

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA**

KARIN UTE DOEHL CALVINHO

**ESTUDO ESPECTROSCÓPICO DO ÁCIDO *p*-AMINOBENZÓICO
ATRAVÉS DA TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CURITIBA

2013

KARIN UTE DOEHL CALVINHO

**ESTUDO ESPECTROSCÓPICO DO ÁCIDO *p*-AMINOBENZÓICO
ATRAVÉS DA TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE**

Trabalho de Conclusão de Curso do Curso de Química do
Departamento Acadêmico de Química e Biologia da Univer-
sidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Luciano Nassif Vidal

Co-orientadora: Prof.^a Dr.^a Fabiana R. G. e S. Hussein

CURITIBA

2013

KARIN UTE DOEHL CALVINHO

**ESTUDO ESPECTROSCÓPICO DO ÁCIDO *p*-AMINOBENZÓICO
ATRAVÉS DA TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE**

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado como requisito parcial à obtenção do grau de BACHAREL EM QUÍMICA pelo Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI) do Câmpus Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, pela seguinte banca examinadora:

Membro 1 – Prof. Dr. Paulo Roberto de Oliveira

Departamento Acadêmico de Química e Biologia (UTFPR)

Membro 2 – Prof^a. Dr^a. Paula Cristina Rodrigues

Departamento Acadêmico de Química e Biologia (UTFPR)

Orientador – Prof. Dr. Luciano Nassif Vidal

Departamento Acadêmico de Química e Biologia (UTFPR)

Coordenador de Curso – Prof. Dr. João Batista Floriano

Curitiba, 03 de maio de 2013.

RESUMO

CALVINHO, Karin Ute Doehl. Estudo Espectroscópico do ácido *p*-aminobenzóico através da Teoria do Funcional da Densidade. 2013. 52 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Bacharelado em Química Tecnológica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2013.

Complexos de íons lantanídeos tem sido alvo de crescente atenção devido às suas diversas possibilidades de aplicações, que vão desde a imunofluorescência até a manufatura de dispositivos eletroluminescentes. Esse interesse deve-se às características de emissão dos lantanídeos, que apresentam bandas estreitas e muito intensas. Entretanto, como a absorção de fótons 4f-4f é uma transição proibida por paridade, o bom rendimento quântico do complexo depende da eficiência de ligantes antena, absorvendo fótons e transferindo energia do seu estado excitado triplete para o estado emissor do metal. Para que a transferência de energia seja eficiente, o estado triplete do ligante deve situar-se ligeiramente acima do estado emissor do metal, e a separação entre eles deve ser suficiente para evitar que ocorra retrotransferência. Pode-se prever de maneira teórica o valor do menor estado eletrônico excitado triplete de ligantes antena utilizando a teoria do funcional da densidade, obtendo resultados quantitativos. Na primeira fase deste trabalho, avaliou-se o desempenho de alguns métodos baseados na teoria do funcional da densidade combinados a diferentes conjuntos de bases em comparação com um referencial *ab initio* (CCSD) e dados experimentais no cálculo dos estados excitados singlete e triplete do eteno e do benzeno. Os funcionais que apresentaram melhor desempenho foram o M06-2X e o PBE0, fornecendo energias de excitação vertical com precisão de, em média, 0,2 eV com relação a resultados experimentais. As bases 6-311++G(3df,3pd) e aug-cc-pVTZ produziram resultados com a mesma ordem de exatidão. Em seguida, calculou-se o espectro eletrônico do ácido *p*-aminobenzóico com ambos os métodos e observou-se que o PBE0 produziu resultados mais próximos aos experimentais. Foi possível concluir que o ácido *p*-aminobenzóico é um ligante antena promissor para complexos luminescentes de alto rendimento quântico com o íon Tb^{3+} e que a metodologia empregada neste trabalho é confiável e sua aplicação no cálculo do menor estado triplete de outros ligantes antena é viável.

Palavras-chave: Ácido *p*-aminobenzóico. Estados eletrônicos excitados. Ligantes antena. Teoria do Funcional da Densidade. Métodos *ab initio*.

ABSTRACT

CALVINHO, Karin Ute Doehl. Estudo Espectroscópico do ácido *p*-aminobenzoico através da Teoria do Funcional da Densidade. 2013. 52 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Bacharelado em Química Tecnológica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2013.

Lanthanide complexes have been receiving increasing attention due to its many potential applications, ranging from immunofluorescence to the manufacture of electroluminescent devices. This interest is due to the lanthanide emission characteristics, which have narrow and intense bands. However, as the photon absorption 4f-4f transition is forbidden by parity, good quantum yield of the complex depends on the efficiency of antenna ligands, which absorb photons and transfer its energy from the ligand triplet excited state to the emitting metal state. The energy transfer is efficient when the triplet state of the ligand is located slightly above the emitting state of the metal, and the separation between them is sufficient to help prevent energy back transfer from the metal to the ligand. We can predict the theoretical value of the lowest triplet excited state of antenna ligands using density functional theory, obtaining quantitative results. At first, we evaluated the performance of some methods based on density functional theory in performing excited state calculations for ethylene and benzene and compared the results with *ab initio* (CCSD) and experimental data. The functionals that better performed were the M06-2X and PBE0, providing vertical excitation energies accurately on average in 0.2 eV with respect to experimental results. The 6-311++G (3df, 3pd) and aug-cc-pVTZ basis sets produced results with the same order of accuracy. We then calculated the electronic spectrum of *p*-aminobenzoic acid with both methods and it was found that the PBE0 functional produced results closer to the experimental ones and faster than by using M06-2X. We concluded that the *p*-aminobenzoic acid is a promising antenna ligand for highly luminescent Tb³⁺ complexes. We also found that the proposed method is a reliable tool to calculate the lowest triplet state of other antenna ligands in order to know if they are suitable for producing terbium complexes with high quantum yield.

Palavras-chave: *p*-aminobenzoic acid. Electronic Excited States. Antenna ligands. Density Functional Theory. *Ab initio* methods.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros geométricos do estado fundamental do eteno.....	29
Tabela 2: Energias de excitação vertical singlete do eteno (CCSD).....	31
Tabela 3: Energias de excitação vertical triplete do eteno (CCSD).....	32
Tabela 4: Número de funções em um conjunto de bases	33
Tabela 5: Tempo de CPU e erro médio absoluto (EMA) nos cálculos de excitação vertical. .	34
Tabela 6: Energias de excitação vertical singlete do eteno	35
Tabela 7: Energias de excitação vertical triplete do eteno	35
Tabela 8: Força de oscilador dos estados excitados singlete do eteno	35
Tabela 9: Energia de excitação vertical dos estados singlete do benzeno.....	38
Tabela 10: Força de oscilador dos estados excitados singlete do benzeno.	39
Tabela 11: Energia de excitação vertical dos estados triplete do benzeno.....	40
Tabela 12: Parâmetros geométricos para o estado fundamental do PABA.....	42
Tabela 13: Energias de excitação vertical do PABA.....	43
Tabela 14: Força de oscilador dos estados excitados singlete do PABA.....	44

