



Universidade Federal de Goiás  
Instituto de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química

Ana Carolina Felisberto Araujo

**Desenvolvimento de uma metodologia fisicamente inspirada no princípio  
da mínima polarizabilidade para o cálculo de propriedades  
optoeletrônicas de polímeros orgânicos**

GOIÂNIA  
2025



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS  
INSTITUTO DE QUÍMICA

## TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO (TECA) PARA DISPONIBILIZAR VERSÕES ELETRÔNICAS DE TESES

### E DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a [Lei 9.610/98](#), o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou download, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

O conteúdo das Teses e Dissertações disponibilizado na BDTD/UFG é de responsabilidade exclusiva do autor. Ao encaminhar o produto final, o autor(a) e o(a) orientador(a) firmam o compromisso de que o trabalho não contém nenhuma violação de quaisquer direitos autorais ou outro direito de terceiros.

#### 1. Identificação do material bibliográfico

Dissertação     Tese     Outro\*: \_\_\_\_\_

\*No caso de mestrado/doutorado profissional, indique o formato do Trabalho de Conclusão de Curso, permitido no documento de área, correspondente ao programa de pós-graduação, orientado pela legislação vigente da CAPES.

Exemplos: Estudo de caso ou Revisão sistemática ou outros formatos.

#### 2. Nome completo do autor

Ana Carolina Felisberto Araujo

#### 3. Título do trabalho

*Desenvolvimento de uma metodologia fisicamente inspirada no princípio da mínima polarizabilidade para o cálculo de propriedades optoeletrônicas de polímeros orgânicos*

#### 4. Informações de acesso ao documento (este campo deve ser preenchido pelo orientador)

Concorda com a liberação total do documento  SIM     NÃO<sup>1</sup>

[1] Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. Após esse período, a possível disponibilização ocorrerá apenas mediante:

a) consulta ao(à) autor(a) e ao(à) orientador(a);

b) novo Termo de Ciência e de Autorização (TECA) assinado e inserido no arquivo da tese ou dissertação. O documento não será disponibilizado durante o período de embargo.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente;
- Submissão de artigo em revista científica;
- Publicação como capítulo de livro;
- Publicação da dissertação/tese em livro.

**Obs. Este termo deverá ser assinado no SEI pelo orientador e pelo autor.**



Documento assinado eletronicamente por **Heibbe Cristhian Benedito De Oliveira, Professor do Magistério Superior**, em 18/03/2025, às 11:02, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Ana Carolina Felisberto Araujo, Discente**, em 19/03/2025, às 09:02, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufg.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **5241464** e o código CRC **A201688F**.

---

Ana Carolina Felisberto Araujo

**Desenvolvimento de uma metodologia fisicamente inspirada no princípio da mínima polarizabilidade para o cálculo de propriedades optoeletrônicas de polímeros orgânicos**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ), do Instituto de Química (IQ), da Universidade Federal de Goiás (UFG), como requisito para obtenção do título de Mestra em Química.

Área de concentração: Química.

Linha de pesquisa: Química Teórica e Computacional.

Orientador: Prof. Dr. Heibbe Cristhian B. de Oliveira

GOIÂNIA

2025

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

Araujo, Ana Carolina Felisberto

Desenvolvimento de uma metodologia fisicamente inspirada no princípio da mínima polarizabilidade para o cálculo de propriedades optoeletrônicas de polímeros orgânicos [manuscrito] / Ana Carolina Felisberto Araujo. - 2025.

XV, 75 f.

Orientador: Prof. Dr. Heibbe Cristhian Benedito de Oliveira.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Instituto de Química (IQ), Programa de Pós-Graduação em Química, Goiânia, 2025.

Bibliografia. Apêndice.

Inclui abreviaturas, gráfico, tabelas, lista de figuras, lista de tabelas.

1. RSH. 2. Polímeros Orgânicos. 3. Polarizabilidade Linear. 4. Jgap. 5. Índice de Refração. I. Oliveira, Heibbe Cristhian Benedito de , orient. II. Título.

CDU 54



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
**ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO**

Ata Nº 384 da sessão de Defesa de Dissertação de **Ana Carolina Felisberto Araujo** que confere o título de **Mestra em Química**, na área de concentração em **Química**.

**Aos vinte e quatro dias do mês fevereiro de dois mil e vinte e cinco, a partir das 14h:00m, por Videoconferência**, realizou-se a sessão pública de Defesa de Dissertação, intitulada *“Desenvolvimento de uma metodologia fisicamente inspirada no princípio da mínima polarizabilidade para o cálculo de propriedades optoeletrônicas de polímeros orgânicos”*. Os trabalhos foram instalados pelo **Orientador, Professor Doutor Heibbe Cristhian Benedito de Oliveira (IQ – UFG)** com a participação dos demais membros da Banca Examinadora: **Professor Doutor Flávio Olímpio Sanches Neto (IFG), Professor Doutor Muhammad Irfan Qadir (IQ – UFG)**. Durante a arguição, os membros da banca não fizeram sugestão de alteração do título do trabalho. A Banca Examinadora reuniu-se em sessão secreta a fim de concluir o julgamento da Dissertação, tendo sido a candidata aprovada pelos seus membros. Proclamados os resultados pelo **Professor Doutor Heibbe Cristhian Benedito de Oliveira (IQ – UFG), Presidente da Banca Examinadora**, foram encerrados os trabalhos e, para constar, lavrou-se a presente ata que é assinada pelos Membros da Banca Examinadora, **aos vinte e quatro dias do mês fevereiro de dois mil e vinte e cinco**.

TÍTULO SUGERIDO PELA BANCA



Documento assinado eletronicamente por **Heibbe Cristhian Benedito De Oliveira, Professor do Magistério Superior**, em 18/03/2025, às 11:02, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Flávio Olímpio Sanches Neto, Usuário Externo**, em 19/03/2025, às 10:54, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Muhammad Irfan Qadir, Professor do Magistério Superior-Visitante**, em 19/03/2025, às 16:24, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufg.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **5241458** e o código CRC **282D1DF2**.

**Referência:** Processo nº 23070.004097/2025-68

SEI nº 5241458

*In memoriam . . .*

*Avó Ana Margarida Felisberto.*

*“Agora, pois, permanecem  
estas três: a fé, a  
esperança e o amor; porém  
o maior destes é o amor.”*

**1 Coríntios 13:13**

## Agradecimentos

Sou eternamente grata a Deus pela vida, pela minha família, por meus amigos e por todo o amor que sinto, agradeço por me guiar até aqui, por me dar coragem, força e determinação para realizar este trabalho, além de colocar pessoas incríveis ao meu lado para me apoiar e auxiliar em minha caminhada pessoal e acadêmica. Expresso aqui a minha imensa gratidão aos meus pais, Alessandra e Marcelo, por todo suporte e amor incondicional, dedico esta conquista a vocês. Obrigada, mãe, por sempre lutar por nós, me apoiar e me incentivar a estudar, a realizar meus sonhos e buscar a minha independência, sou grata por todos os momentos juntas e muito feliz em compartilhar a vida com você, você é minha maior inspiração. Obrigada, pai, por ser meu porto seguro, por todas as orações, todo carinho e compreensão, sou muito grata por não desistir de investir em minha educação, que foi fundamental para que eu chegasse até aqui. Gostaria de expressar um agradecimento especial às minhas avós, Ana Margarida e Maria de Fátima, duas mulheres guerreiras que me deram todo amor e carinho que eu precisava. Infelizmente, minha avó Ana faleceu poucos meses antes da minha formatura na graduação, ela não pôde presenciar fisicamente minhas primeiras conquistas acadêmicas, mas sou grata por tudo que vivemos, ela é a minha maior motivação para não desistir, enquanto eu existir ela estará sempre viva em meu coração. Também quero agradecer ao meu namorado, Pedro Henrique, por acompanhar minha caminhada desde a graduação, me incentivar a ingressar no Mestrado e me apoiar em todos os momentos, essa caminhada se tornou mais leve com você ao meu lado me ajudando a superar meus medos e inseguranças e colaborando ativamente para a realização deste trabalho, obrigada por salvar a minha vida quando eu mais precisei. À minha melhor amiga, Nicolle, obrigada por ser minha companheira de vida, por me ouvir, cuidar de mim e vibrar com minhas conquistas, você acompanhou todas as minhas fases e versões, nunca desistiu de mim e mesmo que a vida vire de ponta cabeça, sei que posso contar com você. Agradeço também às minhas pequenas irmãs, Maria Clara e Melissa, à minha afilhada, Mariah, e à minha prima, Yasmim, por alegrarem a minha vida mesmo nos dias mais difíceis, vocês são luz e serão sempre minhas "pequenas", que um dia eu seja inspiração para que nunca desistam dos seus sonhos e busquem sempre estudar e lutar para serem mulheres fortes e independentes. Ao meu querido cachorro, Lion, obrigada por me salvar e trazer tanta alegria e amor para minha vida todos os dias. Por fim, agradeço toda a minha família, especialmente, minhas tias Maria Divina, Luciene, Ana e Anália por todo apoio e cuidado comigo, e a Miriam e Ruthe, pelos conselhos e por todo companheirismo, a chegada de vocês mudou a minha vida para melhor, eu aprendo muito com vocês.

Durante a minha caminhada acadêmica tive a oportunidade de conhecer pessoas e professores excepcionais dentro da Universidade. Gostaria de agradecer à minha amiga Maria, por ser minha companhia desde a graduação, por todos os momentos de descontração, todo apoio e cuidado, você é muito especial, é uma honra ter você como amiga. Também não poderia deixar de agradecer à minha amiga e colega de laboratório, Ana Gabriela, por me convencer a iniciar essa jornada do mestrado, me ajudar a superar os desafios, me incentivar a seguir em frente e me apoiar em todos os momentos, você é incrível e me ajudou a crescer e evoluir, sou muito grata aos momentos e conversas que tivemos, sentirei falta de falar sobre a Shein e compartilhar fofocas com você todas as manhãs. Agradeço também à Allane por todas as caronas até o Terminal de ônibus, momentos em que compartilhamos as mais diversas conversas, risadas e lágrimas, você é uma pessoa incrível, forte e corajosa, a Dani tem muita sorte em ter você como mãe. Aos demais membros e agregados do Leedmol, Mateus, Rafael, Daniel, Sokadjo, Daniella e Flávio, que se tornaram minha segunda família, obrigada por todo apoio, incentivo, companheirismo e por tornarem essa jornada mais leve e divertida. E, finalmente, agradeço ao meu querido orientador, Professor Dr. Heibbe C. B. de Oliveira, por me acolher em seu laboratório, acreditar em mim e me ajudar a desenvolver este trabalho, obrigada pelos ensinamentos, paciência e todo apoio. Também gostaria de agradecer o Professor Dr. Daniel Scalabrini, a sua Tese de Doutorado foi a inspiração para este trabalho, agradeço por compartilhar seus conhecimentos e trazer discussões importantes para o desenvolvimento deste estudo.

Expresso minha gratidão ao IQ-UFG por ser a minha segunda casa durante os últimos anos e ao LAMCAD-UFG, pelos recursos computacionais disponibilizados. Por fim, agradeço à CNPq por financiar a realização deste trabalho.

## Resumo

Os polímeros são macromoléculas que dispõem de amplo interesse industrial devido à sua versatilidade, que inclui a possibilidade de serem utilizados na composição de dispositivos ópticos. Propriedades, como o índice de refração e número de Abbe, estão intimamente relacionadas ao desempenho óptico destes materiais e suas aplicações em dispositivos tecnológicos. Por este motivo, é relevante prever propriedades ópticas, que, por sua vez, são diretamente dependentes da polarizabilidade linear ( $\alpha$ ), uma medida da suscetibilidade de distorção da nuvem eletrônica de uma molécula ou material sob a influência de um campo elétrico externo. Métodos teóricos baseados na Teoria do Funcional da Densidade utilizam a densidade eletrônica como ferramenta para cálculo de estruturas eletrônicas e dispõe de previsões de baixo custo computacional e elevada precisão de propriedades ópticas em materiais orgânicos, como  $\alpha$ . Esse método oferece diversos tipos de funcionais com múltiplos níveis de correções e aproximações para o potencial de troca-correlação eletrônica. Dentre esses, utilizamos os funcionais RSH para incluir as interações explícitas entre os elétrons ao introduzir um parâmetro de separação  $\omega$ , capaz de transicionar entre as interações de curto e longo alcance. Neste trabalho, exploramos a otimização do parâmetro  $\omega$  de funcionais RSH fisicamente inspirada em um princípio físico, denominado princípio da mínima polarizabilidade (MPP). A ideia central deste método, deriva do princípio da máxima dureza e diz que todo sistema caminha para um valor mínimo de polarizabilidade em busca de estabilidade. Desse modo, foi possível avaliar um novo esquema de otimização do parâmetro  $\omega$  de funcionais RSH baseado no MPP e averiguar o efeito desta otimização sobre propriedades optoeletrônicas de polímeros orgânicos. Foram obtidos valores de  $\alpha$  e índice de refração compatíveis a valores experimentais, com  $\omega$  mais altos, destacando a maior contribuição das interações de longo alcance na definição dessas propriedades. Os polímeros estudados para validação do método aqui proposto foram o Poliofeno (PT), Poli(1,4-fenileno) (PB), Trans-poliacetileno (trans-PA), Cis-poliacetileno (cis-PA) e Polibutatrieno (PBT) e os funcionais otimizados foram LC-BLYP, LC-HPBE e B97XD.

Palavras-chave: RSH; Polímeros Orgânicos; Polarizabilidade Linear;  $J_{gap}$ ; Índice de Refração

## Abstract

Polymers are macromolecules of significant industrial interest due to their versatility, including their potential application in the design of optical devices. Properties such as the refractive index and Abbe number are closely related to the optical performance of these materials and their technological applications. Therefore, predicting optical properties is essential, as they are directly dependent on the linear polarizability ( $\alpha$ ), which quantifies the susceptibility of a molecule's or material's electronic cloud to distortion under an external electric field. Density Functional Theory based methods employ the electronic density as a fundamental quantity for electronic structure calculations, providing computationally efficient and highly accurate predictions of optical properties in organic materials, such as  $\alpha$ . This approach offers a variety of functionals with different levels of correction and approximation for the exchange-correlation potential. Among these, we employ range-separated hybrid (RSH) functionals, which explicitly account for electron-electron interactions by introducing a range-separation parameter ( $\omega$ ), allowing for a transition between short- and long-range interactions. In this study, we investigate the optimization of the  $\omega$  parameter in RSH functionals based on a physically motivated principle known as the minimal polarizability principle (MPP). The core concept of this approach derives from the maximum hardness principle, which states that a system tends to evolve toward a minimum polarizability value to achieve greater stability. By applying this principle, we developed and assessed a new optimization scheme for the  $\omega$  parameter in RSH functionals based on MPP and evaluated the impact of this optimization on the optoelectronic properties of organic polymers. The calculated  $\alpha$  and refractive index values showed good agreement with experimental data, with higher  $\omega$  values highlighting the increased contribution of long-range interactions in determining these properties. The polymers investigated to validate the proposed methodology were polythiophene (PT), poly(1,4-phenylene) (PB), trans-polyacetylene (trans-PA), cis-polyacetylene (cis-PA), and polybutadiene (PBT), while the optimized functionals were LC-BLYP, LC-HPBE, and B97XD.

Keywords: RSH; Organic Polymers; Linear Polarizability;  $J_{gap}$ ; Refractive Index

**Sumário**

<b>Agradecimentos</b>	<b>iii</b>
<b>Resumo</b>	<b>v</b>
<b>Abstract</b>	<b>vi</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Objetivos</b>	<b>6</b>
<b>3 Fundamentação Teórica</b>	<b>7</b>
3.1 Estrutura Eletrônica . . . . .	7
3.2 Aproximação Hartree-Fock . . . . .	9
3.2.1 Equação de Hartree-Fock-Roothaan . . . . .	11
3.3 Teoria do Funcional da Densidade . . . . .	13
3.3.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn . . . . .	14
3.3.2 Kohn-Sham . . . . .	16
3.4 Aproximações para o Funcional de Troca-Correlação . . . . .	20
3.4.1 Aproximação da Densidade Local (LDA) . . . . .	21
3.4.2 Aproximação Gradiente Generalizado (GGA) . . . . .	22
3.4.3 Meta-GGA . . . . .	23
3.4.4 Funcionais Híbridos/ Conexão Adiabática . . . . .	24
3.4.5 Funcionais RSH . . . . .	26
3.5 Otimização de funcionais: Teorema de Koopmans . . . . .	29
3.6 Propriedades Ópticas . . . . .	30
<b>4 Metodologia</b>	<b>34</b>
4.1 Sistema . . . . .	34
4.2 Detalhes Computacionais . . . . .	36
4.2.1 Otimização de Funcionais: Princípio da Mínima Polarizabilidade . . . . .	36
4.2.2 Algoritmo de busca <i>Golden Ratio</i> . . . . .	39

<b>5</b>	<b>Resultados e Discussão</b>	<b>42</b>
5.1	Otimização do parâmetro de separação de alcance $\omega$ . . . . .	42
5.2	Polarizabilidade Longitudinal vs Tamanho da Cadeia . . . . .	46
5.3	Propriedades Ópticas . . . . .	49
<b>6</b>	<b>Conclusões e Perspectivas</b>	<b>52</b>
<b>A</b>	<b>Otimização do parâmetro de separação de alcance <math>\omega</math></b>	<b>64</b>
A.1	Polímeros cis-PA, trans-PA, PBT, PT e PB . . . . .	64
<b>B</b>	<b>Otimização do parâmetro <math>\omega</math> em diferentes frequências</b>	<b>66</b>
B.1	cis-PA . . . . .	66
B.2	trans-PA . . . . .	67
B.3	PBT . . . . .	68
B.4	PB . . . . .	69
B.5	PT . . . . .	71
<b>C</b>	<b>Polarizabilidade linear <math>\alpha</math></b>	<b>73</b>
C.1	Base: 6-31++G(d,p) . . . . .	73
C.2	Base: 6-31+G(d) e def2svp . . . . .	73
C.3	Número crescente de unidades de repetição . . . . .	74
<b>D</b>	<b>Polarizabilidade Longitudinal usada para calcular os índices de refração</b>	<b>75</b>
D.1	PT em diferentes unidades de repetição . . . . .	75

## Lista de Figuras

1.1	Esquema representativo da cadeia polimérica Poli(1,4-fenileno)(A) e Politiofeno (B). . . . .	1
1.2	Representação dos orbitais $\pi$ -conjugados ao longo de uma cadeia polimérica, evidenciando a alternância de fases (azul e vermelho). . . . .	2
1.3	Esquema das faixas de radiação eletromagnéticas. . . . .	3
1.4	Estrutura dos polímeros Poli(1,4-fenileno) (PB) (A), Polibutatrieno (PBT) (B), Politiofeno (PT) (C), Trans-poliacetileno (trans-PA) (D) e Cis-poliacetileno (cis-PA) (E), respectivamente. . . . .	5
3.1	Representação de um sistema de coordenadas moleculares; os índices A e B representam os núcleos, enquanto i e j referem-se aos elétrons. . . . .	8
3.2	Analogia à escada de Jacó das aproximações dos funcionais de troca-correlação, versão adaptada de Bursch <sup>55</sup> . Quanto mais alto o degrau, mais complexa é a aproximação do funcional e, teoricamente, maior é a precisão dessa aproximação. . . . .	21
3.3	Ilustração da conexão adiabática entre o limite não interagente e o limite de interação completa. A área abaixo da curva representa a energia de troca-correlação. . . . .	25
3.4	Comparação entre o operador de dois elétrons usual $1/r_{12}$ e suas respectivas contribuições de curto alcance (SR) e longo alcance (LR) para diferentes valores do parâmetro de separação $\omega$ . . . . .	27
3.5	Representação do Momento de dipolo induzido em moléculas. A) Molécula com momento dipolar nulo. B) Molécula com momento dipolar diferente de zero. C) Molécula com momento dipolar em duas direções. D) Molécula com momento dipolar em três direções. . . . .	31
4.1	Polímeros investigados: Polibutatrieno (PBT), Poli(1,4-fenileno) (PB), Politiofeno (PT), Trans-poliacetileno (trans-PA) e Cis-poliacetileno (cis-PA). . .	35
4.2	Esquema de representação da sequência dos cálculos. . . . .	39
4.3	Esquema de busca empregado pelo Golden Ratio. . . . .	40

5.1	Otimização do parâmetro $\omega$ via $J_{gap}$ para o PBT com 6 unidades de repetição, sendo A) a varredura completa da otimização e B) a otimização utilizando o algoritmo de busca <i>Golden Ratio</i> via <i>omega Golden</i> . . . . .	44
5.2	Otimização do parâmetro $\omega$ via MPP para o PBT com 6 unidades de repetição, sendo A) a varredura completa da otimização e B) a otimização utilizando o algoritmo de busca <i>Golden Ratio</i> via <i>omega Golden</i> . . . . .	44
5.3	Otimização do parâmetro de separação $\omega$ no funcional LC-BLYP com as bases 6-31+G(d) para o trans-PA com 2 meros (A) e def2svp para o PB com 3 meros (B), nas frequências de Fraunhofer e estático, respectivamente. Os pontos em rosa representam a otimização na frequência de 486,1 nm, em azul 587,6 nm, em verde 656,3 nm e em roxo o cálculo estático, os diferentes valores mínimos de $\omega$ estão destacados por estrelas. . . . .	45
5.4	Polarizabilidade longitudinal ( $\alpha_{xx}$ ) obtida pela otimização do funcional LC-BLYP com base 6-31+G(d) (cis-PA, trans-PA e PBT) e def2svp (PT e PB) via $J_{gap}$ (rosa) e MPP (azul escuro), além dos resultados encontrados através do funcional <i>default</i> (roxo) . . . . .	46
5.5	Polarizabilidade linear longitudinal ( $\alpha_{xx}$ ) em função do número de monômeros, obtida por otimização de funcional com os métodos $J_{gap}$ (rosa) e MPP (azul), e via <i>default</i> (roxo). As linhas tracejadas representam valores de referência da literatura para (A) trans-PA <sup>100</sup> , (B) PBT <sup>99</sup> , (C) PB <sup>17</sup> e (D) PT <sup>17</sup> . Função de base: 6-31+G(d) para trans-PA e PBT; def2svp para PT e PB. . .	47
5.6	Valor mínimo do parâmetro de separação ( $\omega$ ) em função do número de monômeros, obtido pela otimização do funcional LC-BLYP nos métodos $J_{gap}$ (rosa) e MPP (azul) para o cis-PA (A), trans-PA (B), PB (C), PT (D) e PBT (E), respectivamente. . . . .	48
5.7	Estrutura PB planar com 5 unidades de repetição (A) e PB não-planar com 6 unidades de repetição (B). . . . .	49
5.8	índices de refração do PT encontrados através da otimização do funcional LC-BLYP, com base def2svp, via MPP ( $n_{MPP}$ ), $J_{gap}$ ( $n_{J_{gap}}$ ), e cálculo <i>default</i> ( $n_{default}$ ), variando a quantidade de meros. Os cálculos foram realizados utilizando a frequência 589,592 nm para $n = 1$ e 632,8 nm para $n = 3, 4, 5$ e 6. . . . .	50

5.9	Erro absoluto dos índices de refração do PT encontrados através da otimização do funcional LC-BLYP, com base def2svp, via MPP ( $n_{MPP}$ ), $J_{gap}$ ( $n_{J_{gap}}$ ), e cálculo <i>default</i> ( $n_{default}$ ), variando a quantidade de meros. Os cálculos foram realizados utilizando a frequência 589,592 nm para $n = 1$ e 632,8 nm para $n = 3, 4, 5$ e 6. . . . .	51
B.1	Otimização do parâmetro de separação $\omega$ para o funcional LC-BLYP com a base 6-31+G(d) nas frequências de Fraunhofer e estático para o cis-PA. Os números que antecedem os gráficos representam o número de unidades de repetição da cadeia (1-6). . . . .	66
B.2	Otimização do parâmetro de separação $\omega$ para o funcional LC-BLYP com a base 6-31+G(d) nas frequências de Fraunhofer e estático para o trans-PA. Os números que antecedem os gráficos representam o número de unidades de repetição da cadeia (1-6). . . . .	67
B.3	Otimização do parâmetro de separação $\omega$ para o funcional LC-BLYP com a base 6-31+G(d) nas frequências de Fraunhofer e estático para o PBT. Os números que antecedem os gráficos representam o número de unidades de repetição da cadeia (1-6) . . . . .	68
B.4	Otimização do parâmetro de separação $\omega$ no funcional LC-BLYP com a base def2svp nas frequências de Fraunhofer e estático para o PB. Os números que antecedem os gráficos representam o número de unidades de repetição da cadeia (1-5). . . . .	69
B.5	Otimização do parâmetro de separação $\omega$ no funcional LC-BLYP com a base def2svp nas frequências de Fraunhofer e estático para o PB. Os números que antecedem os gráficos representam o número de unidades de repetição da cadeia (5-10). . . . .	70
B.6	Otimização do parâmetro de separação $\omega$ no funcional LC-BLYP com a base def2svp nas frequências de Fraunhofer e estático para o PT. Os números que antecedem os gráficos representam o número de unidades de repetição da cadeia (1-5). . . . .	71
B.7	Otimização do parâmetro de separação $\omega$ no funcional LC-BLYP com a base def2svp nas frequências de Fraunhofer e estático para o PT. Os números que antecedem os gráficos representam o número de unidades de repetição da cadeia (5-10). . . . .	72

## Lista de Tabelas

3.1	Parâmetros de correção para os funcionais RSH. . . . .	29
5.1	Parâmetros de correção de longo alcance baseado no MPP e $J_{gap}$ , para polímeros estudados com 6 unidades de repetição, para o funcional LC-BLYP com base 6-31+G(d) (cis-PA, trans-PA e PBT) e def2svp (PT e PB), respectivamente. . . . .	42
5.2	Parâmetros de correção de longo alcance $\omega$ em $bohr^{-1}$ para os funcionais RSH, LC- $\omega$ HPBE e $\omega$ B97X-D, utilizando a base 6-31++G(d,p) para os polímeros contendo 8 meros. . . . .	43
5.3	Índice de refração dos polímeros PB e PT com 6 meros, calculados a partir dos valores de polarizabilidade ( $\alpha$ ) encontrados através da otimização do funcional LC-BLYP, com base def2svp, via MPP ( $n_{MPP}$ ), $J_{gap}$ ( $n_{J_{gap}}$ ), e cálculo <i>default</i> ( $n_{default}$ ). . . . .	50
A.1	Parâmetros de correção de longo alcance, $\omega$ ( $bohr^{-1}$ ), otimizados através dos métodos MPP e $J_{gap}$ , para o funcional LC-BLYP com base 6-31++G(d,p), para polímeros cis-PA, trans-PA, PBT, PT e PB com 8 unidades de repetição. As geometrias foram otimizadas em B3LYP/6-31G(d). . . . .	64
A.2	Parâmetros de correção de longo alcance, $\omega$ ( $bohr^{-1}$ ), otimizados no funcional LC-BLYP com base 6-31++G(d,p) para cis-PA e trans-PA, aumentando o número de meros (N) da cadeia. As geometrias foram otimizadas em B3LYP/6-31G(d). . . . .	64
A.3	Parâmetros de correção de longo alcance $\omega$ em $bohr^{-1}$ otimizados no funcional LC-BLYP com base 6-31++G(d,p) para PBT, aumentando o número de meros (N) da cadeia. Geometria otimizada em B3LYP/6-31G(d). . . . .	65
C.1	Polarizabilidade elétrica (a.u.) calculada em diferentes métodos para os polímeros cis-PA, trans-PA, PBT, PT e PB com 8 unidades de repetição (Geometrias otimizadas em B3LYP/6-31G(d)). . . . .	73

