulos e diedros otimizados via B3LYP/6-31G(d,p) para o 13-cis-β-caroteno.</i>	53
3.4	<i>Comprimentos de ligação (Å), ângulos e diedros otimizados via B3LYP/6-31G(d,p) para o 9-cis-β-caroteno.</i>	53
3.5	<i>Comprimentos de ligação (Å), ângulos e diedros otimizados via B3LYP/6-31G(d,p) para o fitoflueno.</i>	53
3.6	<i>Comprimentos de ligação (Å), ângulos e diedros otimizados via B3LYP/6-31G(d,p) para a zeaxantina.</i>	54
3.7	<i>Valores de energia mínima para otimização B3LYP 6-31G(d,p).</i>	55
3.8	<i>Valores das energias (eV) dos orbitais HOMO e LUMO via B3LYP 6-31G(d,p).</i>	56
3.9	<i>Energias de excitação S₀ → S₁, comprimentos de onda, forças do oscilador e momentos de dipolo de transição obtidos via TDDFT com o funcional B3LYP.</i>	60

3.10	<i>Comprimentos de onda para máxima absorvância em nm: B3LYP/6-31G(d,p) e experimental.</i>	62
3.11	<i>Valores otimizados do parâmetro ω (bohr⁻¹) para os funcionais LC-BLYP e wB97, (1 bohr = 0,529Å).</i>	66
3.12	<i>Valores otimizados do parâmetro ω (bohr⁻¹) para os funcionais LC-BLYP e wB97, (1 bohr = 0,529Å).</i>	68
3.13	<i>Comprimentos de onda para máxima absorvância em nm: B3LYP, LC-BLYP otimizado e wB97 otimizado.</i>	81
3.14	<i>Comprimentos de onda para máxima absorvância em nm obtidos com os funcionais LC-BLYP e wB97 utilizando o parâmetro ω padrão.</i>	82
3.15	<i>Energias (E_{01}) para transições verticais $S_0 \rightarrow S_1$, comprimentos de onda (λ_{01}), forças do oscilador (f), momentos de dipolo de transição (μ_{01}), e configurações eletrônicas dos cinco carotenóides determinados via TDDFT com o funcional LC-BLYP/6-31G(d,p) otimizado.</i>	83
3.16	<i>Energias (E_{01}) para transições verticais $S_0 \rightarrow S_1$, comprimentos de onda (λ_{01}), forças do oscilador (f), momentos de dipolo de transição (μ_{01}), e configurações eletrônicas calculadas via TDDFT com o funcional wB97/6-31G(d,p) otimizado.</i>	83
3.17	<i>Energias de excitação $S_0 \rightarrow S_1$, comprimentos de onda e forças do oscilador obtidos via TDDFT com o funcional LC-BLYP para $\omega_{padr\tilde{a}o} = 0,47$ bohr⁻¹.</i>	84
3.18	<i>Energias de excitação $S_0 \rightarrow S_1$, comprimentos de onda e forças do oscilador obtidos via TDDFT com o funcional wB97 para $\omega_{padr\tilde{a}o} = 0,40$ bohr⁻¹.</i>	85

Lista de Figuras

1.1	<i>Representação dos Níveis de Energia HOMO e LUMO. Adaptado da ref. [14].</i>	6
1.2	<i>Seção transversal de uma célula solar orgânica bicamada. Doador: ftalocianina de cobre; Aceptor: derivados de perileno tetracarboxílico [4].</i>	7
1.3	<i>Número de publicações quando “Density Functional Theory” é procurada como Título no Web of Science [19].</i>	9
1.4	<i>Padrão molecular utilizado no estudo.</i>	14
3.1	<i>Estruturas otimizadas via DFT B3LYP/6-31G(d,p).</i>	50
3.2	<i>trans-β-caroteno otimizado via DFT B3LYP/6-31G(d,p).</i>	52
3.3	<i>Orbitais Moleculares HOMO e LUMO obtidos via DFT B3LYP/6-31G(d,p).</i>	57
3.4	<i>Valores das energias orbitais de fronteira HOMO-2, HOMO-1, HOMO, LUMO, LUMO+1 e LUMO+2, calculadas via B3LYP.</i>	58
3.5	<i>Espectros de absorção para as cinco moléculas calculadas com o funcional B3LYP.</i>	61
3.6	<i>Curvas J_{IP}, J_{EA} e J_{gap}, obtidas pelo processo de otimização do funcional LC-BLYP.</i>	64
3.7	<i>Curvas J_{IP}, J_{EA} e J_{gap}, obtidas pelo processo de otimização do funcional wB97.</i>	65
3.8	<i>Eixo de rotação.</i>	69
3.9	<i>Planaridade observada nas moléculas otimizadas.</i>	70

3.10	<i>Valores das energias orbitais HOMO-2, HOMO-1, HOMO, LUMO, LUMO+1 e LUMO+2, calculadas via LC-BLYP/6-31G(d,p) otimizado.</i>	71
3.11	<i>Valores das energias orbitais HOMO-2, HOMO-1, HOMO, LUMO, LUMO+1 e LUMO+2, calculadas via wB97/6-31G(d,p) otimizado.</i>	72
3.12	<i>Gap HOMO-LUMO obtidos com os funcionais B3LYP, LC-BLYP otimizado e wB97 otimizado.</i>	73
3.13	<i>Energias Orbitais HOMO-2, HOMO-1, HOMO, LUMO, LUMO+1 e LUMO+2, calculadas via LC-BLYP/6-31G(d,p) para $\omega = 0,47 \text{ bohr}^{-1}$.</i>	74
3.14	<i>Energias Orbitais HOMO-2, HOMO-1, HOMO, LUMO, LUMO+1 e LUMO+2, calculadas via wB97/6-31G(d,p) para $\omega = 0,40 \text{ bohr}^{-1}$.</i>	75
3.15	<i>Gap HOMO-LUMO obtidos com os funcionais LC-BLYP e wB97 otimizados e com os valores padrões para ω.</i>	76
3.16	<i>Orbitais Moleculares HOMO e LUMO obtidos com o funcional LC-BLYP otimizado.</i>	77
3.17	<i>Orbitais Moleculares HOMO e LUMO obtidos com o funcional wB97 otimizado.</i>	78
3.18	<i>Espectros de absorção para as cinco moléculas calculados com o funcional LC-BLYP/6-31G(d,p).</i>	79
3.19	<i>Espectros de absorção para as cinco moléculas calculados com o funcional wB97/6-31G(d,p).</i>	80
3.20	<i>Espectros de absorção para as cinco moléculas calculados com o funcional B3LYP/6-31G(d,p).</i>	80

Capítulo 1

Introdução

Neste capítulo apresenta-se um apanhado geral a respeito do sistema que será estudado. Serão discutidas as características e propriedades que permitem o uso de carotenóides como materiais candidatos à aplicação em dispositivos fotovoltaicos orgânicos, além de um breve resumo sobre a metodologia aqui empregada.

1.1 Contextualização e Motivação do trabalho

Com o desenvolvimento da eletrônica orgânica, já no final da década de 70, moléculas orgânicas conjugadas com um sistema de elétrons π delocalizados têm sido largamente usadas como substituintes para os materiais tradicionalmente usados nos circuitos elétricos e eletrônicos. Visando a produção de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos a partir de moléculas compostas basicamente por Carbono e Hidrogênio, o uso de tais materiais tem despertado grande interesse, pois há múltiplas alternativas de estruturas químicas dos compostos disponíveis, além das várias possibilidades de formas de montagem dos dispositivos. Tudo isso, aliado à alta performance e menor custo de produção [1], faz com que este seja um campo de estudo altamente promissor e que reserva potencial de um grande salto na tecnologia atual. Tamanha flexibilidade proporcionada pelo uso de tais moléculas também motivou aplicações em dispositivos que convetem energia solar em energia elétrica, como é o caso dos fotovoltaicos orgânicos [2].

A tecnologia fotovoltaica baseada em moléculas semicondutoras conjugadas recebe uma atenção especial devido ao seu baixo custo de fabricação, além de resultar em materiais leves e flexíveis. Com isso, várias pesquisas têm sido realizadas com o intuito não só de desenvolver novos materiais para aplicações em células fotovoltaicas como também para fabricação de dispositivos que levem em conta os diferentes processos eletrônicos e ópticos sob os quais tais dispositivos operam, comparados aos dispositivos inorgânicos tradicionais [3, 4, 5].

Por se tratar de uma energia captada diretamente a partir da incidência de raios solares, a energia produzida por fotovoltaicos é uma tecnologia limpa, pois não emite gases poluentes na atmosfera, além de não produzir ruídos nem vibrações durante o processo de conversão. Para cada metro quadrado de coletor solar instalado evita-se a inundação de cinquenta e seis metros quadrados de terras férteis para a construção de novas usinas hidrelétricas [6]. O alto custo dos módulos fotovoltaicos convencionais é o principal impasse dessa tecnologia. As células solares mais tradicionais são feitas a partir do Silício. Este tem sido o material eleito pela indústria eletrônica devido às suas propriedades físico-químicas, como alta resistência mecânica a temperaturas elevadas, flexibilidade, resistência à oxidação, entre outras. Sua estrutura cristalina é semelhante à do diamante e as reações químicas de que participa são semelhantes às do Carbono. É um elemento extremamente abundante na natureza, apesar de ser encontrado somente 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, existe a necessidade de se buscar novos materiais que viabilizem a produção e execução de células fotovoltaicas a custos mais acessíveis.

Dentro dessa perspectiva, a estrutura π conjugada dos carotenóides é intrinsecamente interessante na pesquisa envolvendo dispositivos eletrônicos e ópticos. Carotenóides são um grupo de pigmentos naturais, que podem ser encontrados em animais, plantas e microorganismos. Esse grupo de moléculas, formadas basicamente por Carbono e Hidrogênio, se destaca por realizar uma grande variedade de funções essenciais para

a vida. Tais funções, como ocorre com qualquer composto químico, são devidas à sua estrutura química. Possuindo 40 átomos de Carbono, a característica estrutural mais chamativa é a presença de ligações conjugadas, que é o principal responsável por seu espectro de absorção, reatividade e do seu papel em processos de transferência de energia.

Os carotenóides naturais desempenham um papel fundamental na fotossíntese, pois atuam como dispositivos de proteção contra a destruição irreversível do aparato fotossintético [7]. A membrana fotossintética pode ser danificada pelo excesso de energia absorvida pelos pigmentos. Conseqüentemente, há a necessidade de um mecanismo de proteção, que nesse caso envolve a extinção de estados tripleto da clorofila ($^3Chl^*$), impedindo que ele reaja com oxigênio molecular para formar o estado excitado singlete do oxigênio (1O_2). As espécies extremamente reativas do oxigênio singlete reagiriam e danificariam muitos componentes celulares. Os carotenóides mostram sua ação fotoprotetora extinguindo o estado excitado da clorofila rapidamente [8].

Nos últimos anos, as pesquisas envolvendo óleos vegetais, inclusive o óleo de Buriti (*Mauritia flexuosa L.*), através de técnicas espectroscópicas, cresceram muito. Já foi verificado que o óleo de buriti absorve fortemente na região do visível, e também absorve radiação ultravioleta. Essa última propriedade sugere que o óleo extraído tanto da polpa quanto da casca do fruto é um filtro solar natural. Estudos realizados por Durães *et al.* [9] reforçaram o fato que o óleo de Buriti possui propriedades ópticas interessantes como absorção e fotoluminescência. Nesse trabalho, foi demonstrado que é possível empregar o óleo para melhorar a absorção e emissão de luz de matrizes poliméricas de poliestireno (PS) e poli(metil metacrilato) (PMMA). Foi observado, ainda, que um aumento no teor do óleo misturado ao PS e ao PMMA fornece um aumento na flexibilidade do material. Schlemmer e colaboradores [10] desenvolveram blendas de PS e TPS (amido termoplástico) usando óleo de Buriti como plastificante, resultando em materiais mais suscetíveis à degradação no solo além de apresentar um melhor efeito plastificante.

Diversos estudos realizados a respeito da composição do óleo de Buriti revelam que tal substância é composta em sua grande parte de carotenóides, possuindo altíssimo

teor de β -caroteno. Constatando-se, assim, que o Buriti é o produto alimentar detentor da maior concentração conhecida deste carotenóide, dentro da vasta gama já analisada de alimentos brasileiros [11]. Assim, pode-se atribuir aos carotenóides componentes do óleo de Buriti, essa ampla gama de propriedades

O óleo de Buriti é certamente um material de reconhecimento científico notório, graças às suas excelentes propriedades ópticas e elétricas, o que lhe confere diversas possibilidades de aplicações. Tais características fazem deste um material promissor no estudo de fotovoltaicos baseados em materiais orgânicos.

1.2 Os Fotovoltaicos.

A tecnologia fotovoltaica é uma alternativa deveras atraente, dentre as inúmeras possibilidades de geração de energia através da luz solar. O Efeito Fotovoltaico é a conversão direta da luz solar em eletricidade e consiste no aparecimento de uma diferença de potencial elétrico, nas extremidades de uma estrutura constituída por um material semicondutor, produzida pela absorção de luz. O semicondutor mais utilizado na produção de células fotovoltaicas é o Silício (Si). Seus átomos se caracterizam por possuírem quatro elétrons que se ligam aos vizinhos, formando uma rede cristalina. 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 [12]. O processo de conversão se inicia quando um fóton com energia apropriada atinge um semicondutor. Este é, então, absorvido e transfere um elétron da sua banda de valência para a banda de condução. Isso produz uma corrente elétrica no interior da estrutura cristalina do semicondutor. Após tal processo, aparecerá uma lacuna na banda de valência, que, por sua vez, gera um par de elétron-lacuna, típico do material doador. Os semicondutores inorgânicos, dos quais são feitas as células solares tradicionais, são obtidos da natureza já com suas propriedades eletrônicas bem definidas.

Ao contrário dos semicondutores convencionais, produzidos a partir do processa-

mento de minerais, os semicondutores orgânicos são compostos basicamente por Carbono e Hidrogênio, agrupados em polímeros [13]. Os semicondutores orgânicos podem substituir os normalmente usados como material ativo nas células solares. O fato de que o coeficiente de absorção óptico das moléculas orgânicas é elevado faz com que estas sejam capazes de absorver uma grande quantidade de luz com pouco material. A maior vantagem na fabricação de células baseadas em materiais orgânicos é uma redução no custo de produção em larga escala, quando comparado aos mesmos dispositivos baseados em semicondutores inorgânicos.

Em sistemas conjugados, ou seja, cadeias que apresentam uma sequência de ligações simples e duplas alternadas, resultando em elétrons desemparelhados ao longo da cadeia polimérica, os níveis de energia irão aparecer em uma distribuição quase contínua de estados. Os orbitais moleculares degenerados, quando superpostos, quebram sua degenerescência pela formação de outros estados eletrônicos, formando bandas de energia. Cada ligação dupla entre carbonos (C=C) contém uma ligação “sigma” (σ) e outra ligação “pi” (π). As ligações σ são, em geral, fortes devido à formação de ligações covalentes entre os átomos de carbono. Já as ligações π são mais fracas e, portanto, menos localizadas. Semelhante aos semicondutores inorgânicos, os semicondutores orgânicos possuem dois elétrons em cada nível de energia com spin oposto, formando ao longo da cadeia, os orbitais π e π^* , com banda similar aos inorgânicos. O orbital molecular mais alto ocupado (*HOMO - highest occupied molecular orbital*) está relacionado ao estado π ligante e o orbital molecular mais baixo desocupado (*LUMO - lowest unoccupied molecular orbital*) está relacionado ao estado anti-ligante π^* . A interação entre os orbitais ligantes π assemelha-se à banda de valência e a interação entre os orbitais antiligantes π^* assemelha-se à banda de condução dos semicondutores inorgânicos. O espaço entre a banda de valência (*HOMO*) e a banda de condução (*LUMO*) é chamado de gap (em inglês, *band gap*) ou banda proibida. A energia de gap, é a energia necessária para que o elétron efetue a transição do orbital *HOMO* para o orbital *LUMO*. Na figura 1.1 temos a representação desses orbitais.

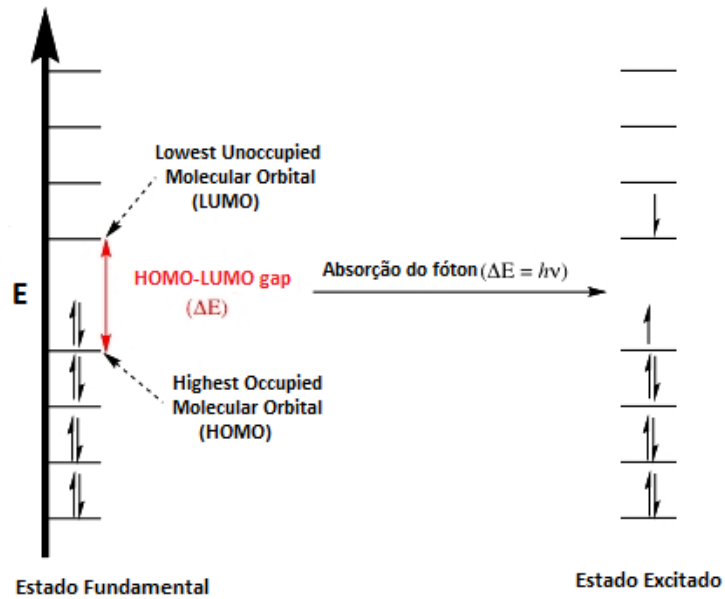


Figura 1.1: *Representação dos Níveis de Energia HOMO e LUMO. Adaptado da ref. [14].*

A estrutura geral de um dispositivo fotovoltaico orgânico, semelhante ao descrito por Tang [15] em 1986, consiste em um eletrodo transparente, duas camadas orgânicas captadoras de luz e um segundo eletrodo (ver figura 1.2). As duas camadas orgânicas geralmente são feitas de dois materiais distintos: um com caráter doador de elétrons e outro com caráter aceitador, os quais têm, respectivamente, um pequeno potencial de ionização correspondente e uma grande afinidade eletrônica. Os materiais mais usados como eletrodo transparente são o 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.

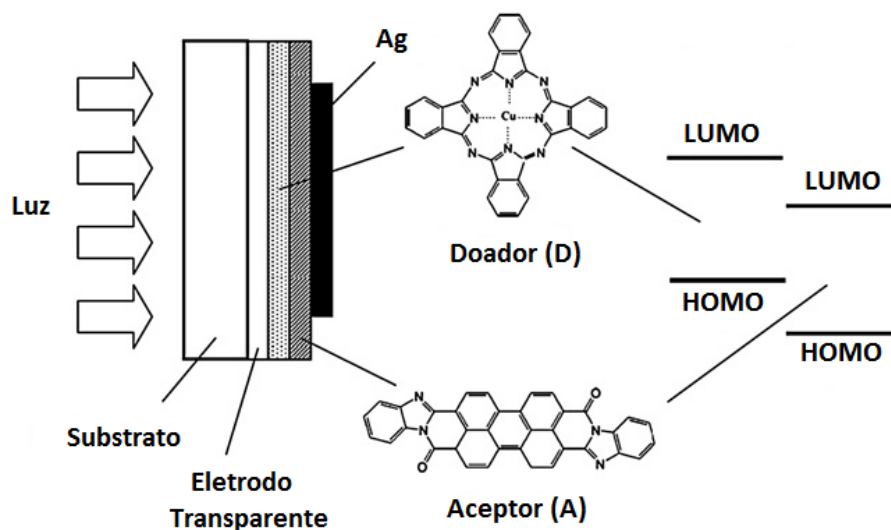


Figura 1.2: Seção transversal de uma célula solar orgânica bicamada. Doador: ftalocianina de cobre; Aceptor: derivados de perileno tetracarboxílico [4].