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM1	<i>Austin Model 1</i>
ANO	<i>Atomic Natural Orbitals</i>
B3LYP	<i>Becke Three-parameter Lee-Yang-Parr</i>
CASPT n	<i>Complete Active Space Perturbation Theory</i>
CASSCF	<i>Complete Active Space Self-consistent Field</i>
CC	<i>Coupled Cluster</i>
CCSD	<i>Coupled Cluster with Single and Double excitations</i>
CCSD(T)	<i>Coupled Cluster with Single, Double and Triple excitations</i>
CI	<i>Configuration Interaction</i>
CISD	<i>Configuration Interaction with Single and Double excitations</i>
CPU	<i>Central Processing Unit</i>
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
EOM-CCSD	<i>Equation of Motion Coupled Cluster with Single and Double Excitations</i>
f	Força de oscilador
HF	Hartree-Fock
IUPAP	<i>International Union of Pure and Applied Physics</i>
k_F	Constante radiativa de fluorescência
k_{IC}	Constante de conversão interna
k_P	Constante radiativa de fosforescência
k_{ST}	Constante de conversão intersistemas (de singlete para triplete)
k_{TS}	Constante de conversão intersistemas (de triplete para singlete)
LCMD	<i>Light Converting Molecular Devices</i>
LED	<i>Light-emitting Diode</i>
M06-2X	<i>Minnesota 06 functional with double Exchange</i>
MCSCF	<i>Multi-configurational Self-consistent Field</i>
MP n	<i>Møller-Plesset Perturbation Theory</i>
MRCI	<i>Multi-reference Configuration Interaction</i>
OLED	<i>Organic Light-emitting Diode</i>
OM	Orbital Molecular
PABA	<i>p-aminobenzoic acid</i>
PBE0	<i>Parameter-free Perdew-Burke-Erzenhoff hybrid</i>

PGTO	<i>Primitive Gaussian Type Orbitals</i>
PM3	<i>Parametrized Model 3</i>
RHF	<i>Restricted Hartree-Fock</i>
ROHF	<i>Restricted Open-shell Hartree-Fock</i>
S_0	Estado singlete fundamental
S_n	Estado excitado singlete de enésima menor energia
TDDFT	<i>Time-dependent Density Functional Theory</i>
T_n	Estado triplete de enésima menor energia
UHF	<i>Unrestricted Hartree-Fock</i>
UV	Radiação ultravioleta (comprimento de onda de 100 a 400 nm)
UVB	Radiação ultravioleta com comprimento de onda entre 280 e 320 nm
ε	Coefficiente de extinção

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
2	OBJETIVOS	13
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	14
3.1	FOTOLUMINESCÊNCIA MOLECULAR	14
3.1.1	Excitação Eletrônica e Relaxação de Moléculas Orgânicas	14
3.1.2	Diagramas de Níveis de Energia de Processos Fotofísicos	15
3.1.3	Dispositivos Moleculares Conversores de Luz.....	18
3.2	ESTADOS EXCITADOS	18
3.3	MÉTODOS COMPUTACIONAIS PARA DETERMINAR A ESTRUTURA ELETRÔNICA MOLECULAR	19
3.3.1	Métodos <i>ab initio</i>	19
3.3.2	Teoria do Funcional da Densidade	20
3.3.3	Métodos Semi-empíricos	23
3.3.4	Funções de Base.....	24
4	METODOLOGIA	27
4.1	ESTUDO DE CALIBRAÇÃO	27
4.2	CÁLCULOS ENVOLVENDO O PABA	28
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	29
5.1	ESTUDO DE CALIBRAÇÃO	29
5.1.1	Eteno	29
5.1.2	Benzeno.....	37
5.2	O ÁCIDO <i>p</i> -AMINOBENZÓICO	41
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	46
7	REFERÊNCIAS.....	47

1 INTRODUÇÃO

Os complexos de lantanídeos emitem luz em bandas intensas e estreitas, muitas delas na região do visível, tornando-os interessantes para aplicação em dispositivos que necessitam de alta resolução cromática. Essas propriedades advêm da blindagem efetiva dos elétrons da camada 4f (incompleta) pelos elétrons dos subníveis preenchidos mais externos 5s e 5p, fazendo com que os lantanídeos não sintam significativamente a influência do campo cristalino gerado pelos ligantes a eles coordenados e apresentem luminescência de caráter atômico em diferentes ambientes químicos.¹ Os principais lantanídeos utilizados em LEDs e OLEDs são os íons trivalentes de samário, térbio, disprósio, e európio, pois são emissores fortes na região do visível.¹ Os complexos do íon Tb^{3+} têm sido muito estudados para essa aplicação,² pois são excelentes emissores de luz verde, cujo espectro é dominado geralmente por bandas finas oriundas da transição ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ do metal (~545 nm). Recentemente, foi também reportado um complexo de Tb^{3+} que emite luz branca.³

Entretanto, os íons lantanídeos possuem baixos coeficientes de absorção, pois as transições intraconfiguracionais $4f-4f$ são proibidas por paridade. Esse problema é contornado pela complexação dos íons trivalentes de lantanídeos com ligantes sensibilizadores (também conhecidos como ligantes antena), que possuem altos coeficientes de absorção e transferem energia indiretamente para o metal. Alguns dos ligantes antena mais utilizados são os carboxilatos aromáticos, pois eles são altamente eficientes em quelar os cátions de lantanídeos através dos grupos aniônicos carboxilatos; absorver radiação UV e transferir essa energia para o centro metálico.⁴ Os carboxilatos aromáticos de lantanídeos são conhecidos por apresentarem alto rendimento quântico, o que garante uma ampla variedade de aplicações que vão desde dispositivos fotoluminescentes como LEDs e OLEDs, até fluoroimunoensaios.⁵

Para que o rendimento quântico (Φ) do complexo de térbio seja alto, as taxas de transferência de energia dos ligantes para o metal devem ser maiores que as taxas retrotransferência. Segundo Latva *et al.*⁶, os valores de Φ de complexos de Tb^{3+} podem ser correlacionados à energia do menor estado triplete (T_1) do ligante. O referido trabalho mostrou que se a energia do estado T_1 do ligante é menor que o nível 5D_4 do Tb^{3+} , que é de 20.480 cm^{-1} , não ocorre transferência de energia. Para quelatos com estados tripletes entre 20.480 e 22.300 cm^{-1} , Latva e seus colaboradores observaram que ocorre retrotransferência de energia do metal para o ligante, levando à luminescência com tempos de vida curtos, menores que 1,25 ms. Quanto maior o tempo de vida da luminescência, melhor é considerado o complexo quando se trata de

aplicações em medicina e dispositivos emissores de luz. Assim, devem-se buscar ligantes com estados tripleto acima de 22.300 cm^{-1} . O diagrama mostrado na Figura 1 ilustra esse processo.