C.2	Polarizabilidade elétrica (a.u.) para polímeros estudados com 6 unidades de repetição, para o funcional LC-BPLY com base 6-31+G(d) (cis-PA, trans-PA e PBT) e def2svp (PT e PB). Todas as geometrias foram otimizadas em B3LYP nas mesmas bases utilizadas no cálculo da propriedade, respectivamente. . . . .	73
C.3	Polarizabilidade elétrica (a.u.) calculada a través do funcional LC-BLYP default e otimizado via $J_{gap}$ e MPP na base 6-31+G(d) para o cis-PA, trans-PA e PBT. . . . .	74
C.4	Polarizabilidade elétrica (A.u.) calculada a través do funcional LC-BLYP default e otimizado via $J_{gap}$ e MPP, na base def2svp para o PT e PB. . . . .	74
D.1	Polarizabilidades A.u. utilizadas para calcular os índices de refração para o PT, variando a quantidade de meros, calculadas a partir da frequência 589,592 nm para $n = 1$ e 632,8 nm para $n = 3,4,5$ e 6, através do funcional LC-BLYP com base def2svp. . . . .	75

## Lista de Abreviações

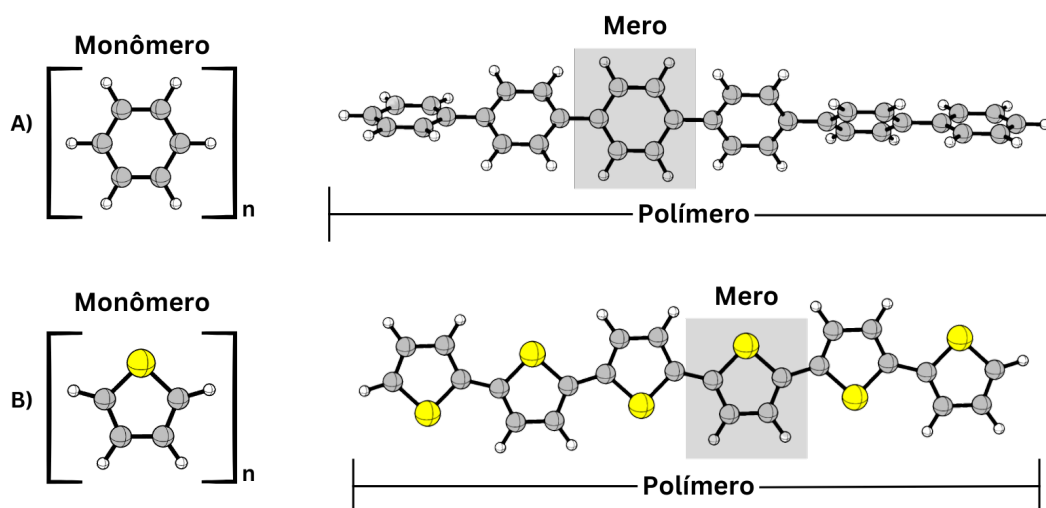
<b>DFT</b>	<b>Density Functional Theory</b>
<b>RSH</b>	<b>Range Separated Hybrids</b>
<b>SR</b>	<b>Short Range</b>
<b>LR</b>	<b>Long Range</b>
<b>MPP</b>	<b>Minimum Polarizability Principle</b>
<b>MHP</b>	<b>Maximum Hardness Principle</b>
<b>GGA</b>	<b>Generalized Gradient Approximation</b>
<b>LDA</b>	<b>Local Density Approximation</b>
<b>LSDA</b>	<b>Local Spin Density Approximation</b>
<b>HF</b>	<b>Hartree-Fock</b>
<b>MPn</b>	<b>Møller-Plesset n-th Order</b>
<b>CC</b>	<b>Coupled Cluster</b>
<b>HFR</b>	<b>Hartree-Fock-Roothaan</b>
<b>HK</b>	<b>Hohenberg-Kohn</b>
<b>KS</b>	<b>Kohn-Sham</b>
<b>mGGA</b>	<b>Meta-Generalized Gradient Approximation</b>
<b>UHF</b>	<b>Unrestricted Hartree-Fock</b>
<b>PBE</b>	<b>Perdew-Burke-Ernzerhof</b>
<b>LYP</b>	<b>Lee-Yang-Parr</b>
<b>BLYP</b>	<b>Becke-Lee-Yang-Parr</b>
<b>SIE</b>	<b>Self-Interaction Error</b>
<b>CAM</b>	<b>Coulomb-Attenuated Method</b>
<b>LC</b>	<b>Long-Corrected</b>
<b><math>\omega</math>B97XD</b>	<b>Becke's 97 eXchange Dispersion functional</b>
<b>LC-BLYP</b>	<b>Long-Corrected Becke-Lee-Yang-Parr functional</b>
<b>LC-HPBE</b>	<b>Long-Corrected Half-Parametrized Becke Ernzerhof functional</b>
<b>B3LYP</b>	<b>Becke-3-parameter Lee-Yang-Parr functional</b>
<b>IP</b>	<b>Ionization Potential</b>
<b>EA</b>	<b>Electron Affinity</b>
<b>LUMO</b>	<b>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</b>
<b>HOMO</b>	<b>Highest Occupied Molecular Orbital</b>

<b>cis-PA</b>	<b>cis-PoliAcetileno</b>
<b>trans-PA</b>	<b>trans-PoliAcetileno</b>
<b>PB</b>	<b>Poli(1,4-fenileno)</b>
<b>PBT</b>	<b>PoliButaTrieno</b>
<b>PT</b>	<b>PoliTiofeno</b>
<b>CPKS</b>	<b>Coupled Perturbed Kohn-Sham</b>
<b>VMD</b>	<b>Visual Molecular Dynamics</b>

## Capítulo 1

### Introdução

As cadeias poliméricas são macromoléculas formadas por unidades de repetição conhecidas como “meros”, unidas por meio de ligações covalentes. A síntese de polímeros ocorre pela combinação de monômeros, moléculas menores que podem ser ligadas entre si e formar um conjunto de unidades repetitivas durante uma reação de polimerização (Figura 1.1).<sup>1</sup>



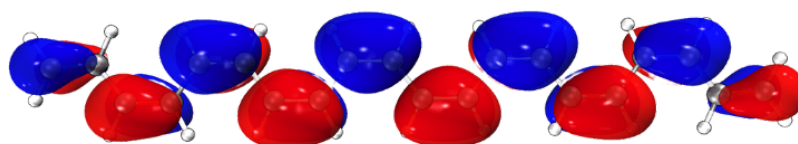
**Figura 1.1:** Esquema representativo da cadeia polimérica Poli(1,4-fenileno)(A) e Polítiofeno (B).

Na Figura 1.1, os polímeros representados (Poli(1,4-fenileno) (PB) e Polítiofeno (PT)) podem ser formados por um processo de polimerização por adição via reação de acoplamento oxidativo ou acoplamento direto catalisado por metais de transição. O PB é estruturado pela polimerização de anéis de benzeno conectados por ligações covalentes, frequentemente realizada por reações de acoplamento (como a reação de Suzuki ou Yamamoto) usando catalisadores como paládio.<sup>2,3</sup> O PT é gerado por polimerização de monômeros de Tiofeno que, normalmente, ocorre por polimerização oxidativa<sup>4</sup> (usando agentes oxidantes) ou reações de acoplamento cruzado catalisadas por metais de transição, como paládio ou níquel.<sup>5</sup> Ambos os exemplos são polímeros conjugados, que possuem um sistema eletrônico delocalizado ao longo de suas cadeias, tornando-os úteis em aplicações como dispositivos ópticos e eletrônicos.<sup>6-8</sup>

Entre as distintas cadeias poliméricas que podem ser formadas por uma reação de polimerização, as ligações intermoleculares proporcionam interações que mantêm os polímeros unidos uns aos outros. As interações intermoleculares em polímeros, como ligações de hidrogênio e forças de Van der Waals, derivam das propriedades moleculares dos monômeros e influenciam características como resistência, elasticidade e estabilidade térmica. Polímeros com interações mais fortes são mais rígidos e estáveis, enquanto interações mais fracas resultam em maior flexibilidade e menor ponto de fusão.<sup>1,9</sup>

A variedade de estruturas poliméricas que podem ser originadas por diferentes monômeros e métodos de polimerização permite diversas formas de classificação, sendo as mais usuais baseadas na estrutura química, no método de preparação e no comportamento mecânico. Ao classificar os polímeros a partir da natureza da estrutura química de seus monômeros, distinguem-se os polímeros de cadeia carbônica (fluorados, clorados, acrílicos, etc) e os polímeros de cadeia heteroatômica (poliamidas, poliésteres, poliuretanos, etc). Considerando o método de preparação, os polímeros podem ser divididos em polímeros de adição (polietileno, polipropileno, etc) ou polímeros de condensação (poliésteres, poliamidas, etc). Por fim, os polímeros podem ser categorizados com base em seu comportamento mecânico como plásticos (termoplásticos e termorrígidos), elastômeros e fibras. Os plásticos e fibras apresentam um fenômeno denominado viscoelasticidade, caracterizado pela superposição de comportamentos viscosos como os líquidos e elasticidade como os sólidos Hookeanos. Os elastômeros, por sua vez, apresentam a elasticidade da borracha, que permite grandes deformações reversíveis.<sup>1</sup>

As propriedades físicas dos polímeros são dependentes do comprimento da molécula, pois o aumento da massa molar interfere diretamente na estrutura eletrônica do polímero. Quando há alternâncias entre ligações simples e duplas, são formadas longas cadeias  $\pi$ -conjugadas (Figura 1.2). Essas conjugações  $\pi$  levam à maximização de propriedades ópticas lineares como índice de refração e são fundamentais na modulação de propriedades não-lineares.<sup>9-11</sup>

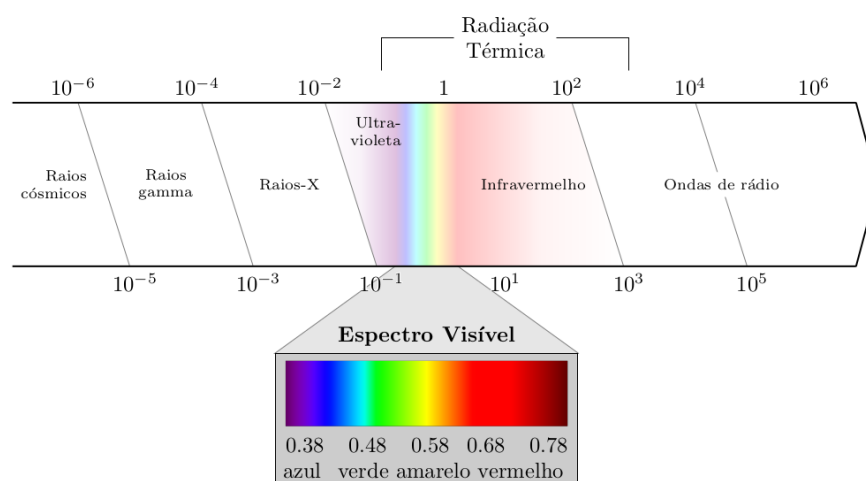


**Figura 1.2:** Representação dos orbitais  $\pi$ -conjugados ao longo de uma cadeia polimérica, evidenciando a alternância de fases (azul e vermelho).

De modo geral, os polímeros desempenham um papel essencial na ciência de materiais

e sua produção diversificada é vantajosa industrialmente, pois, são materiais que atendem a várias técnicas de produção e aplicações de processamento.<sup>1,10</sup> Os plásticos ópticos, por exemplo, são polímeros leves e resistentes que possuem grau de transparência e índices de refração que são comparáveis às propriedades do vidro e são utilizados em larga escala como componentes de dispositivos ópticos.<sup>12,13</sup>

A demanda por novos plásticos ópticos aumentou nos últimos anos visando obter estruturas com maiores índices de refração, mínima dispersão e que não absorvam radiação do espectro visível (400nm - 700nm, Figura 1.3).<sup>14-16</sup> Essas propriedades são fundamentais para aprimorar a eficiência de uma gama de dispositivos ópticos, tais como, sensores ópticos e fotodiodos.<sup>12</sup>



**Figura 1.3:** Esquema das faixas de radiação eletromagnéticas.

O estudo deste tipo de estrutura molecular mostra-se relevante nos contextos industrial e acadêmico. Na última década, houve um grande salto de pesquisas no campo computacional, especialmente em métodos da Teoria do Funcional da Densidade (*Density functional Theory-DFT*), em busca da caracterização das propriedades ópticas de polímeros orgânicos.<sup>12,17,18</sup>

A DFT dispõe de previsões de baixo custo computacional e elevada precisão de propriedades ópticas em materiais orgânicos, como a polarizabilidade.<sup>12</sup> Todavia, as aproximações DFT usuais, como *Generalized Gradient Approximations (GGA)* e *Local Spin Density Approximations (LSDA)*, são representados na forma de um integral de coordenada de um único elétron, desconsiderando a auto-interação de cada elétron do sistema. Uma alternativa para inibir o problema das interações explícitas entre os elétrons é a utilização de funcionais híbridos que contém um parâmetro de separação ômega ( $\omega$ ). Esse tipo de funcional descreve o

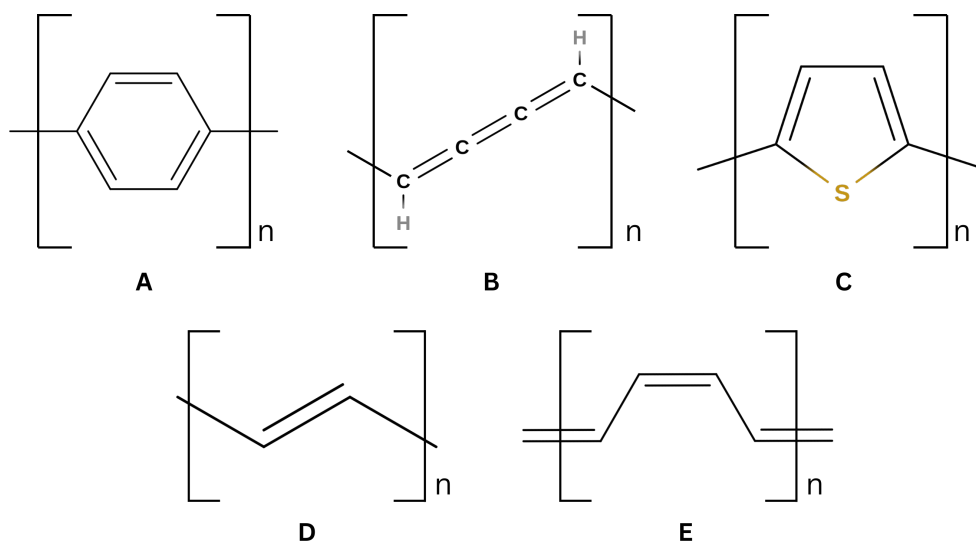
funcional de troca em um termo análogo à integral de troca na teoria de Hartree-Fock (HF), quando a distância entre os elétrons é maior.<sup>19,20</sup> Diante disso, há uma grande demanda em protocolos para correção deste tipo de descrição, como por exemplo: a otimização do parâmetro  $\omega$ . Convencionalmente, o protocolo de otimização do parâmetro de separação de longo alcance,  $\omega$ , exige a realização de muitos cálculos de estrutura eletrônica. A título de exemplo, temos a varredura do parâmetro  $\omega$  dentro do esquema  $J_{gap}$ <sup>21</sup>, que requer dados a respeito da estrutura eletrônica dos sistemas neutros, catiônicos e aniônicos, totalizando um número grande de cálculos, na ordem de 300.

O princípio da mínima polarizabilidade (*Minimum Polarizability Principle*, MPP) afirma que os sistemas moleculares tendem a organizar-se em estados de menor polarizabilidade, em busca de maior estabilidade. Esse princípio é inspirado pelo princípio da máxima dureza (*Maximum Hardness Principle*, MHP), que sugere que sistemas estáveis são mais resistentes a mudanças em sua densidade eletrônica. Neste trabalho, propomos uma nova metodologia de otimização de funcionais fisicamente inspirada no MPP.

A varredura utilizando o esquema MPP requer apenas informações sobre a resposta óptica de primeira ordem dos sistemas no estado fundamental, por isso, espera-se que o número de cálculos quânticos necessários seja reduzido para um terço ( $\frac{1}{3}$ ) em comparação à otimização  $J_{gap}$ . Ademais, propriedades optoeletrônicas são diretamente dependentes da polarizabilidade elétrica, logo, ao otimizar o parâmetro de separação de longo-alcance, em função da melhor descrição da polarizabilidade, é esperado que a previsão de propriedades ópticas de polímeros orgânicos seja mais precisa.

Assim, cálculos de polarizabilidade linear podem ser utilizados para prever a eficiência dos materiais ópticos sem a necessidade de uma síntese prévia desses materiais, impactando diretamente na redução de resíduos sintéticos que podem ser nocivos ao meio ambiente.<sup>22,23</sup> Desse modo, a química computacional exerce um papel fundamental na prevenção de resíduos tóxicos e na redução de custos em futuras sínteses poliméricas, estando em concordância com os seguintes princípios da Química Verde: Prevenção e Eficiência Atômica.<sup>24</sup>

Os sistemas utilizados como protótipos para a validação do esquema proposto são o Poli(1,4-fenileno) (PB), Polibutatrieno (PBT), Politiofeno (PT), Trans-poliacetileno (trans-PA) e Cis-poliacetileno (cis-PA), representados na Figura 1.4. Esses polímeros apresentam diferentes características estruturais e eletrônicas, permitindo uma investigação abrangente dos fatores que podem influenciar o parâmetro de separação  $\omega$  e suas propriedades ópticas. Além disso, são polímeros de grande interesse industrial e acadêmico, pois possuem propriedades ópticas específicas que são úteis em aplicações optoeletrônicas, como células solares, LEDs e sensores ópticos.<sup>6,8,25</sup>



**Figura 1.4:** Estrutura dos polímeros Poli(1,4-fenileno) (PB) (A), Polibutatrieno (PBT) (B), Politiófeno (PT) (C), Trans-poliacetileno (trans-PA) (D) e Cis-poliacetileno (cis-PA) (E), respectivamente.

Este projeto visa alta aplicabilidade em múltiplos âmbitos da química computacional/teórica, como predição de propriedades, engenharia de materiais e estudo de estruturas eletrônicas, destacando a grande versatilidade e facilidade de utilização do método DFT.<sup>26,27</sup>

## Capítulo 2

### Objetivos

- Objetivo Geral

Consolidar um novo esquema de otimização do parâmetro  $\omega$  de funcionais RSH baseado no princípio de mínima polarizabilidade e averiguar o efeito desta otimização sobre propriedades optoeletrônicas de polímeros orgânicos.

- Objetivos Específicos

1. Determinar via simulações computacionais os índices de refração das estruturas investigadas;
2. Validar como critério de otimização de funcionais RSH, o uso da polarizabilidade linear;
3. Comparar os resultados obtidos via esquema de otimização  $J_{gap}$  (método convencional) com o esquema proposto neste trabalho;
4. Averiguar a influência do comprimento da cadeia polimérica em função do parâmetro  $\omega$ ;
5. Verificar a influência do parâmetro  $\omega$  obtido pela metodologia proposta em relação às atividades optoeletrônicas investigadas;

## Capítulo 3

### Fundamentação Teórica

Neste capítulo serão apresentados conceitos fundamentais para a compreensão deste trabalho, dando ênfase a métodos de cálculos de estrutura eletrônica e aproximações para os funcionais de troca-correlação. Dessa forma, serão discutidos abordados aspectos fundamentais da DFT, dos Funcionais Híbridos de Separação de alcance (*Range Separated Hybrids* - RSH) e suas respectivas aproximações, evidenciando o papel do parâmetro de separação  $\omega$  e a influência da mínima polarizabilidade para a otimização de funcionais e a predição de propriedades ópticas.

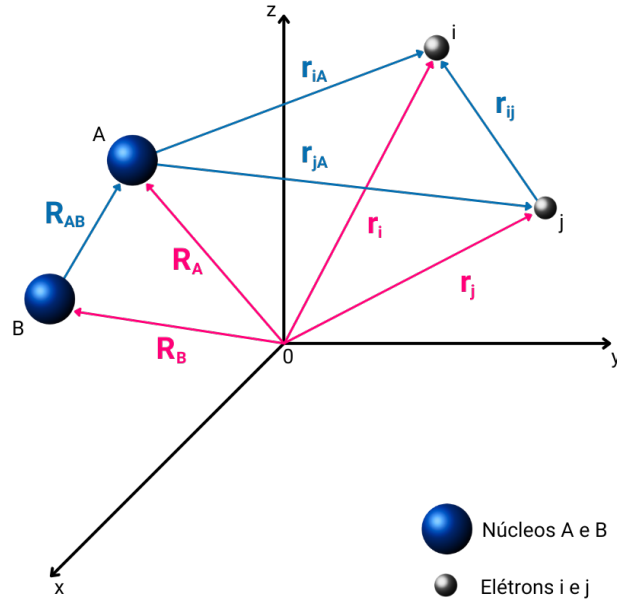
#### 3.1 Estrutura Eletrônica

Os cálculos da química computacional visam aprimorar a resolução da equação de Schrödinger através de modelagens teóricas baseadas em aproximações da função de onda eletrônica e na simplificação das interações elétron-elétron.<sup>28</sup> Em 1927, Max Born e J. Robert Oppenheimer criaram uma aproximação que divide o Hamiltoniano de um sistema considerando os movimentos eletrônicos e nucleares separadamente. Os núcleos possuem massa superior, ocasionando um movimento significativamente lento, em comparação aos elétrons. Logo, é possível calcular energias que envolvem os elétrons, concebendo os núcleos como cargas pontuais estacionárias.<sup>29</sup>

Levando em consideração um sistema com N elétrons e M núcleos, dependente de 3N coordenadas espaciais ( $\vec{r}$ ) e N coordenadas de spin ( $\Omega$ ) para indicar os estados de spin  $\alpha$  ou  $\beta$ , a função de onda eletrônica pode ser descrita por:

$$\psi(\vec{r}, \omega) = \psi(\vec{r}_1, \Omega_1, \vec{r}_2, \Omega_2, \dots, \vec{r}_N, \Omega_N). \quad (3.1)$$

Neste contexto, o operador Hamiltoniano ( $\hat{H}$ ) pode ser definido com auxílio de um sistema de coordenadas moleculares representado na Figura 3.1. Através dos vetores de posição é possível calcular que a distância entre o núcleo A e o elétron i é  $|r_{iA}| = |R_A - r_i|$ , a distância entre os elétrons i e j é  $|r_{ij}| = |r_i - r_j|$  e a distância entre os núcleos A e B é descrita por  $|R_{AB}| = |R_A - R_B|$ .



**Figura 3.1:** Representação de um sistema de coordenadas moleculares; os índices A e B representam os núcleos, enquanto i e j referem-se aos elétrons.

Assim, desprezando interações spin-órbita e relativísticas, o operador Hamiltoniano para este sistema molecular, em unidades atômicas ( $\hbar = m_e = e = 4\pi\epsilon_0 = 1$ ), é dado por:<sup>30,31</sup>

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (3.2)$$

em que  $M_A$  é a razão entre a massa do núcleo A e a massa de um elétron, e  $Z_A$  e  $Z_B$  representam o número atômico do núcleo A e B, respectivamente. O primeiro termo da equação é o operador da energia cinética eletrônica, o segundo termo é o operador da energia cinética dos núcleos, o termo seguinte é a atração de Coulomb entre núcleos e elétrons, em seguida temos o termo de repulsão entre os elétrons  $i$  e  $j$  e, por último, o termo de repulsão entre os núcleos A e B.<sup>30,31</sup>

De acordo com a aproximação de Born-Oppenheimer, o termo da energia cinética dos núcleos pode ser desprezado e o termo da repulsão entre os núcleos pode ser considerado constante. Logo, o Hamiltoniano eletrônico ( $\hat{H}_{el}$ ) pode ser definido através dos termos do

operador da energia cinética dos elétrons, da atração coulombiana entre os elétrons e núcleos e da repulsão entre os elétrons, conforme:<sup>30</sup>

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} . \quad (3.3)$$

Ao aplicarmos o operador  $\hat{H}_{el}$  em uma autofunção  $\psi(\vec{r})$ , é possível obter a energia do sistema com N elétrons e M núcleos como autovalor na equação de Schrödinger:

$$\hat{H}_{el}\psi(\vec{r}) = E_0\psi(\vec{r}) , \quad (3.4)$$

$$\left[ -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \psi(\vec{r}) = E_0\psi(\vec{r}) . \quad (3.5)$$

As autofunções do operador Hamiltoniano da Eq. 3.5 não são observáveis experimentalmente e não possuem um significado físico direto quando atribuídas a estruturas polieletrônicas. Entretanto, quando elevada ao quadrado, a função de onda determina a probabilidade de encontrar N elétrons em uma região delimitada por elementos de volume  $d\vec{r}_1, d\vec{r}_2, \dots, d\vec{r}_N$ :<sup>32</sup>

$$|\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_1, d\vec{r}_2, \dots, d\vec{r}_N . \quad (3.6)$$

Para normalizar a função de onda basta integrar a Eq. 3.6. Considerando todos os espaços das variáveis, a probabilidade de encontrar N deve ser igual a 1.

$$\int \dots \int |\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_1, d\vec{r}_2, \dots, d\vec{r}_N = 1 . \quad (3.7)$$

A resolução da equação de Schrodinger para sistemas polieletrônicos demanda métodos de cálculo de estrutura eletrônica complexos. O termo da repulsão elétron-elétron da Eq. 3.3 resulta em uma equação diferencial não separável, tornando o cálculo matematicamente inviável.<sup>33</sup> Nessa perspectiva, foram desenvolvidas diversas aproximações com o objetivo de contornar o problema envolvido na interação entre os elétrons.

### 3.2 Aproximação Hartree-Fock

A teoria de aproximação desenvolvida por Hartree (1927) e Fock (1930) sugere simplificar o termo de repulsão eletrônica ao introduzir um modelo de partículas independentes em

que as interações entre os elétrons é aproximada, de forma que o movimento de um elétron seja independente em relação aos outros elétrons.<sup>34</sup>

Os elétrons são férmions indistinguíveis caracterizados por um número quântico de spin. A aplicação da mecânica quântica relativística ao elétron resulta em uma função de onda geral antissimétrica, isso significa que dois elétrons em um orbital devem ter spins opostos, definidos por  $+1/2(\alpha)$  ou  $-1/2(\beta)$ . De acordo com o Princípio da Exclusão de Pauli apenas dois elétrons com spins distintos,  $\alpha$  e  $\beta$ , podem ocupar um orbital molecular, garantindo que estes não tenham o mesmo conjunto de números quânticos.<sup>29,35</sup>

Na aproximação Hartree-Fock (HF), cada elétron é descrito por um orbital e a função de onda total pode ser encontrada a partir do produto de funções de onda espaciais.<sup>34</sup> Os orbitais sugeridos por HF fornecem a energia do estado fundamental por meio de um conjunto de funções aproximadas que são otimizadas através do método de campo autoconsistente. Este protocolo consiste em gerar um conjunto de funções spin-órbita e formar um campo médio de potencial eletrônico com novos conjuntos, repetidamente, até a convergência para o mínimo. A orientação da otimização para a energia mínima deve seguir o Princípio Variacional em que uma função de onda aproximada sempre apresentará energias elevadas em relação à real energia do sistema.<sup>35</sup> Portanto, as equações usadas na aproximação devem ter energias maiores ou iguais ao estado fundamental real:<sup>33,35</sup>

$$E_0^{HF} \geq E_0 . \quad (3.8)$$

Após determinar o conjunto de orbitais que melhor descreve o sistema, a função de onda pode ser organizada em um único determinante de Slater. De acordo com Slater<sup>36</sup>, um determinante normalizado pode descrever a antissimetria da função de onda, assumindo a forma geral da Eq. 3.9.<sup>19</sup>

$$\begin{aligned} \psi(r_1, r_2, \dots, r_N) &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(r_1) & \phi_1(r_2) & \dots & \phi_1(r_N) \\ \phi_2(r_1) & \phi_2(r_2) & \dots & \phi_2(r_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(r_1) & \phi_N(r_2) & \dots & \phi_N(r_N) \end{vmatrix}, \quad (3.9) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \det |\phi_1(r_1)\phi_2(r_2)\dots\phi_N(r_N)| . \end{aligned}$$

Na Eq. 3.9,  $N$  representa o número total de elétrons e  $\phi$  as funções spin-órbita encontradas através do produto entre orbitais espaciais e autofunções de spin.<sup>19</sup>

Uma das limitações da teoria HF está na negligência da correlação entre os elétrons à medida que são consideradas apenas as interações médias eletrônicas. Para incluir a correlação eletrônica, se faz necessário uma função de onda de vários determinantes, o que demanda modelos de aproximação mais robustos. Assim, surgiram novos métodos como Moller-Plesset<sup>37</sup> (MPn), Coupled-Cluster<sup>38</sup> (CC), para implementar aproximações ou incluir novos determinantes que considerem a energia de correlação na convergência para a solução da equação de Schrödinger. Estes modelos ficaram conhecidos como Métodos Pós-Hartree-Fock.<sup>34</sup>

### 3.2.1 Equação de Hartree-Fock-Roothaan

Uma proposta de solução para viabilizar a equação diferencial de HF na resolução de sistemas com maior número de elétrons foi formulada por Roothaan<sup>39</sup> com base nos estudos de Slater<sup>36</sup>. Neste modelo, Roothaan sugeriu a expansão dos orbitais moleculares em termos de um conjunto de funções de base  $g_{\nu}(r)$  conhecidas, conforme:

$$\phi_p(r) = \sum_{\nu=1}^k c_{\nu p} g_{\nu}(r), \quad (3.10)$$

em que  $C_{\nu p}$  são os coeficiente da expansão que precisam ser calculados.