Dentro da camada ativa, a combinação de algumas etapas principais faz-se necessária para se ter um OPV (*Organic Photovoltaic*) eficiente [16]. 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* absorvem a energia do fóton e são promovidos para o nível *LUMO*, criando assim uma lacuna no nível *HOMO*. Os éxcitons são os pares de elétron-lacuna 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. No passo seguinte, 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 destas para os eletrodos, contribuindo assim para a geração de uma corrente elétrica no circuito externo.

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. 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 10nm [17]. 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.

Por se tratar de moléculas extensas e com um grande numero de ligações conjugadas, uma metodologia capaz de descrever com maior precisão tais sistemas é a Teoria do Funcional da Densidade. Essa teoria ganhou grande destaque dentro da comunidade científica de uma forma geral, pois alia uma certa simplicidade a uma precisão, de fato notável.

1.3 A Teoria do Funcional da Densidade.

Ao longo dos últimos anos, a Teoria do Funcional da Densidade (DFT - Density Functional Theory) se tornou uma das principais ferramentas no que diz respeito ao desenvolvimento da física do estado sólido e, mais recentemente, na maioria dos ramos da Química, encontrando aplicações importantes no estudo de grandes sistemas moleculares, descrevendo realisticamente sistemas orgânicos, inorgânicos, metais e semicondutores. A DFT, nesse âmbito, se trata de uma teoria revolucionária, pois permitiu o desenvolvimento de uma nova forma de estudar o que nos rodeia, com o auxílio de computadores.

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. O número de publicações envolvendo a DFT tem crescido exponencialmente desde que possibilitou o satisfatório uso dessa metodologia em áreas como a Química e Física Molecular, como mostra a figura 1.3, o que prontamente justifica o prêmio Nobel de Química de 1998 [18] concedido à Walter Kohn, pelo desenvolvimento formal da Teoria do Funcional da Densidade, e a John Pople que implementou a teoria em química computacional.

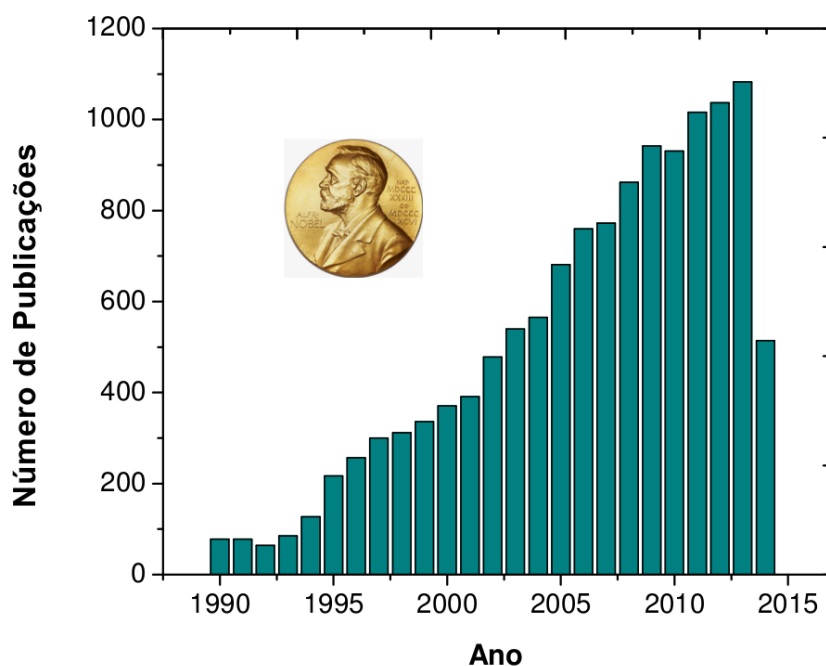


Figura 1.3: *Número de publicações quando “Density Functional Theory” é procurada como Título no Web of Science [19].*

Desde o desenvolvimento da Mecânica Quântica e a dedução da equação de Schrödinger, a procura de 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 o observável mecânico quântico, o que possibilita uma formação conceitual mais acessível em termos de química descritiva, 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 [20].

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 legitimada com a publicação de dois teoremas por Hohenberg e Kohn em 1964 [21], 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 exato, 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.

Apesar disso, a Teoria do Funcional da Densidade possui, ainda hoje, algumas limitações, principalmente no que diz respeito a interações intermoleculares e estados excitados. Esse tipo de restrição ganha papel de destaque em sistemas de alto interesse tecnológico, como é o caso de fotovoltaicos orgânicos, nos quais o processo de transferência de carga entre moléculas é de central importância.

A limitação da DFT, nesse caso, decorre da consideração de funcionais delocalizados, em contraste com a situação física de transferência de carga que exige uma localização, ora na molécula doadora, ora na aceptora. Para contornar esse problema, recentemente foi proposta a inclusão de um parâmetro ω que, quando otimizado, separaria satisfatoriamente a energia de Kohn-Sham, e o termo de troca em fatores de longo e curto alcance [22]. Nesse trabalho, contudo, foi usado uma otimização global para o parâmetro ω , independente das moléculas consideradas. No presente estudo, propomos

uma otimização para ω 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. Para tanto, investigaremos um grupo de carotenóides derivados do óleo de Buriti, que é um excelente detentor de propriedades ópticas e elétricas interessantes para a aplicação em dispositivos optoeletrônicos baseados em materiais orgânicos.

1.4 Os Carotenóides e o Sistema em Estudo.

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 desses têm sua estrutura eletrônica estabelecida [23]. Data de 1831 o primeiro isolamento dessas substâncias, feito por Heinrich Wilhelm Ferdinand Wackenroder [24], 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 sua estrutura elucidada. 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.

Existe uma grande gama de alimentos ricos em carotenóides; dentre estes destacam-se o tomate, a cenoura, a laranja e o milho. O tomate contém grandes quantidades de licopeno, substância que, segundo estudos, tem ação antioxidante e atua como um eficiente inibidor da proliferação celular, evidenciando seu fator preventivo ao câncer de próstata [25]. A cenoura é rica em α e β -caroteno, sendo esse último o mais conhecido agente antioxidante. A laranja e o milho possuem alto teor de luteína e zeaxantina. Também

encontramos carotenóides nos vegetais verdes; porém, os pigmentos vermelho, amarelo e laranja, característicos dos carotenóides, são mascarados pela clorofila.

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 duplas ligações conjugadas, responsável por várias de suas propriedades e funções biológicas. Em decorrência da alta quantidade de ligações duplas conjugadas presentes nos carotenóides, essas 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*).

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 500nm. 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 π (ligantes) para os orbitais π^* (antiligantes). Devido à delocalização eletrônica através das conjugações do cromóforo, o estado excitado da molécula é relativamente de menor energia, de modo que, em geral, a absorção da luz visível é suficiente para promover as transições [26]. É perfeitamente possível, pelo método de Huckel dos birradicais de conjugação π , estabelecer uma relação entre o número de duplas ligações e a captação dos comprimentos de onda observados. 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.

Dentro dessa expectativa, escolhemos uma classe de moléculas a serem trabalhadas, derivadas do óleo de Buriti, que é extremamente rico em carotenóides. 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 β -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 [27].*

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 [28].*

Substância	Quantidade (ppm)
<i>trans</i> - β -caroteno	672 ± 10
13- <i>cis</i> - β -caroteno	359 ± 27
9- <i>cis</i> - β -caroteno	150 ± 18
fitoflueno	150 ± 8
zeaxantina	98 ± 4
β -10-apo-caroteno	70 ± 3
α -caroteno	61 ± 7
mutacromo	45 ± 1
ζ -caroteno	39 ± 3
β -zeacaroteno	38 ± 1
γ -caroteno	13 ± 1
δ -caroteno	11 ± 1

Existem vários estudos e trabalhos publicados [10, 29] 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, foram escolhidos aqueles de maior teor, conforme a tabela 1.2:

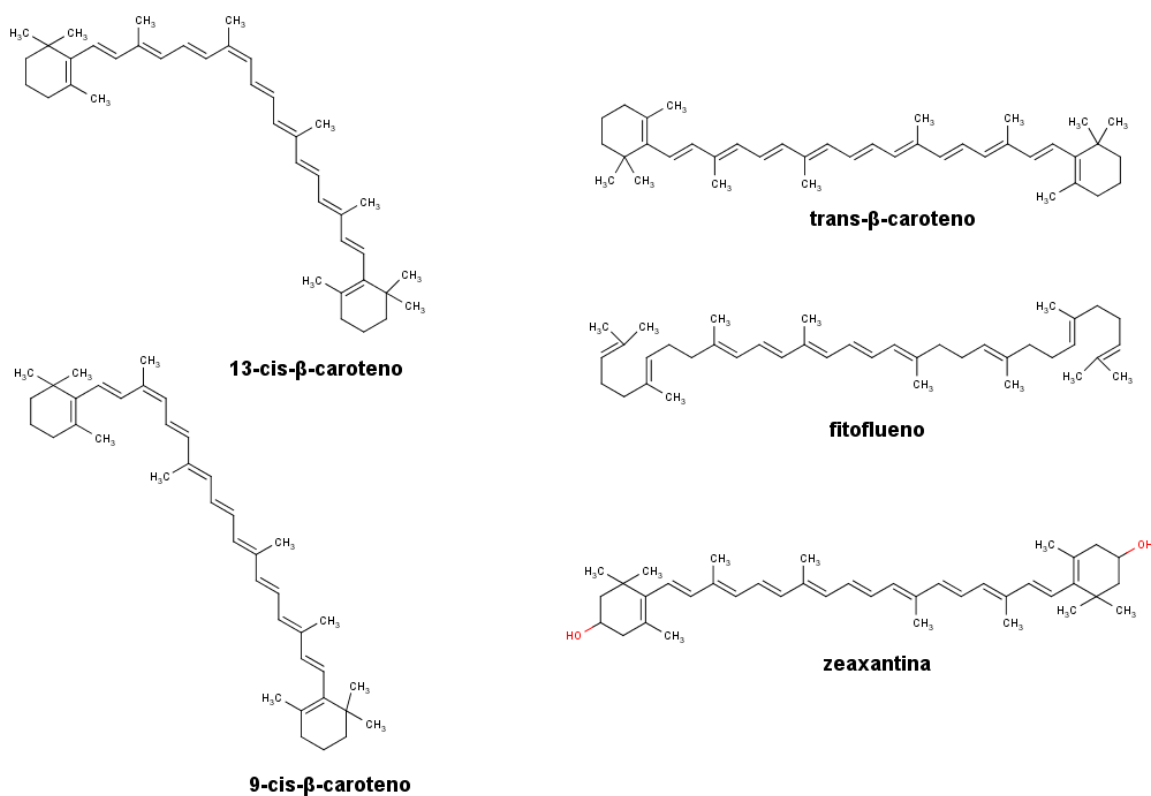


Figura 1.4: *Padrão molecular utilizado no estudo.*

Aqui, investigamos as propriedades ópticas e estruturais dos cinco principais carotenóides presentes no óleo de Buriti, para sua possível aplicação em dispositivos fotovoltaicos. Para tanto, utilizamos as abordagens DFT e TDDFT (DFT Dependente do Tempo), considerando os funcionais B3LYP, LC-BLYP e wB97. O B3LYP é um fun-

cional 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 uma grande desafio na modelagem de materiais semicondutores orgânicos, visto que quasi-partículas localizadas são as responsáveis pelo transporte de carga nesses sistemas. Já os funcionais LC-BLYP e wB97 incluem um parâmetro de correção de longo alcance. A ideia central na concepção desses funcionais 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 destes funcionais aliados à otimização do parâmetro de correção de longo alcance, ω , proporciona melhores resultados para propriedades de estado excitado quando comparados aos da abordagem usual.

Capítulo 2

Metodologia Teórica

Neste capítulo apresentam-se os conceitos necessários para o entendimento do problema de muitos corpos, bem como a formulação teórica utilizada para tratar tal problema, dando ênfase a Teoria do Funcional da Densidade, que além de descrever completamente sistemas com muitos elétrons é capaz de fornecer outras propriedades de interesse no âmbito da condução em moléculas orgânicas.

A Física Molecular Teórica tem como objetivo fundamental desenvolver modelos e métodos computacionais para a descrição da estrutura de moléculas, da interação destas com campos externos e da dinâmica das reações químicas, de modo a interpretar apropriadamente os resultados experimentais, espectroscópicos e físico-químicos [30]. Para tanto, faz-se necessário encontrar soluções para a equação de Schrödinger. Sabendo que esta equação não possui solução analítica para sistemas moleculares, 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.

As moléculas aqui estudadas possuem em torno de 100 átomos e aproximadamente 300 elétrons cada uma, 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:

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

Nesta, 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 $(1/r_{ij})$, onde as coordenadas dos elétrons i e j estão acopladas, termos $(1/R_{AB})$, onde as coordenadas dos núcleos A e B estão acopladas e termos $(1/r_{iA})$, onde 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 enseja 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 [30]. 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 tão 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.

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

onde $\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ 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.

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 Ψ .

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 ω . Podemos denotar essas quatro coordenadas por \mathbf{x} :

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

A função de onda eletrônica deve ser antissimétrica com relação a troca de coordenadas \mathbf{x} de quaisquer dois elétrons.

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_N) = -\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_N). \quad (2.14)$$

O Princípio da Exclusão de Pauli estabelece que dois elétrons não podem ocupar o mesmo estado quântico. Isto é consequência direta da condição de antissimetria. Um exemplo de função antissimétrica é um determinante de Slater formado por spin-orbitais.

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*,

$$\chi(\mathbf{x}) = \begin{cases} \psi(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ ou \\ \psi(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{cases} \quad (2.15)$$

Uma das primeiras tentativas de construção de uma função de onda foi a partir de um produto antissimetrizado 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, mas, especificamente, distingue o elétron 1 como ocupando o spin orbital χ_1 , o elétron 2 ocupando o

spin orbital χ_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.

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 tem 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 do 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 [45]. 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.

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.

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 [32].

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 fase¹ na razão de dois elétrons para cada elemento de volume h^3 ”[33], 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 ΔN ;
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 ΔE em cada cubo, e 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:

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

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 ε_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 ε 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 ε e $\varepsilon + \delta\varepsilon$, por consequência:

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

$$\begin{aligned}
g(\varepsilon)\Delta\varepsilon &= \Phi(\varepsilon + \delta\varepsilon) - \Phi(\varepsilon) \\
&= \frac{\pi}{4} \left(\frac{8ml^2}{h^2} \right)^{(3/2)} \varepsilon^{(1/2)} \delta\varepsilon + 0((\delta\varepsilon)^2),
\end{aligned} \tag{2.21}$$

o que resulta em:

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

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 [34],

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

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

A energia de Fermi, ε_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.

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

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

Como os elétrons dentro de cada célula de volume l^3 não interagem entre si, a energia ΔE e o número de elétrons ΔN podem ser calculados através de expressões da Mecânica Estatística para um gás de férmions não interagentes em uma caixa [35]:

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

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

Semelhantemente, calculamos o número de elétrons ΔN 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:

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

onde

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

Assim:

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

Este é o funcional de energia de Thomas-Fermi para átomos. Para moléculas, o segundo termo é modificado apropriadamente.

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 [21]. 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 $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ é a solução do estado fundamental do Hamiltoniano.

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

$$\begin{aligned} E_0 &= \int \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N \\ E_0 &= \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle. \end{aligned} \quad (2.33)$$

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

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

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 [30].

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 $v'(\mathbf{r})$. Conseqüentemente teríamos dois Hamiltonianos \hat{H} e \hat{H}' e duas funções de onda Ψ e Ψ' .

Tomando Ψ' como função tentativa para o Hamiltoniano H e usando o princípio variacional de Rayleigh-Ritz [36] temos:

$$\begin{aligned} E_0 &< \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' + \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle \\ E_0 &< \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle \end{aligned}$$

$$E_0 < E'_0 + \int \rho(\mathbf{r}) [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (2.35)$$

Da mesma maneira, peguemos Ψ como função tentativa para o Hamiltoniano H' :

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

Somando as equações 2.35 e 2.36 obtemos uma contradição:

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0, \quad (2.37)$$

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 ρ e o potencial externo v que garante que podemos escrever a energia como um funcional único da densidade eletrônica do estado fundamental, ou seja,

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

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:

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

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

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

Assim,

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

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

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

Isto 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 a equação de Schrödinger 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 ψ_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 μ :

$$\delta \left\{ E_v[\rho] - \mu \left[\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right] \right\} = 0 \quad (2.54)$$

$$\frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} - \mu \frac{\delta}{\delta \rho(\mathbf{r})} \left(\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right) = 0 \quad (2.55)$$

$$\mu = \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{\delta}{\delta \rho(\mathbf{r})} \left(\int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F_{HK}[\rho] \right) \quad (2.56)$$

$$\mu = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (2.57)$$

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.

$$F_{HK}[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (2.58)$$

$$F_{HK}[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (2.59)$$

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:

$$\begin{aligned} \mu &= v(\mathbf{r}) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \\ \mu &= v(\mathbf{r}) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \\ \mu &= v_{eff}(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \end{aligned} \quad (2.60)$$

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 [33]:

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}), \quad (2.61)$$

com o potencial de troca e correlação:

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \quad (2.62)$$

que inclui todas as interações de muitas partículas.

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

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_s(\mathbf{r}) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i, \quad (2.63)$$

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

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i, \quad (2.64)$$

sendo,

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\psi_i|^2. \quad (2.65)$$

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 na saída de um ciclo para outro, ou seja, até que a autoconsistência seja atingida.

A energia eletrônica total torna-se então,

$$\begin{aligned} E[\rho] &= T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \\ E[\rho] &= \sum_i^N \int \psi_i^* \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 \right) \psi_i d\mathbf{r} + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
E[\rho] &= \sum_i^N \int \psi_i^* \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \psi_i d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho] + \\
&\quad \int \left[v_{eff}(\mathbf{r}) - \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) \right] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
E[\rho] &= \sum_i^N \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) \right| \psi_i \right\rangle - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho] - \int v_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
E[\rho] &= \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho] - \int v_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \tag{2.66}
\end{aligned}$$

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, assim como as equações de Hartree-Fock, geram equações monoelétrônicas que descrevem sistemas multieletrônicos. Além disso, as equações KS são, em princípio, exatas e produzem a densidade exata, uma vez que incluem todos os efeitos da correlação eletrônica. Os orbitais de Kohn-Sham substituem os orbitais de Hartree-Fock, fornecendo uma teoria do orbital molecular, em princípio, exata.

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 à funcionais aproximados. Tais falhas podem ser verificadas através dos resultados inapropriados fornecidos por eles. Sistemas

de transferência de carga, conjugação π estendida, energias de dissociação e gaps de semicondutores e isolantes podem ser considerados como exemplos representativos onde tais falhas são observadas [37].