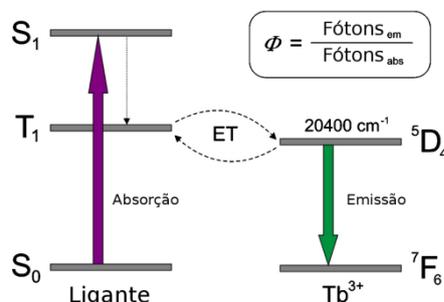


Figura 1: Diagrama simplificado de níveis de energia mostrando a transferência de energia (ET) entre o menor estado tripleto (T_1) dos ligantes e do estado emissor $5D_4$ do íon central Tb^{3+} .
Fonte: Adaptado de Albuquerque, Costa e Freire, 2011.²

Dentre os carboxilatos aromáticos, o ácido *p*-aminobenzóico (Figura 2) destaca-se por ser amplamente disponível, não ser tóxico e ser uma das menores moléculas da categoria. O uso do ácido *p*-aminobenzóico em detrimento dos seus isômeros *orto* e *meta* justifica-se porque na configuração *para*, o grupo amino não se coordena ao metal, ficando disponível para ser ligado covalentemente a uma matriz polimérica – o que é extremamente interessante do ponto de vista da aplicação em dispositivos eletroluminescentes.⁵ O ácido *p*-aminobenzóico, também conhecido como PABA – acrônimo do inglês *p-aminobenzoic acid* – é um precursor do ácido fólico, encontrado em alimentos como fígado, rins, cogumelos e cereais integrais. Esse ácido também foi muito utilizado nos primeiros protetores solares por absorver radiação na região do UVB, entretanto foi substituída por ésteres derivados e outros princípios ativos porque se descobriu que poderia causar reações alérgicas.⁷

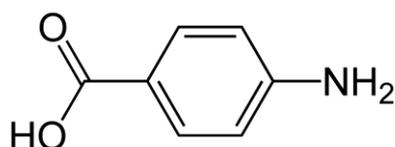


Figura 2: Ácido *p*-aminobenzóico.

A estrutura do complexo $Tb[PABA_3] \cdot 3 H_2O$, já determinada por difração de raios X⁸, apresenta-se de forma polimérica no estado sólido, o que lhe confere maior resistência à oxidação se comparado com os β -dicetonatos de terras raras – os compostos mais estudados para

aplicação em OLEDs⁸. A oxidação gera a perda das propriedades luminescentes e é um dos maiores obstáculos à viabilidade comercial de OLEDs. A estrutura do complexo isolado e da rede bidimensional de moléculas formada no estado sólido está representada na Figura 3.

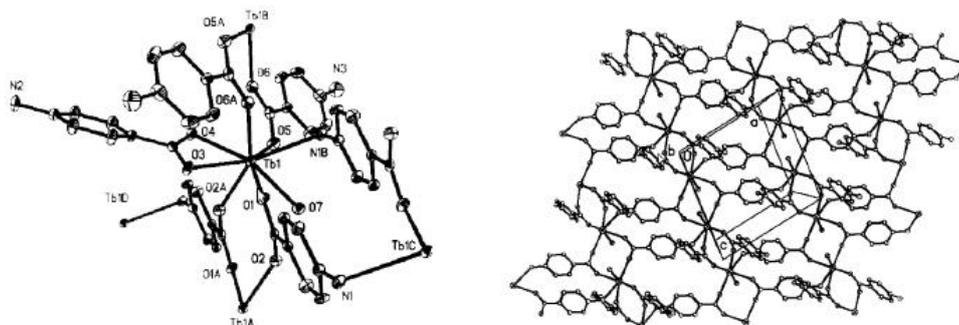


Figura 3: À esquerda, o complexo $[Tb(PABA)_3(H_2O)_3]$; à direita, rede polimérica bidimensional do complexo no estado sólido.
Fonte: Suna, 2004.⁸

Uma forma de ter indícios preliminares se um composto orgânico será um bom ligante antena para complexos de lantanídeos é verificar se existe sobreposição do espectro de absorção do lantanídeo com o de emissão do ligante. No caso do ácido *p*-aminobenzóico, a fluorescência ocorre em 340 nm e a fosforescência em 403 nm.⁹ O cloreto de térbio, por sua vez, tem bandas de absorção em 284 nm, 350 nm, 368 nm, e 377 nm,¹⁰ sobrepondo-se à emissão do ácido, o que é um bom indício preliminar de que um complexo entre eles será um bom dispositivo molecular conversor de luz.

Até onde sabemos, ainda não há publicações de estudos teóricos em nível de Teoria do Funcional da Densidade das energias dos primeiros estados eletrônicos excitados singlete e triplete do PABA, bem como da força de oscilador destas transições. A proposta deste trabalho foi calcular as energias de excitação vertical do ácido *p*-aminobenzóico utilizando a teoria do funcional da densidade, visando discutir a viabilidade de sua aplicação como ligante em compostos de coordenação com o íon Tb^{3+} . Além disso, espera-se conhecer a precisão do método de cálculo e como ele pode ser estendido para a obtenção espectro eletrônico de outros ligantes antena de maior massa molar.

Nas seções seguintes, serão brevemente explicados os fundamentos básicos da fotoluminescência, da química computacional e da espectroscopia eletrônica em que este trabalho de conclusão de curso foi baseado. Os detalhes computacionais dos cálculos realizados serão então descritos na metodologia. Em sequência, a discussão dos resultados será iniciada pelo

estudo de calibração, em que o tempo computacional e a precisão dos funcionais e das bases empregadas serão avaliados. Finalmente, apresentaremos as energias de excitação eletrônica e a força de oscilador destas transições do ácido *p*-aminobenzóico.

2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi estudar a aplicação da Teoria do Funcional da Densidade no cálculo de estados eletrônicos excitados visando sua aplicação no design de complexos luminescentes de lantanídeos de alto rendimento quântico.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- a) Realizar um estudo de calibração calculando os estados excitados singlete e tripleto do eteno e do benzeno e suas respectivas forças de oscilador em nível DFT e CCSD, e compará-los a resultados experimentais. Nessa etapa será determinada a precisão e exatidão dos funcionais híbridos B3LYP, PBE0 e M06-2X, bem como a influência de alguns conjuntos de bases na qualidade da descrição dos estados excitados.
- b) Escolher as melhores combinações de funcionais e bases a partir da relação entre a precisão dos resultados e o custo computacional observada no estudo de calibração e aplica-los no cálculo dos estados eletrônicos excitados do ácido *p*-aminobenzóico.
- c) A partir da energia do menor estado tripleto calculada para o ácido *p*-aminobenzóico, estimar se compostos de coordenação dele com o íon Tb^{3+} apresentarão alto rendimento quântico.
- d) Discutir se os funcionais e bases selecionados podem ter sua aplicação estendida para a obtenção espectro eletrônico de outros ligantes antena de maior massa molar e ser aplicado no design de compostos luminescentes de térbio(III).

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Serão revisadas a seguir as bases da fotoluminescência que explicam os processos de absorção, emissão e transferência de energia intra e intermolecular. Em seguida, discutiremos a natureza das transições eletrônicas e os métodos empregados na química computacional para determinar a estrutura eletrônica molecular.

3.1 FOTOLUMINESCÊNCIA MOLECULAR

A fotoluminescência em moléculas orgânicas consiste na absorção de fótons por uma substância, seguida da emissão de fótons de menor frequência que a absorvida. Em seguida, estes processos de absorção e emissão de fótons devido à excitação e relaxação de elétrons serão detalhados.