Como mencionado anteriormente no método HF, o valor esperado da energia deve ser superior à energia exata do estado fundamental. Por este motivo, para um sistema de camadas fechadas, os orbitais moleculares devem satisfazer à equação de HF descrita por

$$\hat{f}(r_1)\phi_p(r_1) = \varepsilon_p\phi_p(r_1), \quad (3.11)$$

que, ao substituir a expansão dos orbitais moleculares (Eq. 3.10), definimos as equações de HFR (Hartree-Fock-Roothaan) de acordo com a equação:

$$\hat{f}(r_1) \sum_{\nu=1}^k C_{\nu p} g_{\nu}(r) = \varepsilon_p \sum_{\nu=1}^k C_{\nu p} g_{\nu}(r), \quad (3.12)$$

eventualmente representado por

$$\sum_{\nu=1}^k (F_{\mu\nu} - \varepsilon_p S_{\mu\nu}) C_{\nu p} g_{\nu} = 0. \quad (3.13)$$

A partir da Eq. 3.13, podemos definir os elementos de superposição ( $S_{\mu\nu}$ ) e da matriz de fock ( $F_{\mu\nu}$ ) como

$$S_{\mu\nu} = \int g_{\mu}(r_1)g_{\nu}(r_1)d\tau, \quad (3.14)$$

$$F_{\mu\nu} = \int g_{\mu}(r)f(r)g_{\nu}(r)d\tau. \quad (3.15)$$

Desse modo, os termos  $F_{\mu\nu}$  podem ser descritos da seguinte forma:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda=1}^k \sum_{\sigma=1}^k P_{\lambda\sigma} \left[ \langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\sigma | \nu\lambda \rangle \right]. \quad (3.16)$$

As integrais de interação eletrônica em função das equações de base já conhecidas na Eq.3.10, são representadas através de

$$\langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle = \iint g_{\mu}^*(r_1)g_{\lambda}^*(r_2)r_{12}^{-1}g_{\nu}(r_2)g_{\sigma}(r_1)d\tau_1d\tau_2. \quad (3.17)$$

Os elementos da matriz de densidade eletrônica são dados por

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{q=1}^{N/2} C_{\lambda q}C_{\sigma q}^*. \quad (3.18)$$

A solução para a equação de HFR é obtida a partir da diagonalização da matriz de fock. Levando em consideração que o operador de fock depende dos orbitais moleculares, podemos resolver as equações de HFR progressivamente, assumindo que

$$\det(F_{\mu\nu} - \varepsilon_p S_{\mu\nu}) = 0. \quad (3.19)$$

Escrevendo a Eq. 3.19 em uma forma matricial temos

$$FC = SC\varepsilon, \quad (3.20)$$

onde C é uma matriz quadrada de dimensão k e coeficientes de expansão iguais a  $C_{vp}$ , ou seja,

$$C = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & \dots & C_{1k} \\ C_{21} & C_{22} & \dots & C_{2k} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ C_{k1} & C_{k2} & \dots & C_{kk} \end{bmatrix}. \quad (3.21)$$

A matriz diagonal gerada pelas energias orbitais é definida por  $\varepsilon$ . (Eq. 3.22)

$$\varepsilon = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \varepsilon_k \end{bmatrix}. \quad (3.22)$$

As equações compactas na Eq. 3.20 são transcendentais e não-lineares, já que a matriz de fock é dependente dos coeficientes de expansão dados na Eq. 3.16. Além disso, o somatório de funções de base atômica, visto na Eq. 3.10, não é ortogonal e, por consequência, a matriz de superposição  $S$  não é uma matriz unitária. Desse ponto de vista, o problema em definir os orbitais HF e suas respectivas energias está na solução da Eq. 3.20, que pode ser numericamente resolvida através do método de campo auto-consistente<sup>39</sup> (SCF).<sup>30,40</sup>

A matriz de superposição  $S$  é uma matriz hermitiana, pois possui elementos iguais a 1 na diagonal principal e valores menores que 1 nos demais componentes da matriz, assim, suas propriedades são simétricas e seus autovalores são reais. Desse modo, é possível ortogonalizar as funções de base (Eq. 3.10) e reduzir a equação matricial (Eq. 3.20) a uma relação de autovalor facilmente esclarecido pelo método SCF.<sup>30</sup>

Apesar de Roothaan e outros métodos Pós-HF viabilizarem o uso da equação diferencial de HF, a correlação eletrônica segue desprezada, prejudicando o cálculo de energias e outras propriedades eletrônicas. Além disso, a função de onda de uma molécula polieletrônica possui um excesso de informações e ausência de significado físico direto. O termo de repulsão eletrônica dentro do operador Hamiltoniano é extremamente complexo devido a um grande número de interações elétron-elétron e a separação de variáveis das equações parciais torna-se inviável matematicamente. Assim, surge a busca por métodos alternativos que descrevam propriedades eletrônicas através de funções com menos variáveis do que a função de onda, incluindo a correlação eletrônica e com baixo custo computacional.<sup>31</sup>

### 3.3 Teoria do Funcional da Densidade

No campo da química quântica, uma das teorias desenvolvidas sobre estados de movimento eletrônico foi o modelo Thomas-Fermi, este evidenciou o uso da densidade eletrônica como uma solução da equação de Schrodinger. Proposto por Thomas<sup>41</sup> e Fermi<sup>42</sup> no estudo de sistemas cristalinos, o método sugere que os elétrons de um estado eletrônico de um gás podem ser uniformemente distribuídos em um cubo com o comprimento da aresta igual à constante de Planck ( $h = 6,62607015 \times 10^{-34} J \cdot s$ ), em um sistema tridimensional que contém um espaço de fase de seis dimensões (três dimensões para posição e três para momento), sem a presença de um campo magnético. Desse modo, o potencial externo é dado por meio

do potencial de interação núcleo-elétron que pode ser obtido através da carga nuclear e pela densidade eletrônica.<sup>19,41,42</sup>

A energia cinética (T) dos elétrons determinada por Thomas-Fermi pode ser descrita em função da densidade ( $\rho$ ), conforme:<sup>19</sup>

$$T^{TF}[\rho] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}}(\vec{r})d\vec{r}. \quad (3.23)$$

A primeira Aproximação de Densidade Local (Local Density Approximation, LDA) para a energia de troca-correlação é fundamentada neste sistema, que pode ser utilizado como um funcional da energia cinética dentro do Hamiltoniano e excluir a dependência da função de onda N-dimensional.<sup>19</sup> Apesar da contribuição, o modelo de aproximação desenvolvido por Thomas-Fermi não obteve credibilidade porque seus resultados para cálculos de estrutura eletrônica não incluem os efeitos resultantes da troca-correlação eletrônica.

### 3.3.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Ao longo da década de 1960, a Teoria do Funcional da Densidade (Density Functional Theory, DFT) ganhou notoriedade na comunidade científica utilizando a densidade eletrônica como variável de estudo.<sup>43,44</sup> Em 1964, Hohenberg e Kohn<sup>43</sup>, usaram a teoria introduzida por Thomas-Fermi para provar que a energia molecular do estado fundamental para moléculas não-degeneradas, assim como, sua função de onda e todas as demais propriedades eletrônicas, podem ser determinadas pela densidade de probabilidade eletrônica no estado fundamental.

Hohenberg e Kohn (HK) introduziram dois teoremas como base para a DFT. O primeiro, evidencia que potenciais externos diferentes não podem resultar na mesma densidade eletrônica no estado fundamental.<sup>43</sup> O potencial externo,  $v(\vec{r})$ , dado pela Eq. 3.24, é produzido por cargas externas ao sistema de elétrons, representado na DFT como o potencial de interação núcleo-elétron. Assim,  $v(\vec{r})$  é um funcional único da densidade eletrônica ( $\rho(\vec{r})$ ), para sistemas de estado fundamental não-degenerado com partículas interagentes.

$$v(\vec{r}) = \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}}. \quad (3.24)$$

Satisfazendo as condições em que  $\rho(r) > 0$  e  $\int \rho(r) dx = N$  e, substituindo a Eq. 3.24 em Eq. 3.3, o Hamiltoniano Eletrônico pode ser escrito como:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \rho(\vec{r}) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (3.25)$$

Por conseguinte, é possível determinar a energia total em função da densidade,  $E_0(\rho_0)$ , ao calcular a média para cada termo da Eq. 3.25 no estado fundamental:

$$E_0 = E_0[\rho_0] = \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0] + \bar{V}_{Ne}[\rho_0], \quad (3.26)$$

onde  $\hat{T}[\rho_0]$  é o operador da energia cinética dos elétrons,  $\hat{V}_{ee}[\rho_0]$  o operador da repulsão entre os elétrons e  $\hat{V}_{Ne}[\rho_0]$  o operador de interação do potencial elétron-núcleo, sendo as barras utilizadas para indicar os valores médios. Desse modo,  $\bar{V}_{Ne}[\rho_0]$  é o valor esperado para a média do operador  $\hat{V}_{Ne}[\rho_0] = \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i)$  que, para a função de onda no estado fundamental ( $\psi_0$ ), é dada por:

$$\bar{V}_{Ne}[\rho_0] = \langle \psi_0 | \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i) | \psi_0 \rangle = \int \rho_0(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (3.27)$$

Apesar do valor de  $\bar{V}_{Ne}[\rho_0]$  ter uma fórmula definida (Eq. 3.27),  $\bar{T}[\rho_0]$  e  $\bar{V}_{ee}[\rho_0]$  independem do potencial externo e podem ser isolados em um funcional universal,  $F_{HK}(\rho_0)$ , conforme:

$$F_{HK}[\rho_0] \equiv \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0]. \quad (3.28)$$

Portanto, é possível determinar a energia total de um sistema no estado fundamental não degenerado através da seguinte equação:

$$E_0 = E_0[\rho_0] = \int \rho_0(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r} + F_{HK}[\rho_0]. \quad (3.29)$$

O Segundo Teorema afirma que, à medida que existe um funcional de energia universal, a densidade eletrônica deve seguir o princípio variacional. Neste contexto,  $\rho(r)$  é definida especificamente para fornecer uma energia mínima (local) para o potencial externo, partindo do pressuposto de que qualquer função de densidade eletrônica que for empregada em teste resultará em uma energia maior ou igual à verdadeira energia do estado fundamental.<sup>19,43,45</sup>

Embora Hohenberg e Kohn apresentem um funcional universal que contém todas as informações energéticas, incluindo a energia cinética e as interações eletrônicas, a teoria desenvolvida não possui um algoritmo simples para cálculos de estruturas eletrônicas. Além disso, o modelo não fornece uma metodologia prática para a obtenção da densidade eletrônica caso a função de onda do estado fundamental ou o funcional exato de troca-correlação eletrônica seja desconhecido.

### 3.3.2 Kohn-Sham

Em 1965, Walter Kohn e Lu Jeu Sham propuseram uma metodologia para definir o funcional de energia universal (Eq. 3.28) calculando a densidade eletrônica,  $\rho_0$ , de maneira independente da função de onda.<sup>46</sup> O modelo ficou conhecido como método Kohn-Sham (KS) e baseia-se em considerar um sistema fictício (*fic*) que tenha o mesmo número de elétrons que o sistema original (N elétrons e M núcleos) para determinar a densidade eletrônica.

Em conformidade com o primeiro Teorema de HK, o sistema fictício deve gerar uma densidade eletrônica equivalente à real quando exposto ao mesmo potencial externo que o sistema de referência ( $v_s(\vec{r}_i)$ ), ou seja:<sup>31</sup>

$$\rho_{fic}(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r}) . \quad (3.30)$$

O sistema fictício é composto por N elétrons não-interagentes e, conseqüentemente, o Hamiltoniano total deste sistema será igual ao somatório de Hamiltonianos monoelétrônicos.<sup>31</sup> Denominado Hamiltoniano de Kohn-Sham ( $\hat{h}_i^{KS}$ ), o Hamiltoniano para um elétron  $i$  corresponde à soma da energia cinética do elétron e do potencial externo exercido sobre ele, conforme:

$$\hat{h}_i^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_{fic}(\vec{r}_i) . \quad (3.31)$$

Logo, para cada um dos N elétrons do sistema, o Hamiltoniano total será:

$$\hat{H}_{fic} = \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_{fic}(\vec{r}_i) \right] \equiv \sum_{i=1}^N \hat{h}_i^{KS} . \quad (3.32)$$

A condição de antissimetria sobre o sistema com partículas não-interagentes indica que a função de onda no estado fundamental  $\psi_{s,0}$  é dada pelo determinante de Slater de spin-orbital do sistema de referência com menor energia  $u_i^{KS}$ .<sup>31</sup>

$$\psi_{s,0} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det |u_1^{KS} u_2^{KS} \dots u_n^{KS}| , \quad u_i^{KS} = \phi_i^{KS}(r_i) \sigma_i . \quad (3.33)$$

A parte espacial  $\phi_i^{KS}$  de cada spin-orbital é uma autofunção do operador Hamiltoniano de Kohn-Sham,  $h_i^{KS}$ ,

$$\hat{h}_i^{KS} \phi_i^{KS} = \varepsilon_i^{KS} \phi_i^{KS} , \quad (3.34)$$

em que  $\sigma_i$  uma função de spin ( $\alpha$  ou  $\beta$ ) e  $\varepsilon_i^{KS}$  indica a energia dos orbitais de Kohn-Sham para um estado fundamental.

A densidade de probabilidade para a função de onda do estado fundamental do sistema fictício é resultado da soma da densidade de probabilidade total de cada orbital, conforme a expressão:

$$\rho(\vec{r}) = \rho_{fic}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i^{KS}|^2. \quad (3.35)$$

O método Kohn-Sham utiliza o potencial de interação elétron-elétron do funcional da densidade para encontrar a energia mínima do sistema e determinar as energias orbitais e seus correspondentes orbitais moleculares. A introdução dos orbitais proposta por KS melhora a representação da energia cinética nos modelos computacionais.<sup>19</sup>

A teoria visa dividir o funcional da energia cinética em uma parte que pode ser precisamente calculada e outra que consiste em uma pequena correção. Para isso, Kohn e Sham refinaram o funcional de energia universal de Hohenberg–Kohn (3.28) definindo a quantidade  $\Delta\bar{T}[\rho]$  como o desvio da energia cinética eletrônica real em relação sistema de referência:<sup>45</sup>

$$\Delta\bar{T}[\rho] \equiv \bar{T}[\rho] - \bar{T}_{fic}[\rho]. \quad (3.36)$$

Enquanto que, o termo  $\bar{V}_{ee}[\rho]$  passa a ser descrito como a diferença entre a energia de repulsão elétron-elétron real e a energia de repulsão coulombiana de uma nuvem de carga clássica. Por definição, a energia de repulsão eletrostática clássica é dada pela soma das energias de repulsão de pares de elementos de volume infinitesimal  $\rho(r_1)dr_1$  e  $\rho(r_2)dr_2$ , com distância  $r_{12}$ , multiplicado por  $1/2$ .<sup>45</sup> Portanto:

$$\Delta\bar{V}_{ee}[\rho] = \bar{V}_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)dr_2}{r_{12}} dr_1 dr_2. \quad (3.37)$$

Assim, o funcional  $F_{HK}(\rho_0)$  pode ser reescrito em termos quânticos (energia cinética do sistema de referência) e clássicos (correlação eletrônica de um sistema clássico) ao substituirmos Eq. 3.36 e Eq. 3.37 em Eq. 3.29:

$$E_0[\rho_0] = \int \rho_0(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)dr_2}{r_{12}} dr_1 dr_2 + \Delta\bar{T}[\rho] + \Delta\bar{V}_{ee}[\rho] + \bar{T}_{fic}[\rho]. \quad (3.38)$$

Conforme visto anteriormente, os termos  $\Delta\bar{T}[\rho]$  e  $\Delta\bar{V}_{ee}[\rho]$  não possuem formas definidas, por isso, é comum acomodá-las dentro de um funcional de troca correlação:

$$E_{xc}[\rho] = \Delta\bar{T}[\rho] + \Delta\bar{V}_{ee}[\rho]. \quad (3.39)$$

Desse modo, a energia total  $E(\rho)$  (Eq. 3.40) passa a ser expressa em três termos que incluem as principais energias do estado fundamental e podem ser facilmente calculados a partir da densidade eletrônica, e um quarto termo relativamente pequeno, o funcional de troca-correlação ( $E_{xc}$ ), que pode ser aproximado via método KS-DFT. A precisão e eficiência de cálculos de propriedades moleculares baseados em Kohn-Sham, estão intimamente ligadas a uma boa aproximação para o funcional  $E_{xc}$ .<sup>31,45</sup>

$$E_0[\rho_0] = \int \rho_0(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r} + \bar{T}_{fic}[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)dr_2}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho]. \quad (3.40)$$

Partindo do pressuposto de que a densidade eletrônica do sistema fictício é a mesma do estado fundamental (Eq. 3.35) cuja função de onda é determinada por um determinante de Slater (Eq. 3.33), o primeiro termo da Eq. 3.40, antes nomeado por HK como  $\bar{V}_{Ne}[\rho_0]$ , pode ser redefinido como a soma da atração entre o núcleo e a densidade eletrônica.<sup>32</sup>

$$\int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r} = - \sum_{A=1}^M Z_A \int \frac{\rho(\vec{r}_1)}{r_{1A}} d\vec{r}_1. \quad (3.41)$$

Uma vez que os  $N$  elétrons não interagem entre si, o termo  $\bar{T}_{fic}[\rho]$  é analogicamente igual a energia cinética média dos elétrons na teoria HF:

$$\bar{T}_{fic}[\rho] = -\frac{1}{2} \langle \Psi_s | \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 | \Psi_s \rangle. \quad (3.42)$$

Como os determinantes não diferem em nenhum spin-orbital, aplicam-se as regras de Slater-Condon<sup>31</sup> para encontrar o elemento de matriz:

$$\bar{T}_{fic}[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \phi_i(1) | \nabla_i^2 | \phi_i(1) \rangle. \quad (3.43)$$

Substituindo a Eq. 3.43 em Eq. 3.40, obtemos:

$$E_0[\rho_0] = - \sum_{A=1}^M Z_A \int \frac{\rho(\vec{r}_1)}{r_{1A}} d\vec{r}_1 - \frac{1}{2} \langle \phi_i(1) | \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 | \phi_i(1) \rangle + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)dr_2}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho]. \quad (3.44)$$

Segundo o método variacional de Hohenberg–Kohn, é possível determinar a energia do estado fundamental,  $E[\rho]$ , variando  $\rho$  desde que  $\int \rho dx = n$ .<sup>31</sup> De forma análoga, é plausível minimizar os orbitais de Kohn-Sham para encontrar  $E[\rho]$ , uma vez que  $\phi_i^{KS}$  determina  $\rho$

(Eq. 3.35).<sup>31,43</sup> Ao longo da minimização, os orbitais KS devem permanecer ortonormais, ou seja:

$$\int \phi_i^*(1) \phi_i(1) d\vec{r}, \quad (3.45)$$

$$i \neq j, \delta_{ij} = 0, \quad (3.46)$$

$$i = j, \delta_{ij} = 1, \quad (3.47)$$

em que  $\delta_{ij}$  é a delta de Kronecker e a minimização simultânea de N orbitais de KS ocorre via método dos multiplicadores indeterminados de Lagrange com a seguinte condição de extremo:

$$\delta(E[\rho] - \varepsilon_i \int |\phi_i|^2 d\vec{r}_i) = \frac{\partial E}{\partial \phi_i} - \varepsilon_i \frac{\partial}{\partial \phi_i^*} \int |\phi_i|^2 d\vec{r}_i, \quad (3.48)$$

de modo que  $\varepsilon_i$  é o multiplicador indeterminado de Lagrange que representa derivada da energia total em relação à ocupação do estado  $i$ , conforme o Teorema de Janak.<sup>47</sup>

Reescrevendo o funcional da energia da Eq. 3.44 em termos dos orbitais KS temos:

$$E[\rho_0] = - \sum_{A=1}^M Z_A \int \frac{|\phi_i(1)|^2}{r_{iA}} d\vec{r}_i - \frac{1}{2} \langle \phi_i(1) | \sum_{i=1}^N \nabla^2 | \phi_i(1) \rangle + \frac{1}{2} \iint \frac{|\phi_i(1)|^2 |\phi_j(1)|^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} d\vec{r}_i d\vec{r}_j + E_{xc}[\rho]. \quad (3.49)$$

Os orbitais de Kohn-Sham que minimizam a expressão Eq. 3.49 para a energia do estado fundamental molecular devem satisfazer a equação:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + v_{xc}(1) \right] \phi_i(1) = \varepsilon_i^{KS} \phi_i(1). \quad (3.50)$$

Sendo  $\varepsilon_i^{KS}$  os níveis de energia de Kohn–Sham,  $v_{xc}$  o potencial de troca-correlação, e a expressão entre colchetes o operador de Kohn–Sham ( $h^{KS}$ ). Assim como nas equações de HF, para um sistema de camada fechada com  $n$  orbitais moleculares ocupados, existem  $n$  equações que correspondem à metade do número de elétrons.<sup>45</sup>

Portanto, o operador  $h^{KS}$  é equivalente ao operador de Fock, utilizado nas equações de Hartree–Fock, com exceção dos operadores de troca,  $-\sum_{j=1}^n \hat{k}_j$ , que são substituídos por  $v_{xc}$  para incluir os efeitos tanto de troca quanto de correlação eletrônica.<sup>31</sup>

O potencial de troca-correlação é uma derivada funcional da energia de troca-correlação:

$$v_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho}. \quad (3.51)$$

É importante ressaltar que este funcional de troca-correlação possui todas informações quanto-mecânicas não supridas nos outros três termos, no entanto, a teoria de KS carece de um processo sistematizado para calcular a energia de troca-correlação ( $E_{xc}$ ) com exatidão. Em contrapartida, ainda que haja a ausência de uma forma explícita para  $E_{xc}$  e  $v_{xc}$ , a DFT é considerada exata.<sup>31</sup> Por essa razão, as pesquisas teóricas fundamentadas na DFT buscam aproximações para o funcional de troca-correlação, a fim de melhorar as propriedades moleculares calculadas pelo método.

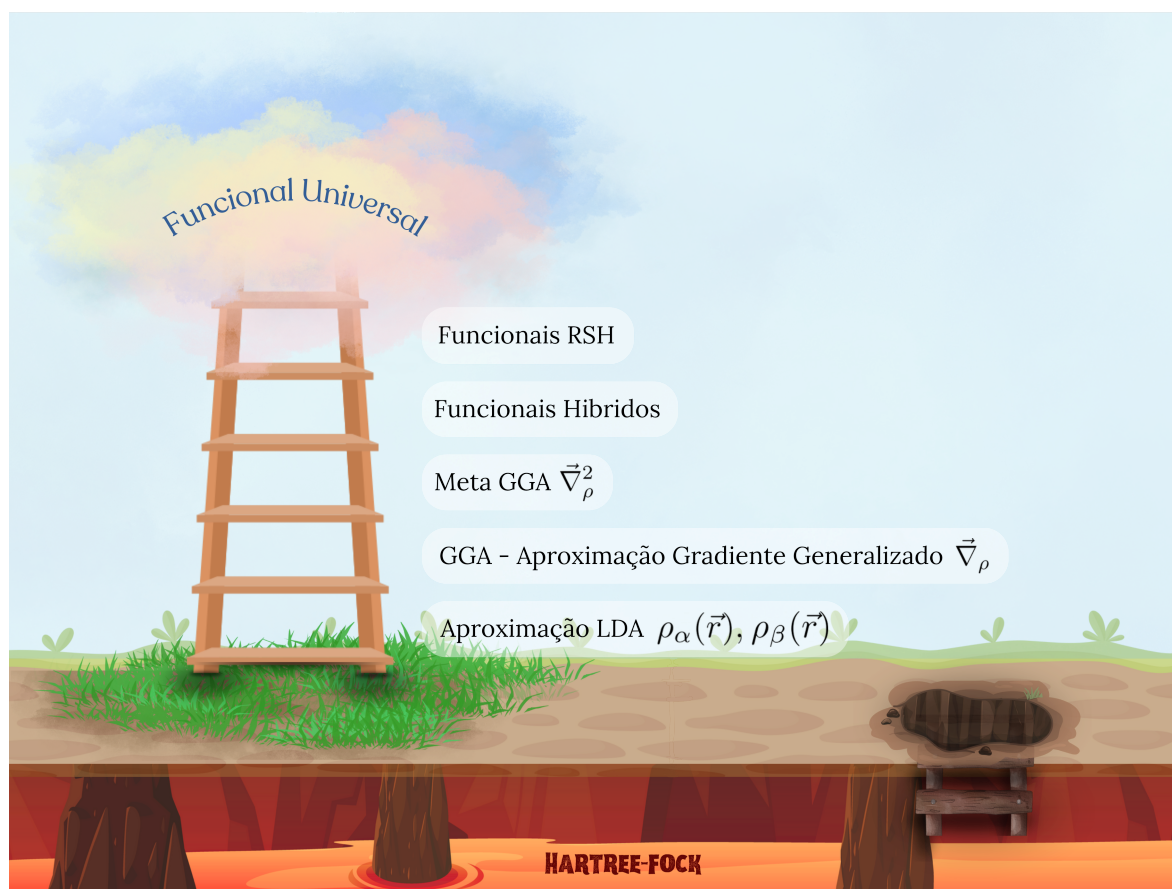
### 3.4 Aproximações para o Funcional de Troca-Correlação

Diversos tipos de funcionais foram desenvolvidos ao decorrer dos anos, tais como: LDA<sup>48</sup>, GGA<sup>49-51</sup>, Híbridos<sup>21,49</sup>, RSH<sup>52,53</sup>, entre outros. Normalmente, as aproximações são classificadas usando a “escada de Jacó”<sup>54</sup> (Figura 3.2), estabelecendo uma analogia com a história bíblica ao representar os funcionais mais complexos nos degraus mais altos, de modo que estes estariam mais próximos do “paraíso”, que, no caso da DFT, seriam os resultados exatos obtidos com o Funcional Universal.