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 [38]:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (2.67)$$

onde $\varepsilon_{xc}(\rho)$ representa a energia de troca e correlação por partícula de um gás de elétrons homogêneo e com densidade ρ . Este gás, denominado “Jellium” [39], 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:

$$v_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) + \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial \varepsilon_{xc}(\rho)}{\partial \rho}. \quad (2.68)$$

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

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho). \quad (2.69)$$

A componente de troca é dada pelo funcional da energia de troca de Dirac [38]:

$$E_x^{Dirac}[\rho] = - \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int (\rho(\mathbf{r}))^{4/3} d\mathbf{r}$$

$$\begin{aligned}\varepsilon_x^{LDA}(\rho) &= \frac{\delta E_x^{Dirac}}{\delta \rho(\mathbf{r})} \\ \varepsilon_x^{LDA}(\rho) &= -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} (\rho(\mathbf{r}))^{1/3}.\end{aligned}\quad (2.70)$$

A parte de correlação $\varepsilon_c(\rho)$ foi propostamente avaliada e os resultados parametrizados por Vosco, Wilk e Nusair a partir dos dados obtidos usando uma simulação de Monte Carlo [40].

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 que na LDA os elétrons com spin emparelhados ocupam o mesmo orbital espacial ψ_i , a LSDA (*Local Spin Density Approximation*) permite que dois elétrons que ocupem um orbital estejam descritos por funcionais diferentes ψ_i^α e ψ_i^β .

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

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho^\alpha(\mathbf{r}) + \rho^\beta(\mathbf{r}). \quad (2.71)$$

Com base nisto, E_{xc} se converte em um funcional que depende das densidades ρ^α e ρ^β :

$$E_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = E_x[\rho^\alpha, \rho^\beta] + E_c[\rho^\alpha, \rho^\beta]. \quad (2.72)$$

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

$$v_{xc}^\alpha = \frac{\delta E_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta]}{\delta \rho^\beta} \quad ; \quad v_{xc}^\beta = \frac{\delta E_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta]}{\delta \rho^\alpha} \quad (2.73)$$

Os cálculos são realizados semelhantemente aos da Aproximação da Densidade

Local, separando cada um dos spins.

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 significativas 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 [30]:

$$E_x^{GGA}[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}) F(s) d\mathbf{r}. \quad (2.74)$$

O gradiente de densidade s foi definido como:

$$s = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{(2K_F\rho)}, \quad (2.75)$$

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

Para $F(s) = 1$, a equação 2.74 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.

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:

$$E_{xc}^{MGGA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}^{mga}(\rho, \nabla\rho, \nabla^2\rho, \tau)\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (2.76)$$

no qual a densidade de energia cinética τ é dada por:

$$\tau = \frac{1}{2} \sum_i occ |\nabla\phi_i|^2, \quad (2.77)$$

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 [41].

Provavelmente, o último grande 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 [42], 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:

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x)E_X^{LSDA} + a_0E_X^{HF} + a_xE_X^{B88} + (1 - a_c)E_C^{VWN} + a_cE_C^{LYP}, \quad (2.78)$$

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 a propriedade e sistema de interesse.

2.2.5 Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo.

A grande maioria das pesquisas usando a metodologia TFD têm 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 [45]. 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 [46]. 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 implica 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 [45], ou seja,

$$v_{ext}(\mathbf{r}, t) \neq v'_{ext}(\mathbf{r}, t) + c(t) \Rightarrow \rho(\mathbf{r}, t) \neq \rho'(\mathbf{r}, t). \quad (2.79)$$

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:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi_i(\mathbf{r}, t) = \left[-\frac{\nabla^2}{2} + v_s(\mathbf{r}, t) \right] \psi_i(\mathbf{r}, t), \quad (2.80)$$

cuja densidade é

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_i^N |\psi_i(\mathbf{r}, t)|^2, \quad (2.81)$$

exatamente a do sistema real.

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

$$v_s(\mathbf{r}, t) = v_{ext}(\mathbf{r}, t) + v_{Hartree}(\mathbf{r}, t) + v_{xc}(\mathbf{r}, t). \quad (2.82)$$

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, através da solução na forma de resposta linear [47] 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 atômicas 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 e se mostrou, de fato, eficiente na previsão de propriedades eletrônicas. Apesar disso, na sua forma mais amplamente usada, é uma abordagem que muitas vezes utiliza de parâmetros derivados de dados empíricos na forma dos funcionais. Dessa forma, em geral, tais abordagens não podem ser estendidas em direção a soluções exatas de uma forma prescrita. Assim, é essencial que as fragilidades do método sejam identificadas e prováveis deficiências sejam previstas com devida antecedência.

Atualmente, há muito esforço dentro da comunidade de desenvolvedores da Teoria do Funcional da Densidade para melhorar os métodos disponíveis, isolando e corrigindo as falhas intrínsecas da atual geração DFT. Alguns dos problemas em 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 π estendida e energias de excitação de transferência de carga [37]. Esse último, que é de nosso interesse, é 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. Processos de transferência de carga podem ser entendidos como sendo a ionização de uma parte do sistema e a “redução” de uma outra parte. A energia necessária para isso é dada pela diferença entre a energia de ionização adequada e a afinidade eletrônica, corrigida para a interação de Coulomb [43]. 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 significativamente mais estável do que a afinidade eletrônica.

Em se tratando de aplicações em eletrônica orgânica, esse problema pode tornar-se grave, visto que, para moléculas, o erro assintótico no potencial é normalmente muito grande. Embora obter o comportamento assintótico correto a longas distâncias seja um grande passo para descrever corretamente o processo de transferência de carga em moléculas, isso ainda não é garantia de previsão de distâncias doador-aceitador (D-A) realistas [44].

Sabe-se que a precisão de cada uma das centenas de funcionais de densidade atualmente disponíveis deve ser determinada individualmente para cada aplicação prevista. Para uma grande variedade de propriedades químicas, muitos funcionais têm demonstrado proporcionar excelentes resultados. Apesar disso, mesmo os funcionais híbridos comumente utilizados na Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo não resgatam bons resultados para descrever excitações de transferência de carga (CT). Esse tipo de impasse é atribuído à erros de auto-interação [48], que como o próprio nome sugere, se trata da interação falsa de um elétron com ele mesmo. No método Hartree-Fock, a auto interação é explicitamente cancelada, razão pela qual essa metodologia, aparentemente, funciona muito bem. 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

Uma 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. Nessa abordagem o potencial repulsivo de Coulomb é dividido em um termo de curto alcance (SR) e outro de longo alcance (LR), via função erro padrão:

$$\frac{1}{r} = \frac{\text{erf}(\omega r)}{r} + \frac{\text{erfc}(\omega r)}{r}. \quad (2.83)$$

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.

Trabalhos anteriores mostram que, se supusermos uma escolha apropriada para ω , 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 ω na faixa de 0,3 - 0,5 bohr⁻¹ e mostraram alcançar resultados expressivos para propriedades do estado fundamental [49, 50, 51]. A escolha do parâmetro ω deve ser criteriosa, o que não é uma tarefa tão trivial, pois assumir que ω 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 ω , especialmente no caso da investigação de gaps de excitação eletrônica. Uma questão pertinente é se realmente podemos pensar em ω 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,

$$\varepsilon_H = -IP. \quad (2.84)$$

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

$$-\varepsilon_{HOMO(N)}^\omega = IP^\omega(N) \equiv E_{gs}(N-1; \omega) - E_{gs}(N; \omega). \quad (2.85)$$

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,

$$-\varepsilon_{HOMO(N+1)}^\omega = IP^\omega(N+1) \equiv E_{gs}(N; \omega) - E_{gs}(N+1; \omega). \quad (2.86)$$

Em complexos moleculares, Mulliken [52], determinou que a menor energia de excitação, $h\nu_{CT}$, que transfere carga de um doador, D, para um acceptor, A, assintoticamente a longas distâncias, seria dada, em unidades atômicas, por:

$$h\nu_{CT} = IP(D) - EA(A) - \frac{1}{R}, \quad (2.87)$$

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

É perfeitamente possível fazer um levantamento das curvas de potencial de ioni-

zação e afinidade eletrônica por meio de cálculos da energia total do sistema neutro, do sistema cátion e do sistema ânion através das equações [62]:

$$J_{IP}(\omega) = |\varepsilon_H^\omega(N) + E_{gs}^\omega(N-1) - E_{gs}^\omega(N)|, \quad (2.88)$$

$$J_{EA}(\omega) = |\varepsilon_H^\omega(N+1) + E_{gs}^\omega(N) - E_{gs}^\omega(N+1)|. \quad (2.89)$$

As equações (2.88) e (2.89) são derivadas de duas diferentes condições, porém de apenas um parâmetro de otimização, ω . A discrepância geral pode ser minimizada utilizando a seguinte função alvo,

$$J^2(\omega) = (\varepsilon_{HOMO}^\omega(N) + IP^\omega(N))^2 + (\varepsilon_{HOMO}^\omega(N+1) + IP^\omega(N+1))^2. \quad (2.90)$$

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

$$J_{gap}(\omega) = \sqrt{(J_{IP}(\omega))^2 + (J_{EA}(\omega))^2}. \quad (2.91)$$

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

Capítulo 3

Resultados e Discussões

Neste capítulo serão apresentados os resultados das simulações computacionais feitas através do GAUSSIAN 09 (Rev.D.01) [53], bem como sua análise. As cinco moléculas de carotenóides derivadas do óleo de Buriti foram submetidas a cálculos de otimização de geometria utilizando DFT, uma vez que buscamos uma boa geometria final para as moléculas estudadas. Para a obtenção das propriedades de estado excitado realizamos cálculos da Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo. Simulações com um funcional híbrido tradicional e com funcionais que incluem correções de longo alcance são apresentadas com a finalidade de investigar a influência da presença de parâmetros de correções bem como de sua otimização.

3.1 B3LYP/6-31G(d,p).

3.1.1 Otimização da Geometria.

O processo de otimização das cinco estruturas foi feito inicialmente com o funcional B3LYP e o conjunto de funções de base 6-31G(d,p), utilizando o GaussView 5.0 como interface gráfica para a construção das moléculas. O conjunto de base 6-31G(d,p) é o escolhido, por se mostrar adequado para o estudo de geometria de moléculas [54] como as que trabalhamos. 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.

Uma molécula pode apresentar vários isômeros. Cada isômero corresponde a um mínimo local na superfície de energia potencial gerada a partir da energia total em função das coordenadas de todos os núcleos. O ponto estacionário é uma geometria na qual a derivada da energia com relação a todos os deslocamentos dos núcleos é igual a zero. Ao encontrarmos o isômero mais estável, ou seja, se não houver nenhum outro ponto estacionário com menor energia na superfície de energia potencial, este corresponde ao mínimo global. Dessa forma, a minimização de energia e a análise conformacional são usadas iterativamente para otimizar a geometria da molécula. Na figura 3.1 apresenta-se a primeira otimização das cinco moléculas em estudo, considerando o nível da teoria TFD B3LYP/6-31G(d,p).

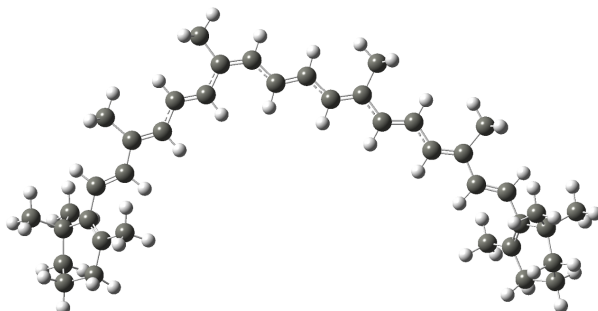
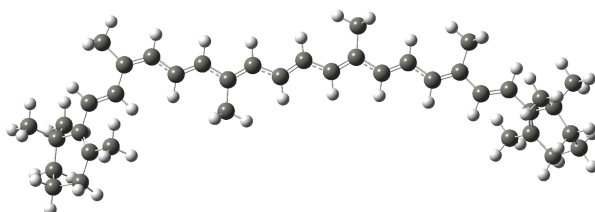
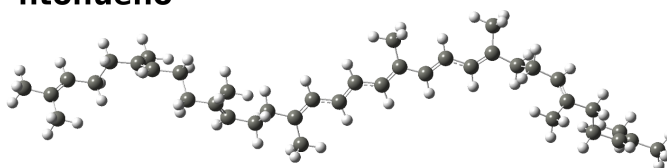
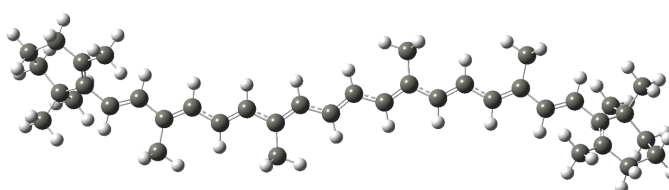
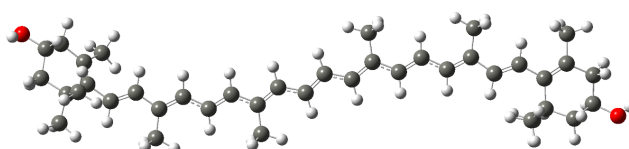
13-*cis*- β -caroteno**9-*cis*- β -caroteno****fitoflueno*****trans*- β -caroteno****zeaxantina**

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

Os átomos de Carbono deslocam-se, até que se encontrem em uma situação de equilíbrio, na qual a energia total é minimizada. Aqui verifica-se, então, que a estrutura relaxada é a geometria mais estável. Apresentamos a seguir, na tabela 3.1, alguns valores dos comprimentos de ligação da molécula *trans*- β -caroteno, obtidos através da otimização de geometria, em comparação com os valores experimentais disponíveis. A figura 3.2, ilustra os átomos rotulados referentes aos comprimentos de ligação descritos na tabela.

Tabela 3.1: Valores dos comprimentos de ligação (\AA) otimizados via B3LYP e experimental.

Definição	<i>trans</i> - β -caroteno B3LYP	<i>trans</i> - β -caroteno Experimental [55]
R(1,2)	1,474	1,449
R(2,3)	1,354	1,352
R(3,4)	1,454	1,445
R(4,48)	1,508	1,500
R(4,5)	1,368	1,352
R(5,6)	1,434	1,442
R(6,7)	1,364	1,352
R(7,8)	1,442	1,444
R(8,46)	1,509	1,500
R(8,9)	1,373	1,353
R(9,10)	1,428	1,441
R(10,58)	1,088	1,346

Os valores experimentais para o isômero *trans* mostra uma distância entre 1,352–1,353 \AA para as ligações C=C, enquanto que os comprimentos de ligação C=C calculados com o B3LYP estão entre 1,354–1,373 \AA . Portanto, os comprimentos de ligação C=C

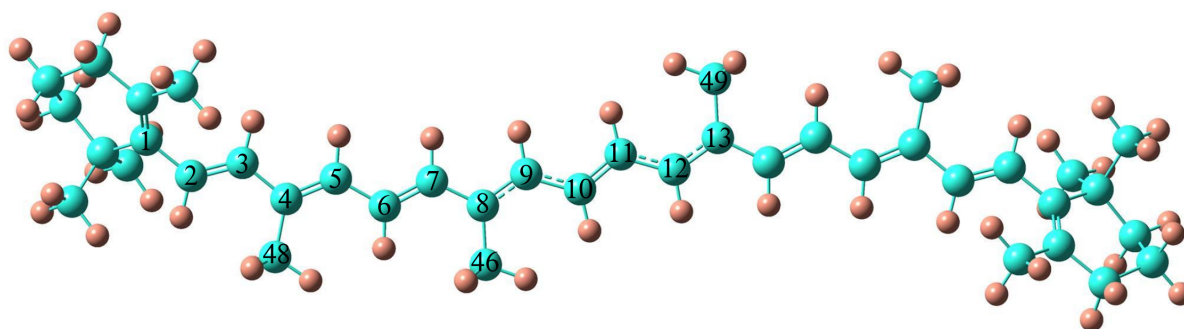


Figura 3.2: *trans*- β -caroteno otimizado via DFT B3LYP/6-31G(d,p).

usando o funcional B3LYP, para o *trans*- β -caroteno estão em um razoável acordo com os valores experimentais. Já para as ligações simples entre carbonos os valores experimentais ficam na faixa de 1,441–1,449 Å, contra 1,428–1,474 Å para os calculados com o B3LYP.

Nas tabelas seguintes, apresentam-se alguns dos valores dos parâmetros otimizados para as cinco moléculas, como: comprimentos de ligação, ângulos e diedros formados.

Tabela 3.2: Comprimentos de ligação (Å), ângulos e diedros otimizados via B3LYP/6-31G(d,p) para o *trans*- β -caroteno.

Comprimentos de Ligação		Ângulos de Ligação		Ângulos Diedrais	
Definição	Valor	Definição	Valor	Definição	Valor
R(1,2)	1,474	A(2,1,27)	123,23	D(27,1,2,3)	-47,94
R(2,3)	1,354	A(1,2,3)	126,74	D(28,1,2,44)	-41,53
R(3,4)	1,454	A(3,2,44)	122,45	D(2,1,27, 47)	-1,25
R(4,5)	1,368	A(2,3,45)	118,32	D(28,1,27,47)	176,37
R(5,6)	1,434	A(3,4,5)	118,24	D(2,1,28,29)	-45,92
R(6,7)	1,364	A(5,4,48)	123,34	D(27,1,28,24)	17,29

Tabela 3.3: Comprimentos de ligação (\AA), ângulos e diedros otimizados via B3LYP/6-31G(d,p) para o 13-cis- β -caroteno.

Comprimentos de Ligação		Ângulos de Ligação		Ângulos Diedrais	
Definição	Valor	Definição	Valor	Definição	Valor
R(1,2)	1,474	A(2,1,27)	123,24	D(27,1,2,3)	48,01
R(2,3)	1,354	A(1,2,3)	126,75	D(31,1,2,23)	41,52
R(3,4)	1,454	A(3,2,23)	117,70	D(2,1,27,34)	1,26
R(4,5)	1,368	A(2,3,22)	118,34	D(31,1,27,34)	-176,38
R(5,6)	1,435	A(3,4,5)	118,24	D(2,1,31,32)	45,82
R(6,7)	1,364	A(5,4,26)	123,36	D(27,1,31,30)	-17,38

Tabela 3.4: Comprimentos de ligação (\AA), ângulos e diedros otimizados via B3LYP/6-31G(d,p) para o 9-cis- β -caroteno.

Comprimentos de Ligação		Ângulos de Ligação		Ângulos Diedrais	
Definição	Valor	Definição	Valor	Definição	Valor
R(1,2)	1,472	A(2,1,27)	123,22	D(27,1,2,3)	48,44
R(2,3)	1,354	A(1,2,3)	126,68	D(31,1,2,23)	42,04
R(3,4)	1,454	A(3,2,23)	117,81	D(2,1,27,34)	1,19
R(4,5)	1,369	A(2,3,22)	117,56	D(31,1,27,34)	-176,39
R(5,6)	1,437	A(3,4,5)	122,55	D(2,1,31,32)	45,97
R(6,7)	1,363	A(5,4,26)	119,04	D(27,1,31,30)	-17,28

Tabela 3.5: Comprimentos de ligação (\AA), ângulos e diedros otimizados via B3LYP/6-31G(d,p) para o fitoflueno.