3.1.1 Excitação Eletrônica e Relaxação de Moléculas Orgânicas

A absorção de luz ultravioleta ou visível por uma molécula orgânica causa a excitação de um elétron de um orbital inicialmente ocupado de baixa energia para outro de maior energia, inicialmente desocupado. O processo pode ser visualizado de maneira simplificada como mostrado na Figura 4. A energia do fóton absorvido é transferida para o elétron, fazendo com que ele salte para um orbital de maior energia. Dois processos de absorção são possíveis: no primeiro, os spins dos elétrons estão pareados (antiparalelos) e no outro estado os spins dos elétrons não estão pareados (paralelos). O estado com spins pareados, chamado de *estado singlete*, não é degenerado e não tem momento magnético de spin resultante. O *estado triplete*, de spins paralelos, é triplamente degenerado e a aplicação de um campo magnético provoca a quebra dessa degenerescência devido ao seu momento magnético de spin intrínseco, gerando três estados quantizados.¹¹ Esse fenômeno é conhecido como efeito Zeeman, numa homenagem ao físico holandês que o observou pela primeira vez.

Ao longo do texto, usaremos S_0 para representar o estado singlete fundamental, S_1 para o estado excitado singlete de menor energia e T_1 estado triplete de menor energia.

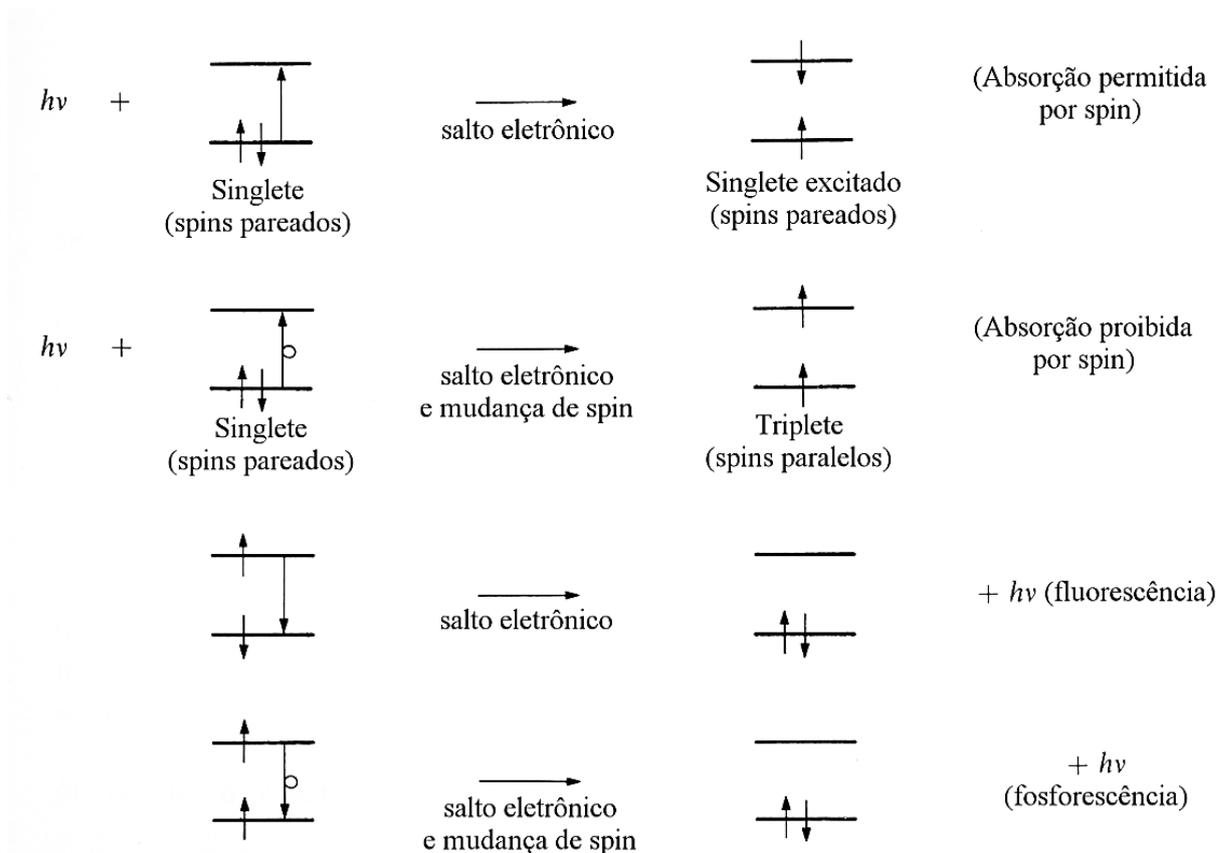


Figura 4: Descrição dos processos de absorção e emissão de fótons. As setas que interceptam os níveis de energia representam elétrons. A direção da seta representa a orientação do spin do elétron.

Fonte: Adaptado de Turro, 1978.¹¹

3.1.2 Diagramas de Níveis de Energia de Processos Fotofísicos

Os processos fotofísicos podem ser definidos como transições que interconvertem estados excitados entre si ou estados excitados com o estado fundamental. Os processos fotofísicos, classificados em radiativos e não-radiativos, podem ser mais bem compreendidos quando ilustrados através de um diagrama de níveis de energia, onde são mostradas as energias relativas do estado fundamental e dos estados excitados singlete e triplete de uma molécula para um dada geometria nuclear (fixa).

Os processos radiativos comumente encontrados, como mostrado na Figura 5, são:¹¹

1. Absorção singlete-singlete permitida ($S_0 + \text{fóton} \rightarrow S_1$), caracterizada experimentalmente pelo coeficiente de extinção $\epsilon(S_0 \rightarrow S_1)$;
2. Absorção singlete-triplete proibida ($S_0 + \text{fóton} \rightarrow T_1$), caracterizada experimentalmente pelo coeficiente de extinção $\epsilon(S_0 \rightarrow T_1)$;

3. Emissão singlete-singlete permitida ($S_1 \rightarrow S_0 + \text{fóton}$), chamada de fluorescência e caracterizada pela constante radiativa k_F ;
4. Emissão triplete-singlete proibida ($T_1 \rightarrow S_0 + \text{fóton}$), chamada de fluorescência e caracterizada pela constante radiativa k_P .

Os processos fotofísicos não-radiativos comumente encontrados são ¹¹:

5. Transições “permitidas” entre estados de mesmo spin, chamadas de conversão interna (por exemplo, $S_1 \rightarrow S_0 + \text{calor}$), caracterizadas pela constante k_{IC} ;
6. Transições “proibidas” entre estados excitados de spins diferentes, chamadas de cruzamento intersistemas (por exemplo, $S_1 \rightarrow T_1 + \text{calor}$), caracterizadas pela constante k_{ST} ;
7. Transições “proibidas” entre estados triplete e o estado fundamental – também chamado de cruzamento intersistemas (por exemplo, $T_1 \rightarrow S_0 + \text{calor}$), caracterizadas pela constante k_{TS} .