O conjunto de funcionais representados na Figura 3.2 são ordenados de acordo com seu grau de aproximação, de modo que, quanto mais alto o degrau, maior é a complexidade e acurácia deste funcional. Apesar da tendência geral de melhora na precisão conforme a subida nos degraus, o desempenho entre funcionais de um mesmo nível pode variar muito. Por isso, é importante o estudo de benchmark para avaliar o desempenho de qualquer funcional em relação a alguma propriedade de interesse.<sup>55</sup>

As aproximações de degraus mais altos incluem elementos de degraus inferiores, estes possuem sua importância e complementam os funcionais de maior precisão. Podemos escolher um funcional em qualquer um dos degraus conforme as exigências de precisão e os recursos disponíveis para o cálculo.<sup>54</sup>

Na Figura 3.2 estão representadas as categorias mais relevantes, incluindo os funcionais LDA, aproximações de gradiente generalizado (GGA), meta-GGA (mGGA), funcionais híbridos e RSH. Os funcionais retratados até o terceiro degrau não incluem a troca de Fock e são chamados funcionais locais ou semi locais. Já os funcionais incluídos acima, os híbridos e RSH, incluem a troca de fock. Apesar da representação destes, é possível adicionar outros degraus para funcionais explicitamente não-locais da densidade<sup>56</sup>, para correções de auto-interação<sup>54</sup>, dentre outras circunstâncias.<sup>54,55</sup>



**Figura 3.2:** Analogia à escada de Jacó das aproximações dos funcionais de troca-correlação, versão adaptada de Bursch<sup>55</sup>. Quanto mais alto o degrau, mais complexa é a aproximação do funcional e, teoricamente, maior é a precisão dessa aproximação.

### 3.4.1 Aproximação da Densidade Local (LDA)

Os funcionais de aproximação da densidade local (*Local Density Approximation-LDA*) consideram a energia de troca no modelo de gás de elétrons uniformes em um elemento de volume infinitesimal, computado como a soma das contribuições de troca-correlação por elétron. Normalmente, esses funcionais são aplicados em sistemas em que a densidade eletrônica não varia, sendo amplamente utilizados na comunidade de matéria condensada.<sup>57,58</sup>

Derivado da Eq. 3.23 desenvolvida por Thomas-Fermi e, posteriormente, aprimorada por Hohenberg-Kohn, o funcional LDA considera a variação da densidade eletrônica lentamente com relação ao espaço  $\vec{r}$ , para definir  $E_{xc}[\rho]$  como:<sup>31</sup>

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r}, \quad (3.52)$$

na qual,  $\epsilon_{xc}$  é a energia de troca-correlação para cada elétron em um gás de elétrons homogêneo de densidade  $\rho$ . É conveniente escrever a energia de troca e correlação como a soma das contribuições de troca e de correlação,

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = E_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] + E_c^{LDA}[\rho(\vec{r})]. \quad (3.53)$$

A densidade eletrônica de energia de troca foi definida por Bloch e Dirac como:<sup>59,60</sup>

$$E_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4\pi} (3\pi^2\rho)^{1/3}. \quad (3.54)$$

Já a energia de correlação,  $E_c^{LDA}$ , pode ser encontrada a partir de cálculos de Monte Carlo quântico, que resultam em expressões analíticas.<sup>57,59</sup>

A partir da Eq. 3.51, é possível definir o potencial de troca-correlação no LDA como:

$$V_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = (\epsilon_x^{LDA} + \epsilon_c^{LDA})[\rho(\vec{r})] + \rho(\vec{r}) \left( \frac{\partial \epsilon_c^{LDA}}{\partial \rho} + \frac{\partial \epsilon_x^{LDA}}{\partial \rho} \right). \quad (3.55)$$

A aproximação LDA é considerada simples, entretanto, sua definição levou a resultados surpreendentes durante o período de ascensão da DFT, e ainda é utilizada na atualidade em estudos de estádios sólidos.<sup>57</sup> Além disso, apesar deste funcional não apresentar resultados satisfatórios em cálculos de estrutura eletrônica de sistemas heterogêneos, é peça fundamental para o desenvolvimento de outros funcionais como LSDA e GGA, por exemplo.

A aproximação da densidade de spin local (*Local Spin Density Approximation-LSDA*) inclui as densidades de spin à aproximação LDA e é mais precisa para moléculas de camada aberta e geometrias próximas da dissociação. Na LDA os elétrons com spins opostos estão emparelhados no mesmo orbital KS espacial, enquanto que, na aproximação LSDA os elétrons são dispostos em diferentes orbitais espaciais,  $\psi_i\alpha$  e  $\psi_i\beta$ , de modo similar ao método UHF (Unrestricted Hartree-Fock).<sup>31</sup>

A LSDA geralmente é uma melhor aproximação para Exc do que para Ex ou Ec separadamente, uma vez que a energia de troca e a energia de correlação possuem não-localidades opostas que tendem a se cancelar quando estas são aproximadas.<sup>54</sup>

### 3.4.2 Aproximação Gradiente Generalizado (GGA)

Em busca de ampliar a valia dos funcionais DFT em sistemas não-homogêneos foram desenvolvidos os funcionais de aproximação gradiente generalizado (*Generalized-Gradient Approximation-GGA*) como uma correção adicionada ao efeito da variação da densidade

eletrônica com a posição nos funcionais LDA e LSDA.<sup>29,49</sup> Nesta aproximação, são incluídos gradientes de  $\rho(\vec{r})$  (primeira derivada da densidade eletrônica) nos funcionais de troca correlação,  $E_{xc}$ , com o objetivo de melhorar a descrição de propriedades para sistemas não homogêneos.<sup>49</sup> Partindo da equação

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d\vec{r}, \quad (3.56)$$

o  $E_{xc}$  foi substituído por uma função semi-local analítica a fim de viabilizar a parametrização. Desta forma, a troca-correlação não leva em consideração apenas a contribuição local, mas também a vizinhança infinitesimal de densidade  $\nabla\rho(\vec{r})$ .<sup>29,33</sup> Então, podemos escrever a aproximação GGA como uma correção adicionada à aproximação LDA, conforme a equação:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] + \Delta E_{xc}^{GGA} \left[ \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{\rho^{4/3}(\vec{r})} \right]. \quad (3.57)$$

Dentre os funcionais GGA mais eminentes podemos citar o funcional de troca Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE)<sup>50</sup>, o funcional de troca Becke (B88) e a correlação Lee-Yang-Parr (LYP)<sup>49,51</sup>, conhecido como funcional BLYP.<sup>33</sup> Em comparação à aproximação LDA, os funcionais GGA indicam energias de atomização molecular e ligações químicas mais precisas.

### 3.4.3 Meta-GGA

Na expansão da matriz densidade baseada no momento de Fermi<sup>61</sup>, é possível incluir ao gradiente de  $\rho(\vec{r})$ , a densidade de energia cinética ( $\tau(\vec{r})$ ) e o laplaciano da densidade ( $\nabla^2\rho$ ).<sup>19,49</sup> Assim, a densidade de energia cinética dos orbitais de Kohn-Sham é dada por

$$\tau(\vec{r}) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{occ} |\nabla\phi(\vec{r})|^2. \quad (3.58)$$

Verifica-se que o laplaciano de densidade contém a mesma informação física que  $\tau(\vec{r})$ .<sup>19</sup> Uma vez que este deve seguir o funcional de energia cinética LDA de Thomas-Fermi e o termo de correção de Weizsäcker<sup>62</sup> na densidade de energia cinética, temos:

$$\begin{aligned}\tau &= \sum_{\sigma} \tau_{\sigma} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_i |\nabla \phi_{i\sigma}|^2, \\ \tau &= \sum_{\sigma} \left[ C_F \rho_{\sigma}^{\frac{5}{3}} + \frac{1}{72} \frac{|\nabla \rho_{\sigma}|^2}{\rho_{\sigma}} + \frac{1}{6} \nabla^2 \rho_{\sigma} + O(\nabla^4) \right].\end{aligned}\quad (3.59)$$

de modo que  $C_F$  é o coeficiente do funcional de energia cinética LDA dependente do spin de Thomas-Fermi dado por:

$$C_F = \frac{3}{10} (6\pi^2)^{2/3}. \quad (3.60)$$

A partir desta aproximação, conseguimos melhorar a aproximação GGA, gerando informações sobre  $\rho(\vec{r})$ ,  $\nabla\rho(\vec{r})$  e  $\nabla^2\rho$ .<sup>19,33</sup> Este funcional é chamado de meta-GGA e possui como forma geral a equação:

$$E_{xc}^{mGGA}[\rho(\vec{r})] = E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] + \Delta E_{xc}^{mGGA}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}), \nabla^2\rho(\vec{r}), \tau(\vec{r})]. \quad (3.61)$$

### 3.4.4 Funcionais Híbridos/ Conexão Adiabática

Em busca de controlar a extensão de interações intereletrônicas em sistemas polieletrônicos, o método de Conexão Adiabática visa calcular a energia de troca e correlação baseando-se no teorema de Hellmann-Feynman, através da integral<sup>29</sup>

$$E_{xc} = \int_0^1 \langle \Psi(\lambda) | V_{xc}(\lambda) | \Psi(\lambda) \rangle d\lambda, \quad (3.62)$$

em que  $\lambda$  descreve a extensão da interação elétron-elétron, variando de zero a 1. Ou seja, o parâmetro  $\lambda$  é utilizado para viabilizar a transição de um sistema não interagente para uma completa interação intereletrônica.<sup>33</sup> Isso pode ser observado através de uma interpretação geométrica, conforme representada por Cramer<sup>29</sup> e adaptado na Figura a seguir:

Ao calcularmos a área abaixo da curva representada na Figura 3.3, que delimita o valor esperado do operador  $V_{xc}$ , é possível encontrar o valor da energia de troca-correlação,  $E_{xc}$ . Visualizando a ilustração, temos que, quando  $\lambda = 0$ , o limite não interagente possui como único componente de  $V_{xc}$ , o operador de troca HF (resultado da antissimetria da função de onda). Isso ocorre porque o determinante de Slater dos orbitais de KS é a função de onda exata para o operador Hamiltoniano de sistemas não interagentes, que pode ser calculado de modo similar ao método HF, utilizando os orbitais de KS,  $\phi^{KS}$ , no lugar de uma função de onda de um elétron.<sup>29</sup>



adiabáticas entre o integral de troca de Hartree-Fock e o funcional de troca LDA, entre os funcionais de correlação LYP-GGA e LDA, assim como, combinar com o termo GGA do funcional de troca B88, que podem ser expressos como:

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_x^{LDA} + a_1(E_x^{HF} - E_x^{LDA}) + a_2\Delta E_x^{B88} + a_3(E_c^{LYP} - E_c^{VWN-LDA}). \quad (3.65)$$

Os parâmetros semi empíricos foram otimizados com valores iguais a  $a_1 = 0,20$ ,  $a_2 = 0,72$  e  $a_3 = 0,81$ . Dentre os funcionais modernos, o B3LYP é um dos métodos mais utilizados nos cálculos de química quântica, em virtude de seus resultados fornecerem propriedades químicas surpreendentemente precisas para pequenas moléculas. Entretanto, este método não se mostra conveniente para cálculos de reações químicas e propriedades químicas de sistemas grandes.<sup>19</sup>

A DFT possui duas falhas significativas em suas aproximações, o que chamamos de erro de auto-interação (SIE) e a ausência de efeitos de correlação de longo alcance. O SIE é resultado de uma interação fictícia residual de um elétron consigo mesmo, que ocorre em consequência do cancelamento do funcional de troca-correlação aproximado e da auto-interação Coulombiana, geralmente, este erro resulta em uma deslocalização excessiva da densidade eletrônica e estabilização de energia em casos excitados. Como uma forma de tentar corrigir este erro, os funcionais híbridos exploram a redução do SIE, ao substituir uma fração da troca aproximada do DFT pela troca de Fock.<sup>55</sup>

A negligência da correlação de longo alcance ocorre devido a natureza semilocal da correlação, resultando em um decaimento exponencial de interações entre fragmentos de densidade distantes e efeitos como a dispersão de London.<sup>55,66,67</sup> Apesar de ser uma falha intrínseca do DFT, a correlação de longo alcance pode ser facilmente corrigida nas aproximações atuais.<sup>67,68</sup>

### 3.4.5 Funcionais RSH

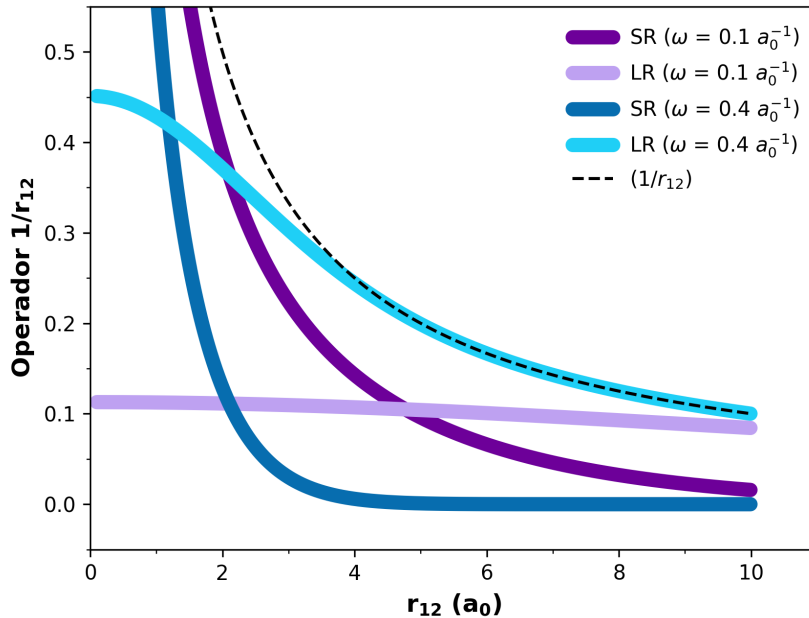
Os funcionais de troca convencionais, especialmente aqueles baseados em LDA e GGA, são representados na forma de um integral de coordenada de um único elétron. Dessa maneira, não são incluídas as interações explícitas entre os elétrons, fazendo necessário uma correção de longo alcance para estes funcionais.<sup>19</sup>

Então, Savin e Flad<sup>69</sup> (1995) propuseram um sistema de correção fundamentado na separação dos funcionais em contribuições de curto alcance (SR – Short Range) e longo alcance (LR – Long Range) com auxílio da função erro.<sup>32</sup>

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1 - \text{erf}(\omega r_{12})}{r_{12}} + \frac{\text{erf}(\omega r_{12})}{r_{12}}. \quad (3.66)$$

A função erro padrão (Eq. 3.66) é uma forma de correção da interação de troca de longo alcance da aproximação da densidade de spin local, onde o primeiro termo após a igualdade é a contribuição SR (descrito por uma aproximação de funcional DFT) e o segundo termo representa a contribuição LR (descrito pela energia de troca HF). A variável  $\omega$  é um parâmetro capaz de transicionar entre as interações de curto e de longo alcance. O sistema descrito acima visa encontrar uma ótima separação entre contribuições DFT e HF e recebe o nome de funcional RSH (Range Separated Hybrids).<sup>32,68</sup>

A integral de troca Hartree–Fock é fundamental para esta correção, uma vez que se trata de um integral explícito de coordenada de dois elétrons, na qual as interações de troca de longo alcance estão naturalmente integradas. O operador de Coulomb para dois elétrons é definido por  $1/r_{12}$  e, quando  $r_{12} = 1/2\omega$ , o operador deixa de ser regulado por interações SR e passa a ser dominado por LR. Quando  $\omega$  aproxima de zero, a interação de longo alcance é nula, e para valores  $\omega$  mais elevados, a interação de curto alcance é anulada, conforme representado na Figura 3.4.<sup>32,68,70</sup>



**Figura 3.4:** Comparação entre o operador de dois elétrons usual  $1/r_{12}$  e suas respectivas contribuições de curto alcance (SR) e longo alcance (LR) para diferentes valores do parâmetro de separação  $\omega$

O uso da função erro não é uma exigência fundamental para definir as correlações entre curto e longo alcance. Essa correção é inaplicável à maioria dos funcionais de troca convencionais, como GGA, pois esses normalmente não são derivados das correspondentes primeiras matrizes de densidade. Todavia, é uma ótima escolha para avaliar analiticamente as integrais de repulsão elétron-elétron por meio de um conjunto de funções de base gaussianas. O parâmetro  $\omega$  possui a função de monitorar a escala de distância com relação à separação de curto e longo alcance, introduzindo a blindagem na interação Coulombiana entre os elétrons existentes no sistema molecular.<sup>32,68</sup>

A alta aplicabilidade da correção de longo alcance implementada por Savin e Flad motivou o desenvolvimento de diversos outros funcionais corrigidos para essas interações.<sup>19</sup> Como por exemplo, a correção de longo alcance Método de Atenuação de Coulomb “Coulomb-attenuating method”<sup>71</sup> (CAM), que substitui a Eq. 3.66 por

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1 - [\alpha + \beta \cdot \text{erf}(\omega r_{12})]}{r_{12}} + \frac{[\alpha + \beta \cdot \text{erf}(\omega r_{12})]}{r_{12}}, \quad (3.67)$$

utilizando diversos valores para os parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$ , que devem satisfazer  $0 \leq \alpha + \beta \leq 1$ ,  $0 \leq \alpha \leq 1$  e  $0 \leq \beta \leq 1$ , dos quais  $\alpha = 0,19$  e  $\beta = 0,46$  são os mais comuns.<sup>19</sup> Por definição, quando  $\alpha = 0$  e  $\beta = 1$ , representamos os funcionais de correlação de longo alcance, como LC-BLYP, enquanto que  $\alpha \neq 0$  e  $\beta \neq 0$  indicam os funcionais CAM, como CAM-B3LYP. No caso de  $\alpha = 1$  e  $\beta \neq 0$ , são descritos os funcionais híbridos globais, como por exemplo, M06-HF.<sup>19,33,71</sup>

Outra proposta de correção divide o operador de Coulomb em curto alcance (LR), médio alcance (MR) e longo alcance (LR):<sup>72</sup>

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1 - \text{erf}(\omega_{SR} r_{12})}{r_{12}} + \frac{\text{erf}(\omega_{SR} r_{12}) - \text{erf}(\omega_{LR} r_{12})}{r_{12}} + \frac{\text{erf}(\omega_{LR} r_{12})}{r_{12}}. \quad (3.68)$$

Nesse caso, os parâmetros SR e LR não são mais os mesmos, devem obedecer a condição  $\omega_{LR} \leq \omega_{SR}$ . Quando  $\omega_{LR} = \omega_{SR}$ , retomamos a Eq. 3.66.<sup>32,72</sup>

De modo geral, podemos escrever a energia de troca para qualquer funcional híbrido ou RSH conforme:

$$E_{xc} = (1 - c_{SR})E_x^{SR-DFT} + c_{SR}E_x^{SR-HF} + (1 - c_{MR})E_x^{MR-DFT} + c_{MR}E_x^{MR-HF} + (1 - c_{LR})E_x^{LR-DFT} + c_{LR}E_x^{LR-HF}. \quad (3.69)$$

**Tabela 3.1:** Parâmetros de correção para os funcionais RSH.

Funcional	$\omega_{sr}$	$\omega_{lr}$	$c_{mr}$	$c_{lr}$
PBE0	0	0	0,25	0
B3LYP	0	0	0,2	0
LC-BLYP	0,47	0,47	0	1
M06-HF	0	0	1	0
LC-PBE	0,3	0,3	0	1
LC- $\omega$ PBE	0,4	0,4	0	1
$\omega$ B97X-D	0,2	0,2	0,222036	1
CAM-B3LYP	0,33	0,33	0,19	0,65

A Tabela 3.1 destaca os parâmetros de correção da Eq. 3.69 determinados para alguns dos funcionais mais utilizados.<sup>72</sup>

A maioria dos funcionais com correção para longo alcance apresenta alta reprodutibilidade de ligações de van der Waals, espectros eletrônicos, propriedades como polarizabilidades de cadeias longas<sup>68</sup>, excitação por transferência de carga<sup>73</sup>, propriedades ópticas não-lineares<sup>74</sup>, além de descrição de interações não covalentes<sup>75</sup>.<sup>19,32</sup>

### 3.5 Otimização de funcionais: Teorema de Koopmans

A maior contribuição do parâmetro  $\omega$  nos funcionais RSH é moderar a escala de distância para a separação entre curto e longo alcance. Para determiná-lo, é comum ajustar o seu valor para um determinado grupo de sistemas, como tentativa de validação. Körzdörfer e colaboradores mostram em seu trabalho que o parâmetro  $\omega$  é dependente das distâncias de correlação eletrônicas, principalmente no caso de compostos  $\pi$ -conjugados.<sup>70</sup> Por esta razão, surge a necessidade de otimização do parâmetro de separação  $\omega$  para cada um dos sistemas de interesse.<sup>32</sup>

A vantagem do método HF está intimamente relacionada à conexão entre a energia orbital e os potenciais de ionização (IPs), estabelecidos por meio do Teorema de Koopmans. Entretanto, essa condição não é satisfeita no método de aproximação KS. Considerando moléculas pequenas, as propriedades e simetria dos orbitais KS são similares aos de HF, mas, em sistemas maiores, a ordem de energia dos orbitais são frequentemente invertidas.<sup>76</sup> Na DFT, os funcionais de densidade com correção de longo alcance (LC) satisfazem o teorema de Koopmans, uma vez que o orbital HOMO do sistema no estado neutro seja igual ao potencial de ionização (IP), em que IP é dado por:<sup>32,33,76</sup>

$$IP = E_{gs}(\omega, N) - E_{gs}(\omega, N - 1) . \quad (3.70)$$

Na Eq. 3.70, os dois termos após a igualdade representam as energias do sistema neutro no estado fundamental e do estado catiônico, respectivamente. Tendo em vista a melhor descrição do IP, podemos otimizar o parâmetro  $\omega$  ao minimizar a equação:

$$\Delta IP(\omega) = |\epsilon_{HOMO}^{\omega} - E_{gs}(\omega, N) - E_{gs}(\omega, N - 1)|. \quad (3.71)$$

Assim, a Eq. 3.71 determina um valor de diretamente relacionado às condições eletrônicas do sistema desejado, favorecendo quantitativamente na predição de potenciais de ionização<sup>77</sup> e energias do orbital HOMO<sup>70</sup>, sem a necessidade de considerações empíricas. Em contrapartida, esse processo não inclui a descrição de grupos receptores por não ser capaz de determinar afinidades eletrônicas (EA) e energias do orbital LUMO. É possível contornar este problema ao considerar o IP do ânion N+1 como es equivalente à EA de um sistema de N elétrons, minimizando  $\omega$  conforme a seguinte equação:

$$-\epsilon_{HOMO(N+1)}^{\omega} = IP^{\omega}(N + 1) \equiv E_{gs}(\omega, N) - E_{gs}(\omega, N + 1). \quad (3.72)$$

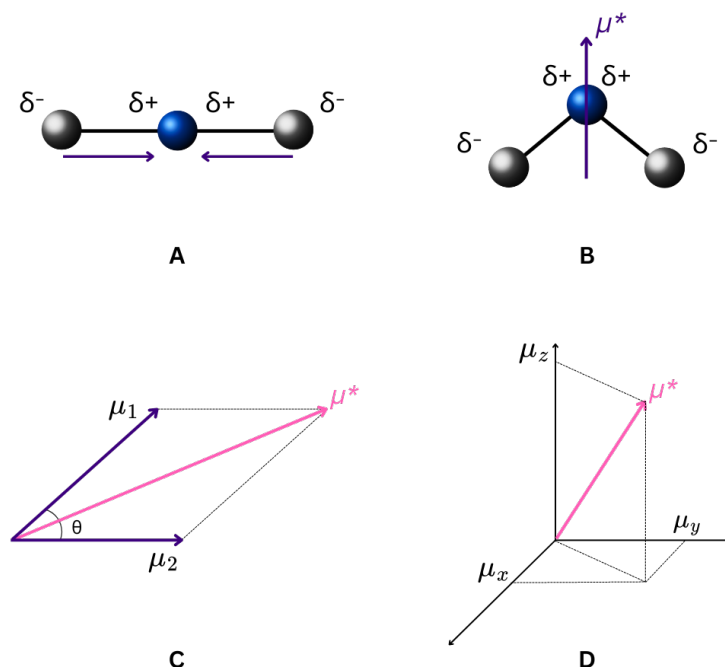
De acordo com as Eqs. 3.71 e 3.72, o parâmetro omega pode ser otimizado seguindo duas condições distintas. Como uma forma de diminuir o erro geral entre as duas aproximações, podemos minimizar a função custo,

$$J_{gap}(\omega) = \sqrt{(\epsilon_{HOMO(N)+IP(N)})^2 + (\epsilon_{HOMO(N+1)+IP(N+1)})^2}, \quad (3.73)$$

de modo que  $J_{gap}(\omega)$  é um dos esquemas de otimização do parâmetro ômega mais utilizados na química computacional. Utilizar essa definição para minimização melhora não apenas a descrição do potencial de ionização e das propriedades do grupo doador, mas também otimiza a afinidade eletrônica, melhorando a descrição das propriedades do grupo receptor.

### 3.6 Propriedades Ópticas

O momento dipolar permanente ( $\mu$ ) é resultado das cargas parciais geradas por diferenças de eletronegatividade e outros aspectos de interação entre os átomos de uma molécula.<sup>78</sup> O modelo apresentado nas Figuras 3.5A e 3.5B, indicam os momentos de dipolo induzido gerados em função das cargas parciais dos átomos de uma molécula simples. Para sistemas mais complexos, o momento de dipolo é dado pela resultante das componentes do plano cartesiano, seja em duas (3.5C) ou três direções (3.5D).



**Figura 3.5:** Representação do Momento de dipolo induzido em moléculas. A) Molécula com momento dipolar nulo. B) Molécula com momento dipolar diferente de zero. C) Molécula com momento dipolar em duas direções. D) Molécula com momento dipolar em três direções.