Comprimentos de Ligação		Ângulos de Ligação		Ângulos Diedrais	
Definição	Valor	Definição	Valor	Definição	Valor
R(1,2)	1,516	A(2,1,28)	114,05	D(28,1,2,3)	-109,37
R(1,59)	1,095	A(28,1,58)	108,37	D(58,1,2,27)	-50,68
R(2,27)	1,510	A(58,1,59)	106,465	D(59,1,2,27)	-167,23
R(3,53)	1,091	A(1,2,27)	115,45	D(2,1,28,64)	58,19
R(4,49)	1,094	A(2,3,4)	128,93	D(58,1,28,29)	-55,48
R(5,6)	1,516	A(4,3,53)	114,13	D(58,1,28,65)	65,04

Tabela 3.6: Comprimentos de ligação (\AA), ângulos e diedros otimizados via *B3LYP/6-31G(d,p)* para a zeaxantina.

Comprimentos de Ligação		Ângulos de Ligação		Ângulos Diedrais	
Definição	Valor	Definição	Valor	Definição	Valor
R(1,2)	1,475	A(2,1,29)	122,67	D(29,1,2,3)	47,33
R(2,3)	1,354	A(1,2,3)	125,76	D(30,1,2,45)	44,09
R(3,4)	1,453	A(3,2,45)	117,86	D(2,1,29,33)	6,65
R(4,5)	1,368	A(2,3,46)	118,21	D(30,1,29,33)	-173,67
R(5,6)	1,434	A(3,4,5)	118,20	D(2,1,30,31)	-51,60
R(6,7)	1,364	A(5,4,47)	123,39	D(29,1,30,26)	9,68

De uma maneira geral, os valores de comprimento de ligação encontrados para as moléculas são muito semelhantes, embora para o fitoflueno exista uma diferença, de fato, considerável. O mesmo se pode dizer dos valores de ângulos de ligação e dos ângulos diedrais. Enquanto que para as demais moléculas esses valores mantêm uma faixa de proximidade, os valores de ângulo encontrados para o fitoflueno desviam consideravelmente destes. Nota-se, então, que a diferença estrutural apresentada por essa molécula reflete diretamente em suas propriedades conformacionais.

A otimização da geometria foi realizada estabelecendo algumas considerações importantes, como a de que as moléculas encontram-se em fase gasosa e no estado fundamental. As novas posições assumidas pelos átomos são, então, a fonte primária de informações que usamos como parâmetros para os cálculos subsequentes.

As estruturas estudadas possuem o esqueleto molecular principal formado por ligações simples e duplas alternadas, o que lhes confere uma grande delocalização dos elétrons ao longo da cadeia. O fitoflueno possui um menor grau de conjugação, por isso esperamos que essa molécula apresente um comportamento diferentes das demais. Os valores de mínima energia são dados na tabela 3.7.

Tabela 3.7: Valores de energia mínima para otimização B3LYP 6-31G(d,p).

Molécula	Energia (eV)
<i>Trans</i> - β -caroteno	-42394,86581
13- <i>cis</i> - β -caroteno	-42394,82214
9- <i>cis</i> - β -caroteno	-42394,82934
Fitoflueno	-42492,94176
Zeaxantina	-46488,15559

Os valores de mínima energia são bastante próximos para as moléculas *trans*- β -caroteno, 13-*cis*- β -caroteno e 9-*cis*- β -caroteno. O fitoflueno também possui um valor que não difere tanto destas. Nesse sentido, a molécula que tem maior destaque é a zeaxantina, possuindo uma diferença na faixa de $-4068,791$ eV, com relação às demais. Essa diferença, acreditamos, se deve à presença dos grupos (*OH*) que essa molécula apresenta em seus anéis terminais.

3.1.2 Orbitais.

Os orbitais moleculares de maior interesse para as reações químicas 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 química que pode ser empregada em estudos envolvendo reações de transferência de carga. Temos, na tabela 3.8, os valores das energias dos orbitais *HOMO* e *LUMO*.

Tabela 3.8: Valores das energias (eV) dos orbitais *HOMO* e *LUMO* via *B3LYP 6-31G(d,p)*.

Molécula	HOMO	LUMO
<i>Trans</i> - β -caroteno	-4,3948	-2,1711
13- <i>cis</i> - β -caroteno	-4,4201	-2,1296
9- <i>cis</i> - β -caroteno	-4,4044	-2,1473
Fitoflueno	-4,6730	-1,5152
Zeaxantina	-4,3969	-2,2281

Como discutido anteriormente, 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. Assim, 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.

Os valores de energia do *HOMO* para o *trans*- β -caroteno e para a zeaxantina, $-4,3948 eV$ e $4,3969 eV$, respectivamente, são muito próximos, característica essa que as destaca como mais elétron-doadoras. O fitoflueno é a molécula que apresenta valor mais distante das demais, tanto para o orbital *HOMO*, quanto para o orbital *LUMO*. Com um valor de $-4,6730 eV$ para o orbital *HOMO*, a capacidade elétron-doadora do fitoflueno mostra-se inferior. A energia do *LUMO* tem o valor mais alto dentro do conjunto de moléculas estudadas. Isso significa que a resistência do fitoflueno para aceitar elétrons é relativamente maior.

Na figura 3.3 temos a representação dos orbitais *HOMO* e *LUMO* calculados com o funcional B3LYP. Aqui é possível observar que tais orbitais se concentram na extensão da delocalização, visto que é notória a diferença entre o fitoflueno e as demais moléculas.

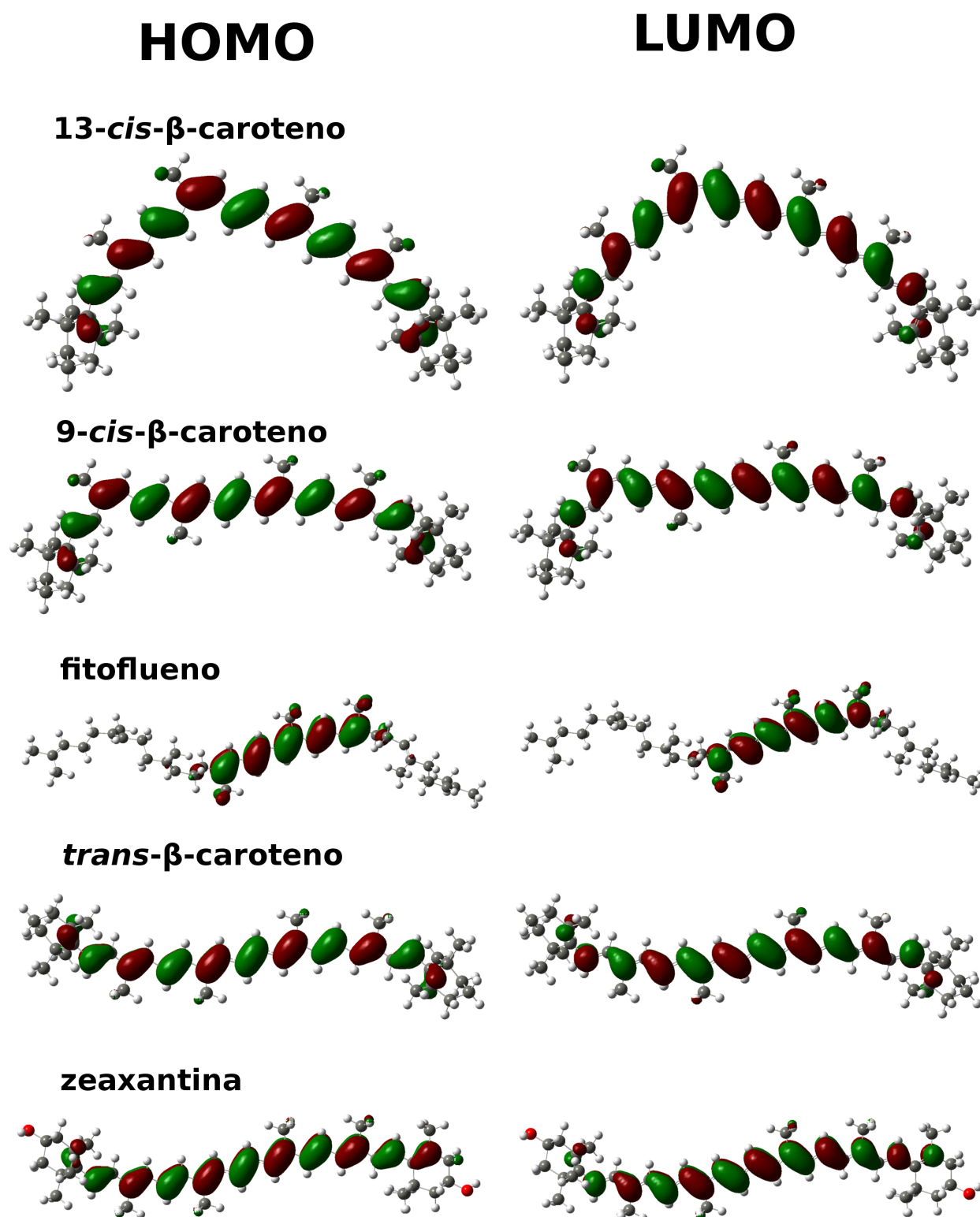


Figura 3.3: Orbitais Moleculares HOMO e LUMO obtidos via DFT B3LYP/6-31G(d,p).

Os valores das energias dos principais orbitais de fronteira são representadas na figura 3.4, para as cinco moléculas investigadas.

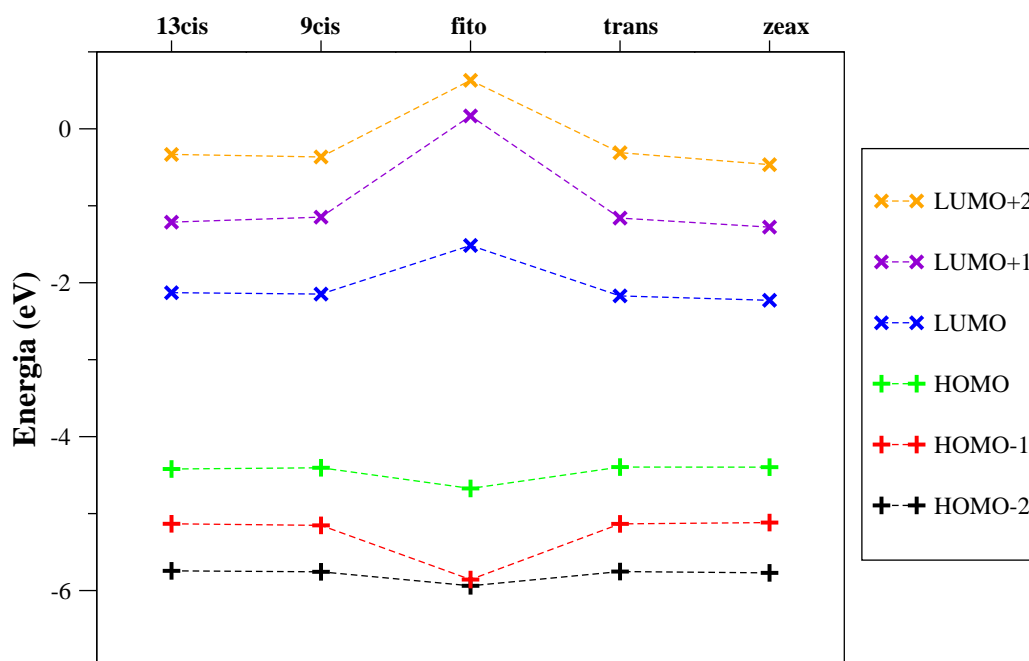


Figura 3.4: Valores das energias orbitais de fronteira *HOMO-2*, *HOMO-1*, *HOMO*, *LUMO*, *LUMO+1* e *LUMO+2*, calculadas via *B3LYP*.

Através das energias dos orbitais de fronteira, podemos constatar que a diferença estrutural do fitoflueno reflete diretamente na sua energia de gap. Pode-se facilmente notar que esta molécula apresenta gap de energia superior comparado às demais moléculas. Aqui é possível notar uma relação importante: quanto maior o comprimento da conjugação da cadeia, maior será a proximidade dos níveis de energia e portanto, menor será o valor da energia de gap. De maneira análoga, quanto menor for o comprimento de conjugação da cadeia, como é o caso do fitoflueno com relação às demais moléculas do grupo, maior será a localização dos estados energéticos e, conseqüentemente, maior será a energia de gap.

O valor da energia de gap para o fitoflueno é notoriamente superior. Enquanto que para as demais moléculas, a energia de gap não ultrapassa o valor de $-2,29 \text{ eV}$,

para o fitoflueno esse valor chega a $-3,15$ eV. Essa característica nos mostra que será necessário fornecer uma energia de ordem superior para que haja transição entre os estados energéticos dessa molécula.

Esse resultado pode também nos dar informações sobre como será o espectro dessas moléculas, pois as emissões de coloração vermelha correspondem a materiais com baixos valores de energia de gap, enquanto que os materiais que emitem em regiões que tendem para o azul, possuem altos valores de energia de gap.

3.1.3 TDDFT.

No próximo passo 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 absorbância, forças do oscilador e momentos de dipolo de transição. Todas essas quantidades estão descritas na tabela 3.9.

De maneira geral, quando uma molécula absorve um fóton de energia apropriada, que excita um elétron para um estado de energia mais alta, o estado dessa molécula é descrito por uma função de onda do estado fundamental. As transições eletrônicas dos 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 pesado. 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 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_{01} . 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 para expressar a intensidade relativa no âmbito das transições eletrônicas do sistema molecular.

Tabela 3.9: *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.*

Molécula	E_{01} (eV)	λ_{01} (nm)	f	μ_{01} (Debye)			
				x	y	z	total
<i>trans</i> - β -caroteno	2,23	555	3,84	-21,29	-0,44	0,10	21,30
13- <i>cis</i> - β -caroteno	2,24	551	2,67	17,69	-0,49	-0,10	17,70
9- <i>cis</i> - β -caroteno	2,25	549	3,53	20,27	1,11	-0,12	20,30
fitoflueno	3,25	380	2,48	13,65	3,82	0,23	14,18
zeaxantina	2,18	568	4,01	21,88	2,40	0,01	22,02

As energias de transição do estado fundamental para o primeiro estado excitado possuem valores semelhantes, visto que o comprimento da cadeia e a quantidade de átomos é semelhante em todas as moléculas. Para o fitoflueno, essa energia é relativamente maior. Acreditamos que tal diferença se deve ao fato de essa molécula apresentar substanciais diferenças em sua estrutura geométrica, com relação às demais.

Ao falarmos de transições eletrônicas, uma quantidade deveras importante é o momento dipolar de transição. A grandeza do dipolo é diretamente proporcional à força do oscilador; assim ao se ter um valor pequeno de f , temos uma transição proibida. Já o valor de f próximo a 1 indica o caso de uma transição permitida.

A interação entre uma molécula e a componente elétrica oscilante da radiação eletromagnética, para a absorção ou emissão de um fóton de frequência ν , 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 fornece informações diretas sobre os pontos de forte absorção.

Os espectros foram simulados por convolução através de funções gaussianas com FWHM (full width at half maximum) de 30nm. A largura total a meia altura (FWHM) é um parâmetro utilizado para descrever a largura de uma “lombada” sobre uma curva ou função. É dada pela distância entre os pontos da curva na qual a função atinge metade do seu valor máximo.

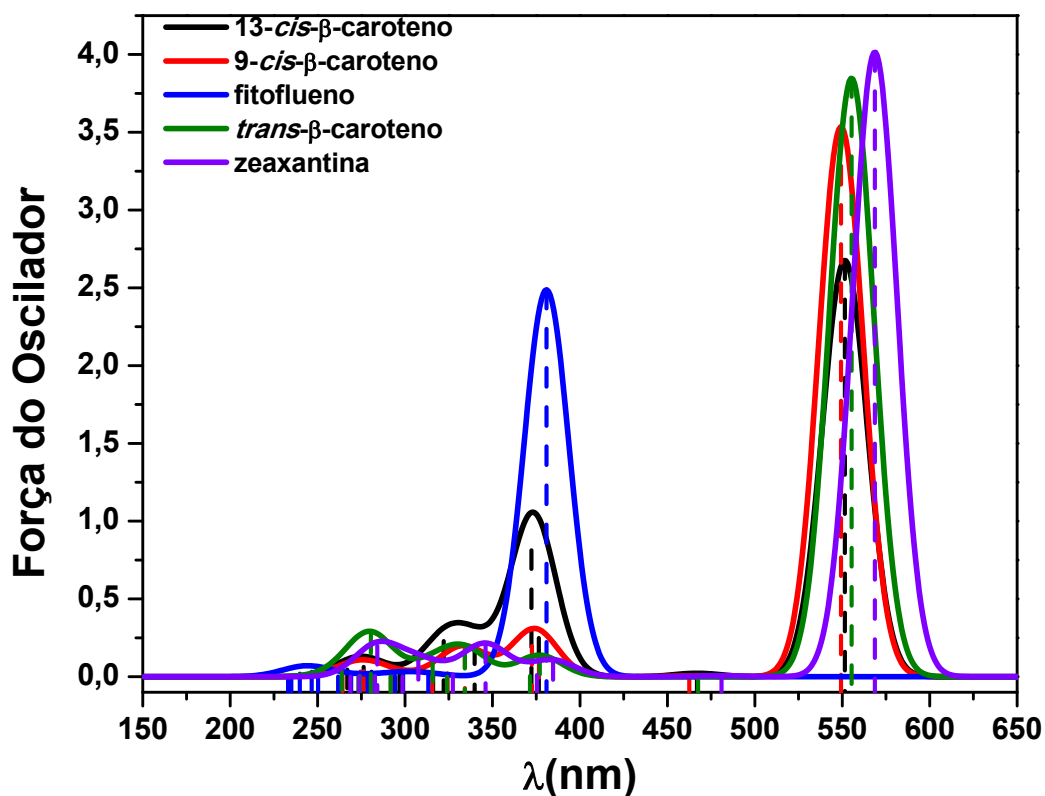


Figura 3.5: *Espectros de absorção para as cinco moléculas calculadas com o funcional B3LYP.*

É possível observar, através dos espectros da figura 3.5, que a zeaxantina é a molécula que apresenta maior pico de absorção, sendo possuidora do maior dipolo total de transição. O *trans*- β -caroteno apresenta o segundo maior pico de absorção, seguido do 9-*cis*- β -caroteno, 13-*cis*- β -caroteno e do fitoflueno.

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.* [56] mostraram que a luteína apresenta espectros de absorção semelhantes em diferentes concentrações dos dois solventes. Já os espectros da zeaxantina e do β -caroteno mostraram-se dependentes, tanto do tipo de solvente quanto da sua concentração. Para fins de comparação, os espectros experimentais investigados foram todos obtidos em hexano.