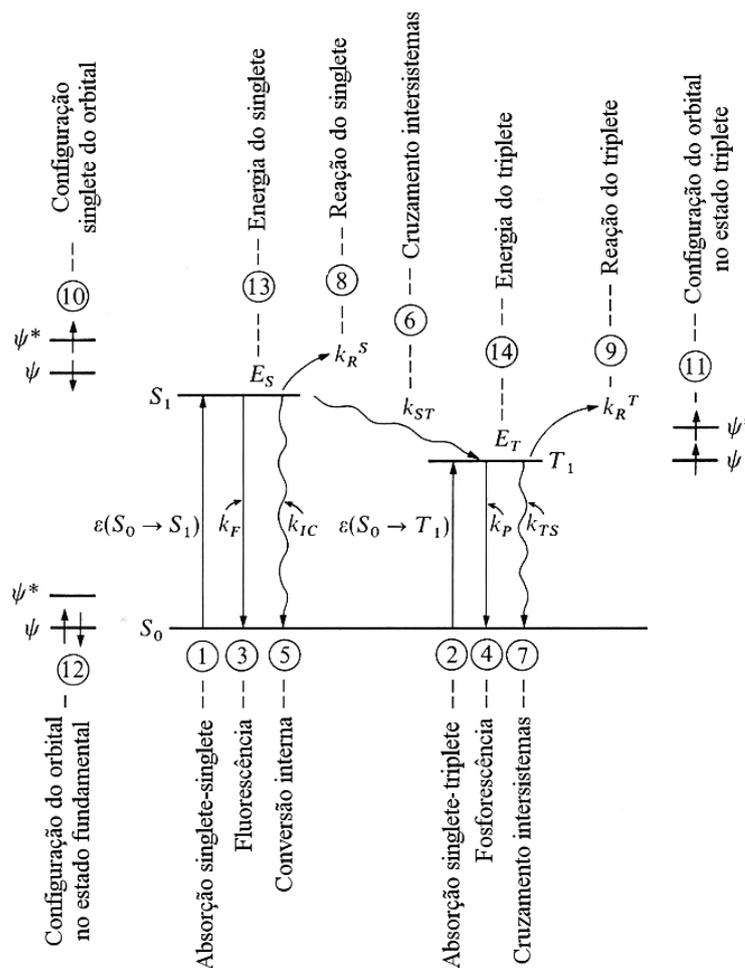


Figura 5: Diagrama de níveis de energia representando diversos processos radiativos e não radiativos. Fonte: Adaptado de Turro, 1978. ¹¹

Os processos fotofísicos anteriormente mencionados são caracterizados por diversos parâmetros, dentre os quais se destacam o coeficiente de extinção molar, a constante radiativa de fluorescência e a força de oscilador. O coeficiente de extinção molar (ε), também conhecido como absortividade molar, é uma medida da quantidade de luz de determinado comprimento de onda que uma espécie química é capaz de absorver. É uma propriedade intrínseca e pode ser determinada experimentalmente pela Lei de Beer-Lambert:

$$\left(\varepsilon = \frac{A}{Cl} \right)$$

onde a absorbância A medida para uma amostra é dependente do comprimento do caminho óptico l e da concentração das espécies C . A absorbância, por sua vez, é definida como o logaritmo da razão entre a luz incidente e a luz transmitida.

A constante radiativa de fluorescência k_F é a probabilidade da emissão ocorrer por unidade de tempo, e de acordo com a teoria clássica, está relacionada com o coeficiente de extinção por:

$$k_F = 3 \cdot 10^{-9} \bar{\nu}_0^2 \int \varepsilon d\bar{\nu} \cong \bar{\nu}_0^2 f$$

onde $\bar{\nu}_0$ é o número de onda do máximo de absorção; $\int \varepsilon d\bar{\nu}$ é a área sob a curva do coeficiente de extinção molar ε plotado *versus* o comprimento de onda e f é a força de oscilador teórica da transição, dada por:

$$f = 4,3 \cdot 10^{-9} \int \varepsilon d\bar{\nu}.$$

As constantes de conversão interna (k_{IC}) e de conversão intersistemas (k_{ST} e k_{TS}), assim como a constante radiativa de fosforescência k_P são calculadas a partir da razão entre de medidas experimentais do rendimento quântico de emissão e de tempos de vida de emissão.

Convém ainda notar que os processos radiativos de emissão são comumente chamados de luminescência, compreendendo, portanto, a fluorescência e a fosforescência. Além dos processos fotofísicos anteriormente descritos, podem ocorrer reações químicas iniciadas com a excitação eletrônica gerada pela luz, os chamados processos fotoquímicos. Estes podem ser definidos como transições partindo de um estado eletronicamente excitado para gerar estruturas de diferentes constituições ou configurações de S_0 . Os processos fotoquímicos são relativamente poucos em número e, em geral, são iniciados em moléculas em S_1 ou T_1 (correspondentes aos números 8 e 9, respectivamente, na Figura 5), mas não serão detalhados neste trabalho porque fogem ao seu escopo.¹¹

3.1.3 Dispositivos Moleculares Conversores de Luz

Dispositivos moleculares conversores de luz, também conhecidos como LCMD (*Light Converting Molecular Devices*), são compostos de coordenação em que ocorre forte luminescência fruto do efeito antena, que é o resultado de uma absorção de radiação na faixa do UV pelo ligante seguida pela eficiente transferência de energia do ligante para o metal e emissão intensa na região do visível pelo íon lantanídeo.¹²

3.2 ESTADOS EXCITADOS

Antes de introduzir os métodos computacionais, é importante fazer mais algumas definições com relação aos estados excitados. O princípio de Franck-Condon enuncia que, “em virtude dos núcleos serem muito mais pesados que os elétrons, uma transição eletrônica ocorre com rapidez muito maior do que os núcleos podem responder”.¹³ A versão mecânico-quântico desse princípio afirma que a probabilidade de cada transição é determinada pela extensão da sobreposição entre as funções de onda dos estados vibracionais fundamentais e excitados, ou seja, a transição ocorre com maior probabilidade quando os núcleos estão em sua posição de equilíbrio. Essa condição define as transições verticais, que são as transições eletrônicas que ocorrem sem alteração da geometria nuclear. Em contrapartida, a diferença de energia entre o estado excitado relaxado (menor nível vibracional) e a energia do estado fundamental é chamada de energia de excitação adiabática.

Os estados eletrônicos excitados são tipicamente classificados em estados de valência, como o proveniente da transição $\pi \rightarrow \pi^*$, que ocorre em muitos compostos orgânicos insaturados; estados de Rydberg (transições para orbitais moleculares bastante difusos que apresentam comportamento similar ao dos orbitais atômicos) e de transferência de carga (envolvendo a transferência de elétrons de uma parte da molécula para outra). As bandas de energias mais baixas geralmente correspondem à transição de elétrons de orbitais de valência ocupados para orbitais de valência vazios. Muitas bandas que aparecem em comprimentos de onda abaixo de 200 nm vêm de transições de Rydberg. Essas bandas podem ser reconhecidas pela ausência de estrutura fina vibracional e pela convergência de suas energias para o potencial de ionização da molécula.¹⁴

3.3 MÉTODOS COMPUTACIONAIS PARA DETERMINAR A ESTRUTURA ELETRÔNICA MOLECULAR

A mecânica quântica fornece explicações sobre a estrutura, a energia e a dinâmica de moléculas com base em funções de onda, Ψ . Se Ψ é conhecida para um sistema molecular, é possível a princípio calcular o valor médio de qualquer observável para um dado conjunto de condições iniciais e interações. Na prática, Ψ não é conhecida de maneira precisa mesmo para a mais simples das moléculas orgânicas. Por isso, recorre-se a aproximações para determinar as funções de onda e atingir resultados comparáveis com experimentos.¹⁵