Quando moléculas com momento dipolar nulo passam a sofrer influência de um campo elétrico ( $F$ ), o rearranjo de cargas intramoleculares é alterado, gerando um momento dipolo induzido ( $\mu^*$ ). Caso a molécula possua um momento dipolar diferente de zero, a presença de um campo elétrico resultará em um momento induzido, que será somado ao momento dipolo permanente. O momento dipolar induzido é temporário, acaba assim que o campo elétrico externo é removido.<sup>78,79</sup>

A polarizabilidade ( $\alpha$ ) é definida como a resposta linear da disposição eletrônica de uma molécula sob exposição a um campo elétrico externo.<sup>18</sup> Assim, descrevemos a polarizabilidade elétrica como:

$$\alpha = \frac{\partial \mu}{\partial F}, \quad (3.74)$$

em que  $\alpha$  é o tensor de polarizabilidade, condicionado ao fato de que o momento dipolar induzido não está necessariamente na mesma direção que o campo aplicado. A título de

simplicação, consideramos a polarizabilidade como um escalar, assumindo que o campo elétrico e o dipolo estão paralelos e alinhados ao eixo z de um sistema de coordenadas.<sup>80</sup>

A variação energética provocada por um campo elétrico de baixa intensidade deve ser proporcional ao momento de dipolo da molécula. Ao passo que a intensidade do campo aumenta, a polarizabilidade perde o seu caráter linear em uma ordem crescente que denominamos como primeira ( $\beta$ ) e segunda ( $\gamma$ ) hiperpolarizabilidades, e assim sucessivamente. Neste contexto, a dependência entre o momento de dipolo e o campo elétrico se torna quadrática, fazendo com que o momento de dipolo seja proporcional à polarizabilidade. Eventualmente, essa dependência pode evoluir para uma relação cúbica, onde o momento de dipolo passa a ser proporcional à primeira hiperpolarizabilidade.<sup>79,81</sup> Portanto as polarizabilidades são tensores relacionados aos vetores do campo elétrico e do momento dipolar:

$$\mu^* = \mu + \alpha F + \beta F^2 + \gamma F^3 + \dots \quad (3.75)$$

Teoricamente, é possível calcular essas propriedades ópticas diferenciando a energia eletrônica em relação ao campo elétrico empregado. Assim, conforme o teorema de Hellman-Feynman, a energia pode ser expandida por uma série de Taylor em torno do campo elétrico, conforme:

$$\begin{aligned} E(F) = E_0 + \sum_1 \frac{\partial E}{\partial F} F_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial^2 E}{\partial F_i \partial F_j} F_i F_j + \frac{1}{6} \sum_{i,j,k} \frac{\partial^3 E}{\partial F_i \partial F_j \partial F_k} F_i F_j F_k + \\ + \frac{1}{24} \sum_{i,j,k,l} \frac{\partial^4 E}{\partial F_i \partial F_j \partial F_k \partial F_l} F_i F_j F_k F_l + \dots \end{aligned} \quad (3.76)$$

em outras palavras,

$$E(F) = E_0 + \mu F_i + \frac{1}{2} \alpha F_i F_j + \frac{1}{6} \beta F_i F_j F_k + \frac{1}{24} \gamma F_i F_j F_k F_l \dots \quad (3.77)$$

Tendo em vista a Eq. 3.77, todas as propriedades elétricas podem ser calculadas a partir de derivadas da energia em relação a um campo elétrico aplicado. Então, a polarizabilidade passa a ser expressa por:

$$\alpha_{ij} = \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial F_j} \right)_{F=0} = \left( \frac{\partial^2 E}{\partial F_i \partial F_j} \right)_{F=0} \quad (3.78)$$

O índice de refração é uma das propriedades elétricas fundamentais dos materiais ópticos que pode ser utilizada no desenvolvimento de componentes ópticos, como lentes ópticas,

discos ópticos, fibras plásticas e filmes de polímeros funcionais para telas planas. Uma boa previsão desta propriedade é extremamente relevante para aprimorar polímeros ópticos.<sup>82</sup> O índice de refração pode ser representado em função da polarizabilidade e densidade molecular, conforme a equação de Lorentz-Lorenz:<sup>83</sup>

$$\frac{N^2 - 1}{N^2 - 2} = \frac{4\pi}{3} \rho \alpha, \quad (3.79)$$

sendo  $N$  o índice de refração,  $\alpha$  a polarizabilidade e  $\rho$  a densidade. A variação na polarizabilidade das cadeias poliméricas acarreta na mudança de seus índices de refração de acordo com a orientação da molécula em relação a uma determinada fonte luminosa.<sup>11</sup>

Outra propriedade de grande interesse para a química dos materiais é o número de Abbe ( $v$ ), uma medida de dispersão do índice de refração que pode ser calculada como:<sup>84</sup>

$$v = \frac{N_D - 1}{N_F - N_C}. \quad (3.80)$$

Schellman (1974) e Kuhn (1930) investigaram que após a atividade óptica ser inserida no campo de espectroscopia molecular, a análise de comportamento óptico de absorção de bandas sugeridas por Cotton (1896) é favorecida em detrimento da interpretação de uma atividade óptica com um único comprimento de onda, o que permite a medição de luz polarizada circular.<sup>85</sup>

A polarização circular ocorre por ação da quiralidade helicoidal e é responsável pelo modo de propagação quiral de um feixe de luz para esquerda ou direita. Os sistemas luminescentes conhecidos como não-racêmicos quirais, como polímeros, realizam emissão diferencial da luz circularmente polarizada (direita e esquerda).<sup>86</sup>

Este fenômeno proporciona o desenvolvimento de materiais fotônicos para tecnologias avançadas, como por exemplo: displays 3D<sup>87</sup>; armazenamento e processamento de informações<sup>88,89</sup>; tomografia baseada em elipsometria<sup>90</sup>; e informações de spin (dispositivos baseados em spintrônica)<sup>91</sup>. Portanto, é possível utilizar o dicroísmo circular como uma espectroscopia fundamentada na absorção diferencial de luz que seja circularmente polarizada para direita e esquerda para uma estrutura quiral em seu estado fundamental.<sup>86</sup>

## Capítulo 4

### Metodologia

Neste trabalho propõe-se uma nova metodologia para a otimização de funcionais RSH, fundamentando-se fisicamente no princípio da mínima polarizabilidade. O capítulo aqui desenvolvido divide o esquema proposto em duas seções. A primeira seção descreve o sistema escolhido para validação do método e a segunda seção detalha os métodos computacionais utilizados para a otimização do funcional, além de descrever os cálculos realizados para obter as propriedades óptoeletrônicas do sistema.

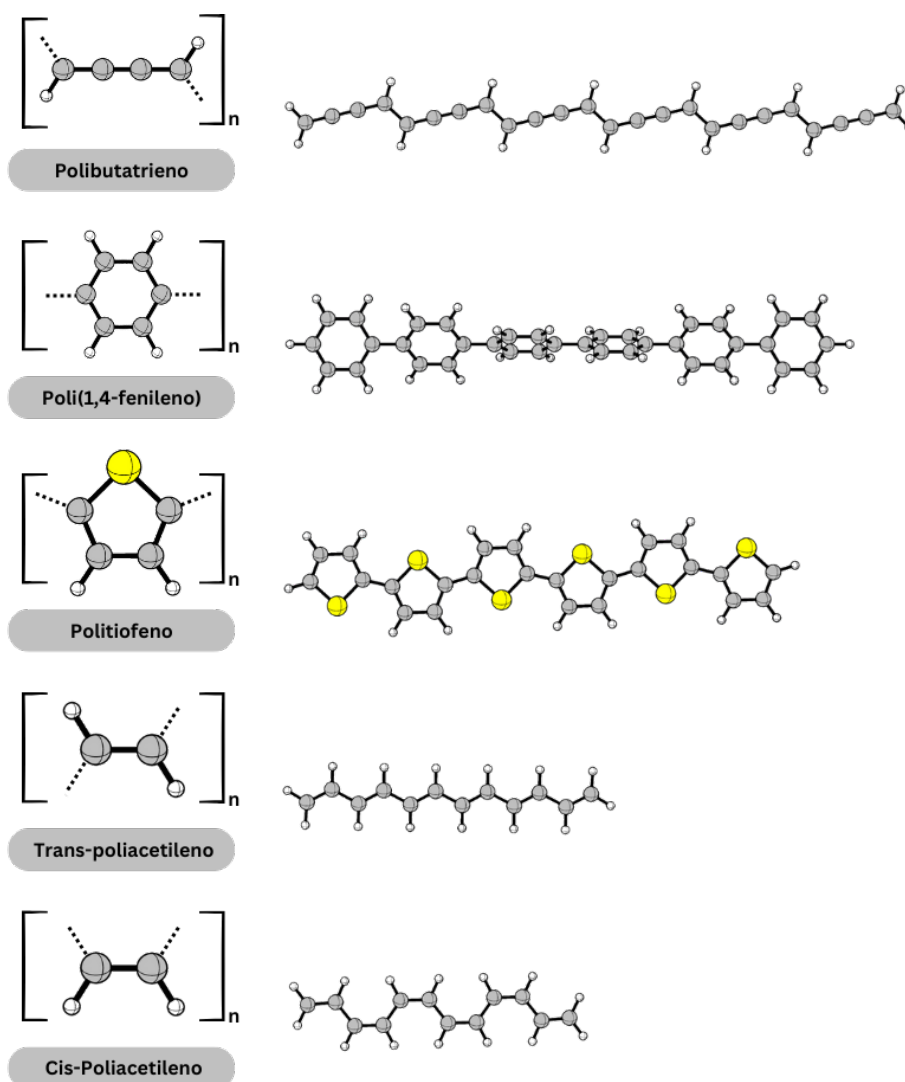
#### 4.1 Sistema

Dentre as moléculas utilizadas para investigar a validade do esquema proposto, destacamos o Polítiofeno (PT), Poli(1,4-fenileno) (PB), Trans-poliacetileno (trans-PA), Cis-poliacetileno (cis-PA) e Polibutatrieno (PBT), representados na Figura 4.1. A escolha destes polímeros foi feita mediante o interesse industrial e acadêmico em determinar e melhorar as propriedades ópticas dessas estruturas, uma vez que a busca por materiais orgânicos com propriedades ópticas específicas é um campo de pesquisa em constante crescimento.

Os polímeros orgânicos conjugados, como o PT e o PB, são de especial interesse em aplicações optoeletrônicas devido à sua capacidade de conduzir eletricidade e interagir com a luz. Entre os polímeros apresentados, PT é o mais versátil e eficiente para aplicações optoeletrônicas devido à sua conjugação, estabilidade térmica e elétrica, além de ser amplamente estudado e utilizado em dispositivos como células solares, transistores e filmes plásticos.<sup>6,7,92</sup> O PB também tem excelente aplicabilidade, especialmente em LEDs, semicondutores orgânicos e fotodetectores.<sup>2,8</sup>

O trans-PA é um polímero conjugado conhecido por sua alta estabilidade e condutividade elétrica, é usado em dispositivos optoeletrônicos, como diodos emissores de luz (LEDs) e painéis solares.<sup>93,94</sup> A forma cis, embora menos estável e mais reativa, é útil em certos sensores ópticos e dispositivos fotovoltaicos, onde as suas propriedades de absorção de luz podem ser aproveitadas para converter energia solar em eletricidade.<sup>25,95</sup> Além da estabilidade e reatividade, há diferenças muito marcantes entre o cis-PA e o trans-PA em suas respostas à fotoexcitação: o polímero cis emite luminescência na borda da banda e não é fotocondutor, enquanto o polímero trans é fotocondutor, mas não apresenta luminescência.<sup>96</sup>

As cadeias de PBT são sistemas  $\pi$ -conjugados que exibem elevadas propriedades ONL e são comumente utilizadas como protótipos em cálculos de função de onda para caracterizar propriedades ópticas de polímeros conjugados.<sup>97</sup> A estrutura molecular desse polímero apresenta padrões de alternância no comprimento de ligação, que aumentam a complexidade do sistema para cálculos via DFT.<sup>98</sup> Além disso, Olviedo e colaboradores, constataram que os estados eletrônicos de menor energia para o PBT não são singletos de camada fechada, sugerindo a necessidade de incluir os efeitos da quebra de simetria em cálculos de propriedades ópticas.<sup>99</sup> Logo, o PBT é um sistema interessante para investigar novas metodologias de cálculo de propriedades ópticas lineares e não lineares.



**Figura 4.1:** Polímeros investigados: Polibutatrieno (PBT), Poli(1,4-fenileno) (PB), Politiofeno (PT), Trans-poliacetileno (trans-PA) e Cis-poliacetileno (cis-PA).

No primeiro momento do estudo, com o objetivo de verificar o comportamento de  $\omega$  em diferentes funcionais, as geometrias dos polímeros foram otimizadas utilizando o funcional B3LYP e base atômica 6-31G(d) até o limite de 8 unidades monoméricas.

Para o estudo da influência da variação do tamanho da cadeia na polarizabilidade longitudinal,  $\alpha_{xx}$ , as geometrias do PB e PT foram otimizadas no funcional B3LYP e base def2svp, enquanto a do PBT foi extraída do artigo de Oviedo et al.<sup>99</sup>. Já as geometrias do cis-PA e trans-PA foram otimizadas utilizando o funcional B3LYP e base 6-31G(d). A escolha das bases e funcionais utilizados para a otimização das geometrias foi feita a fim de manter níveis de comparação entre o estudo e as propriedades existentes na literatura<sup>17,99,100</sup>.

## 4.2 Detalhes Computacionais

Todos os cálculos foram realizados pelo programa de química computacional *Gaussian* 16<sup>101</sup> e todas as implementações foram escritas em linguagem de programação python3.x. As figuras de orbitais moleculares foram desenvolvidas com auxílio do programa VMD<sup>102</sup>. As polarizabilidades foram calculadas em diferentes funcionais, como LC-BLYP<sup>21,49,52</sup>, LC- $\omega$ HPBE<sup>103-105</sup> e  $\omega$ B97XD<sup>52,53</sup> e base atômica 6-31++G(d,p). Para verificar a influência da cadeia, utilizamos o funcional LC-BLYP e as bases def2svp para o PT e PB, e 6-31+G(d) para o cis-PA, trans-PA e PBT. A inclusão da otimização dos funcionais foi feita por meio das Opções Internas (IOP) do Gaussian, configurando os overlays 3/107 e 3/108 para o valor de  $\omega$ .

As propriedades elétricas foram calculadas usando a palavra-chave "polar=gamma", por meio de um procedimento analítico de perturbação acoplada de Kohn-Sham (CPKS), com os mesmos funcionais e bases descritos acima. As polarizabilidades de primeira ordem foram calculadas através de cálculos estáticos e dinâmicos em que utilizamos as frequências de Fraunhofer<sup>84</sup>: 486,1 nm, 587,6 nm e 656,3 nm. Além dos cálculos realizados para o crescimento da cadeia do PT, em que utilizamos as frequências 589,592 nm para  $n = 1$  e 632,8 nm para  $n = 3, 4, 5$  e 6 a fim de comparação.

As polarizabilidades encontradas foram utilizados para obter o índice de refração utilizando a equação de Lorentz-Lorenz (Eq. 3.79).

### 4.2.1 Otimização de Funcionais: Princípio da Mínima Polarizabilidade

A dureza molecular ( $\eta$ ) pode ser definida como a segunda derivada parcial da energia em relação ao número de elétrons, sob a influência de um potencial externo constante.<sup>106</sup> Na DFT, a dureza é descrita a partir de

$$\eta = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_v = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_v, \quad (4.1)$$

em que  $E$  representa a energia total do sistema,  $N$  o número de elétrons,  $v$  o potencial externo e  $\mu$  o potencial químico.<sup>32</sup>

O potencial químico dos elétrons,  $\mu$ , está relacionado à eletronegatividade,  $\chi$ , através da expressão  $\chi = 1/2(IP + EA) = -\mu$ , onde  $IP$  é o potencial de ionização definido como  $IP = E(N - 1) - E(N)$  e  $EA$  a afinidade eletrônica, expressa por  $EA = E(N) - E(N + 1)$ .<sup>32,107,108</sup> Na DFT, a eletronegatividade local é interpretada através da variação funcional da energia de um sistema em relação ao número de elétrons, conforme a equação:

$$\chi = - \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_v. \quad (4.2)$$

A inclinação  $\left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_v$  é estritamente igual a  $\mu$ . Por este motivo, Parr e Pearson definiram que a dureza corresponde a:<sup>108</sup>

$$\eta \approx \frac{IP - EA}{2}. \quad (4.3)$$

No limite em que o teorema de Koopmans é válido, também é possível aproximar a dureza do sistema ao relacionar os termos das energias dos orbitais HOMO e LUMO, de modo que:<sup>30,109</sup>

$$\eta \approx \frac{\epsilon_{LUMO} - \epsilon_{HOMO}}{2}. \quad (4.4)$$

A partir da Eq. 4.4, nota-se que a dureza é diretamente proporcional ao gap HOMO-LUMO. O gap HOMO-LUMO, basicamente, determina a diferença de energia entre o estado fundamental. Logo, quanto maior o gap HOMO-LUMO, mais estável será a estrutura e maior será a dureza. Por outro lado, quando o gap HOMO-LUMO é baixo, temos uma estrutura denominada "macia", que caracteriza um sistema menos estável.<sup>110-112</sup>

O princípio da máxima dureza (MHP) diz que os sistemas moleculares tendem para a máxima dureza em busca do equilíbrio.<sup>113</sup> No contexto da química quântica, a ideia central do MHP pode ser uma ferramenta na otimização de funcionais, visando encontrar um valor de  $\omega$  que maximize a dureza através das equações:<sup>32</sup>

$$\eta_1(\omega) = \frac{E(N - 1, \omega) - E(N, \omega) - [E(N, \omega) - E(N + 1, \omega)]}{2}, \quad (4.5)$$

$$\eta_2(\omega) = \frac{\varepsilon_{LUMO}(N, \omega) - \varepsilon_{HOMO}(N, \omega)}{2}, \quad (4.6)$$

No Capítulo 3.6, elucidamos que a polarizabilidade é uma variação de segunda ordem na energia, medida através da resposta linear da densidade eletrônica sob a influência de um campo elétrico infinitesimal (F), expressa pela equação: <sup>114</sup>

$$\alpha_{i,j} = \left( \frac{\partial^2 E}{\partial F_i \partial F_j} \right), \quad i, j = x, y, z. \quad (4.7)$$

A polarizabilidade óptica pode ser determinada pela combinação da função de onda do estado fundamental com as funções de onda dos estados excitados. Moléculas com gap pequeno indicam uma baixa energia de excitação para o conjunto de estados excitados, são menos estáveis e, conseqüentemente, apresentam uma polarizabilidade maior em comparação a moléculas "duras". <sup>111</sup> Nesse sentido, a dureza determina a estabilidade de um sistema, enquanto a polarizabilidade indica a reatividade. <sup>115</sup>

Ao contrário da dureza, a polarizabilidade elétrica é uma grandeza observável, bem definida e que pode ser determinada com precisão utilizando métodos de cálculo de estrutura eletrônica ou através de medidas como a constante dielétrica e índice de refração. <sup>114,116</sup> Uma das formas de encontrar a quantidade observável da polarizabilidade é o cálculo do seu valor médio:

$$\langle \alpha \rangle = \frac{\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}}{3}. \quad (4.8)$$

A polarizabilidade é inversamente proporcional à dureza, seguindo uma relação linear onde  $\alpha^{\frac{1}{3}} \propto \eta^{-1}$ . <sup>111</sup> Na medida em que o princípio da máxima dureza é válido, podemos afirmar que a evolução natural de um sistema caminha no sentido da mínima polarizabilidade. <sup>117</sup> Portanto, um método alternativo para a otimização de funcionais pode ser baseada no princípio da mínima polarizabilidade. Para otimizar os funcionais RSH, conforme o princípio da mínima polarizabilidade, podemos utilizar a equação abaixo:

$$\langle \alpha, (N, \omega) \rangle = \frac{\alpha_{xx}(N, \omega) + \alpha_{yy}(N, \omega) + \alpha_{zz}(N, \omega)}{3}. \quad (4.9)$$

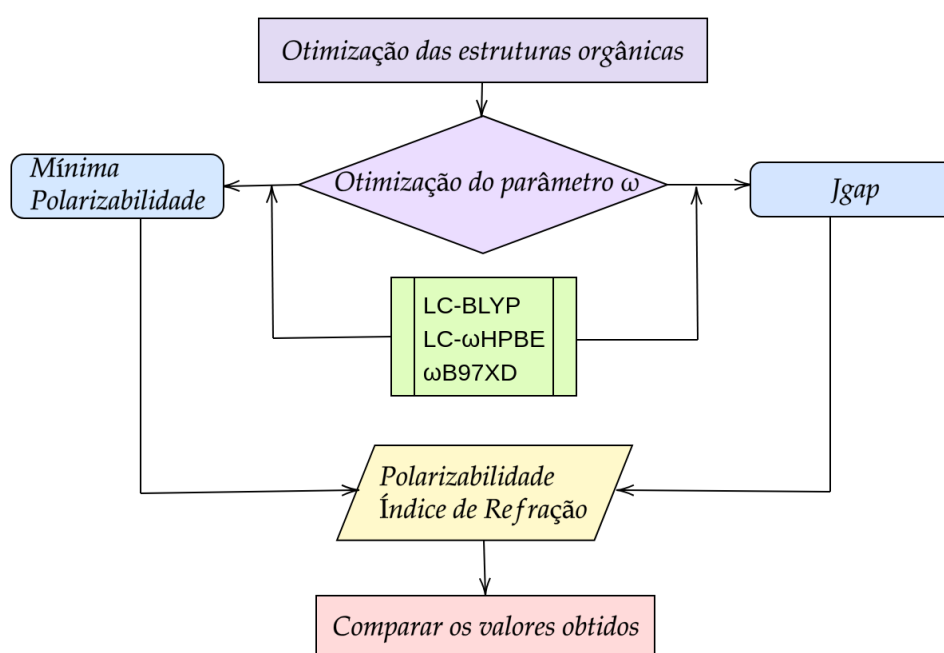
Neste trabalho, foram otimizados os funcionais LC-BLYP, LC- $\omega$ HPBE e  $\omega$ B97X-D, a fim de verificar o comportamento mínimo do parâmetro  $\omega$  em diferentes funcionais. A título de comparação de resultados, além do método MPP, também otimizamos esses funcionais utilizando o método  $J_{gap}$ .

Para a otimização por  $J_{gap}$ , nos baseamos no sistema convencional, assumindo que:

$$J_{gap}(\omega) = \sqrt{|J_{ip}|^2 + |J_{ea}|^2}, \quad (4.10)$$

em que  $J_{ip}$  está relacionado à energia do HOMO e ao IP de sistemas neutros, e  $J_{ea}$  inclui a afinidade eletrônica no procedimento de minimização, conforme descrito no capítulo anterior.

O fluxograma a seguir esquematiza a sequência de cálculos que foram realizados para as otimizações via MPP e  $J_{gap}$ :



**Figura 4.2:** Esquema de representação da sequência dos cálculos.

#### 4.2.2 Algoritmo de busca *Golden Ratio*

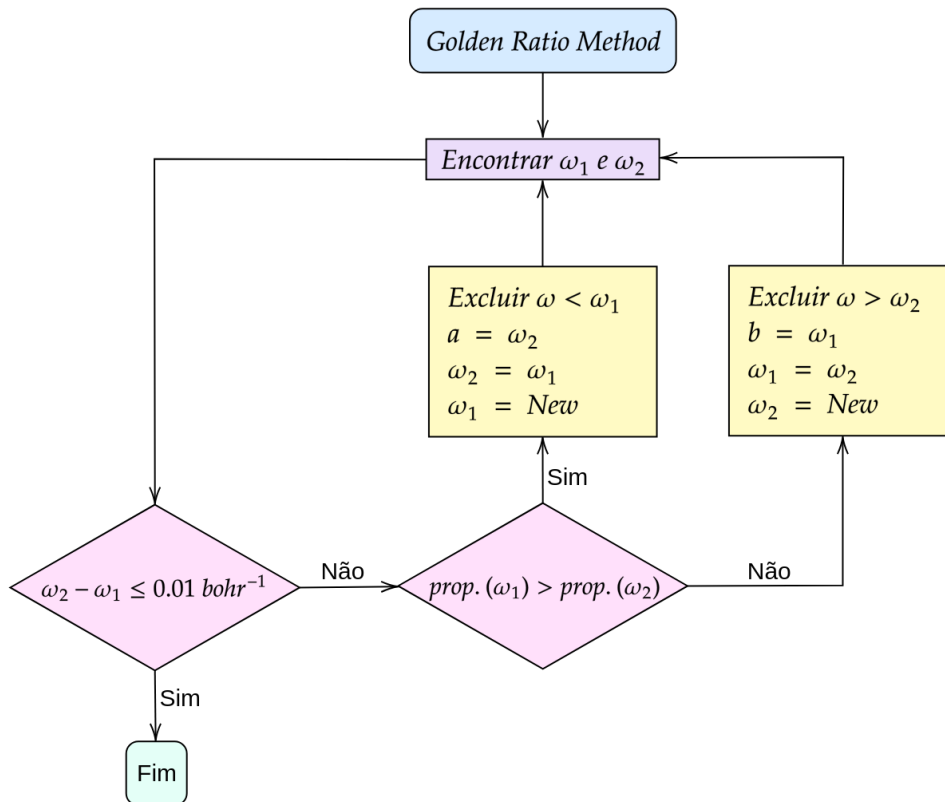
O procedimento de otimização de funcionais foi realizado no software *Omega Golden*, desenvolvido pelo nosso grupo de pesquisa em colaboração com o Dr. Thiago O. Lopes, utilizando as linguagens de programação Python 3.x/C++. Com o objetivo de reduzir o número de cálculos necessários para otimização do parâmetro  $\omega$ , utilizamos o algoritmo de busca *Golden Ratio*.<sup>33,118</sup>

Processos de minimização que não utilizam algoritmos de busca, geralmente, variam o valor de  $\omega$  de 0,01 a 1,0 bohr<sup>-1</sup>, incrementando o valor a cada 0,01. Para o esquema  $J_{gap}$ , por exemplo, seriam necessários 300 cálculos quanto-mecânicos e, para diminuir essa quantidade de cálculos, é comum utilizar um algoritmo de busca.

O algoritmo de busca *Golden Ratio* utiliza a proporção áurea (Eq. 4.11) para efetuar a varredura dos valores ômega.

$$\phi = \frac{1 + \sqrt{5}}{2} \approx 1.618033988749895 . \quad (4.11)$$

O esquema abaixo traz uma representação do algoritmo empregado.



**Figura 4.3:** Esquema de busca empregado pelo Golden Ratio.

A Figura 4.3 representa a varredura dos valores ômega com início nos cálculos dos primeiros valores:  $\omega_1$  e  $\omega_2$ . Estes cálculos ocorrem mediante a relação entre a proporção áurea e os limites de buscas definidos pelo usuário. A partir dos valores iniciais, os cálculos quanto-mecânicos são realizados para determinação dos valores de  $\omega_1$  e  $\omega_2$ . Na hipótese do valor de  $\omega_1$  ser maior que  $\omega_2$ , todos os valores menores que  $\omega_1$  serão descartados e, assim, o limite de busca será de  $[\omega_1, 1.00]$ . Em contrapartida, se o  $\omega_2$  for maior que  $\omega_1$ , todos os valores maiores que  $\omega_2$  serão descartados e o limite de busca será  $[0.01, \omega_2]$ . Este processo será realizado iterativamente até que o critério de convergência seja atingido. Estima-se que este algoritmo de busca resulte em aproximadamente três (3) vezes menos cálculos quanto-mecânicos em

comparação ao processo de minimização convencional. Assim, foi desenvolvida uma implementação de fácil utilização do protocolo proposto associado ao algoritmo de busca Golden Ratio.

## Capítulo 5

### Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos a partir da implementação do sistema proposto. A seção 5.1 apresenta quais os parâmetros de separação de longo alcance  $\omega$  encontrados, na seção 5.2, temos os valores mínimos da polarizabilidade longitudinal encontrados variando o tamanho da cadeia polimérica, enquanto que na ultima seção (5.3) apresentam os resultados obtidos para as propriedades ópticas do sistema (Índice de Refração) calculadas a partir da polarizabilidade.

#### 5.1 Otimização do parâmetro de separação de alcance $\omega$

Os valores de otimização do parâmetro de correção de longo alcance  $\omega$  em  $\text{bohr}^{-1}$  para os polímeros Politiofeno (PT), Poli(1,4-fenileno) (PB), Cis-poliacetileno (cis-PA), Trans-poliacetileno (trans-PA) e Polibutatrieno (PBT) com cadeia de 6 unidades monoméricas são apresentados na Tabela 5.1

**Tabela 5.1:** Parâmetros de correção de longo alcance baseado no MPP e  $J_{gap}$ , para polímeros estudados com 6 unidades de repetição, para o funcional LC-BLYP com base 6-31+G(d) (cis-PA, trans-PA e PBT) e def2svp (PT e PB), respectivamente.

Polímero	$\omega_{J_{gap}}$	$\omega_{MPP}$
PT	0,17	0,62
PB	0,18	0,86
cis-PA	0,21	0,50
trans-PA	0,21	0,57
PBT	0,15	0,52

É possível verificar a partir da Tabela 5.1 que os parâmetros de separação  $\omega$  encontrados na otimização do funcional LC-BLYP, via mínima polarizabilidade, são significativamente maiores em comparação aos parâmetros encontrados por meio do esquema  $J_{gap}$ . Um exemplo desta tendência é o polímero PB, onde o valor de  $\omega$  obtido via MPP é de  $0,86 \text{ bohr}^{-1}$ , cerca de 400% maior do que o valor obtido via  $J_{gap}$  que é de  $0,18 \text{ bohr}^{-1}$ . Uma vez que o valor padrão de  $\omega$  para o funcional LC-BLYP é igual a  $0,47 \text{ bohr}^{-1}$ , todos os parâmetros calculados via MPP ultrapassam o valor default, evidenciando um aumento da influência

das interações de longo alcance e, conseqüentemente, a redução das interações de curto alcance. Ao realizar o mesmo cálculo, na base 6-31++G(d,p), para as geometrias otimizadas em B3LYP/6-31G(d), ocorre um comportamento semelhante (ver apêndice A.1)

Este comportamento também pode ser observado na otimização dos funcionais LC- $\omega$ HPBE<sup>103-105,119</sup> ( $\omega = 0,30 \text{ bohr}^{-1}$ ) e  $\omega$ B97X-D<sup>52,53</sup> ( $\omega = 0,20 \text{ bohr}^{-1}$ ), conforme apresentado na Tabela 5.2.