Tabela 3.10: *Comprimentos de onda para máxima absorbância em nm: B3LYP/6-31G(d,p) e experimental.*

Molécula	B3LYP	Experimental
<i>trans</i> - β -caroteno	555	448 [57], 450 [58]
13- <i>cis</i> - β -caroteno	550	443 [59]
9- <i>cis</i> - β -caroteno	550	445 [59]
fitoflueno	380	350 [60]
zeaxantina	570	450 [61]

De uma maneira geral, os valores dos comprimentos de onda de máxima absorbância obtidos com o funcional B3LYP não estão em bom acordo com os valores experimentais. O comprimento de onda que mais se aproxima do experimental, é o da molécula de fitoflueno. A diferença entre o valor obtido pela simulação e o valor experimental, para essa molécula, é de apenas 30nm.

Como sabemos, quanto maior o número de duplas ligações conjugadas, menos energia é necessária para promover a excitação; logo, o valor do comprimento de onda

máximo de absorção é maior. É possível notar, aqui, que a presença de grupos hidroxila que não estejam em conjugação com o esqueleto molecular principal, para esse caso, pouco afeta o cromóforo da molécula. Esse espectro ainda pode nos dar informações qualitativas sobre a isomerização. Observa-se que, no caso dos isômeros *cis*, o espectro característico apresenta uma nova banda de absorção próxima à região do ultravioleta. Para o 13-*cis*- β -caroteno esse pico é relativamente maior. Isso pode ser um indício de que quanto mais na região central da molécula estiver localizada a isomerização *cis*, mais intenso será esse pico de absorção.

3.2 Minimização do Parâmetro ω .

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

O procedimento de ajuste se classifica como *ab initio*, uma vez que as soluções e resultados são obtidos através dos próprios cálculos, sem nenhuma referência a outros cálculos ou resultados experimentais. Esse procedimento escolhe ω de tal modo a impor o teorema de Koopmans, ou seja, que a primeira energia de ionização de uma molécula deve ser igual a $-\varepsilon_{HOMO}$.

Para tanto, um primeiro cálculo de otimização de geometria foi feito. Esse cálculo pode ser feito com um funcional 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 são, agora, 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 fazendo 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 foram da seguinte forma:

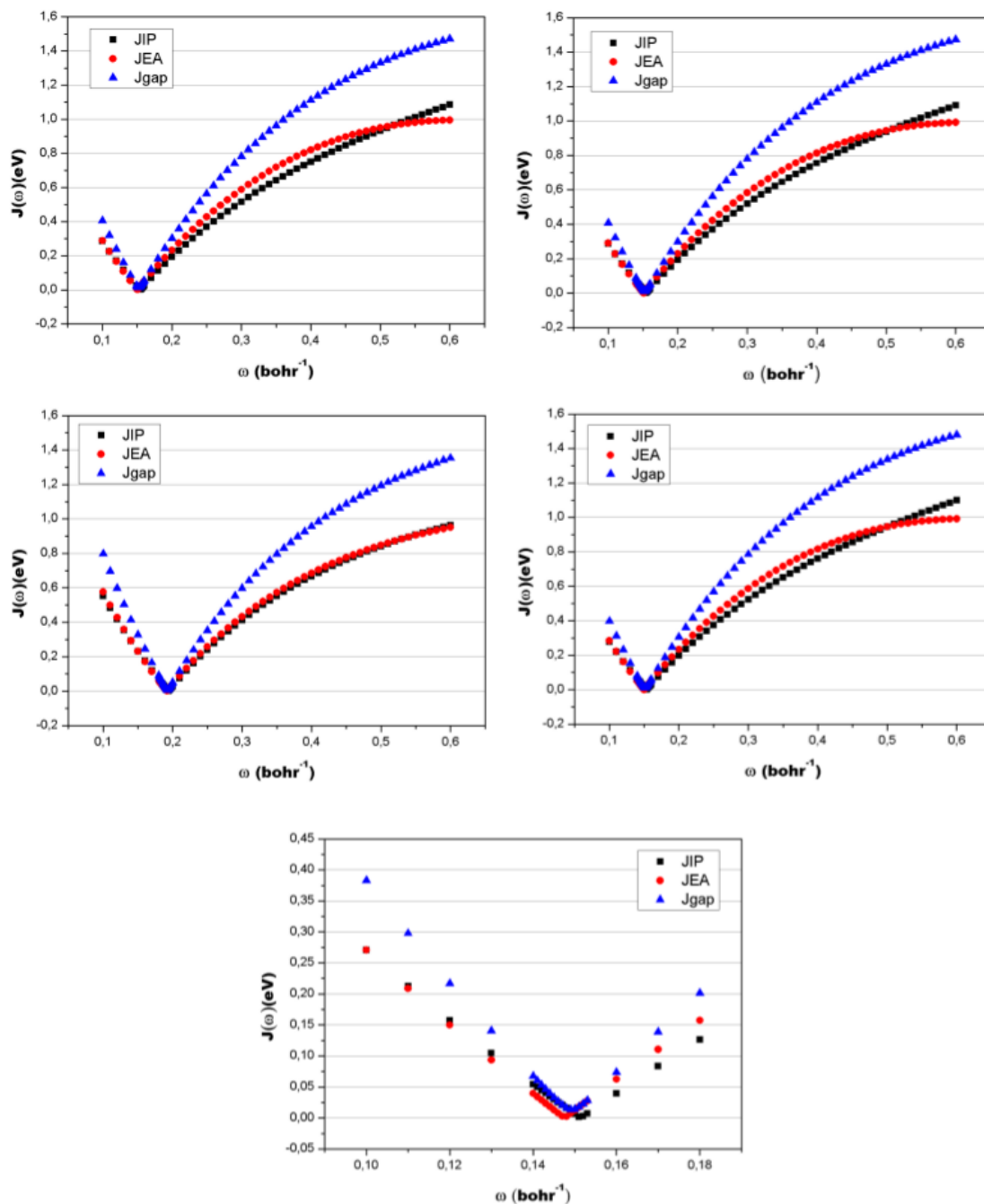


Figura 3.6: Curvas J_{IP} , J_{EA} e J_{gap} , obtidas pelo processo de otimização do funcional LC-BLYP.

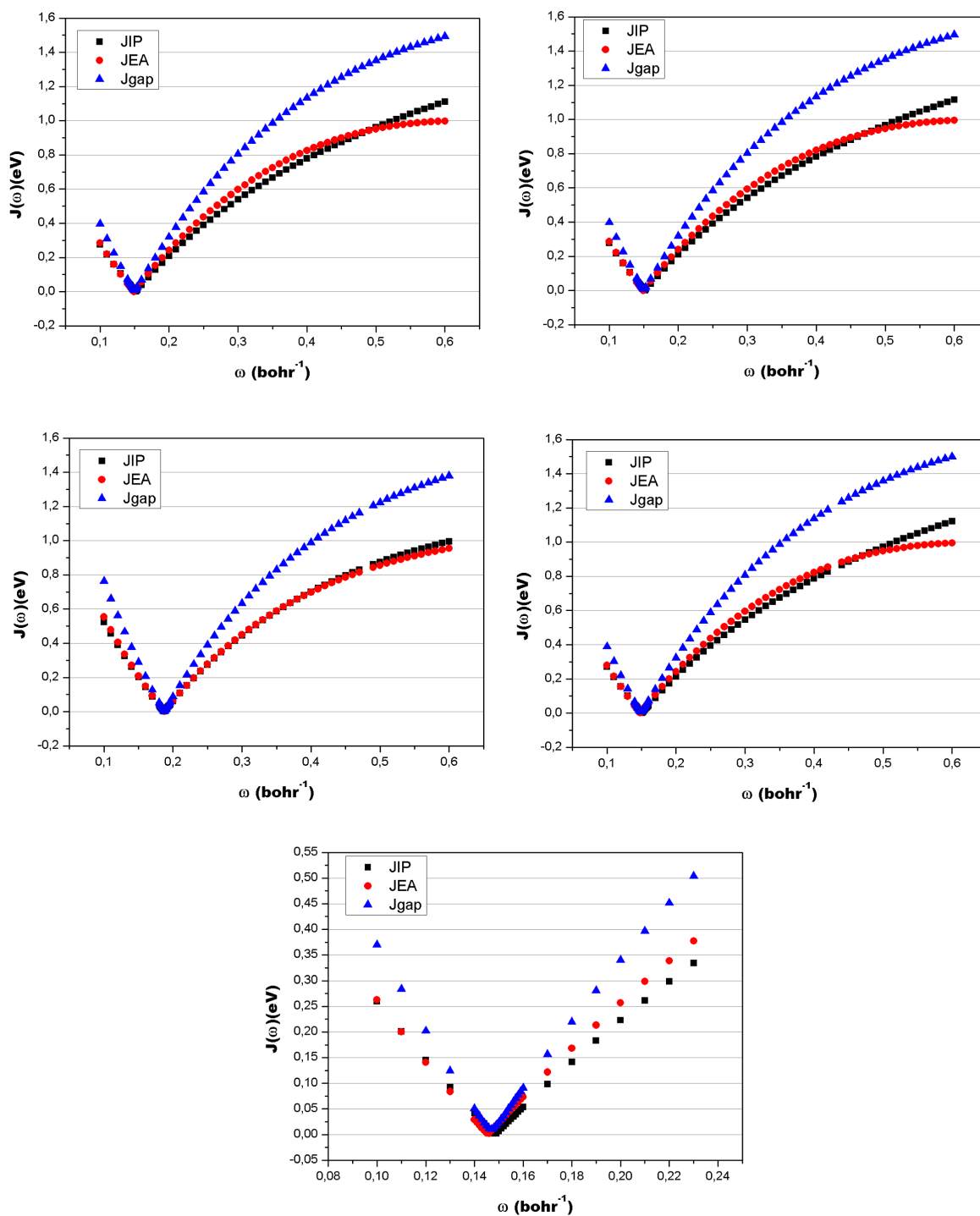


Figura 3.7: Curvas J_{IP} , J_{EA} e J_{gap} , obtidas pelo processo de otimização do funcional $wB97$.

Através dos valores e curvas obtidas identificamos o mínimo do J_{gap} e o valor de ω que minimiza essa curva. Em seguida, a molécula é, então, reotimizada com o valor do ω

que minimiza o J_{gap} e os passos são repetidos iterativamente até que o valor do parâmetro de longo alcance não se altere.

Na figura 3.6 temos as curvas J_{IP} , J_{EA} e J_{gap} para o funcional LC-BLYP. Essas curvas são resultantes da segunda varredura. Da segunda para a terceira varredura, os valores de ω encontrados não se alteraram, significando que, para esses sistemas, o parâmetro ω ótimo foi encontrado.

Na figura 3.7 apresentamos as curvas resultantes para o funcional wB97. Essas curvas também são resultantes da segunda varredura. Os valores do parâmetro ω encontrado na terceira varredura não sofreram alteração, evidenciando que o ω ótimo também foi encontrado. Com isso, os valores de ω obtidos para cada sistema com os funcionais LC-BLYP e wB97 são apresentados na tabela 3.11.

Tabela 3.11: Valores otimizados do parâmetro ω ($bohr^{-1}$) para os funcionais LC-BLYP e wB97, ($1 bohr = 0,529\text{Å}$).

Molécula	LC-BLYP Otimizado	wB97 Otimizado
<i>trans</i> - β -caroteno	0,151	0,149
13-cis - β -caroteno	0,152	0,150
9-cis - β -caroteno	0,152	0,150
fitoflueno	0,193	0,187
zeaxantina	0,149	0,147

Percebemos que os valores ótimos do parâmetro ω , tanto para o funcional LC-BLYP, quanto para o wB97 são muito próximos, com exceção para o fitoflueno. O valor encontrado para essa molécula desvia consideravelmente das outras. É possível notar que as curvas para o fitoflueno tem um deslocamento para a direita com relação às curvas para as demais moléculas. Fato esse, consequência da sua diferença estrutural. É interessante notar ainda que os valores otimizados obtidos são bem diferentes dos valores padrões do parâmetro ω para cada funcional. O valor padrão do parâmetro ω para o LC-BLYP é de $0,47 bohr^{-1}$ e para o funcional wB97 o valor padrão é de $0,40 bohr^{-1}$. Comparando esses valores com os valores obtidos através da otimização, a diferença se torna bem expressiva.

3.3 ω Otimizado para os Funcionais LC-BLYP e wB97.

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 ω 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 ω como independente do sistema, para uma eventual comparação. Realizamos, então, cálculos TDDFT utilizando os funcionais LC-BLYP e o wB97, onde o parâmetro de correção de longo alcance (ω) foi ajustado de forma sistemática através do método descrito por Kronik e Baer [62, 63].

O funcional LC-BLYP [64] foi desenvolvido com base no esquema de correção de longo alcance proposta por Savin, em que se utiliza a aproximação da densidade local para a parte de curto alcance e a troca completa de Hartree-Fock para a parte de longo alcance, com o auxílio da função erro padrão. Esse esquema foi aplicado a um funcional de troca GGA convencional através da construção, numa correspondência “um para um”, de uma matriz densidade de primeira ordem. O funcional wB97 [65] foi obtido por modificação do funcional de troca B97 por aplicações de expressões do gradiente generalizado para a troca de curto alcance e correlação. Esses são comumente usados na literatura e nos permitem explorar sistematicamente o papel da troca de longo alcance na melhoria do desempenho de funcionais já existentes.

Para o ajuste do parâmetro faz-se necessário uma pré otimização da geometria das moléculas, a qual foi realizada com o funcional B3LYP. Dos parâmetros otimizados,

utilizamos as coordenadas do arquivo de saída como entrada para realizar o refinamento do parâmetro ω com base nas equações:

$$J_{IP}(\omega) = |\varepsilon_H^\omega(N) + E_{gs}^\omega(N-1) - E_{gs}^\omega(N)|, \quad (3.1)$$

$$J_{EA}(\omega) = |\varepsilon_H^\omega(N+1) + E_{gs}^\omega(N) - E_{gs}^\omega(N+1)|, \quad (3.2)$$

$$J_{gap}(\omega) = \sqrt{(J_{IP}(\omega))^2 + (J_{EA}(\omega))^2}. \quad (3.3)$$

Este procedimento foi realizado para cada estrutura com o funcionais LC-BLYP/6-31G(d,p) e wB97/6-31G(d,p).

O principal ponto do trabalho consiste em avaliar se a abordagem aqui utilizada, com otimização do parâmetro ω específico para cada estrutura, proporciona melhores resultados qualitativos quando comparados com os resultados da abordagem habitual. A evolução do parâmetro ω sugere que o comprimento característico ($1/\omega$) depende diretamente da natureza química, estrutura e tamanho do sistema. Esse comprimento característico proporciona um critério útil para examinar a extensão da π -conjugação. Os valores otimizados do parâmetro ω para ambos os funcionais são apresentados na tabela 3.12.

Tabela 3.12: Valores otimizados do parâmetro ω (bohr^{-1}) para os funcionais LC-BLYP e wB97, ($1 \text{ bohr} = 0,529 \text{ \AA}$).

Molécula	LC-BLYP Otimizado	$1/\omega$	wB97 Otimizado	$1/\omega$
<i>trans</i> - β -caroteno	0,151	6,6225	0,149	6,7114
13 - <i>cis</i> - β -caroteno	0,152	6,5789	0,150	6,6666
9 - <i>cis</i> - β -caroteno	0,152	6,5789	0,150	6,6666
fitoflueno	0,193	5,1813	0,187	5,3475
zeaxantina	0,149	6,7114	0,147	6,8027

Alguns estudos mostaram que o ω 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.* [66], em que foram investigadas uma série de moléculas π -conjugadas com diferentes extensões, avaliando o ajuste ideal do parâmetro ω . 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 moléculas em questão.

Neste ponto é importante mencionar que, embora não necessariamente linear, as estruturas apresentam geometria planar. O ganho em planaridade favorece a delocalização da carga e isso induz a um comportamento condutor mais eficiente e apropriado para aplicações em fotovoltaicos. Fazendo uma rotação simples na molécula otimizada (Fig. 3.9) é possível observar o quão planar é esse grupo de moléculas. O fitoflueno, porém, apresenta um grau de planaridade relativamente menor do que as demais moléculas. O sentido do eixo de rotação está representado na figura 3.8.

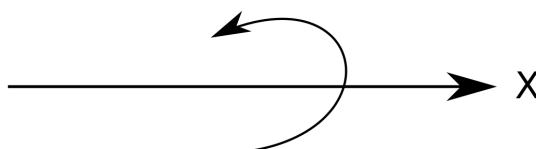


Figura 3.8: *Eixo de rotação.*

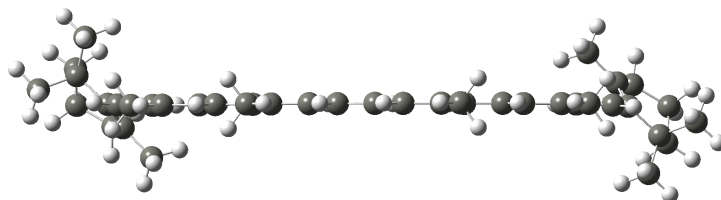
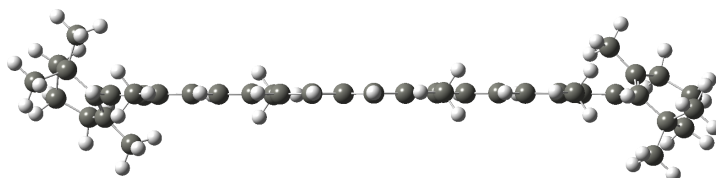
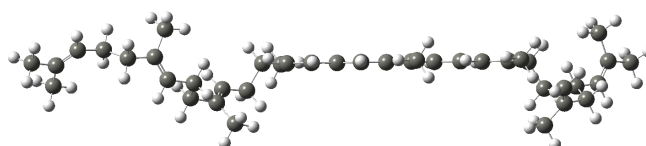
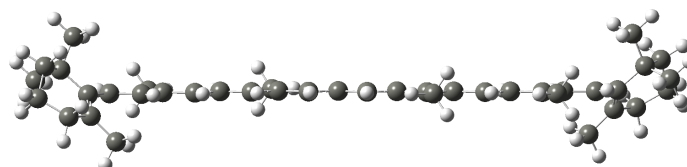
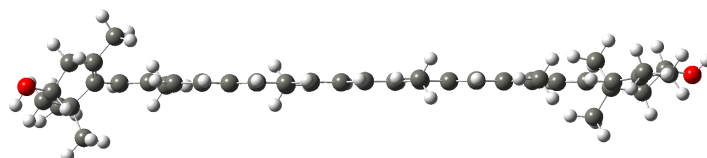
13-*cis*- β -caroteno**9-*cis*- β -caroteno****Fitoflueno*****trans*- β -caroteno****zeaxantina**

Figura 3.9: *Planaridade observada nas moléculas otimizadas.*

É possível constatar, ainda, que independentemente do funcional utilizado, os va-

lores dos parâmetros ω otimizados para todas as moléculas são muito similares e estão numa faixa de diferença que não ultrapassa $0,003 \text{ bohr}^{-1}$, 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 ω otimizado seja bem pequena, sua sistemática existência prova que o procedimento de ajuste é completamente dependente do sistema.

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. As figuras 3.10 e 3.11 ilustram as energias dos orbitais de fronteira HOMO-2, HOMO-1, HOMO, LUMO, LUMO+1 e LUMO+2 calculadas com os funcionais LC-BLYP e wB97 otimizados, respectivamente.