Para sistemas com muitos elétrons, a química teórica oferece uma série métodos de aproximação para o cálculo de propriedades de interesse químico. Quanto maior o rigor teórico mantido, maior a complexidade do modelo e, conseqüentemente, o custo computacional. As metodologias mais rigorosas só são aplicadas a moléculas pequenas e simples, mas fornecem resultados muitas vezes mais confiáveis que os experimentais. Já as metodologias computacionalmente menos custosas produzem resultados mais aproximados, porém adequados para alguns estudos. As principais abordagens de cálculo da química computacional são: métodos *ab initio*, a teoria do funcional da densidade e métodos semi-empíricos.¹⁶

3.3.1 Métodos *ab initio*

Os métodos *ab initio* não possuem em suas equações parâmetros empíricos, salvo algumas constantes fundamentais da física, sendo derivados diretamente de princípios teóricos¹⁶. As classes mais populares de métodos *ab initio* de estrutura eletrônica são¹⁷:

- Métodos Hartree-Fock:
 - *Restricted Hartree-Fock (RHF)*;
 - *Restricted open-shell Hartree-Fock (ROHF)*;
 - *Unrestricted Hartree-Fock (UHF)*.
- Métodos Pós-Hatree-Fock:
 - *Møller-Plesset Perturbation Theory (MPn)*;
 - *Configuration Interaction (CI)*;
 - *Coupled Cluster (CC)*;
 - *Quantum chemistry composite methods*.
- Métodos Multi-referência:
 - *Multi-configurational self-consistent field (MCSCF)*;
 - *Multi-reference configuration interaction (MRCI)*;

- *N-electron valence space perturbation theory* (NEVPT);
- *Complete active space perturbation theory* (CASPTn).

3.3.1.1 Métodos Hartree-Fock e Pós-Hartree-Fock

O tipo mais simples de cálculo de estrutura eletrônica *ab initio* é o Hartree-Fock, uma extensão da Teoria do Orbital Molecular, no qual a repulsão coulômbica elétron-elétron instantânea não é especificamente levada em conta. Só o efeito médio é considerado no cálculo. À medida que o tamanho do conjunto base é aumentado, a energia e a função de onda converge para um limite chamado de limite Hartree-Fock. Nos métodos Pós-Hartree-Fock, inicia-se o cálculo pelo método Hartree-Fock e, em seguida, faz-se a correção para a repulsão elétron-elétron, conhecida como correlação eletrônica. Próximas ao seu limite, estas funções aproximam a solução exata da equação de Schrödinger não-relativística. Para obter soluções que concordem com os experimentos, especialmente quando se tratam de átomos muito pesados, é necessário incluir efeitos relativísticos, como termos de spin-órbita.¹⁷

3.3.2 Teoria do Funcional da Densidade

A teoria do funcional da densidade (DFT – *density functional theory*) é um método mecânico quântico utilizado para investigar a estrutura eletrônica de sistemas com muitos corpos, como átomos, moléculas e fases condensadas. Com essa teoria, as propriedades de um sistema com muitos elétrons podem ser determinadas pelo uso de funcionais, isto é, funções de outra função, que neste caso é a densidade eletrônica espacialmente dependente.¹⁵ O DFT está entre os mais populares e mais versáteis métodos em química e física computacional, pois permite ganhos significativos de velocidade computacional e espaço em memória com relação aos métodos *ab initio* e produz bons resultados.¹⁸

Toda a teoria é baseada em dois teoremas matemáticos fundamentais provados por Kohn e Hohenberg e na derivação de um conjunto de equações por Kohn e Sham nos anos 1960. O primeiro teorema, provado por Hohenberg e Kohn, é: “O estado fundamental da equação de Schrödinger é um funcional único da densidade eletrônica”. Este teorema afirma que a energia do estado fundamental E pode ser expressa como $E[\rho(r)]$, onde $\rho(r)$ é a densidade eletrônica. Outra implicação é que a densidade eletrônica do estado do fundamental determina sozinha todas as propriedades da molécula, incluindo a energia e a função de onda, do estado fundamental. Isso significa que a equação de Schrödinger pode ser resolvida encontrando-se uma função de três variáveis espaciais (a densidade eletrônica), ao invés de uma função de $3N$ variáveis (a função de onda). O segundo teorema de Hohenberg-Kohn define

uma importante propriedade do funcional: a densidade eletrônica que minimiza a energia do funcional global é a verdadeira densidade eletrônica correspondente à solução completa da equação de Schrödinger.¹⁵

Existem vários motivos para utilizar a teoria do funcional da densidade. O DFT inclui correlação eletrônica em sua base teórica, em contraste com o método de função de onda, que precisa levar em conta a correlação por meio de adições (MP2, CI, CC) à teoria *ab initio* HF, o que aumenta muito a complexidade do modelo e o custo computacional; ou por parametrização, como ocorre em métodos semi-empíricos. Por ter intrinsecamente correlação eletrônica, o DFT pode calcular geometrias e energias relativas com precisão comparável a cálculos MP2, aproximadamente no mesmo tempo necessário para realizar um cálculo HF. Além disso, os mesmos resultados obtidos em cálculos *ab initio* podem ser atingidos com bases bem menores com DFT. Cálculos com a mesma acurácia dos Pós-HF podem ser realizados em moléculas maiores do que permitem os métodos *ab initio*. O DFT ainda faz uso da densidade eletrônica, que pode ser medida e facilmente visualizada.¹⁹

O DFT também possui algumas desvantagens. O exato funcional de troca e correlação $E_{xc}[\rho_0]$, um dos termos na expressão do DFT para a energia, é desconhecido, e não se sabe como sistematicamente melhorar as aproximações para ele. Em contraste, energias *ab initio* podem ser sistematicamente melhoradas usando conjuntos de bases maiores e expandindo o método de correlação: MP2, MP3... A exatidão dos DFTs está sendo gradualmente aprimorada através da modificação dos funcionais, não de acordo com alguma predição teórica, mas com experiência e intuição e através de comparações dos cálculos com valores experimentais. Como não se trata de um método puramente teórico, é necessária certa cautela ao aplicar DFT a moléculas muito novas. Os funcionais são apenas aproximados, e o DFT como é usado hoje não é variacional, ou seja, a energia calculada pode ser menor que a energia real.¹⁹ O DFT não é tão preciso como os métodos *ab initio* de nível mais elevado, como CCSD(T), mas consegue lidar com moléculas muito maiores que estes. Cálculos utilizando DFT são suportados em diversos programas, como ADF,²⁰ Dalton,²¹ NWChem,²² GAMESS²³ e PyQuante,²⁴ dentre muito outros.

A teoria do funcional da densidade dependente do tempo, mais conhecida como TD-DFT ou (*Time-dependent Density Functional Theory*), é uma extensão do DFT, e seus fundamentos conceituais e computacionais são análogos: mostrar que a função de onda (dependente do tempo) é equivalente à densidade eletrônica dependente do tempo. Ela é usada para investigar propriedades e a dinâmica de sistemas na presença de potenciais dependentes do tempo, como campos elétricos ou magnéticos. O efeito desses campos em moléculas e sólidos pode

ser estudado com TD-DFT para extrair informações como energias de excitação, propriedades dependentes da frequência e espectro de absorção.