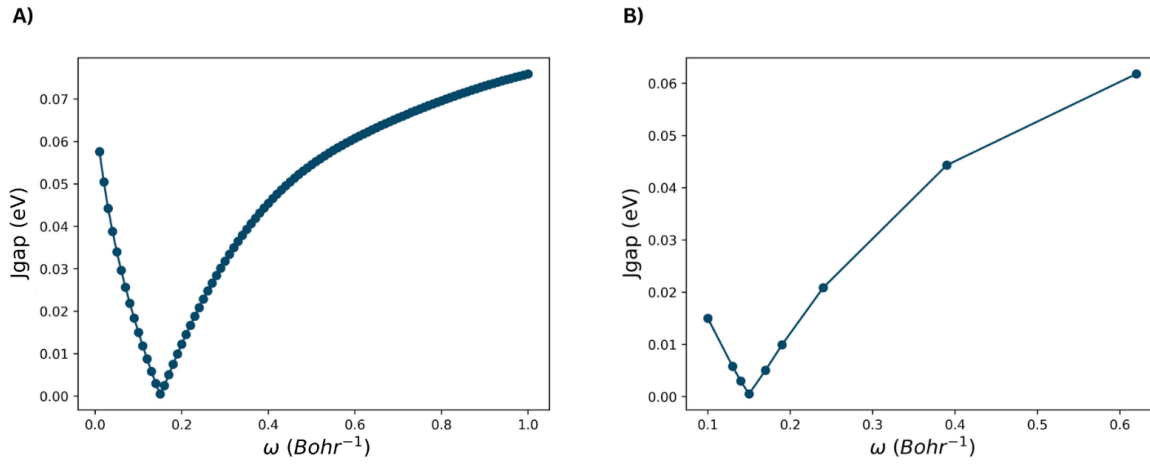
**Tabela 5.2:** Parâmetros de correção de longo alcance  $\omega$  em  $\text{bohr}^{-1}$  para os funcionais RSH, LC- $\omega$ HPBE e  $\omega$ B97X-D, utilizando a base 6-31++G(d,p) para os polímeros contendo 8 meros.

Polímero	LC- $\omega$ HPBE		$\omega$ B97X-D	
	$J_{gap}$	MPP	$J_{gap}$	MPP
PT	0,15	0,64	0,11	0,65
PB	0,56	0,91	0,14	0,99
cis-PA	0,18	0,52	0,14	0,52
trans-PA	0,18	0,55	0,14	0,57

De acordo com a Tabela 5.2, observamos que os valores de  $\omega$  obtidos via MPP para os funcionais LC- $\omega$ HPBE e  $\omega$ B97X-D são maiores que os valores obtidos via  $J_{gap}$ , indicando que a otimização via MPP aumenta a influência das interações de longo alcance.

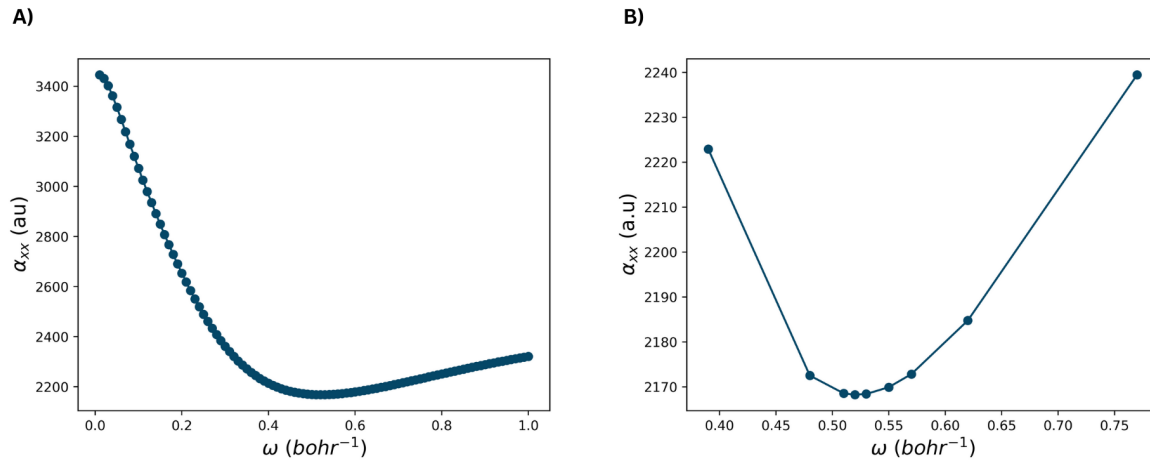
A varredura completa do parâmetro  $\omega$ , dentro do modelo convencional  $J_{gap}$ , requer dados a respeito da estrutura eletrônica dos sistemas neutros, catiônicos e aniônicos, totalizando cerca de 300 cálculos para valores de  $\omega$  entre 0 e 1. Todavia, ao utilizar o algoritmo de busca *Golden Ratio*, são selecionados 9 valores de  $\omega$  dentro do limite estabelecido, reduzindo o número de cálculos necessários para 27.

A Figura 5.1 mostra a minimização do parâmetro de separação via  $J_{gap}$  para o PBT, utilizando o algoritmo de busca *Golden Ratio*, em que cada um dos pontos inclui as informações dos sistemas neutros, catiônicos e aniônicos exigidos por este método de otimização. Na Figura 5.1(A), observamos 100 pontos, que representam 300 cálculos de mecânica quântica, levando a um valor ótimo de  $\omega$  de  $0,15 \text{ bohr}^{-1}$ . Em contrapartida, na Figura 5.1(B), há 9 pontos representando 27 cálculos, indicando o mesmo valor ótimo de  $\omega$ , reduzindo drasticamente o custo computacional para cerca de 10% do custo original.



**Figura 5.1:** Otimização do parâmetro  $\omega$  via  $J_{\text{gap}}$  para o PBT com 6 unidades de repetição, sendo A) a varredura completa da otimização e B) a otimização utilizando o algoritmo de busca *Golden Ratio* via *omega Golden*.

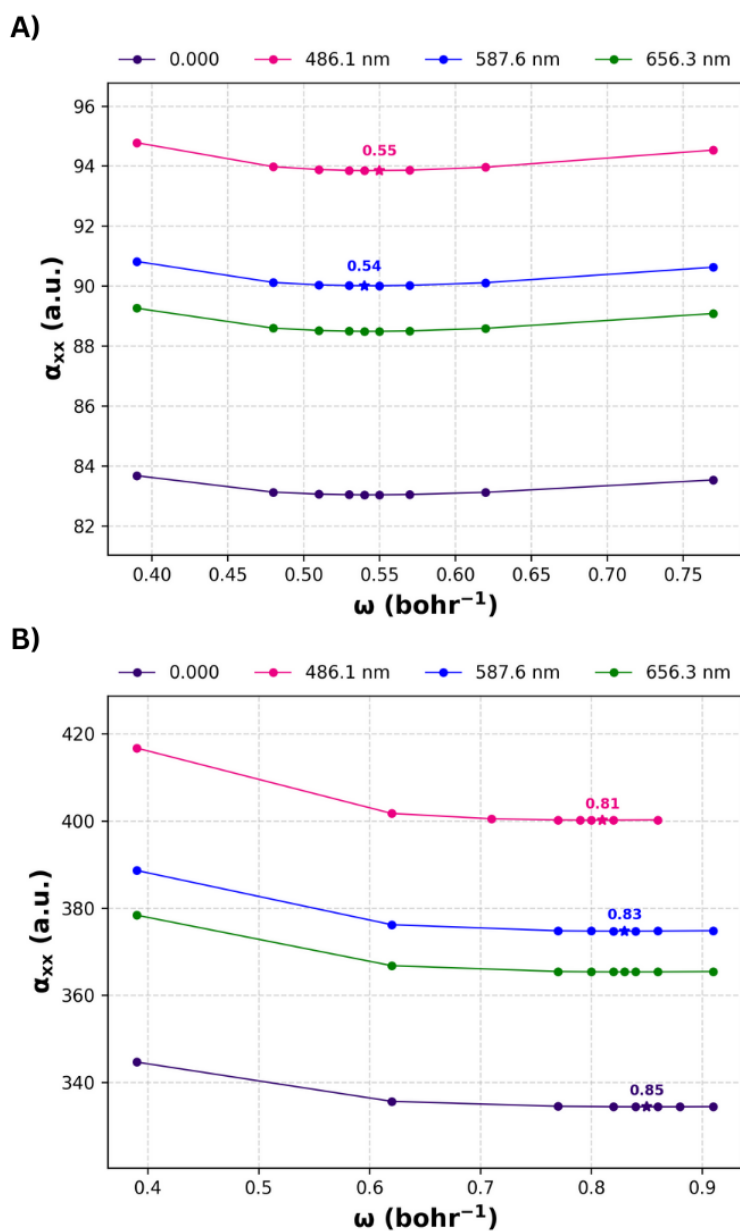
Em contrapartida, a otimização via mínima polarizabilidade demanda apenas informações sobre a resposta óptica de primeira ordem dos sistemas no estado fundamental e, com auxílio do algoritmo de busca *Golden Ratio*, pode ser realizada em 9 cálculos, um terço do necessário para o modelo convencional  $J_{\text{gap}}$ . A seguir, a Figura 5.2 mostra a otimização de  $\omega$  para o PBT baseada no princípio de mínima polarizabilidade:



**Figura 5.2:** Otimização do parâmetro  $\omega$  via MPP para o PBT com 6 unidades de repetição, sendo A) a varredura completa da otimização e B) a otimização utilizando o algoritmo de busca *Golden Ratio* via *omega Golden*.

A fim de validação do método inspirado na MPP, otimizamos o parâmetro  $\omega$  em diferentes frequências: 486,1 nm, 587,6 nm, 656,3 nm. Essas são conhecidas como as frequências

de Fraunhofer<sup>84</sup>, utilizadas para calcular o número de Abbe. Neste momento encontramos o seguinte desempenho:



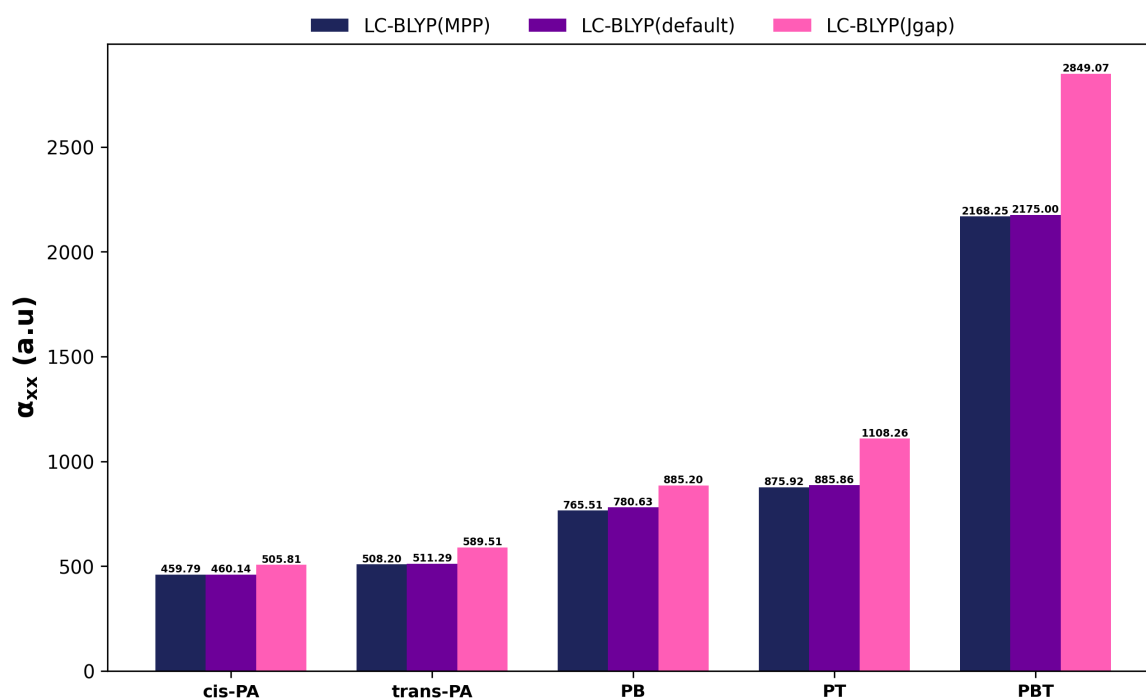
**Figura 5.3:** Otimização do parâmetro de separação  $\omega$  no funcional LC-BLYP com as bases 6-31+G(d) para o trans-PA com 2 meros (A) e def2svp para o PB com 3 meros (B), nas frequências de Fraunhofer e estático, respectivamente. Os pontos em rosa representam a otimização na frequência de 486,1 nm, em azul 587,6 nm, em verde 656,3 nm e em roxo o cálculo estático, os diferentes valores mínimos de  $\omega$  estão destacados por estrelas.

Os resultados indicam na Figura 5.3(A) que o valor mínimo de  $\omega$  encontrado para o trans-PA é exatamente o mesmo no cálculo estático e nas frequências 587,6 nm e 656,3

nm ( $0,54 \text{ bohr}^{-1}$ ), enquanto que a frequência de  $486,1 \text{ nm}$  apresenta um valor ligeiramente diferente,  $0,55 \text{ bohr}^{-1}$ . Para o PB, a Figura 5.3 (B) mostra que o parâmetro  $\omega$  é descrito pelo mesmo valor em  $587,6 \text{ nm}$  e  $656,3 \text{ nm}$  ( $0,83 \text{ bohr}^{-1}$ ), variando no cálculo estático ( $0,85 \text{ bohr}^{-1}$ ) e na frequência de  $486,1 \text{ nm}$  ( $0,81 \text{ bohr}^{-1}$ ). Em outros polímeros com diferentes número de meros (Apêndice B), verificamos oscilações semelhantes, que são pouco significativas e podem ser facilmente aproximadas. De acordo com Garza et al (2015)<sup>120</sup>, variações de  $\omega$  na segunda casa decimal não interferem na predição de propriedades, ou seja, a otimização do parâmetro de separação  $\omega$  via MPP independe da frequência de otimização, pois, variações de escala  $\pm 0,01 \text{ bohr}^{-1}$  podem ser consideradas desprezíveis.

## 5.2 Polarizabilidade Longitudinal vs Tamanho da Cadeia

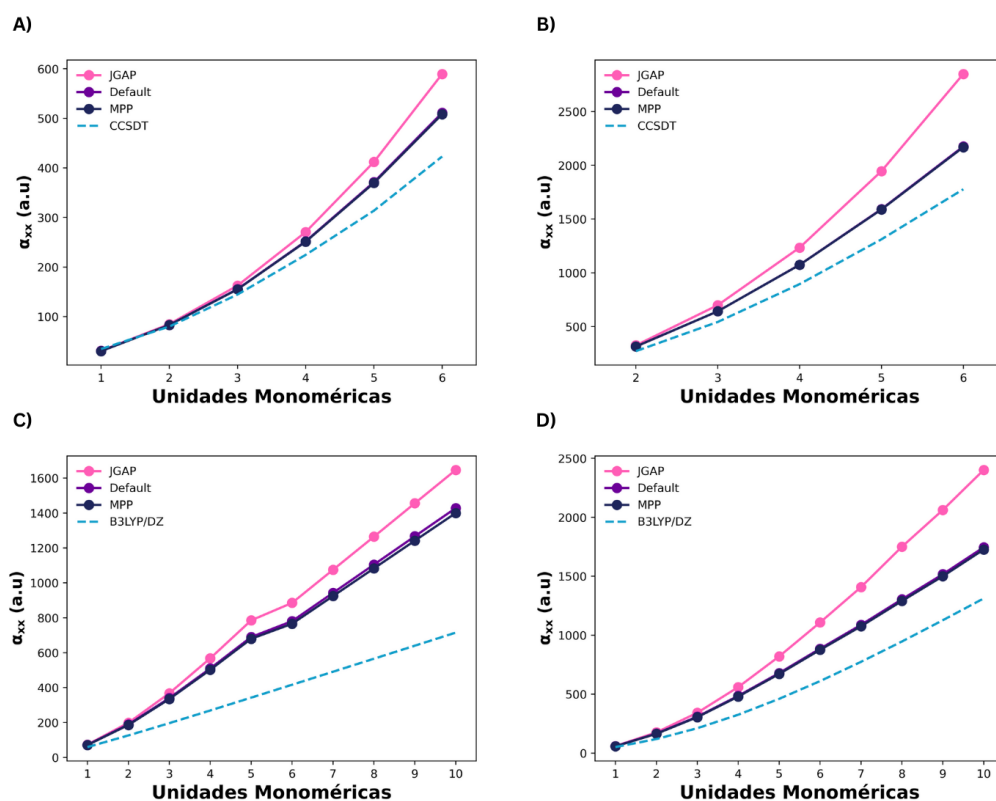
A polarizabilidade longitudinal ( $\alpha_{xx}$ ) dos polímeros de cadeia contendo 6 repetições monoméricas encontrada através da otimização do funcional LC-BLYP via  $J_{gap}$  e MPP e pelo funcional *default* estão dispostas na Figura 5.4.



**Figura 5.4:** Polarizabilidade longitudinal ( $\alpha_{xx}$ ) obtida pela otimização do funcional LC-BLYP com base 6-31+G(d) (cis-PA, trans-PA e PBT) e def2svp (PT e PB) via  $J_{gap}$  (rosa) e MPP (azul escuro), além dos resultados encontrados através do funcional *default* (roxo)

A Figura 5.4 destaca o efeito da otimização do  $\omega$ , via MPP e  $J_{gap}$ , sobre a polarizabilidade de diferentes polímeros. Como esperado, o princípio da mínima polarizabilidade

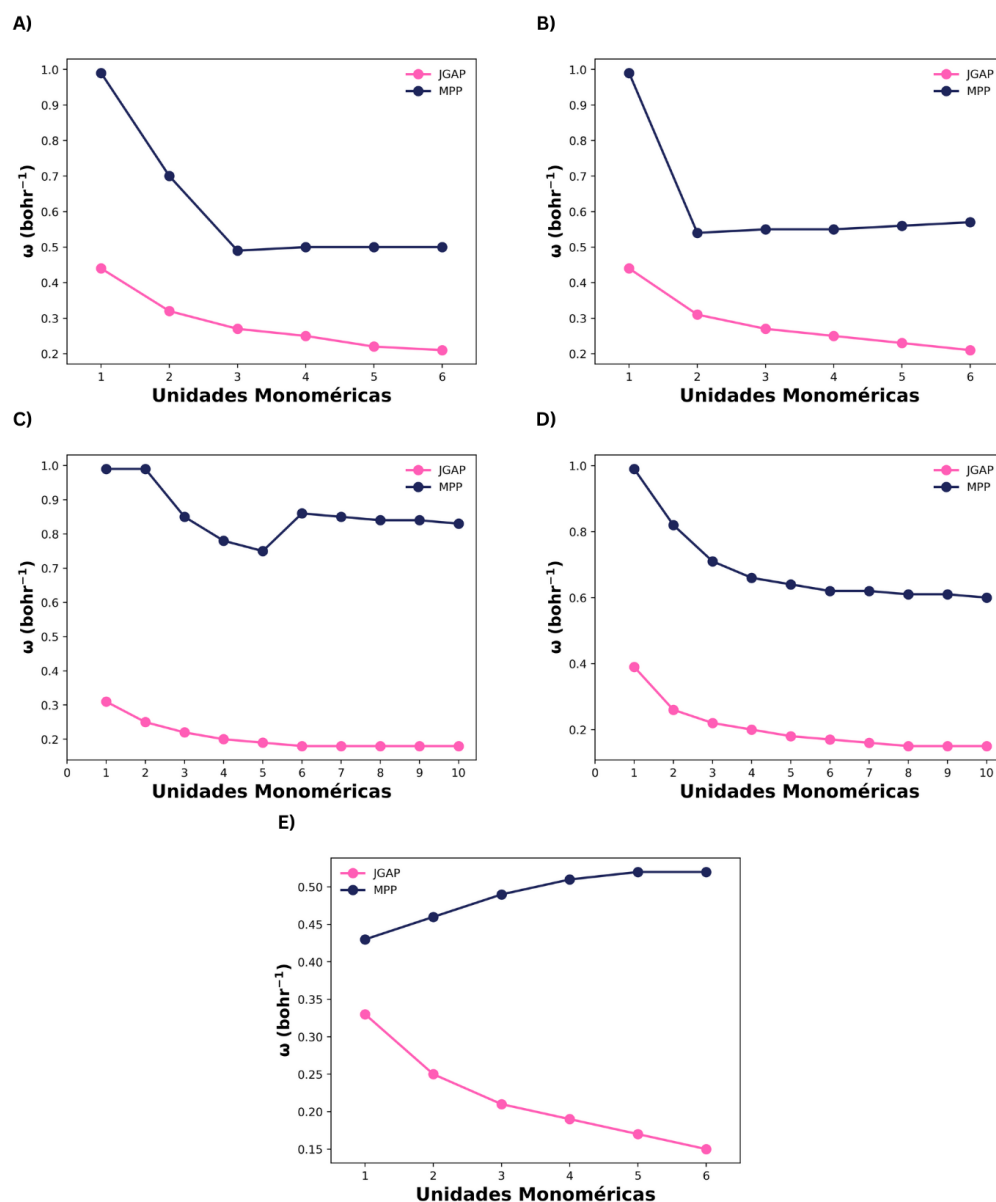
levou aos menores valores de  $\alpha_{xx}$  (outros resultados em diferentes funcionais e métodos, estão disponíveis no Apêndice C). Comparando com os dados disponíveis na literatura, foram realizados os mesmos cálculos para polímeros com diferentes quantidades de meros, em ordem crescente de N. Assim, encontramos um comportamento crescente de acordo com os gráficos a seguir:



**Figura 5.5:** Polarizabilidade linear longitudinal ( $\alpha_{xx}$ ) em função do número de monômeros, obtida por otimização de funcional com os métodos  $J_{gap}$  (rosa) e MPP (azul), e via *default* (roxo). As linhas tracejadas representam valores de referência da literatura para (A) trans-PA<sup>100</sup>, (B) PBT<sup>99</sup>, (C) PB<sup>17</sup> e (D) PT<sup>17</sup>. Função de base: 6-31+G(d) para trans-PA e PBT; def2svp para PT e PB.

Para todos os sistemas, a polarizabilidade encontrada por meio da otimização via MPP é menor em relação ao  $J_{gap}$  e *default* (Apêndices C.3 e C.4). É notável que, as polarizabilidades obtidas pelo funcional *default*, apesar de maiores, são muito próximas das encontradas baseadas na mínima polarizabilidade, isso ocorre por que os valores de  $\omega$  calculados pela MPP se aproximam de  $0,47 \text{ bohr}^{-1}$ , que é o parâmetro de separação padrão do funcional LC-BLYP. Isso quer dizer que este funcional sem otimização apresenta uma boa predição para este tipo de propriedade. Todavia, os valores de  $\alpha_{xx}$  obtidos via MPP são mais próximos dos valores referencias teóricos<sup>17,99,100</sup>, além de performar melhores descrições para

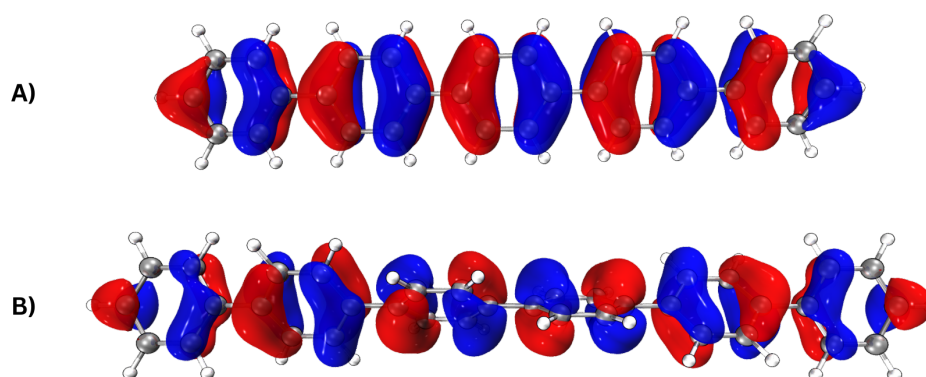
essa propriedade em cadeias maiores, como evidenciado pela Figura 5.5(C). Logo, a otimização do parâmetro de separação  $\omega$  via MPP se mostra uma ferramenta mais vantajosa para a predição de  $\alpha_{xx}$ , em relação ao  $J_{gap}$  e ao funcional *default*. Os omegas encontrados para estes polímeros estão dispostos na Figura 5.6.



**Figura 5.6:** Valor mínimo do parâmetro de separação ( $\omega$ ) em função do número de monômeros, obtido pela otimização do funcional LC-BLYP nos métodos  $J_{gap}$  (rosa) e MPP (azul) para o cis-PA (A), trans-PA (B), PB (C), PT (D) e PBT (E), respectivamente.

De acordo com a Figura 5.6, no poliacetileno (A e B) temos uma tendência decrescente do ômega com o aumento da cadeia. Já no PB (C) e PT (D), verificamos um comportamento

semelhante ao  $J_{gap}$ , em que o  $\omega$  diminui com o aumento da cadeia. Ao observar o PB, nota-se uma descontinuidade entre 5 e 6 meros, que ocorre devido a uma torção na cadeia polimérica. Na Figura 5.7 é possível observar que a molécula deixa sua forma planar com 5 meros e começa a assumir uma geometria helicoidal a partir de 6 unidades de repetição. Os anéis do PB sofrem inclinação sob influência das repulsões estéricas entre os hidrogênios na posição orto, que sobressaem a força da conjugação da cadeia (que tendem a manter a molécula planar). Em consequência da quebra na conjugação  $\pi$ , o gap HOMO-LUMO é alterado, influenciando diretamente nos parâmetros ópticos da molécula e aumentando o valor de  $\omega$  via MPP.<sup>8,121</sup>



**Figura 5.7:** Estrutura PB planar com 5 unidades de repetição (A) e PB não-planar com 6 unidades de repetição (B).

Em contrapartida, o PBT (Figura 5.6 (E)) apresenta um comportamento oposto ao  $J_{gap}$ , onde o parâmetro  $\omega$  tende a aumentar junto com o crescimento da cadeia, o que pode ocorrer devido a condições na estrutura da molécula que implicam em um aumento da influência de interações de longo alcance, favorecendo o aumento de interações HF. De acordo com Olviedo et al.<sup>99</sup>, o valor de  $\omega$  não é alterado por efeitos de quebra de simetria em uma molécula, contudo, quando incluímos essas condições à molécula de PBT, no cálculo via MPP, o valor de  $\omega$  sofre alteração. Portanto, essa afirmação só é válida para cálculos de otimização utilizando  $J_{gap}$ .

### 5.3 Propriedades Ópticas

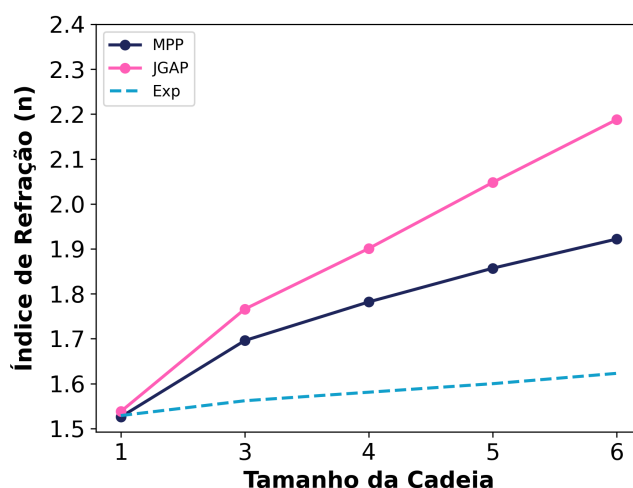
A partir do cálculo das polarizabilidades, determinamos o índice de refração para os polímeros PB e PT, conforme a Tabela 5.3.