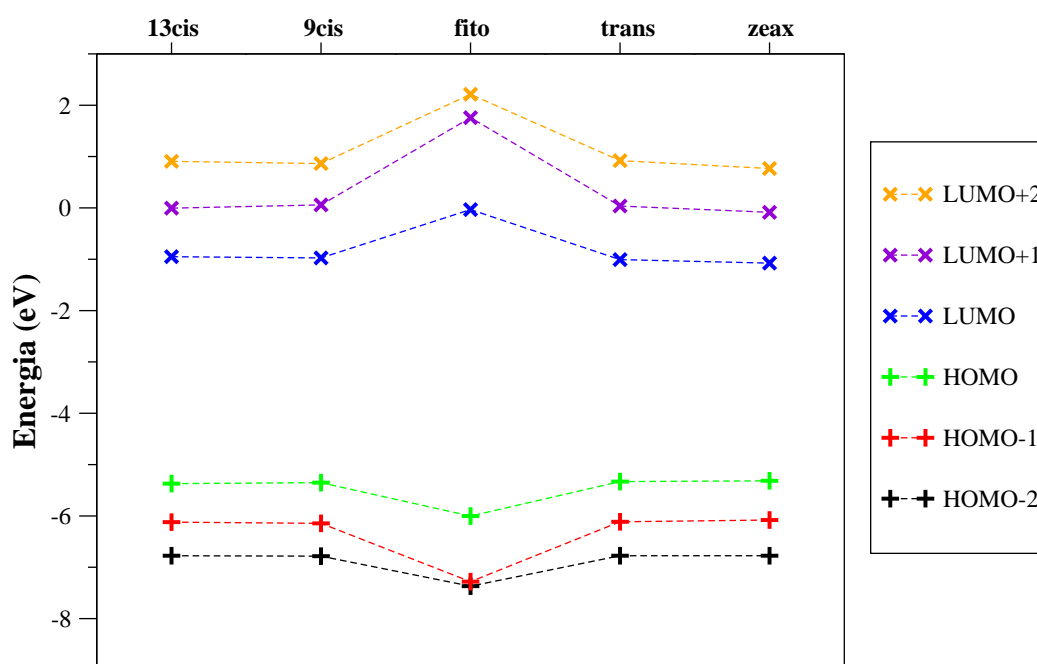


Figura 3.10: Valores das energias orbitais HOMO-2, HOMO-1, HOMO, LUMO, LUMO+1 e LUMO+2, calculadas via LC-BLYP/6-31G(d,p) otimizado.

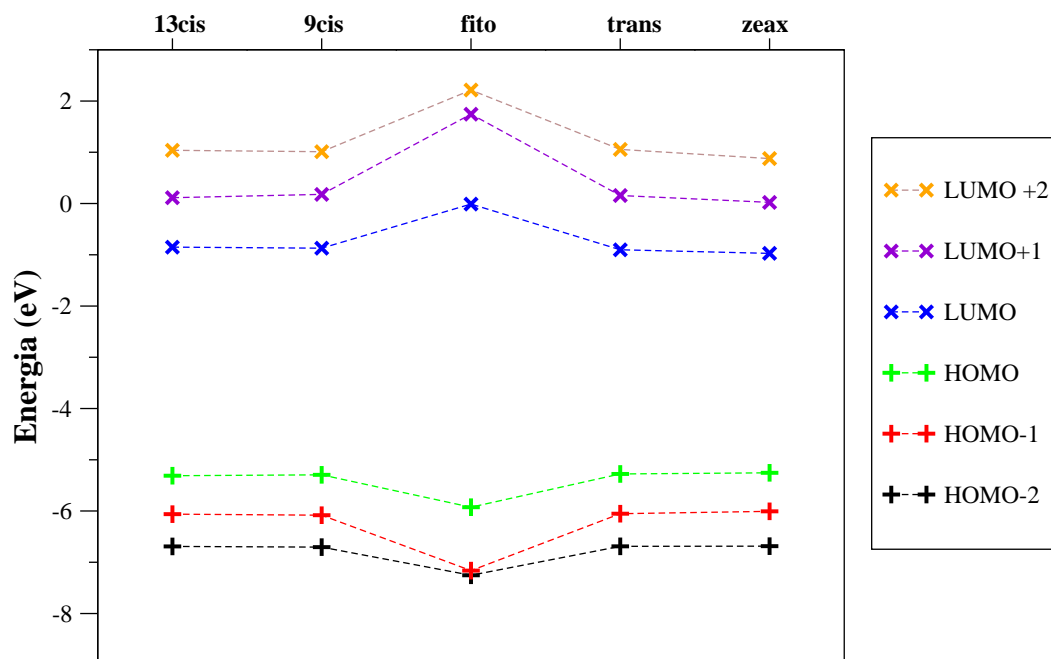


Figura 3.11: Valores das energias orbitais $HOMO-2$, $HOMO-1$, $HOMO$, $LUMO$, $LUMO+1$ e $LUMO+2$, calculadas via $wB97/6-31G(d,p)$ otimizado.

É interessante notar que nossos funcionais ajustados produzem sistematicamente uma maior energia de gap quando comparados ao funcional B3LYP (Figura 3.12). Enquanto que para o fitoflueno, a energia de gap obtida com o funcional B3LYP foi de $-3,15 eV$, para os funcionais LC-BLYP e o $wB97$ esses valores foram de $-5,95 eV$ e $5,91 eV$, respectivamente. Este fato é uma consequência direta do próprio procedimento de considerar funcionais de 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.

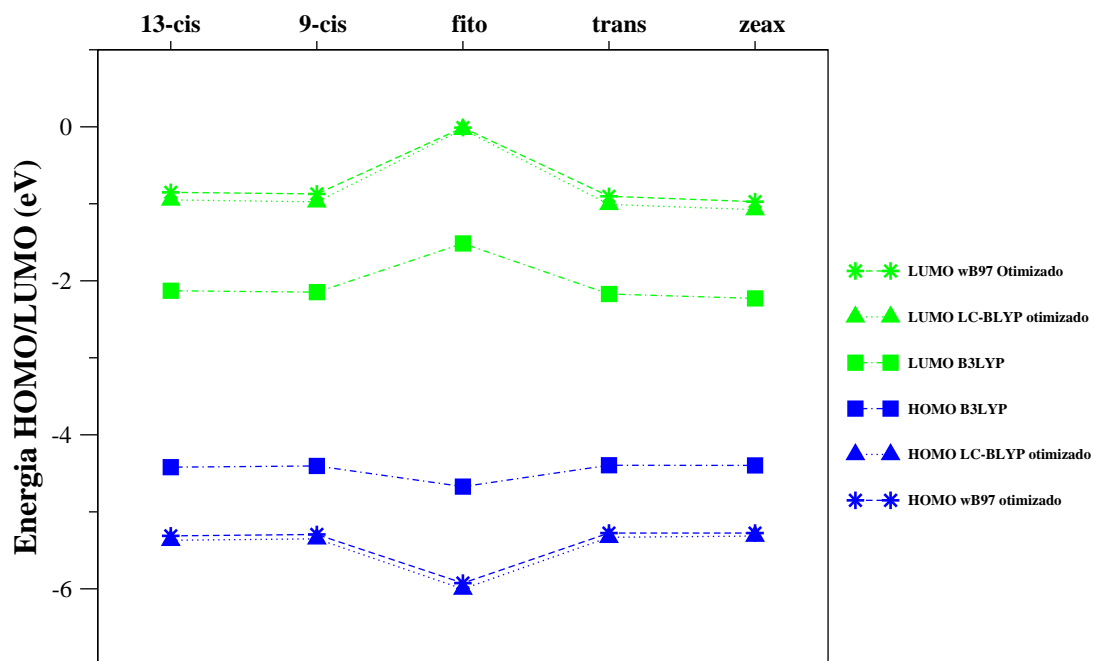


Figura 3.12: *Gap HOMO-LUMO* obtidos com os funcionais *B3LYP*, *LC-BLYP* otimizado e *wB97* otimizado.

Como dito anteriormente, em muitos casos deve-se ter cautela ao usar o valor padrão do parâmetro ω 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 das figuras 3.13 e 3.14 que as energias para os orbitais *HOMO* possuem valores muito menores do que aqueles encontrados para os funcionais otimizados. O mesmo pode ser observado para os orbitais *LUMO* que, quando comparados com os funcionais otimizados, também apresentam valores muito maiores.

É possível observar que o gap de energia obtido com os funcionais não parametrizados é consideravelmente maior do que aqueles obtidos com a otimização do parâmetro ω específico para cada sistema (Figura 3.15) para todas as moléculas. O valor da energia de gap para o fitoflueno calculado com o funcional *LC-BLYP* otimizado foi de $-5,95$ eV. Já o valor obtido para essa molécula utilizando o ω padrão, ou seja, independente

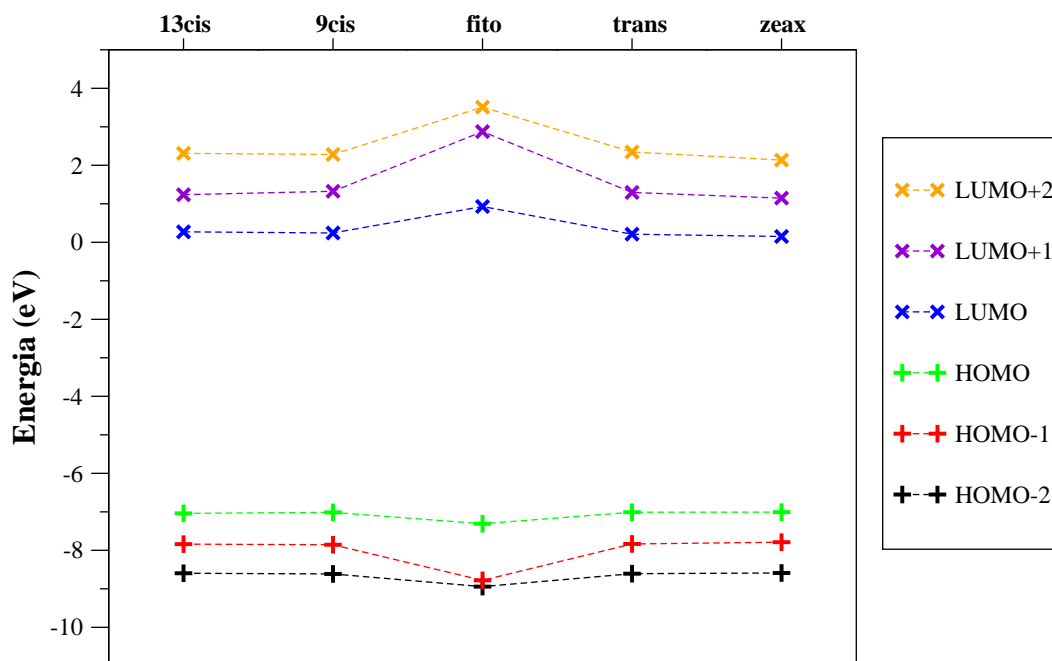


Figura 3.13: *Energias Orbitais HOMO-2, HOMO-1, HOMO, LUMO, LUMO+1 e LUMO+2, calculadas via LC-BLYP/6-31G(d,p) para $\omega = 0,47 \text{ bohr}^{-1}$.*

do sistema, foi de $-8,23 \text{ eV}$. Para as demais moléculas, esse valor fica em torno de $-7,23 \text{ eV}$, contra $-4,34 \text{ eV}$ obtidos com o ajuste do parâmetro ω . Para o funcional wB97 otimizado, obteve-se para o fitoflueno uma energia de gap no valor de $-5,91 \text{ eV}$, enquanto que com o valor de ω padrão a energia obtida foi de $7,91 \text{ eV}$. Para as demais moléculas do grupo, obtivemos um valor de gap na faixa de $-6,93 \text{ eV}$ para o funcional padrão, contra $-4,38 \text{ eV}$ obtidos com a técnica de refinamento. Vemos aqui que houve uma clara superestimação dessas energias ao se realizar os cálculos com os valores padrão do parâmetro ω . Isso é mais uma evidência de que a técnica de refinamento é essencial para se obter resultados mais precisos.

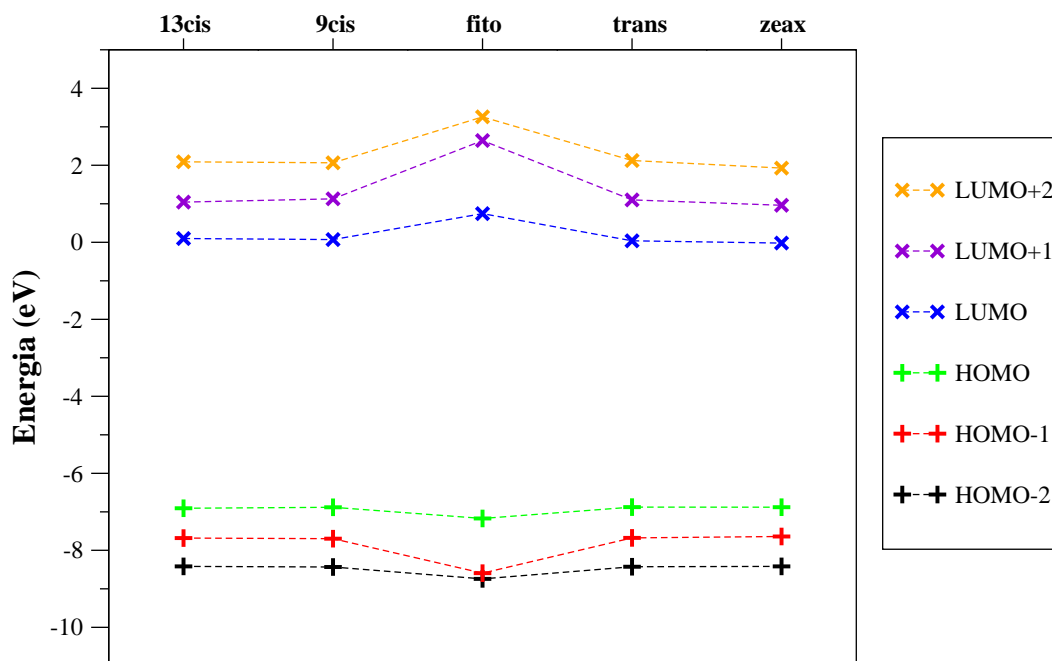


Figura 3.14: Energias Orbitais HOMO-2, HOMO-1, HOMO, LUMO, LUMO+1 e LUMO+2, calculadas via $wB97/6-31G(d,p)$ para $\omega = 0,40 \text{ bohr}^{-1}$.

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 [67], 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 não somente é esperado, como também é uma outra 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, que ao fazer o uso dos valores padrões do parâmetro ω 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 é a

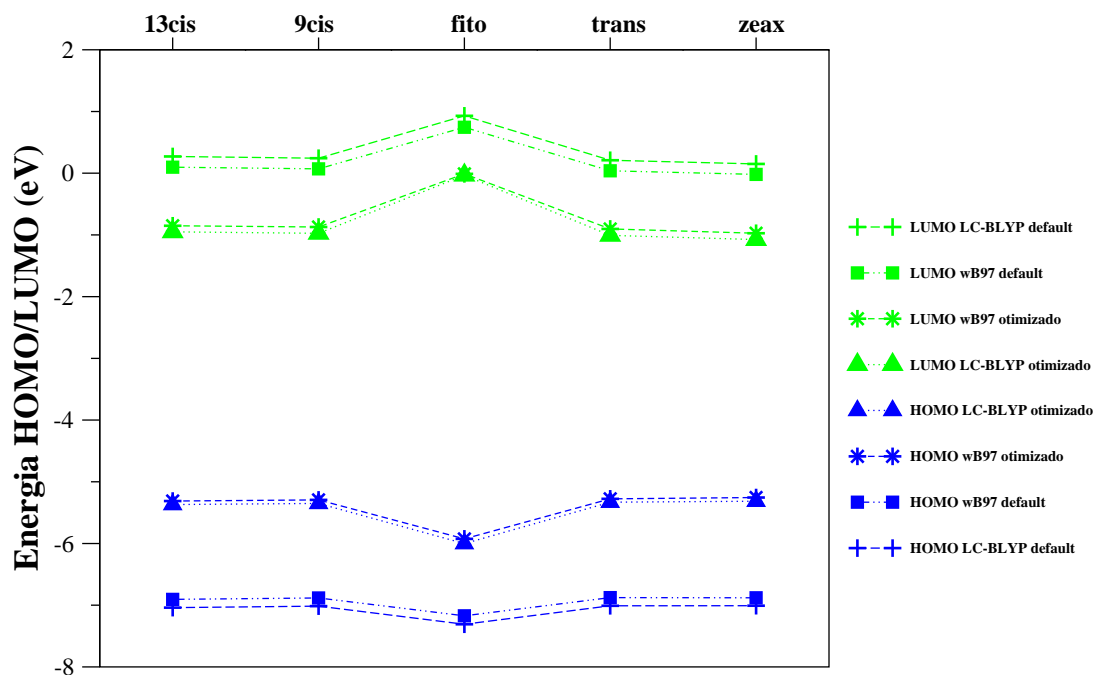


Figura 3.15: *Gap HOMO-LUMO* obtidos com os funcionais LC-BLYP e wB97 otimizados e com os valores padrões para ω .

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 nas figuras 3.16 e 3.17 uma comparação entre os orbitais moleculares das cinco moléculas, obtidos com os funcionais LC-BLYP e wB97, respectivamente. Podemos facilmente observar uma considerável diferença ao longo dos orbitais do fitoflueno quando comparados aos das demais moléculas. O baixo grau de conjugação do fitoflueno juntamente com sua geometria não planar, entra em claro contraste com as outras moléculas. Tais propriedades em conjunto resultam em uma pequena delocalização, o que naturalmente reflete no alto valor de gap encontrado para o fitoflueno, como discutido anteriormente.