A base da formulação formal do TD-DFT é o teorema de Runge-Gross (1984),²⁵ que mostra que, para uma dada função de onda inicial, existe um único mapeamento entre o potencial externo dependente do tempo de um sistema e sua densidade eletrônica dependente do tempo $[\rho(r,t)]$. Isso implica que a função de onda de $3N$ variáveis é equivalente à densidade eletrônica, que depende apenas de 3 variáveis, e que todas as propriedades de um sistema podem, portanto, ser determinadas pelo conhecimento apenas desta (analogamente ao teorema Hohenberg-Kohn).²⁶ A forma padrão de obter $\rho(r,t)$ é com a ajuda de um sistema fictício não interagente. Esse sistema é formalmente encontrado como o ponto estacionário de um funcional de perturbação do equilíbrio, definido pelo formalismo de Keldysh.²⁷ Sua aplicação no cálculo de energias de estados eletrônicos excitados de sistemas isolados é baseada no fato de que a função de resposta linear – isto é, como a densidade eletrônica muda em função do potencial externo – tem pólos exatamente nas energias dos estados excitados.²⁸

Em seguida, descreveremos brevemente os funcionais DFT e TD-DFT empregados no presente estudo para os cálculos de otimização de geometria e energia de excitação vertical.

3.3.2.1 B3LYP

Um dos funcionais mais populares, o B3LYP (*Becke Three-parameter Lee-Yang-Parr*)²⁹ é um funcional híbrido no qual a energia de troca, nesse caso do funcional de correlação de Becke (E_x^{B88}), é combinada com a energia exata (E_x^{HF}) fornecida pela teoria Hartree-Fock. Juntamente com os funcionais de troca e de correlação, definem este funcional híbrido três parâmetros ajustados para resultarem em boas energias de atomização, potencial de ionização, afinidade e energia total atômica. Este funcional é dado por:

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a)E_x^{LSDA} + aE_x^{HF} + b\Delta E_x^{B88} + (1 - c)E_c^{LSDA} + cE_c^{LYP} \quad (1)$$

Os parâmetros a , b e c são determinados ajustando dados experimentais e são tipicamente $a = 0,20$; $b = 0,70$ e $c = 0,81$. Na Equação 1, E_x^{LSDA} é a o funcional de troca da aproximação da densidade de spin local (Local-Spin-Density Approximation) e E_c^{LSDA} seu funcional de correlação e E_c^{LYP} é o funcional de correlação de Lee-Yang-Parr.³⁰

3.3.2.2 PBE0

O funcional puro de Perdew, Burke e Erzenhoff,³¹ foi transformado em híbrido por Adamo.³² Este funcional híbrido, conhecido na literatura como PBE0 ou PBE1PBE, usa os pesos de 25% para a energia de troca HF (E_x^{HF}) e 75% para o funcional de troca PBE (E_x^{PBE}),

além do funcional de correlação PBE (E_c^{PBE}). Na Equação 2 abaixo, que define o PBE0, $a = 1/4$ é determinado através da teoria de perturbação.

$$E_{xc}^{PBE0} = aE_x^{HF} + (1 - a)E_x^{PBE} + E_c^{PBE} \quad (2)$$

O PBE0 é um dos poucos funcionais não-parametrizados que encontra vasta aplicabilidade na química computacional.³³

3.3.2.3 M06-2X

M06-2X recebe esse nome porque apresenta o dobro da troca não-local em relação ao M06, e é parametrizado apenas para não-metals.³⁴ Trata-se de um funcional híbrido global definido pela Equação 3, com $X = 54$.

$$E_{xc}^{M06-2X} = \frac{X}{100} E_x^{HF} + \left(1 - \frac{X}{100}\right) E_x^{DFT} + E_c^{DFT} \quad (3)$$

Nessa equação, E_x^{HF} é a energia de troca não-local HF, E_x^{DFT} é a energia de troca local DFT e E_c^{DFT} é a energia de correlação local.³⁵

Um artigo que analisou o desempenho dos funcionais da família M06 recomenda especialmente o uso do M06-2X para cálculos de energias de estados excitados de valência e Rydberg.³⁵

3.3.3 Métodos Semi-empíricos

Os métodos semi-empíricos obtêm soluções aproximadas para a equação de Schrödinger empregando parâmetros empíricos e restrições matemáticas mais extremas que os métodos *ab initio* e DFT. Essas restrições substituem termos mais complexos por outros mais fáceis de calcular, tornando as operações computacionalmente mais baratas e permitindo seu emprego para sistemas maiores, com dezenas, centenas e até milhares de átomos. A qualidade dos resultados é, entretanto, comprometida muitas vezes por essas aproximações, bem como pelas limitações inerentes ao problema da otimização de parâmetros. Podem também ser incorporados erros por meio do uso de informações experimentais inexatas.¹⁶

Dentre os métodos semi-empíricos empregados para o tratamento de complexos de lantanídeos, destaca-se o Sparkle Model,³⁶ desenvolvido em Recife. Nele, parte-se do princípio de que os orbitais 4f dos lantanídeos estão blindados pelos orbitais mais externos 5s e 5p (camadas fechadas) e, portanto, o metal sofre pouca influência do ambiente externo, podendo ser tratado como uma carga pontual superposta a um potencial exponencial repulsivo que representa o tamanho do íon. Embora bastante rápido, o método é considerado apenas semi-quantitativo, pois a incerteza na posição dos átomos ainda é de até 0,28 Å. Esse modelo é es-

pecialmente útil no design de novos complexos, pois permite otimizar a estrutura de diversos ligantes antes da síntese.³⁷

3.3.4 Funções de Base

Uma das aproximações usadas em essencialmente todos os métodos computacionais é a introdução de um conjunto base. Expandir uma função desconhecida, como um orbital molecular (OM), em um conjunto de funções conhecidas não é uma aproximação se o conjunto base for completo. Entretanto, um conjunto base completo significa que um número infinito de funções precisa ser usado, o que é impossível em termos práticos. Um OM desconhecido pode ser imaginado como uma função num sistema de coordenadas infinito gerado pelo conjunto base completo. Quando um conjunto base finito é usado, apenas as componentes do OM ao longo destes eixos de coordenadas correspondentes às funções de base selecionadas podem ser representadas. Quanto menor o conjunto base, menos fiel é a representação. O tipo das funções de base usadas também influencia na exatidão. Quanto melhor uma única função-base é para representar a função desconhecida, menos funções de base serão necessárias para atingir um dado nível de precisão. Sabendo que o esforço computacional dos métodos *ab initio* é formalmente proporcional à quarta potência do número de bases utilizadas, é de suma importância reduzir ao máximo o conjunto de bases sem comprometer a qualidade dos resultados.¹⁷

Quando cálculos moleculares são realizados, é comum utilizar uma base composta por um número finito de orbitais moleculares, centrados em cada núcleo atômico. Inicialmente, esses orbitais atômicos eram tipicamente orbitais de Slater,¹⁹ que correspondem a um conjunto de funções que decai exponencialmente à medida que aumenta a distância do núcleo. Mais tarde, Frank Boys percebeu que esses orbitais de Slater poderiam ser aproximados como combinações lineares de orbitais gaussianos.¹⁹ Como é mais fácil calcular a sobreposição e outras integrais com bases gaussianas, isso levou à significativa melhoria no desempenho computacional.