**Tabela 5.3:** Índice de refração dos polímeros PB e PT com 6 meros, calculados a partir dos valores de polarizabilidade ( $\alpha$ ) encontrados através da otimização do funcional LC-BLYP, com base def2svp, via MPP ( $n_{MPP}$ ),  $J_{gap}$  ( $n_{J_{gap}}$ ), e cálculo *default* ( $n_{default}$ ).

Polímero	$n_{exp}$	$n_{MPP}$	$n_{J_{gap}}$	$n_{default}$	Erro $_{MPP}$	Erro $_{J_{gap}}$	Erro $_{default}$
PB	1,669	1,709	1,815	1,724	2,40	8,75	3,30
PT	1,640	1,921	2,188	1,933	17,13	33,41	17,87

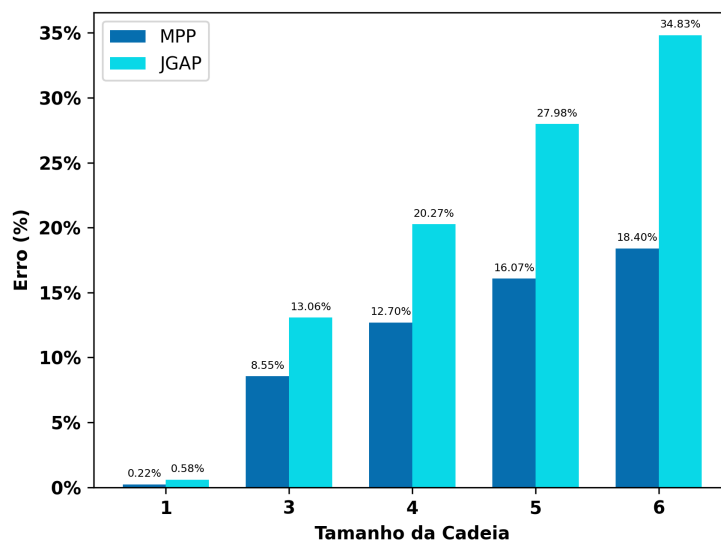
Na Tabela 5.3, observamos que os valores de  $n_{MPP}$ ,  $n_{J_{gap}}$  e  $n_{default}$  são maiores que o experimental, indicando que o funcional LC-BLYP superestima o índice de refração. Além disso, certificamos que os índices de refração  $n_{MPP}$  se aproximam do valor experimental, com margem de erro de 2,40% para o PB e 17,13% para o PT. Em relação a  $n_{J_{gap}}$  e  $n_{default}$ , os índices de refração obtidos via MPP apresentam erro inferior, destacando a vantagem que este método apresenta para a predição desse tipo de propriedade óptica.

A Figura 5.8 mostra os valores de índice de refração para o PT com diferentes quantidades de meros e o erro absoluto em relação ao experimental. A partir dessa figura, temos um comportamento esperado em que o índice de refração do PT é crescente em relação ao aumento da cadeia polimérica, o mesmo acontece com o erro absoluto. Além disso, verificamos que a otimização MPP melhora a predição do índice de refração nestas condições, resultando valores menores e mais próximos ao experimental, quando comparados aos valores encontrados via  $J_{gap}$ .



**Figura 5.8:** índices de refração do PT encontrados através da otimização do funcional LC-BLYP, com base def2svp, via MPP ( $n_{MPP}$ ),  $J_{gap}$  ( $n_{J_{gap}}$ ), e cálculo *default* ( $n_{default}$ ), variando a quantidade de meros. Os cálculos foram realizados utilizando a frequência 589,592 nm para  $n = 1$  e 632,8 nm para  $n = 3, 4, 5$  e 6.

A curva do  $J_{gap}$  é mais acentuada em comparação ao MPP, portanto, quanto maior a estrutura do polímero, maior será o erro em relação ao experimental. A Figura 5.9 mostra os erros absolutos em relação ao experimental:



**Figura 5.9:** Erro absoluto dos índices de refração do PT encontrados através da otimização do funcional LC-BLYP, com base def2svp, via MPP ( $n_{MPP}$ ),  $J_{gap}$  ( $n_{J_{gap}}$ ), e cálculo *default* ( $n_{default}$ ), variando a quantidade de meros. Os cálculos foram realizados utilizando a frequência 589,592 nm para  $n = 1$  e 632,8 nm para  $n = 3, 4, 5$  e 6.

Na Figura 5.9 podemos observar que o erro absoluto do índice de refração calculado a partir da polarizabilidade encontrada após a otimização do funcional LC-BLYP via MPP é menor em relação ao  $J_{gap}$ , logo, aproxima-se mais do valor experimental, melhorando a precisão dos resultados teóricos para esta propriedade.

## Capítulo 6

### Conclusões e Perspectivas

Portanto, o novo esquema de otimização do parâmetro de separação de longo-alcance  $\omega$  de funcionais RSH, fisicamente inspirado no princípio de mínima polarizabilidade, impactou diretamente na predição de propriedades ópticas. Foram obtidos valores de polarizabilidade mais próximos do experimental do que a otimização via  $J_{GAP}$ . Além disso, o auxílio do algoritmo de busca *Golden Ratio*, baseado na proporção áurea, possibilitou a redução do custo computacional, diminuindo os cálculos necessários para apenas 9 cálculos.

A otimização via MPP resulta em valores de  $\omega$  mais altos, indicando um aumento da influência das interações de longo-alcance, enquanto a otimização via  $J_{GAP}$  resulta em valores de  $\omega$  mais baixos, indicando uma influência maior das interações de curto-alcance. Ao relacionar os valores de  $\omega$  com o tamanho da cadeia polimérica, o valor do parâmetro  $\omega$  tende a diminuir para o cis-PA, trans-PA, PT e PB, tanto para a otimização via MPP, quanto por meio do  $J_{GAP}$ . Neste caso, quanto maior for o número de meros que compõem a cadeia desses polímeros, maior será a influência das interações de curto alcance. A estrutura do PB apresentou uma forma helicoidal a partir de 6 meros, que aumentou os valores de  $\omega$  em relação a sua estrutura planar de até 5 unidades monoméricas. Por outro lado, o PBT apresentou um comportamento crescente de  $\omega$  em MPP, indicando que as interações de longo-alcance são mais significativas para determinar a polarizabilidade. Também foi possível verificar que os efeitos da quebra de simetria do PBT alteram o valor de  $\omega$  obtido via MPP, o que não ocorre para o cálculo via  $J_{GAP}$ .

Além disso, os valores obtidos para a polarizabilidade foram, de fato, minimizados após a otimização MPP e, apesar de serem próximos de *Default*, são mais precisas em relação ao referencial teórico e experimental.<sup>17,99,100</sup> Além disso, os índices de Refração calculados são muito próximos do valor experimental encontrado na literatura<sup>92,122,123</sup>, logo, a minimização do parâmetro  $\omega$  via MPP resultou em uma melhora sensível na predição das propriedades ópticas estudadas.

Então, como perspectivas a serem cumpridas, pretende-se determinar o índice de refração, o número de Abbe e espectros de dicroísmo circular a partir das polarizabilidades calculadas, para todos os polímeros investigados, analisar e encontrar referências teóricas e experimentais na literatura para comparação.

## Referências Bibliográficas

- [1] Canevarolo Jr, S. V. Ciência dos polímeros. *Artiber editora, São Paulo* **2002**, 24.
- [2] Grimsdale, A. C.; Mullen, K. Polyphenylene-type emissive materials: poly (para-phenylene)s, polyfluorenes, and ladder polymers. *Emissive Materials Nanomaterials* **2006**, 1–82.
- [3] Yokozawa, T.; Kohno, H.; Ohta, Y.; Yokoyama, A. Catalyst-transfer suzuki- miyaura coupling polymerization for precision synthesis of poly (p-phenylene). *Macromolecules* **2010**, 43, 7095–7100.
- [4] Liu, R.; Liu, Z. Polythiophene: Synthesis in aqueous medium and controllable morphology. *Chinese Science Bulletin* **2009**, 54, 2028–2032.
- [5] Hoyos, M.; L Turner, M.; Navarro, O. Recent advances in polythiophene synthesis by palladium-catalyzed cross-coupling reactions. *Current Organic Chemistry* **2011**, 15, 3263–3290.
- [6] Ye, L.; Ke, H.; Liu, Y. The renaissance of polythiophene organic solar cells. *Trends in Chemistry* **2021**, 3, 1074–1087.
- [7] Nielsen, C. B.; McCulloch, I. Recent advances in transistor performance of polythiophenes. *Progress in polymer science* **2013**, 38, 2053–2069.
- [8] Hong, S. Y.; Kim, D. Y.; Kim, C. Y.; Hoffmann, R. Origin of the broken conjugation in m-phenylene linked conjugated polymers. *Macromolecules* **2001**, 34, 6474–6481.
- [9] Te Nijenhuis, K.; Van Krevelen, D. Properties of polymers. 2009.
- [10] Badi, N.; Lutz, J.-F. Sequence control in polymer synthesis. *Chemical Society Reviews* **2009**, 38, 3383–3390.
- [11] Brédas, J.-L.; Beljonne, D.; Coropceanu, V.; Cornil, J. Charge-transfer and energy-transfer processes in  $\pi$ -conjugated oligomers and polymers: a molecular picture. *Chemical reviews* **2004**, 104, 4971–5004.
- [12] Maekawa, S.; Moorthi, K. Polymer optical constants from long-range corrected DFT calculations. *The Journal of Physical Chemistry B* **2016**, 120, 2507–2516.

- [13] Flaim, T. D.; Wang, Y.; Mercado, R. High-refractive-index polymer coatings for optoelectronics applications. *Advances in Optical Thin Films*. 2004; pp 423–434.
- [14] Liu, J.-g.; Ueda, M. High refractive index polymers: fundamental research and practical applications. *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19*, 8907–8919.
- [15] Nikolov, I. D.; Ivanov, C. D. Optical plastic refractive measurements in the visible and the near-infrared regions. *Applied Optics* **2000**, *39*, 2067–2070.
- [16] Macdonald, E. K.; Shaver, M. P. Intrinsic high refractive index polymers. *Polymer International* **2015**, *64*, 6–14.
- [17] Afzal, M. A. F.; Hachmann, J. Benchmarking DFT approaches for the calculation of polarizability inputs for refractive index predictions in organic polymers. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2019**, *21*, 4452–4460.
- [18] Park, S. S.; Lee, S.; Bae, J. Y.; Hagelberg, F. Refractive indices of liquid-forming organic compounds by density functional theory. *Chemical Physics Letters* **2011**, *511*, 466–470.
- [19] Tsuneda, T.; Tsuneda, T. *Quantum chemistry*; Springer, 2014.
- [20] Autschbach, J. Charge-Transfer Excitations and Time-Dependent Density Functional Theory: Problems and Some Proposed Solutions. *ChemPhysChem* **2009**, *10*, 1757–1760.
- [21] Becke, A. D. A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories. *The Journal of chemical physics* **1993**, *98*, 1372–1377.
- [22] Monti, M.; Stener, M.; Aschi, M. A computational approach for modeling electronic circular dichroism of solvated chromophores. *Journal of Computational Chemistry* **2022**, *43*, 2023–2036.
- [23] Grishin, D.; Grishin, I. Controlled radical polymerization: Prospects for application for industrial synthesis of polymers. *Russian Journal of Applied Chemistry* **2011**, *84*, 2021–2028.
- [24] Lenardão, E. J.; Freitag, R. A.; Dabdoub, M. J.; Batista, A. C. F.; Silveira, C. d. C. "Green chemistry": os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. *Química Nova* **2003**, *26*, 123–129.

- [25] Furuya, K.; Sakamoto, A.; Tasumi, M. Molecular Structures and Vibrational Spectra of trans-and cis-Polyacetylene and Their Oligoenes Revisited Using Density Functional Theory Calculations. *The Journal of Physical Chemistry A* **2023**, *127*, 5344–5359.
- [26] Camargo, L. T. d. M.; Signini, R.; Rodrigues, A. C.; Lopes, Y. F.; Camargo, A. J. Ab Initio Molecular Dynamics Simulations of Aqueous Glucosamine Solutions: Solvation Structure and Mechanism of Proton Transfer from Water to Amino Group. *The Journal of Physical Chemistry B* **2020**, *124*, 6986–6997.
- [27] Machado, D. F.; Lopes, T. O.; Lima, I. T.; da Silva Filho, D. A.; de Oliveira, H. C. Strong solvent effects on the nonlinear optical properties of Z and E isomers from azo-enaminone derivatives. *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120*, 17660–17669.
- [28] Head-Gordon, M.; Artacho, E. Chemistry on the computer. *Physics Today* **2008**, *61*, 58–63.
- [29] Cramer, C. J. *Essentials of computational chemistry: theories and models*; John Wiley & Sons, 2013.
- [30] Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*; Courier Corporation, 2012.
- [31] Levine, I. N. *Quantum chemistry*; Pearson Prentice Hall Upper Saddle River, NJ, 2013; Vol. 7.
- [32] Machado, D. F. S. Desenvolvimento de métodos fisicamente inspirados para cálculos de ótica não-linear e efeitos de solventes nas propriedades óticas não-lineares em derivados de azo-enaminonas. **2017**,
- [33] Matias, P. H. F. Enhancing accuracy in predicting optical properties of explicitly solvated systems: a comprehensive approach through long-range separated tuning of RSH functional and sequential QM/MM. **2023**,
- [34] Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*; Wiley, 2007.
- [35] Craig, B.; Skylaris, C.-K.; Schoetz, T.; de León, C. P. A computational chemistry approach to modelling conducting polymers in ionic liquids for next generation batteries. *Energy Reports* **2020**, *6*, 198–208.

- [36] Slater, J. C. The theory of complex spectra. *Physical review* **1929**, *34*, 1293.
- [37] Møller, C.; Plesset, M. S. Note on an approximation treatment for many-electron systems. *Physical review* **1934**, *46*, 618.
- [38] Čížek, J. On the use of the cluster expansion and the technique of diagrams in calculations of correlation effects in atoms and molecules. *Advances in chemical physics* **2007**, *14*, 35–89.
- [39] Roothaan, C. C. J. New developments in molecular orbital theory. *Reviews of modern physics* **1951**, *23*, 69.
- [40] Oliveira, H. C. B. d. Um procedimento analítico para o cálculo das integrais bi-elétrônicas em métodos de mecânica quântica molecular. **2008**,
- [41] Thomas, L. H. The calculation of atomic fields. *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*. 1927; pp 542–548.
- [42] Fermi, E. Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. *Zeitschrift für Physik* **1928**, *48*, 73–79.
- [43] Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical review* **1964**, *136*, B864.
- [44] Kohn, W.; Sham, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review* **1965**, *140*, A1133.
- [45] Lewars, E. *Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*; Springer Netherlands, 2010.
- [46] Kohn, W.; Sham, L. J. Quantum density oscillations in an inhomogeneous electron gas. *Physical Review* **1965**, *137*, A1697.
- [47] Janak, J. F. Proof that  $\frac{\partial E}{\partial n_i} = \epsilon$  in density-functional theory. *Physical Review B* **1978**, *18*, 7165.
- [48] Vosko, S.; Wilk, L. Influence of an improved local-spin-density correlation-energy functional on the cohesive energy of alkali metals. *Physical Review B* **1980**, *22*, 3812.
- [49] Becke, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical review A* **1988**, *38*, 3098.

- [50] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters* **1996**, *77*, 3865.
- [51] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B* **1988**, *37*, 785.
- [52] Chai, J.-D.; Head-Gordon, M. Systematic optimization of long-range corrected hybrid density functionals. *The Journal of chemical physics* **2008**, *128*.
- [53] Chai, J.-D.; Head-Gordon, M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2008**, *10*, 6615–6620.
- [54] Perdew, J. P.; Schmidt, K. Jacob’s ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy. AIP Conference Proceedings. 2001; pp 1–20.
- [55] Bursch, M.; Mewes, J.-M.; Hansen, A.; Grimme, S. Best-practice DFT protocols for basic molecular computational chemistry. *Angewandte Chemie International Edition* **2022**, *61*, e202205735.
- [56] Gunnarsson, O.; Jonson, M.; Lundqvist, B. Descriptions of exchange and correlation effects in inhomogeneous electron systems. *Physical Review B* **1979**, *20*, 3136.
- [57] Pedroza, L. S. Método de Monte Carlo utilizando cálculos de energia total AB initio. Ph.D. thesis, Universidade de São Paulo, 2006.
- [58] Graziano, G.; Klimeš, J.; Fernandez-Alonso, F.; Michaelides, A. Improved description of soft layered materials with van der Waals density functional theory. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2012**, *24*, 424216.
- [59] Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of physics* **1980**, *58*, 1200–1211.
- [60] Dirac, P. A. Note on exchange phenomena in the Thomas atom. Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society. 1930; pp 376–385.
- [61] Negele, J.; Vautherin, D. Density-matrix expansion for an effective nuclear hamiltonian. *Physical Review C* **1972**, *5*, 1472.

- [62] Weizsäcker, C. F. v. On the theory of nuclear masses. *Journal of Physics* **1935**, *96*, 431–458.
- [63] Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. I. The effect of the exchange-only gradient correction. *The Journal of chemical physics* **1992**, *96*, 2155–2160.
- [64] Adamo, C.; Barone, V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *The Journal of chemical physics* **1999**, *110*, 6158–6170.
- [65] Heyd, J.; Scuseria, G. E.; Ernzerhof, M. Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. *The Journal of chemical physics* **2003**, *118*, 8207–8215.
- [66] Ambrosetti, A.; Reilly, A. M.; DiStasio, R. A.; Tkatchenko, A. Long-range correlation energy calculated from coupled atomic response functions. *The Journal of chemical physics* **2014**, *140*.
- [67] Grimme, S.; Hansen, A.; Brandenburg, J. G.; Bannwarth, C. Dispersion-corrected mean-field electronic structure methods. *Chemical reviews* **2016**, *116*, 5105–5154.
- [68] Iikura, H.; Tsuneda, T.; Yanai, T.; Hirao, K. A long-range correction scheme for generalized-gradient-approximation exchange functionals. *The Journal of Chemical Physics* **2001**, *115*, 3540–3544.
- [69] Savin, A.; Flad, H.-J. Density functionals for the Yukawa electron-electron interaction. *International Journal of Quantum Chemistry* **1995**, *56*, 327–332.
- [70] Körzdörfer, T.; Sears, J. S.; Sutton, C.; Brédas, J.-L. Long-range corrected hybrid functionals for  $\pi$ -conjugated systems: Dependence of the range-separation parameter on conjugation length. *The Journal of chemical physics* **2011**, *135*.
- [71] Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C. A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). *Chemical physics letters* **2004**, *393*, 51–57.
- [72] Garza, A. J.; Wazzan, N. A.; Asiri, A. M.; Scuseria, G. E. Can short-and middle-range hybrids describe the hyperpolarizabilities of long-range charge-transfer compounds? *The Journal of Physical Chemistry A* **2014**, *118*, 11787–11796.

- [73] Tawada, Y.; Tsuneda, T.; Yanagisawa, S.; Yanai, T.; Hirao, K. A long-range-corrected time-dependent density functional theory. *The Journal of chemical physics* **2004**, *120*, 8425–8433.
- [74] Kamiya, M.; Sekino, H.; Tsuneda, T.; Hirao, K. Nonlinear optical property calculations by the long-range-corrected coupled-perturbed Kohn–Sham method. *The Journal of chemical physics* **2005**, *122*.
- [75] Lin, Y.-S.; Li, G.-D.; Mao, S.-P.; Chai, J.-D. Long-range corrected hybrid density functionals with improved dispersion corrections. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2013**, *9*, 263–272.
- [76] Kar, R.; Song, J.-W.; Hirao, K. Long-range corrected functionals satisfy Koopmans’ theorem: calculation of correlation and relaxation energies. *Journal of Computational Chemistry* **2013**, *34*, 958–964.
- [77] Kronik, L.; Stein, T.; Refaely-Abramson, S.; Baer, R. Excitation gaps of finite-sized systems from optimally tuned range-separated hybrid functionals. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2012**, *8*, 1515–1531.
- [78] Levine, I. N. *Physical Chemistry*, 6th ed.; McGraw-Hill: New York, 2009.
- [79] Lopes, T. O. L. Bond Ellipticity Alternation: An Accurate Descriptor of the Nonlinear Optical Properties of pi-Conjugated Chromophores. **2018**,
- [80] Shafei, S.; Kuzyk, M. G. First Order Polarizability.
- [81] Barbosa, M. R. Tratamento explícito do efeito de solvente nas propriedades de óptica não-linear em derivados de chalconas utilizando a metodologia QM/MM sequencial. **2021**,
- [82] Ando, S. Efficient hybrid functional and basis set functions for DFT calculation of refractive indices and abbe numbers of organic compounds. *Chemistry Letters* **2018**, *47*, 1494–1497.
- [83] Bäumer, S. *Handbook of plastic optics*; John Wiley & Sons, 2011.
- [84] Kato, N.; Ikeda, S.; Hirakawa, M.; Ito, H. Correlation of the abbe number, the refractive index, and glass transition temperature to the degree of polymerization of norbornane in polycarbonate polymers. *Polymers* **2020**, *12*, 2484.

- [85] Schellman, J. A. Circular dichroism and optical rotation. *Chemical Reviews* **1975**, *75*, 323–331.
- [86] Sánchez-Carnerero, E. M.; Agarrabeitia, A. R.; Moreno, F.; Maroto, B. L.; Muller, G.; Ortiz, M. J.; de la Moya, S. Circularly polarized luminescence from simple organic molecules. *Chemistry—A European Journal* **2015**, *21*, 13488–13500.
- [87] Schadt, M. Liquid crystal materials and liquid crystal displays. *Annual review of materials science* **1997**, *27*, 305–379.
- [88] Wagenknecht, C.; Li, C.-M.; Reingruber, A.; Bao, X.-H.; Goebel, A.; Chen, Y.-A.; Zhang, Q.; Chen, K.; Pan, J.-W. Experimental demonstration of a heralded entanglement source. *Nature Photonics* **2010**, *4*, 549–552.
- [89] Sherson, J. F.; Krauter, H.; Olsson, R. K.; Julsgaard, B.; Hammerer, K.; Cirac, I.; Polzik, E. S. Quantum teleportation between light and matter. *Nature* **2006**, *443*, 557–560.
- [90] Jan, C.-M.; Lee, Y.-H.; Wu, K.-C.; Lee, C.-K. Integrating fault tolerance algorithm and circularly polarized ellipsometer for point-of-care applications. *Optics Express* **2011**, *19*, 5431–5441.
- [91] Farshchi, R.; Ramsteiner, M.; Herfort, J.; Tahraoui, A.; Grahn, H. Optical communication of spin information between light emitting diodes. *Applied Physics Letters* **2011**, *98*.
- [92] Kamat, S.; Tamboli, S.; Puri, V.; Puri, R.; Yadav, J.; Joo, O. S. Optical and electrical properties of polythiophene thin films: effect of post deposition heating. *Journal of optoelectronics and advanced materials* **2010**, *12*, 2301–2305.
- [93] Ullah, A.; Khan, M.; Almutairi, B. S.; Laref, A.; Dahshan, A. Trans-polyacetylene doped Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub>: Band gap reduction for high-efficiency lead-free double perovskite solar cells. *Results in Physics* **2024**, *60*, 107654.
- [94] Bustamante, C. M.; Scherlis, D. A. Doping and coupling strength in molecular conductors: Polyacetylene as a case study. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2021**, *23*, 26974–26980.
- [95] Keya, K. N.; Han, Y.; Xia, W.; Kilin, D. Inter-Oligomer Interaction Influence on Photoluminescence in Cis-Polyacetylene Semiconductor Materials. *Polymers* **2024**, *16*, 1896.

- [96] Chien, J. C. *Polyacetylene: chemistry, physics, and material science*; Elsevier, 2012.
- [97] Nénon, S.; Champagne, B.; Spassova, M. I. Assessing long-range corrected functionals with physically-adjusted range-separated parameters for calculating the polarizability and the second hyperpolarizability of polydiacetylene and polybutatriene chains. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16*, 7083–7088.
- [98] Kirtman, B.; Bonness, S.; Ramirez-Solis, A.; Champagne, B.; Matsumoto, H.; Sekino, H. Calculation of electric dipole (hyper) polarizabilities by long-range-correction scheme in density functional theory: A systematic assessment for polydiacetylene and polybutatriene oligomers. *The Journal of chemical physics* **2008**, *128*.
- [99] Oviedo, M. B.; Ilawe, N. V.; Wong, B. M. Polarizabilities of  $\pi$ -conjugated chains revisited: improved results from broken-symmetry range-separated DFT and new CCSD (T) benchmarks. *Journal of chemical theory and computation* **2016**, *12*, 3593–3602.
- [100] Limacher, P. A.; Mikkelsen, K. V.; Lüthi, H. P. On the accurate calculation of polarizabilities and second hyperpolarizabilities of polyacetylene oligomer chains using the CAM-B3LYP density functional. *The Journal of chemical physics* **2009**, *130*.
- [101] Frisch, M. J. et al. Gaussian 16 Revision C.01. 2016; Gaussian Inc. Wallingford CT.
- [102] Humphrey, W.; Dalke, A.; Schulten, K. VMD – Visual Molecular Dynamics. *Journal of Molecular Graphics* **1996**, *14*, 33–38.
- [103] Henderson, T. M.; Izmaylov, A. F.; Scalmani, G.; Scuseria, G. E. Can short-range hybrids describe long-range-dependent properties? *The Journal of chemical physics* **2009**, *131*.
- [104] Vreven, T.; Frisch, M.; Kudin, K.; Schlegel, H.; Morokuma, K. Geometry optimization with QM/MM methods II: Explicit quadratic coupling. *Molecular Physics* **2006**, *104*, 701–714.
- [105] Vydrov, O. A.; Scuseria, G. E.; Perdew, J. P. Tests of functionals for systems with fractional electron number. *The Journal of chemical physics* **2007**, *126*.
- [106] Blair, S. A.; Thakkar, A. J. Relating polarizability to volume, ionization energy, electronegativity, hardness, moments of momentum, and other molecular properties. *The Journal of chemical physics* **2014**, *141*.

- [107] Kaya, S.; Putz, M. V. Atoms-in-molecules' faces of chemical hardness by conceptual density functional theory. *Molecules* **2022**, *27*, 8825.
- [108] Parr, R. G.; Pearson, R. G. Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity. *Journal of the American chemical society* **1983**, *105*, 7512–7516.
- [109] Atkins, P. W.; De Paula, J.; Keeler, J. *Atkins' physical chemistry*; Oxford university press, 2023.
- [110] Pearson, R. G. The principle of maximum hardness. *Accounts of Chemical Research* **1993**, *26*, 250–255.
- [111] Pearson, R. G. *Chemical hardness*; Wiley Online Library, 1997; Vol. 10.
- [112] Noorizadeh, S. The maximum hardness and minimum polarizability principles in accordance with the Bent rule. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **2005**, *713*, 27–32.
- [113] Pearson, R. G. Absolute electronegativity and hardness correlated with molecular orbital theory. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **1986**, *83*, 8440–8441.
- [114] Fuentealba, P.; Simon-Manso, Y.; Chattaraj, P. K. Molecular electronic excitations and the minimum polarizability principle. *The Journal of Physical Chemistry A* **2000**, *104*, 3185–3187.
- [115] Chattaraj, P. Chemical reactivity and selectivity: local HSAB principle versus frontier orbital theory. *The Journal of Physical Chemistry A* **2001**, *105*, 511–513.
- [116] Grochala, W. The generalized maximum hardness principle revisited and applied to atoms and molecules. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2017**, *19*, 30964–30983.
- [117] Chattaraj, P.; Sengupta, S. Popular electronic structure principles in a dynamical context. *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100*, 16126–16130.
- [118] Sun, H.; Zhong, C.; Bredas, J.-L. Reliable prediction with tuned range-separated functionals of the singlet–triplet gap in organic emitters for thermally activated delayed fluorescence. *Journal of chemical theory and computation* **2015**, *11*, 3851–3858.
- [119] Vydrov, O. A.; Scuseria, G. E. Assessment of a long-range corrected hybrid functional. *The Journal of chemical physics* **2006**, *125*.