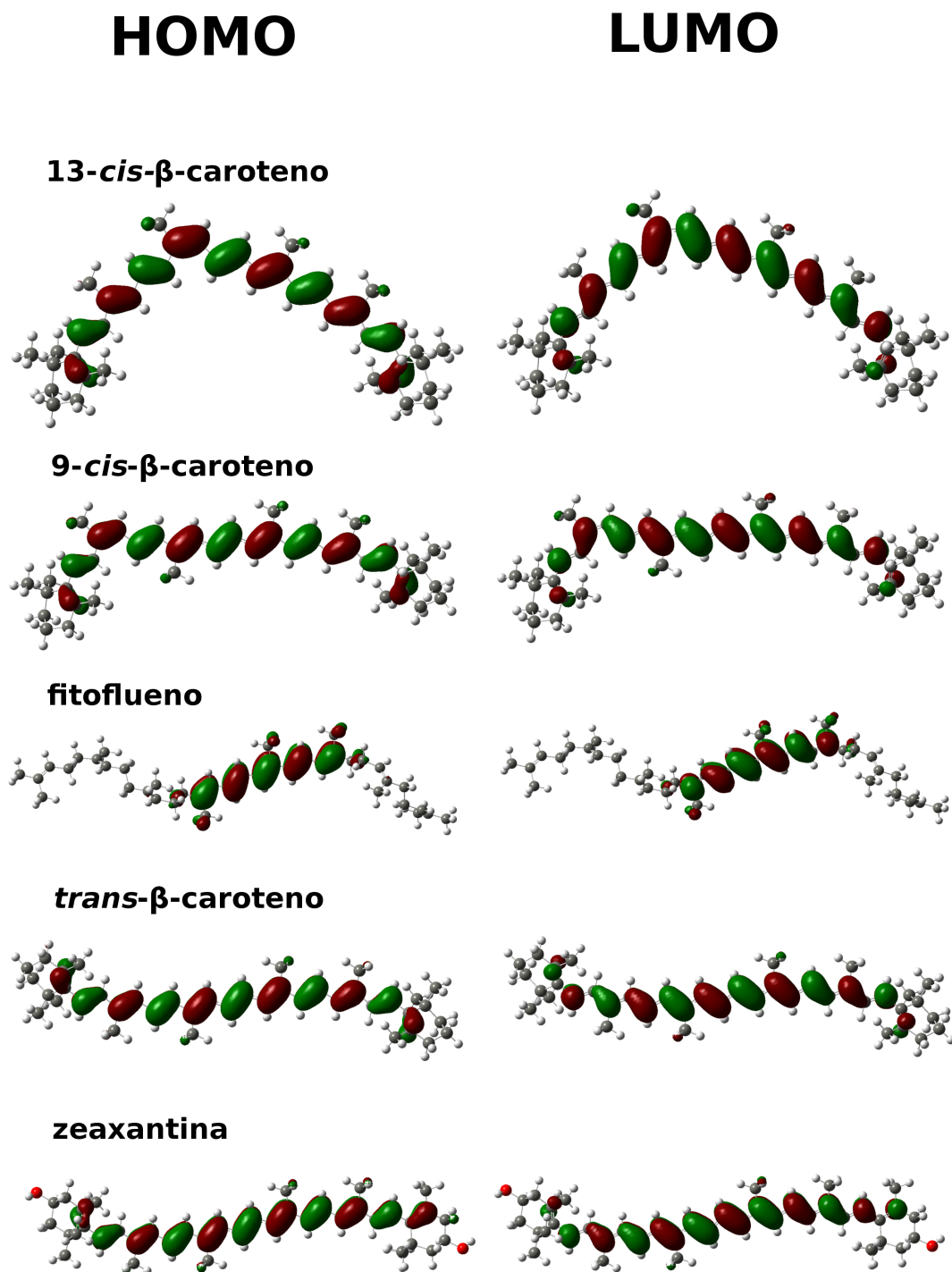


Figura 3.16: Orbitais Moleculares HOMO e LUMO obtidos com o funcional LC-BLYP otimizado.

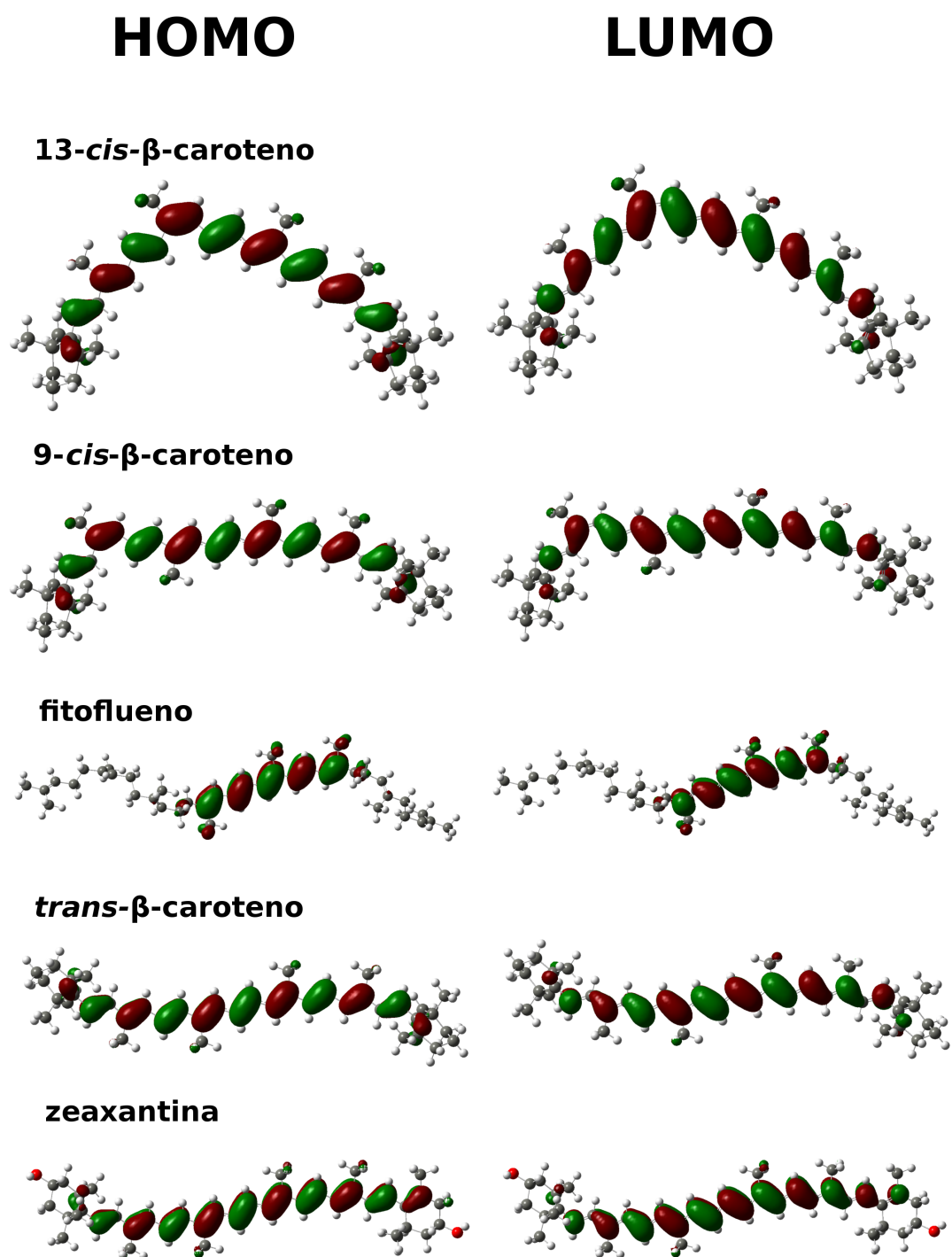


Figura 3.17: Orbitais Moleculares HOMO e LUMO obtidos com o funcional *wB97* otimizado.

Uma vez conhecido que o número de ligações conjugadas, bem como a presença de grupos terminais, podem influenciar nos espectros de absorção dos carotenóides, esperamos um considerável desvio do pico para o fitoflueno. Apresentamos nas figuras 3.18 e 3.19 os espectros de absorção para as cinco moléculas, obtidos com os funcionais LC-BLYP/6-31G(d,p) e wB97/6-31G(d,p) otimizados. Os espectros aqui também foram simulados por convolução através de funções gaussianas com FWHM (full width at half maximum) de 30nm. Para fins de comparação rerepresentamos o espectro de absorção obtido com o usual B3LYP. É notória a semelhança entre os espectros observados com o LC-BLYP e o wB97. Os picos de absorção encontram-se aproximadamente nos mesmos pontos para ambos os funcionais.

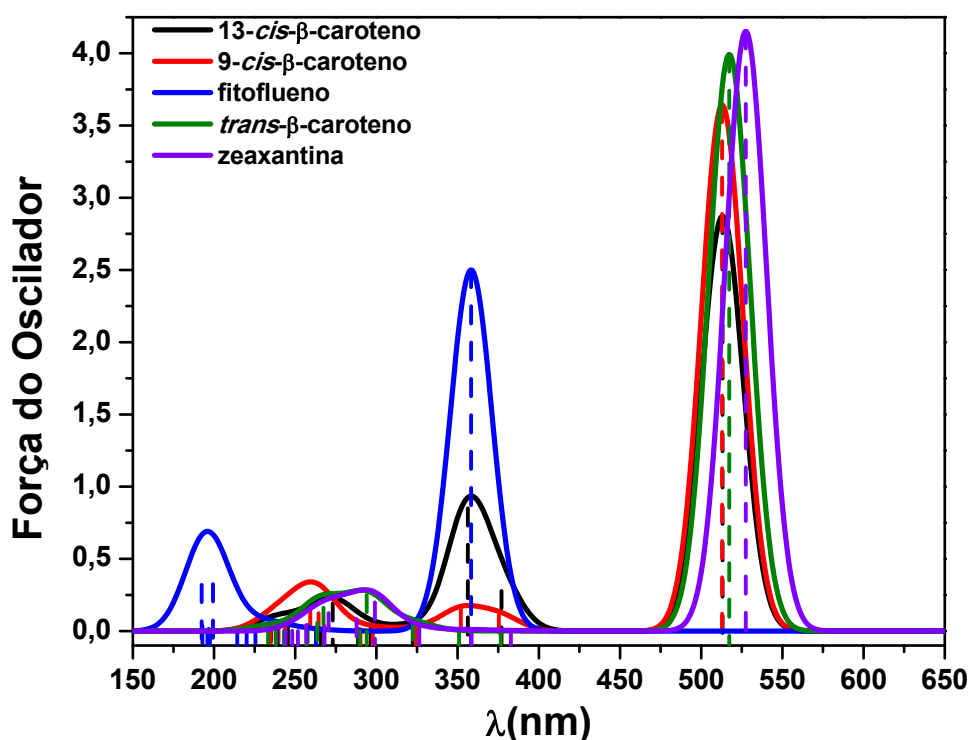


Figura 3.18: *Espectros de absorção para as cinco moléculas calculados com o funcional LC-BLYP/6-31G(d,p).*

A característica mais importante deste trabalho é alcançada quando se observa o desvio do espectro ajustado quando comparado ao produzido pelo tradicional B3LYP.

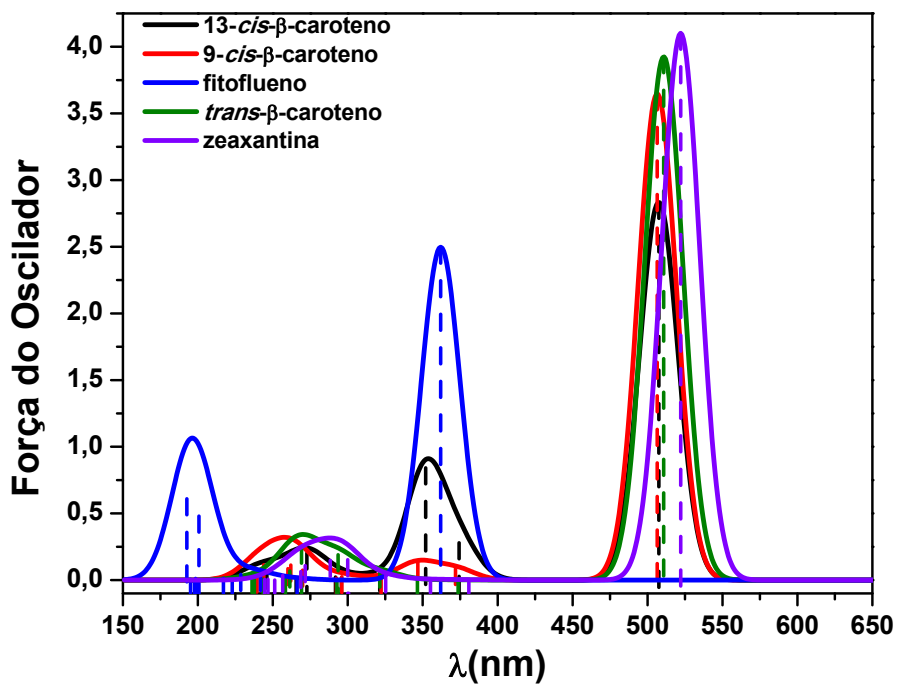


Figura 3.19: Espectros de absorção para as cinco moléculas calculados com o funcional $wB97/6-31G(d,p)$.

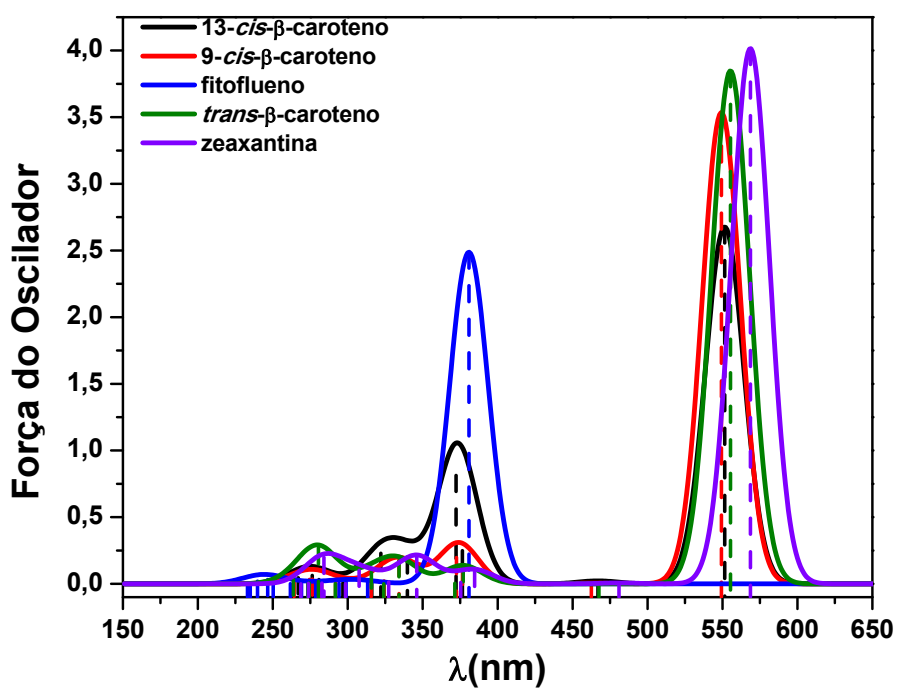


Figura 3.20: Espectros de absorção para as cinco moléculas calculados com o funcional $B3LYP/6-31G(d,p)$.

Com efeito, a tendência geral é observar os picos principais mais perto do experimentalmente esperado, isto é, associados a menores comprimentos de onda. Este comportamento foi observado, em geral, para todas as moléculas calculadas, como pode ser visto na tabela 3.13.

Tabela 3.13: Comprimentos de onda para máxima absorbância em nm: B3LYP, LC-BLYP otimizado e wB97 otimizado.

Molécula	B3LYP	LC-BLYP Otimizado	wB97 otimizado	Experimental
<i>trans</i> - β -caroteno	555	517	510	448 [57], 450 [58]
13- <i>cis</i> - β -caroteno	550	513	507	443 [59]
9- <i>cis</i> - β -caroteno	550	512	506	445 [59]
fitoflueno	380	358	362	350 [60]
zeaxantina	570	527	522	450 [61]

Apresentamos, na tabela 3.14, os valores de comprimento de onda para máxima absorbância obtidos com os funcionais LC-BLYP e wB97 utilizando os valores padrão do parâmetro ω para cada funcional. Como houve uma superestimação das energias orbitais calculadas com essas especificações, como resultado foram encontrados comprimentos de onda menores. Enquanto que para o funcional LC-BLYP otimizado, a diferença de comprimento de onda obtida para o *trans*- β -caroteno, comparado ao experimental foi de 68nm, para o funcional não otimizado essa diferença chega a 99 nm, que é bem expressiva. O valor de comprimento de onda que mais se aproximou do valor experimental foi para o fitoflueno calculado com o funcional LC-BLYP otimizado, onde obteve-se uma diferença de apenas 8 nm, contra 57 nm obtidos via LC-BLYP com o valor padrão de ω para esse funcional.

Tabela 3.14: Comprimentos de onda para máxima absorbância em nm obtidos com os funcionais LC-BLYP e wB97 utilizando o parâmetro ω padrão.

Molécula	LC-BLYP	wB97
	$\omega = 0,47 \text{ bohr}^{-1}$	$\omega = 0,40 \text{ bohr}^{-1}$
<i>trans</i> - β -caroteno	351	365
13- <i>cis</i> - β -caroteno	348	362
9- <i>cis</i> - β -caroteno	349	363
fitoflueno	293	303
zeaxantina	355	369

Aqui verifica-se que os resultados TDDFT obtidos com os funcionais LC-BLYP e wB97 otimizados estão em bom acordo com os valores experimentais, pois as bandas de absorção são deslocadas para comprimentos de onda menores comparadas com as obtidas pelo funcional B3LYP. Pode-se ver que, para o fitoflueno, o funcional LC-BLYP otimizado resultou em um pico de absorção em boa concordância com os dados experimentais. Foi observado também um desvio de cerca de 10% para o espectro do 9-*cis*- β -caroteno calculado com o funcional wB97. Em todos os casos, a conformidade entre os valores obtidos através da nossa metodologia mostrou-se 87% melhor, contra 72% da técnica padrão. Temos, assim, que a nossa metodologia de ajuste do parâmetro ω específico para cada molécula é extremamente útil para obter as propriedades ópticas de uma forma mais precisa.

A diferença de comprimento de onda obtida com o funcional wB97 otimizado para o 9-*cis*- β -caroteno foi de 61 nm. Já para o mesmo funcional fazendo uso do valor padrão de ω essa diferença alcançou o valor de 96 nm. Logo, fica evidente que o procedimento de otimização do parâmetro ω específico para cada sistema mostrou-se melhor em todos os casos.

Terminamos nossa discussão, investigando as transições associadas às absorções descritas. As Tabelas 3.15 e 3.16 resumem os valores de energia para as transições verticais em conjunto com os momentos de dipolo de transição associados a cada uma delas.

Tabela 3.15: *Energias (E_{01}) para transições verticais $S_0 \rightarrow S_1$, comprimentos de onda (λ_{01}), forças do oscilador (f), momentos de dipolo de transição (μ_{01}), e configurações eletrônicas dos cinco carotenóides determinados via TDDFT com o funcional LC-BLYP/6-31G(d,p) otimizado.*

	E_{01} (eV)	λ_{01} (nm)	f	μ_{01} (Debye)				Configuração Eletrônica(%)
				x	y	z	total	
13-cis- β - caroteno	2,41	513	2,87	17,69	-0,41	0,02	17,70	HOMO-1 \rightarrow LUMO+1(5) HOMO \rightarrow LUMO(94)
9-cis- β - caroteno	2,42	512	3,64	19,88	1,25	-0,01	19,92	HOMO-1 \rightarrow LUMO+1(6) HOMO \rightarrow LUMO(94)
fitoflueno	3,46	358	2,50	13,17	4,09	0,07	13,79	HOMO \rightarrow LUMO(98)
trans- β - caroteno	2,39	517	3,99	-20,94	-0,35	0,10	20,95	HOMO-1 \rightarrow LUMO+1(6) HOMO \rightarrow LUMO(94)
zeaxantina	2,35	527	4,15	21,43	2,40	-0,08	21,57	HOMO-1 \rightarrow LUMO+1(6) HOMO \rightarrow LUMO(94)

Tabela 3.16: *Energias (E_{01}) para transições verticais $S_0 \rightarrow S_1$, comprimentos de onda (λ_{01}), forças do oscilador (f), momentos de dipolo de transição (μ_{01}), e configurações eletrônicas calculadas via TDDFT com o funcional wB97/6-31G(d,p) otimizado.*

	E_{01} (eV)	λ_{01} (nm)	f	μ_{01} (Debye)				Configuração Eletrônica(%)
				x	y	z	total	
13-cis- β - caroteno	2,44	507	2,83	17,47	-0,36	-0,14	17,47	HOMO-1 \rightarrow LUMO+1(5) HOMO \rightarrow LUMO(94)
9-cis- β - caroteno	2,45	506	3,65	19,76	1,37	-0,16	19,80	HOMO-1 \rightarrow LUMO+1(6) HOMO \rightarrow LUMO(94)
fitoflueno	3,42	362	2,50	13,27	3,96	0,45	13,86	HOMO \rightarrow LUMO(98)
trans- β - caroteno	2,43	510	3,92	20,61	0,87	-0,09	20,63	HOMO-1 \rightarrow LUMO+1(5) HOMO \rightarrow LUMO(94)
zeaxantina	2,37	522	4,10	21,15	2,69	0,13	21,32	HOMO-1 \rightarrow LUMO+1(6) HOMO \rightarrow LUMO(94)

Notamos que a transição associada ao início da absorção envolve principalmente excitações *HOMO-LUMO* com momento de dipolo de transição predominantemente dirigido ao longo do eixo do esqueleto molecular conjugado. Este comportamento foi observado para todas as moléculas investigadas, independente da metodologia utilizada nos

cálculos. Com exceção do fitoflueno, obtivemos valores muito semelhantes tanto para as energias de excitação, quanto para os momentos de dipolo de transição. Isto, mais uma vez, se deve à semelhança estrutural das moléculas.

Os valores das energias de excitação obtidas com os funcionais LC-BLYP e wB97 otimizados estão numa faixa de proximidade muito boa, com uma diferença média de apenas $0,03 \text{ eV}$, revelando que, para esse caso, os dois funcionais tem aplicabilidade satisfatória. Comparando tal resultado com os obtidos pela técnica tradicional, observamos que a diferença tornou-se considerável, chegando a $0,20 \text{ eV}$. Observando os valores de comprimento de onda, vemos que os calculados com a nossa metodologia de escolha desviou consideravelmente dos valores obtidos com o funcional B3LYP que, por sua vez, estão muito mais distantes dos valores experimentais. Esse fato reforça a ideia de que a parametrização dos funcionais, de maneira que o parâmetro de correção seja completamente dependente do sistema, conduz a resultados muito mais precisos e em maior acordo com os valores experimentais. Nota-se ainda que as contribuições *HOMO-LUMO* são predominantemente as mais significativas, chegando a ser 98% para o fitoflueno. As contribuições dos demais orbitais de fronteira para o primeiro estado excitado resultou em um máximo de apenas 6%, portanto não tão expressivas.

Tabela 3.17: *Energias de excitação $S_0 \rightarrow S_1$, comprimentos de onda e forças do oscilador obtidos via TDDFT com o funcional LC-BLYP para $\omega_{padr\tilde{a}o} = 0,47 \text{ bohr}^{-1}$.*

Molécula	E_{01} (eV)	λ_{01} (nm)	f
<i>trans</i> - β -caroteno	3,52	351	4,29
13- <i>cis</i> - β -caroteno	3,55	348	3,40
9- <i>cis</i> - β -caroteno	3,54	349	4,09
fitoflueno	4,22	293	2,70
zeaxantina	3,48	355	4,50

Tabela 3.18: *Energias de excitação $S_0 \rightarrow S_1$, comprimentos de onda e forças do oscilador obtidos via TDDFT com o funcional wB97 para $\omega_{padr\tilde{a}o} = 0,40 \text{ bohr}^{-1}$.*

Molécula	E_{01} (eV)	λ_{01} (nm)	f
<i>trans-β-caroteno</i>	3,38	365	4,23
13- <i>cis-β-caroteno</i>	3,41	362	3,34
9- <i>cis-β-caroteno</i>	3,40	363	4,03
fitoflueno	4,09	303	2,66
zeaxantina	3,35	369	4,43

As tabelas 3.17 e 3.18 são aqui apresentadas com o objetivo de mostrar o quão superestimadas foram as energias de transição do estado fundamental para o primeiro estado excitado. Com os funcionais otimizados, a energia de excitação para o fitoflueno ficou em torno de 3,44 eV. Já para os funcionais sem otimização do parâmetro ω , esse valor ficou em torno de 4,15 eV. Para as demais moléculas temos um valor de energia de excitação por volta de 2,40 eV para os funcionais otimizados, contra 3,45 eV para os funcionais utilizando os valores padrão de ω . Portanto, fica claro que a técnica de refinamento do parâmetro de correção de longo alcance é um procedimento crucial para a obtenção das propriedades de estado excitado de forma mais acurada. A metodologia aqui utilizada de fato mostrou-se superior na descrição das propriedades dos sistemas estudados.

Capítulo 4

Conclusões e Perspectivas

No presente trabalho realizamos cálculos DFT e TDDFT para avaliar a geometria, as energias de estado excitado para transições verticais, configurações eletrônicas e espectros de absorção óptica de um grupo de carotenóides derivados do óleo de Buriti. Os carotenóides considerados neste trabalho representam uma importante classe de materiais que são excelentes candidatos a serem usados em dispositivos fotovoltaicos orgânicos. Os cálculos realizados com o funcional B3LYP/6-31G(d,p) não demonstraram bons resultados quando comparados com alguns dos resultados experimentais encontrados, pois este funcional subestima sistematicamente energias de configurações de transferência de carga. Apesar disso, a obtenção de tais resultados foram importantes para que pudéssemos compará-los com os da metodologia aqui eleita e ainda fazer um paralelo com os dados experimentais disponíveis. Já os cálculos executados com os funcionais LC-BLYP/6-31G(d,p) e o wB97/6-31G(d,p) otimizados, tiveram um impacto substancial sobre as propriedades ópticas obtidas.

Demonstramos a importância do uso de um modo sistemático de refinamento para a determinação do parâmetro ω ótimo. O procedimento faz-se necessário, pois como não há um valor único de ω 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 do sistemas aqui tratados estão em bom acordo com o que é experimentalmente esperado.

Foi possível observar que o parâmetro ω demonstrou ser sensível ao sistema em consideração. Os valores de ω otimizados, em geral, diminuem com o aumento do comprimento da cadeia, seja qual for a natureza do funcional. Como a delocalização eletrônica aumenta com o tamanho do sistema, é necessário que a troca exata tenha menor peso; dessa forma temos que um ω otimamente ajustado deverá superar um valor fixo. Aqui, foi possível constatar que os valores do parâmetro ω têm total dependência do grau de conjugação do sistema.

Observamos também que o grau de planaridade dentro do esqueleto molecular conjugado pode, de fato, influenciar nas propriedades eletrônicas e ópticas consideravelmente. Nota-se que a planaridade e a delocalização são diretamente proporcionais. A planaridade favorece a delocalização da carga e, conseqüentemente, seu transporte.

A delocalização dos orbitais eletrônicos, avaliada pelos níveis *HOMO-LUMO* e pela energia de gap é dependente da contribuição de troca de Hartree-Fock, ao passo que o uso de funcionais que contemplam 100% da contribuição de HF ao cálculo resultou em uma maior energia de gap para todas as moléculas. Este fato é consequência direta do procedimento de ajuste do parâmetro ω , que resulta em funções de onda mais localizadas.

Os espectros de absorção de todas as cinco moléculas obtidos com os funcionais ajustados, resultou em máximos expressivamente mais próximos dos resultados experimentais. Este fato é uma clara indicação de que o ajuste de funcionais que incluem correções de longo alcance, específico para cada sistema de carotenóides é um processo fundamental a ser realizado com a finalidade de se obter uma descrição confiável e exata do sistema, na medida em que propriedades eletrônicas e ópticas estão em jogo.

É prontamente observado que nenhum valor único de ω é universalmente ideal. Como orientação, os valores ótimos de ω diminuem com o tamanho do sistema molecular. No entanto, a dependência não é monótona e também depende da natureza química

específica da molécula. Constatamos também que considerar que ω seja independente do sistema, ou seja, utilizar os valores padrões do parâmetro de correção específico para cada funcional, pode levar a resultados insatisfatórios, pois esse procedimento costuma levar a uma superestimação das energias de estado excitado.

Em resumo, podemos afirmar que a abordagem aqui explorada 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 específicos de ω de cada funcional, levam a uma superestimação das energias orbitais.

Este trata-se de um trabalho que explora uma metodologia relativamente recente e que demonstrou ser de fato eficiente na obtenção de propriedades eletrônicas de estado excitado. O uso dessa metodologia nos trouxe alternativas interessantes e com amplas possibilidades de expansão em relação a perspectivas futuras. A investigação de outros sistemas que também possuam características potencialmente interessantes na aplicação de dispositivos fotovoltaicos orgânicos, pode nos dar uma visão mais ampla de como essa metodologia pode descrever melhor propriedades de estado excitado. Um exemplo de sistema, que possui propriedades de especial interesse são os fulerenos. Essas moléculas são conhecidas por serem excelentes aceitadoras de elétrons, o que as fazem excelentes candidatas para aplicação em dispositivos fotovoltaicos orgânicos. Fazer a parametrização de outros funcionais dentro da classe dos que incluem correções de longo alcance, realizando mais varreduras para que se possa encontrar um parâmetro ω que apresente resultados ainda mais próximos dos experimentais, é apenas uma das possibilidades de continuidade desse trabalho.

Referências Bibliográficas

- [1] Oliveira, H. P. M.; Cossiello, R. F.; Atvars, T. D. Z.; Akcelrud, L. Dispositivos Poliméricos Eletroluminescentes. *Química Nova* **2006**, 29, (2), 277-286.
- [2] Günes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S. Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells. *Chem. Rev.* **2007**, 107, (4), 1324-1338.
- [3] Wolfgang, T. Device Physics of Organic Solar Cells. **2012**. 384f. Phd Thesis. Technical University Dresden, Saxony (Germany). 2012.
- [4] Kippelen, B.; Brédas, J. L. Organic Photovoltaics. *Energy & Environmental Science* **2009**, 2, (3), 251-261.
- [5] Risko, C.; McGehee, M. D.; Brédas, J. L. A Quantum-Chemical Perspective into Low Optical-Gap Polymers for Highly-Efficient Organic Solar Cells. *Chem. Sci.* **2011**, 2, (7), 1200-1218.
- [6] Abrão, R. R. Modelagem e Simulação de Operação de um Sistema Autônomo de Energia Fotovoltaica em Corrente Contínua. **2011**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, Campo Grande. 2011.
- [7] Frank, H. A.; Violette, C. A.; Trautman, J. K.; Shreve, A. P.; Owens, T. G.; Albrecht, A. C. Carotenoids in Photosynthesis: Structure and Photochemistry. *Pure & Appl. Chem.* **1991**, 63, (1), 109-114.
- [8] Gallo, L. A. Fotossíntese. Disponível em: <<http://docentes.esalq.usp.br/luagallo/fotossintese.html>>. Acesso em: 08 de Maio de 2014.

-
- [9] Durães, J. A.; Drummond, A. L.; Pimentel, T. A. P. F.; Murta, M. M.; Bicalho, F. S.; Moreira, S. G. C.; Sales, M. J. A. Absorption and Photoluminescence of Buriti Oil/Polystyrene and Buriti Oil/Poly (Methyl Methacrylate) Blends. *European Polymer Journal* **2006**, 42, (12), 3324-3332.
- [10] 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.
- [11] Coradin, L. Fontes Brasileiras de Carotenóides: Tabela Brasileira de Composição de Carotenóides em Alimentos. *Ministério do Meio Ambiente, Departamento de Conservação da Biodiversidade* **2008**.
- [12] Becquerel, A. E. Mémoire sur les Effets Électriques Produits sous L'influence des Rayons Solaires. *Comptes Rendus des Séances Hebdomadaires* **1839**, 9, 561-567.
- [13] Lucas, E. F.; Soares, B. G.; Monteiro, E. E. C. Caracterização de Polímeros. Rio de Janeiro: E-papers, 2001.
- [14] A product of the Institute for Reduction of Cognitive Entropy in Organic Chemistry. Illustrated Glossary of Organic Chemistry. Disponível em: <<http://www.chem.ucla.edu/harding/IGOC/IGOC.html>>. Acesso em: 08 de Maio de 2014.
- [15] Tang, C. W. Two-Layer Organic Photovoltaic Cell. *Applied Physics Letters* **1986**, 48, (2), 183-185.
- [16] Heremans, P.; Cheyins, 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.
- [17] Nunzi, J. M. Organic Photovoltaic: Materials and Devices. *Comptes Rendus Physique* **2002**, 3, (4), 523-542.

-
- [18] Freitas, L. C. G. Prêmio Nobel de Química em 1998: Walter Kohn e John A. Pople. *Química Nova* **1999**, 22, (2), 293-298.
- [19] Web of Science. Disponível em: <<https://webofknowledge.com/>>. Acesso em: 30 de Julho de 2014.
- [20] Morgon, N.; Custodio, R. Teoria do Funcional de Densidade. *Química Nova* **1995**, 18, (1), 44-55.
- [21] Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review* **1964**, 136, (3B), B864-B871.
- [22] 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.
- [23] Britton, G.; Jensen, S. L.; Pfander, H. Carotenoids: Handbook. **2004**.
- [24] Sourkes, T. L. The Discovery and Early History of Carotene. *Bull. Hist. Chem* **2009**, 34, (1), 36-38.
- [25] Etminan, M.; Takkouche, B.; Caamaño-Isorna, F. The Role of Tomato Products and Lycopene in the Prevention of Prostate Cancer: A Meta-Analysis of Observational Studies. *Cancer Epidemiol Biomarkers Prev.* **2004**, 13, (3), 340-345.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] 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.
- [29] Schlemmer, D.; Sales, M. J. A. Thermoplastic Starch Films with Vegetable Oils of Brazilian Cerrado. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2010**, 99, (2), 675-679.
- [30] Morgon, N. H.; Coutinho, K. Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2007.
- [31] Szabo, A.; Ostlund, N. S. Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory. New York: McGraw-Hill, 1996.
- [32] Pérez, C. A. S. O Modelo do Elétron Livre de Drude Completa 100 Anos. *Cad. Cat. Ens. Fís.* **2000**, 17, (3), 348-359.
- [33] Parr, R. G.; Yang, W. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. New York: Oxford University Press. 1989.
- [34] Rezende, S. M. Materiais e Dispositivos Eletrônicos. São Paulo: Editora Livraria da Física. 2004.
- [35] Salinas, S. R. Introdução à Física Estatística. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo. 2005.
- [36] MacDonald, J. K. L. Successive Approximations by the Rayleigh-Ritz Variation Method. *Phys. Rev.* **1933**, 43, 830-833.
- [37] 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.
- [38] Cuevas, G. Introducción a la Química Computacional. Fondo de Cultura Económica. 2003.

-
- [39] 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.
- [40] Vianna, J. D. M.; Fazzio, A.; Canuto, S. Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional. São Paulo: Editora Livraria da Física. 2004.
- [41] 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.
- [42] Becke, A. D. A New Mixing of Hartree–Fock and Local Density-Functional Theories. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, (2), 1372-1377.
- [43] Zhang, G.; Musgrave, C. B. Comparison of DFT Methods for Molecular Orbital Eigenvalue Calculations. *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, (8), 1554-1561.
- [44] Peach, M. J. G.; Cohen, A. J.; Tozer, D. J. Influence of Coulomb-Attenuation on Exchange–Correlation Functional Quality. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, (39), 4543-4549.
- [45] Burke, K. and others. The ABC of DFT. *Department of Chemistry, University of California* **2007**.
- [46] Runge, E.; Gross, E. K. U. Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems. *Physical Review Letters* **1984**, 52, (12), 997-1000.
- [47] Rebolini, E.; Savin, A.; Toulouse, J. Electronic Excitations from a Linear-Response Range-Separated Hybrid Scheme. *Molecular Physics* **2013**, 111, (9-11), 1219-1234.
- [48] Dreuw, A.; Gordon, M. H. Failure of Time-Dependent Density Functional Theory for Long-Range Charge-Transfer Excited States: The Zincbacteriochlorin-Bacteriochlorin and Bacteriochlorophyll-Spheroidene Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, (12), 4007-4016.

-
- [49] Peach, M. J. G.; Helgaker, T.; Sałek, 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.
- [50] Vydrov, O. A.; Scuseria, G. E. Assessment of a Long-Range Corrected Hybrid Functional. *J. Chem. Phys.* **2006**, 125, (23), 234109.
- [51] Livshits, E.; Baer, R. A Well-Tempered Density Functional Theory of Electrons in Molecules. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, (23), 2932-2941.
- [52] Mulliken, R. S. Molecular compounds and their spectra. II. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, (3). 811-824.
- [53] 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**.
- [54] 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.
- [55] Senge, M. O.; Hope, H.; Smith, K.M.Z. *Naturforsch (C)* **1992**, 5, 783.

-
- [56] 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.
- [57] Craft, N. E.; Soares, J. H. Relative Solubility, Stability, and Absorptivity of Lutein and β -carotene in Organic Solvents. *J. Agric. Food Chem.* **1992**, 40, (3), 431-434.
- [58] Macpherson, A. N.; Gillbro, T. Solvent Dependence of the Ultrafast S_2 — S_1 Internal Conversion Rate of β -carotene. *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, (26), 5049-5058.
- [59] Rodríguez, A. M.; Sastre, S.; Ribot, J.; Palou, A. Beta-Carotene Uptake and Metabolism in Human Lung Bronchial Epithelial Cultured Cells Depending on Delivery Vehicle. *Biochimica et Biophysica Acta* **2005**, 1740, (2), 132-138.
- [60] Takaichi, S. *Photosynth Res*, 93, 65, 2000.
- [61] Billsten, H. H.; Zigmantas, D. Sundström, V.; Polívka, T. Dynamics of Vibrational Relaxation in the S_1 State of Carotenoids Having 11 Conjugated C=C Bonds. *Chemical Physics Letters* **2002**, 355, (5), 465-470.
- [62] 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.
- [63] Baer, R.; Livshits, E.; Salzner, U. Tuned Range-Separated Hybrids in Density Functional Theory. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2010**, 61, 85-109.
- [64] Iikura, H.; Tsuneda, T.; Yanai, T.; Hirao, K. A long-Range Correction Scheme for Generalized-Gradient-Approximation Exchange Functionals. *J. Chem. Phys.* **2001**, 115, (8), 3540-3544.
- [65] Chai, J. D.; Gordon, M. H. Systematic Optimization of Long-Range Corrected Hybrid Density Functionals. *J. Chem. Phys.* **2008**, 128, (8), 084106.

- [66] Körzdörfer, T.; Sears, J. S.; Sutton, C.; Brédas, J. L. Long-Range Corrected Hybrid Functionals for π -Conjugated Systems: Dependence of the Range-Separation Parameter on Conjugation Length. *J. Chem. Phys.* **2011**, 135, (20), 204107.
- [67] 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.