- [120] Garza, A. J.; Osman, O. I.; Asiri, A. M.; Scuseria, G. E. Can gap tuning schemes of long-range corrected hybrid functionals improve the description of hyperpolarizabilities? *The Journal of Physical Chemistry B* **2015**, *119*, 1202–1212.
- [121] Capaz, R.; Caldas, M. J. Density-functional and plane-wave approach to structural properties of poly (p-phenylene) and poly (p-phenylene vinylene). *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **1999**, *464*, 31–38.
- [122] Zhao, M.-T.; Singh, B. P.; Prasad, P. N. A systematic study of polarizability and microscopic third-order optical nonlinearity in thiophene oligomers. *The Journal of chemical physics* **1988**, *89*, 5535–5541.
- [123] Afzal, M. A. F.; Cheng, C.; Hachmann, J. Combining first-principles and data modeling for the accurate prediction of the refractive index of organic polymers. *The Journal of Chemical Physics* **2018**, *148*.

## Apêndice A

### Otimização do parâmetro de separação de alcance $\omega$

#### A.1 Polímeros cis-PA, trans-PA, PBT, PT e PB

**Tabela A.1:** Parâmetros de correção de longo alcance,  $\omega$  ( $bohr^{-1}$ ), otimizados através dos métodos MPP e  $J_{gap}$ , para o funcional LC-BLYP com base 6-31++G(d,p), para polímeros cis-PA, trans-PA, PBT, PT e PB com 8 unidades de repetição. As geometrias foram otimizadas em B3LYP/6-31G(d).

Polímero	$\omega_{J_{gap}}$	$\omega_{MPP}$
PT	0,15	0,67
PB	0,51	0,96
cis-PA	0,17	0,54
trans-PA	0,16	0,59
PBT	0,12	0,47

**Tabela A.2:** Parâmetros de correção de longo alcance,  $\omega$  ( $bohr^{-1}$ ), otimizados no funcional LC-BLYP com base 6-31++G(d,p) para cis-PA e trans-PA, aumentando o número de meros (N) da cadeia. As geometrias foram otimizadas em B3LYP/6-31G(d).

N	cis-PA		trans-PA	
	$J_{gap}$	MPP	$J_{gap}$	MPP
1	0,43	0,99	0,43	0,99
2	0,32	0,80	0,31	0,73
4	0,23	0,59	0,25	0,62
6	0,21	0,54	0,21	0,60
8	0,18	0,54	0,18	0,59
10	0,17	0,54	0,16	0,59
12	0,15	0,52	0,15	0,59
14	0,14	0,54	0,14	0,59
16	0,14	0,54	0,12	0,59
18	0,12	0,54	0,12	0,58
20	0,12	0,53	0,12	0,58

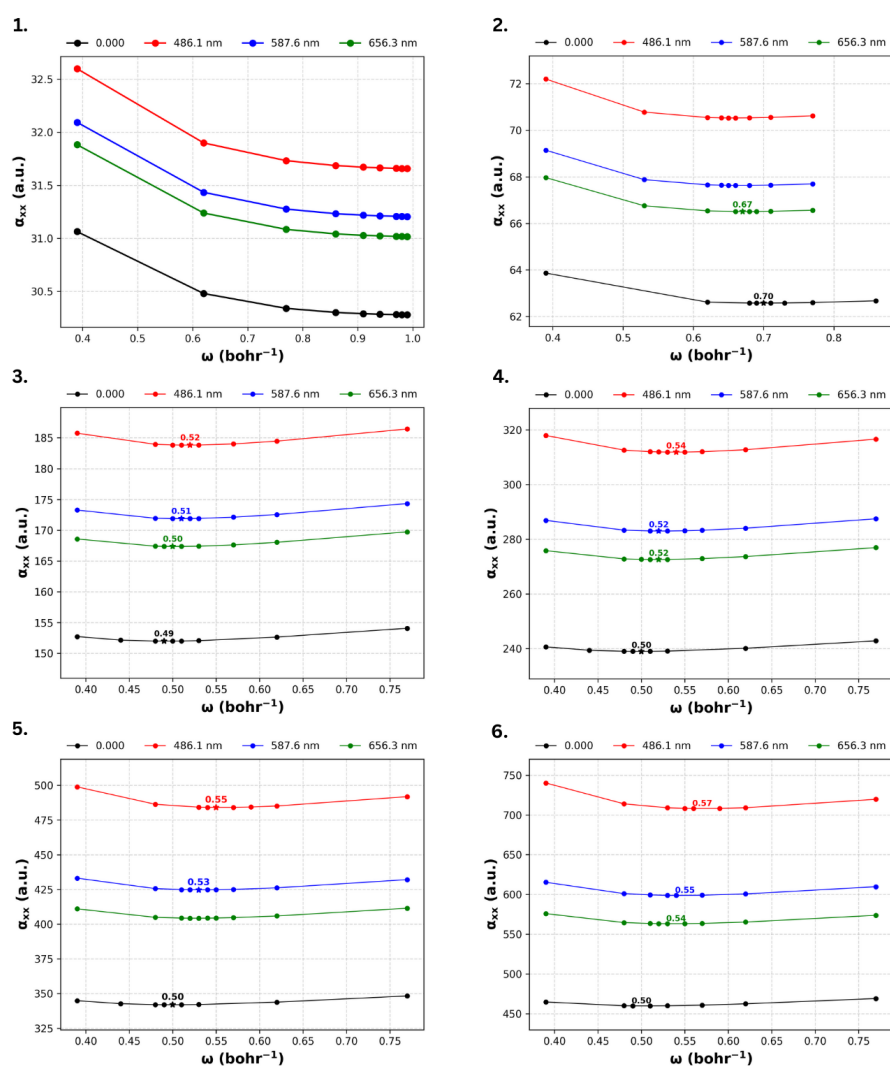
**Tabela A.3:** Parâmetros de correção de longo alcance  $\omega$  em  $\text{bohr}^{-1}$  otimizados no funcional LC-BLYP com base 6-31++G(d,p) para PBT, aumentando o número de meros (N) da cadeia. Geometria otimizada em B3LYP/6-31G(d).

N	$J_{gap}$	$MPP$
1	0,59	0,54
2	0,25	0,49
4	0,18	0,48
8	0,12	0,47
16	0,10	0,01

## Apêndice B

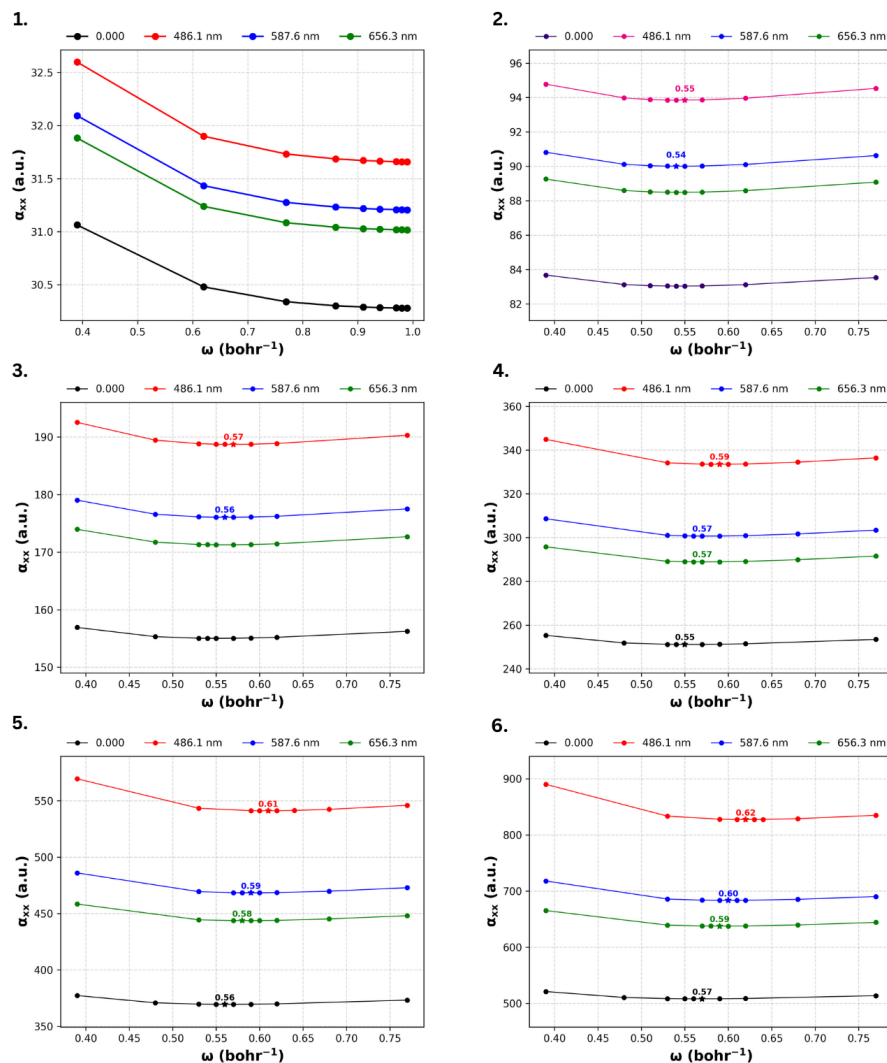
### Otimização do parâmetro $\omega$ em diferentes frequências

#### B.1 cis-PA



**Figura B.1:** Otimização do parâmetro de separação  $\omega$  para o funcional LC-BLYP com a base 6-31+G(d) nas frequências de Fraunhofer e estático para o cis-PA. Os números que antecedem os gráficos representam o número de unidades de repetição da cadeia (1-6).

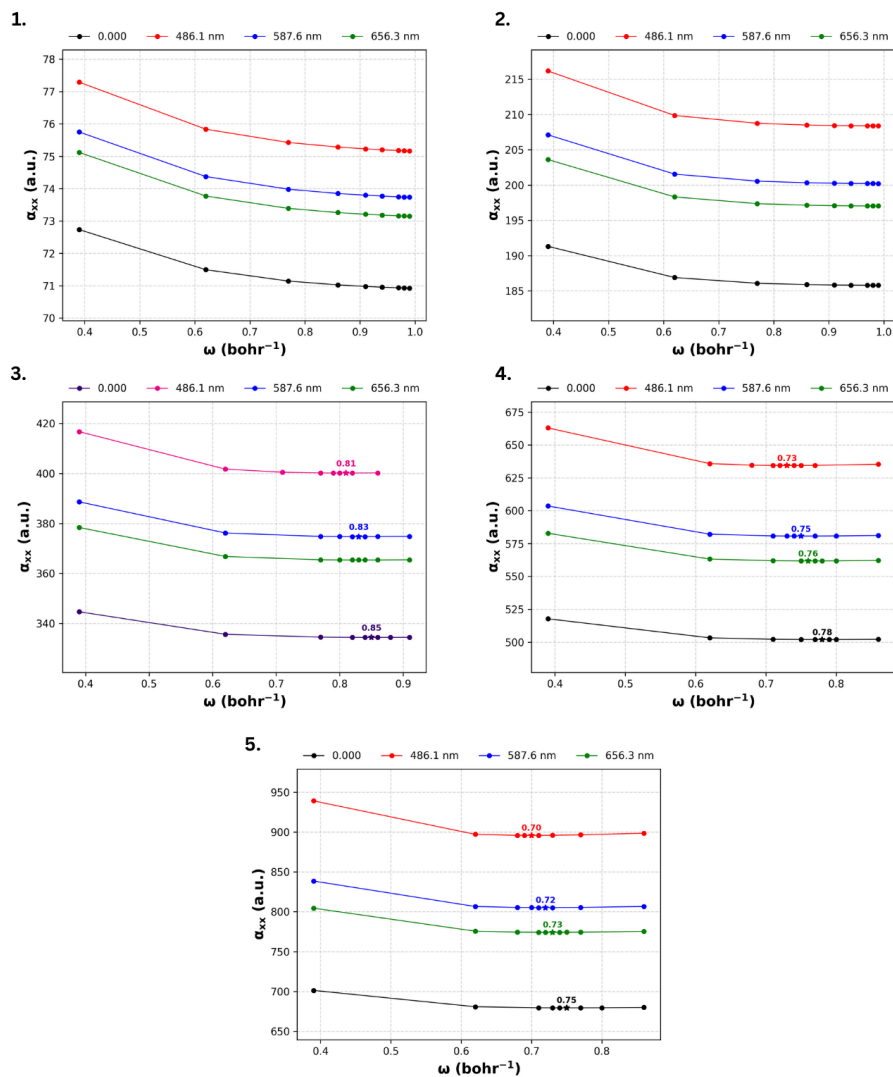
## B.2 trans-PA



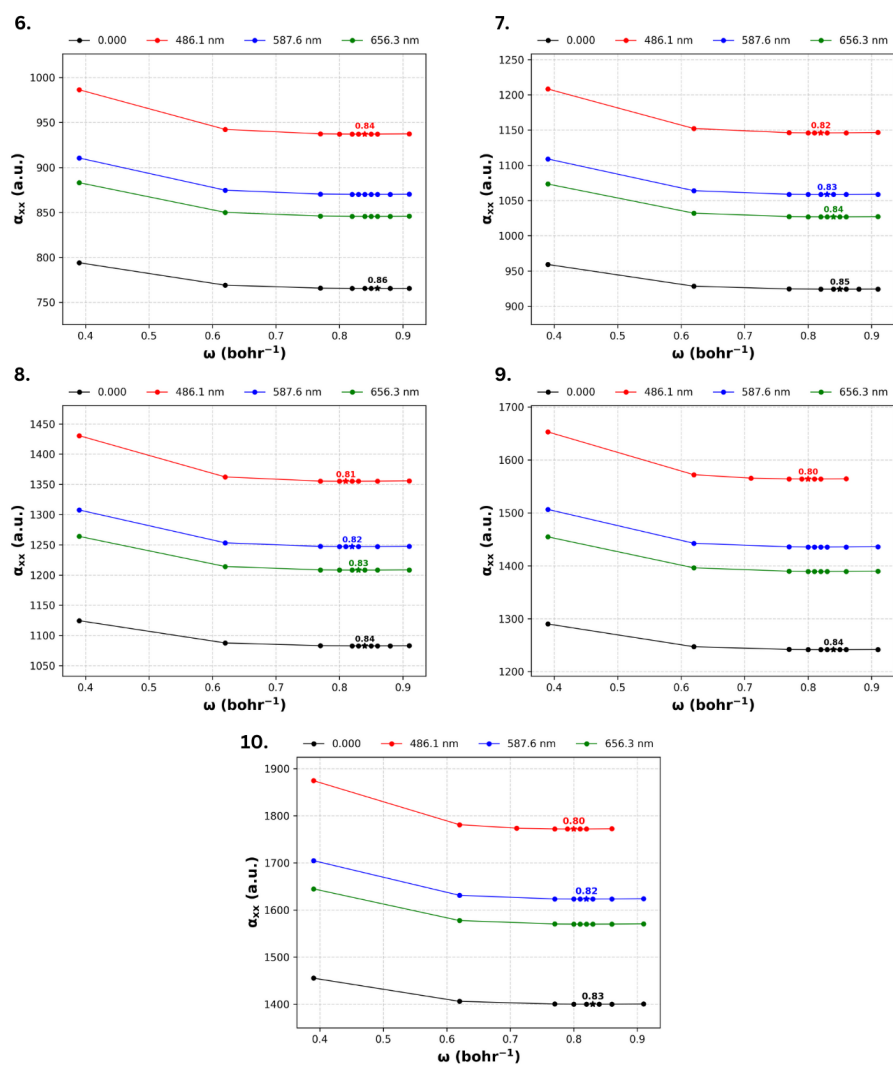
**Figura B.2:** Otimização do parâmetro de separação  $\omega$  para o funcional LC-BLYP com a base 6-31+G(d) nas frequências de Fraunhofer e estático para o trans-PA. Os números que antecedem os gráficos representam o número de unidades de repetição da cadeia (1-6).



B.4 PB

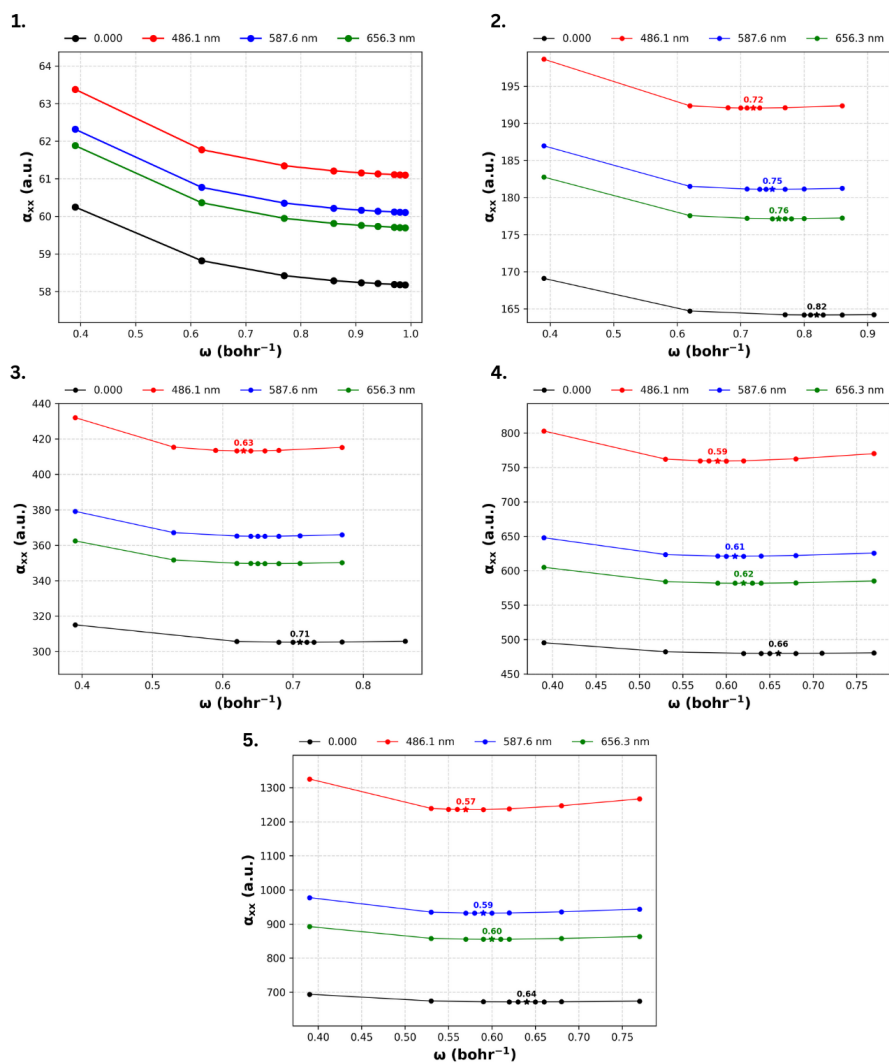


**Figura B.4:** Otimização do parâmetro de separação  $\omega$  no funcional LC-BLYP com a base def2svp nas frequências de Fraunhofer e estático para o PB. Os números que antecedem os gráficos representam o número de unidades de repetição da cadeia (1-5).

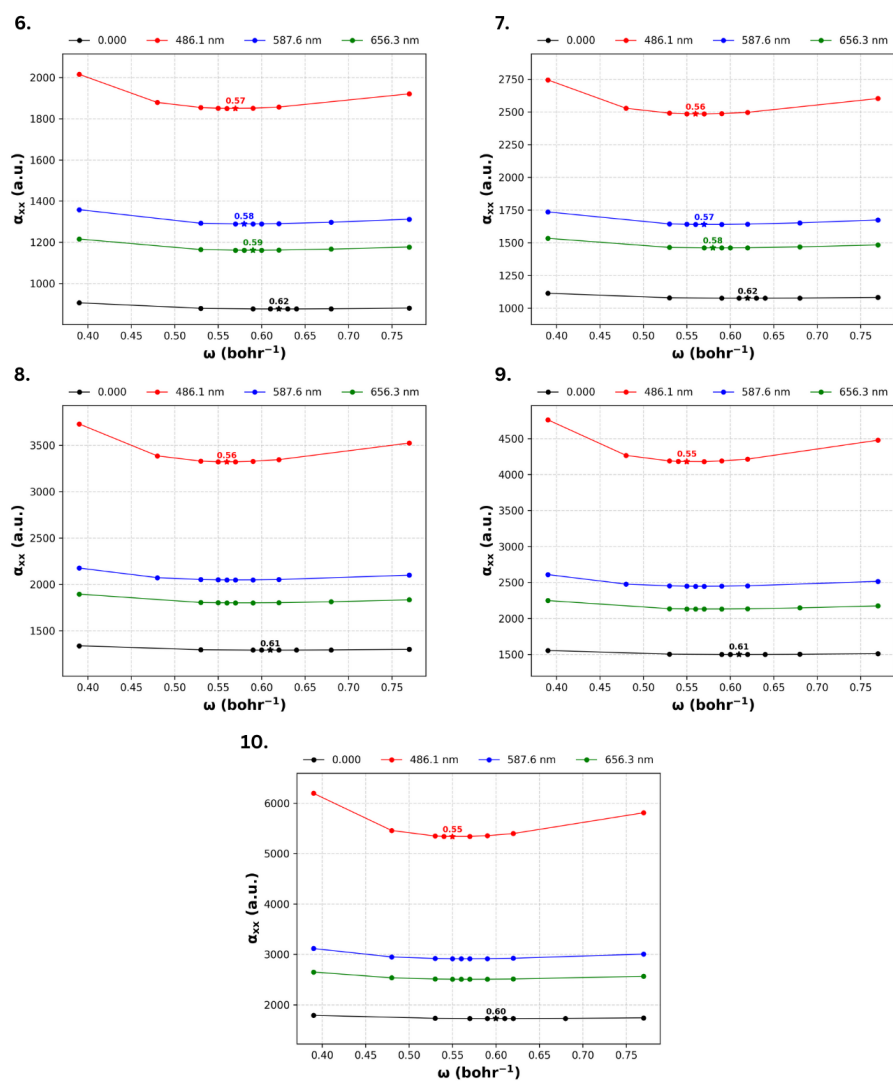


**Figura B.5:** Otimização do parâmetro de separação  $\omega$  no funcional LC-BLYP com a base def2svp nas frequências de Fraunhofer e estático para o PB. Os números que antecedem os gráficos representam o número de unidades de repetição da cadeia (5-10).

B.5 PT



**Figura B.6:** Otimização do parâmetro de separação  $\omega$  no funcional LC-BLYP com a base def2svp nas frequências de Fraunhofer e estático para o PT. Os números que antecedem os gráficos representam o número de unidades de repetição da cadeia (1-5).



**Figura B.7:** Otimização do parâmetro de separação  $\omega$  no funcional LC-BLYP com a base def2svp nas frequências de Fraunhofer e estático para o PT. Os números que antecedem os gráficos representam o número de unidades de repetição da cadeia (5-10).

## Apêndice C

### Polarizabilidade linear $\alpha$

#### C.1 Base: 6-31++G(d,p)

**Tabela C.1:** Polarizabilidade elétrica (a.u.) calculada em diferentes métodos para os polímeros cis-PA, trans-PA, PBT, PT e PB com 8 unidades de repetição (Geometrias otimizadas em B3LYP/6-31G(d)).

Polímero	B3LYP	HF	LC-BLYP <sub>Default</sub>	LC-BLYP <sub>J<sub>gap</sub></sub>	LC-BLYP <sub>MPP</sub>
PT	2032,86	1403,33	1335,24	1808,86	1316,59
PB	1357,68	1124,93	1128,73	1140,87	1103,42
cis-PA	156,639	143,597	147,312	160,327	145,591
trans-PA	157,479	154,173	154,231	162,408	152,607
PBT	8395,91	8608,91	6315,26	8172,65	6315,26

#### C.2 Base: 6-31+G(d) e def2svp

**Tabela C.2:** Polarizabilidade elétrica (a.u.) para polímeros estudados com 6 unidades de repetição, para o funcional LC-BPLY com base 6-31+G(d) (cis-PA, trans-PA e PBT) e def2svp (PT e PB). Todas as geometrias foram otimizadas em B3LYP nas mesmas bases utilizadas no cálculo da propriedade, respectivamente.

Polímero	LC-BLYP <sub>Default</sub>	LC-BLYP <sub>J<sub>gap</sub></sub>	LC-BLYP <sub>MPP</sub>
PT	885,863	1108,26	875,917
PB	780,633	885,204	765,509
cis-PA	460,139	505,813	459,789
trans-PA	511,293	589,513	508,199
PBT	2175,00	2849,07	2168,25

### C.3 Número crescente de unidades de repetição

**Tabela C.3:** Polarizabilidade elétrica (a.u.) calculada a través do funcional LC-BLYP default e otimizado via  $J_{gap}$  e MPP na base 6-31+G(d) para o cis-PA, trans-PA e PBT.

N	cis-PA			trans-PA			PBT		
	Default	$J_{gap}$	MPP	Default	$J_{gap}$	MPP	Default	$J_{gap}$	MPP
1	30,7907	30,8830	30,2798	30,7907	30,8830	30,2798	107,103	107,430	107,046
2	63,1335	64,9337	62,5777	83,1537	84,7849	83,0334	314,520	325,550	314,528
3	152,003	156,416	151,978	155,402	162,563	155,017	642,277	699,262	642,069
4	239,086	250,565	238,997	252,013	270,666	251,114	1074,73	1234,35	1073,49
5	342,118	368,182	341,949	371,329	411,961	369,540	1592,24	1945,43	1588,84
6	460,139	505,813	459,789	511,293	589,513	508,199	2175,00	2849,07	2168,25

**Tabela C.4:** Polarizabilidade elétrica (A.u.) calculada a través do funcional LC-BLYP default e otimizado via  $J_{gap}$  e MPP, na base def2svp para o PT e PB.

N	PT			PB		
	Default	$J_{gap}$	MPP	Default	$J_{gap}$	MPP
1	59,5992	60,2471	58,1742	72,1745	73,4342	70,9230
2	166,756	176,159	164,183	189,075	198,314	185,795
3	309,590	342,750	305,225	339,828	367,651	334,420
4	485,903	560,233	479,883	509,657	567,736	501,943
5	679,306	820,438	671,366	689,603	785,068	679,408
6	885,863	1108,26	875,917	780,633	885,204	765,509
7	1087,80	1407,88	1075,47	942,487	1074,72	924,117
8	1304,69	1750,11	1290,14	1104,48	1264,43	1082,79
9	1517,15	2062,25	1500,22	1266,64	1455,89	1241,61
10	1745,93	2401,61	1726,77	1428,35	1646,87	1399,94

## Apêndice D

### Polarizabilidade Longitudinal usada para calcular os índices de refração

#### D.1 PT em diferentes unidades de repetição

**Tabela D.1:** Polarizabilidades A.u. utilizadas para calcular os índices de refração para o PT, variando a quantidade de meros, calculadas a partir da frequência 589,592 nm para  $n = 1$  e 632,8 nm para  $n = 3, 4, 5$  e 6, através do funcional LC-BLYP com base def2svp.

<b>N</b>	$\omega_{J_{gap}}$	MPP
1	60.2471	58.1742
3	342.750	305.344
4	560.233	480.051
5	820.438	671.610
6	1108.26	876.208