Hoje, há centenas de conjuntos de base compostas de orbitais gaussianos. Os menores deles são conhecidos como conjuntos de bases mínimos, compostos do menor número de bases requerido para representar todos os elétrons de um átomo. A adição mais comum aos conjuntos de bases mínimas são as funções de polarização, que permitem maior assimetria do orbital em relação ao núcleo. Isso é importante quando se considera a reprodução precisa da ligação entre átomos, porque a presença dos átomos ligados faz com que o ambiente energético dos elétrons se torne assimétrico.³⁸

Outra adição importante aos conjuntos de bases são as funções difusas. Essas são funções gaussianas mais “achatadas”, “rasas”, que representam mais precisamente a porção da “cauda” dos orbitais atômicos, que estão distantes do núcleo atômico. Esses conjuntos adicionais de funções são especialmente importantes quando se trabalha com ânions e outros sistemas moleculares grandes com baixa densidade de carga.³⁸

As ligações em uma molécula são constituídas majoritariamente pelos elétrons de valência dos átomos que a compõe. Por causa disso, é comum representar orbitais atômicos de valência por mais de uma função de base e cada uma dessas funções de valência pode ser composta por uma combinação linear fixa de funções gaussianas primitivas (funções de base contraídas). Quando apenas uma única função ou contração é utilizada para representar os orbitais de valência, a base é dita *single zeta*. Quando duas funções ou contrações são usadas para o mesmo propósito, a base é dita dupla zeta. De maneira análoga, quando três ou mais funções são usadas, a base é dita tripla, quádrupla zeta e assim por diante.³⁹ Em cálculos quânticos, quanto maior o número de bases utilizado para representar a valência dos átomos, melhor será representação da função de onda molecular.³⁹

Neste trabalho foram empregadas as bases 6-311++G(3df,3pd),⁴⁰ x-aug-cc-pVTZ⁴¹ e ANO,⁴² que são as mais completas bases desenvolvidas, respectivamente, pelos grupos de pesquisa de Pople, Dunning-Huzinaga e Roos. Essas bases já foram extensivamente utilizadas em estudos de calibração e, portanto, se conhecem bem seus níveis de precisão. Essas bases serão apresentadas sucintamente a seguir.

3.3.4.1 Base 6-311++G(3df,3pd)

Essa base é uma base de desdobramento triplo dos orbitais de valência, em que os orbitais internos (*core*) são uma contração de 6 orbitais primitivos do tipo gaussiano (*PGTO – Primitive Gaussian Type Orbitals*) e os de valência são desdobrados em três funções, representadas por 3, 1 e 1 PGTOs. Essa base possui acréscimo de funções difusas *s* e *p* nos átomos pesados e leves (H e He), o que é indicado pelos dois sinais “+” antes do “G”. As funções de polarização acrescentadas são descritas depois do “G”, indicando que há 3 funções do tipo *d* e uma do tipo *f* nos átomos pesados, além de 3 funções *p* e uma *d* para o hidrogênio.¹⁷

3.3.4.2 Bases ANO

A ideia das bases de orbitais atômicos naturais (ANO – *Atomic Natural Orbitals*) é contrair um conjunto grande de PGTOs para um conjunto menor usando orbitais naturais de um cálculo correlacionado do átomo livre¹⁷. Um conjunto de bases primitivo grande pode ge-

rar várias bases contraídas diferentes, e as bases ANO geram bases contraídas bem balanceadas quase que “automaticamente”, diminuindo o limite de seleção para o número de ocupação dos orbitais.¹⁷

3.3.4.3 Bases x-aug-cc-pVTZ

Essas bases foram desenvolvidas por Dunning e colaboradores para serem utilizadas com métodos correlacionados como o CC, e foram desenhadas para recuperar a energia de correlação dos elétrons de valência no nível de teoria CISD (*Configuration Interaction with Single and Double excitations*).¹⁷ Elas não têm a restrição das bases de Pople de expoentes iguais para as funções do tipo *s* e *p* e, portanto, são mais flexíveis, mas também mais custosas do ponto de vista computacional.¹⁷ No nome da base, “cc-p” significa polarizada de correlação consistente (*correlation consistent polarized*); “V” denota quantos são os conjuntos de funções gaussianas que vão representar orbitais de valência (*valence-only*); “TZ” indica que é uma base de desdobramento triplo nos orbitais de valência (*triple-zeta*); “aug”, abreviatura de *augmented*, indica que foram acrescentadas funções difusas à base e “x” quantos conjuntos de bases difusas foram adicionados (não é escrito quando é um conjunto, usa-se “d” quando são dois, “t” quando são três e assim por diante).⁴¹

4 METODOLOGIA

A seleção da metodologia utilizada neste trabalho foi feita com base em duas publicações recentes que avaliaram o desempenho de diferentes funcionais densidade e conjuntos de funções de base. O primeiro deles apresentou o cálculo dos 15 primeiros estados excitados singlete e triplete de 28 moléculas orgânicas e concluiu que os resultados mais precisos são obtidos através do uso dos funcionais PBE0 e M06-2X.⁴³ O segundo é um *benchmark* de bases para cálculo de estados eletrônicos excitados,⁴⁴ em que as funções de base aug-cc-pVTZ e 6-311++G(3df, 3pd) apresentaram desempenho excelente na determinação desta propriedade.

Todos os cálculos foram realizados no Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho de Campinas-SP (CENAPAD-SP). O ambiente computacional utilizado foi o SGI Altix ICE 8400 LX, composto no total por 384 cores e 1152 GB de memória RAM, com desempenho teórico aproximado de 5 Tflops.⁴⁵

4.1 ESTUDO DE CALIBRAÇÃO

O estudo de calibração foi realizado pelo cálculo das energias de excitação vertical do eteno e do benzeno, já que se tratam de moléculas cujos estados excitados são bem conhecidas tanto experimentalmente quanto teoricamente. A geometria de partida das moléculas foi obtida através do software MOLDEN.⁴⁶ Os cálculos foram realizados com o programa GAMESS²³ quando o funcional M06-2X era empregado e os cálculos B3LYP, PBE0 e CCSD com resposta linear através do Dalton2011.²¹

Na otimização de geometria do eteno, foram utilizadas as bases cc-pVTZ, cc-pVQZ, aug-cc-pVTZ e aug-cc-pVQZ para verificar se as bases difusas ou com polarização adicional (quádrupla em relação à tripla zeta) produziam geometrias significativamente diferentes. Empregou-se ainda a base 6-311++G(3df,3pd) para fins de comparação.

A série de bases aumentadas de Dunning⁴¹ (aug-cc-pVTZ, d-aug-cc-pVTZ, t-aug-cc-pVTZ) foi utilizada para estudar a influência do número de funções difusas sobre a exatidão dos resultados. Adicionalmente, empregou-se a base de Pople 6-311++G(3df,3pd).⁴⁰ Nos cálculos de energias de excitação vertical utilizando CCSD também foi empregada a base tipo ANO.⁴² Conforme Serrano *et al.*,⁴⁷ para o carbono, a base foi contraída na forma $4s3p2d$ e acrescida de funções de Rydberg $2s2p1d$; para o hidrogênio, foi apenas contraída na forma $3s2p$.

Para diminuir o tempo de CPU requerido para os cálculos de CCSD, utilizou-se a aproximação *frozen core*, onde os elétrons dos orbitais internos são excluídos dos cálculos de correlação.

Foram modificados os valores padrão do *grid* do GAMESS (cálculos com M06-2X) para uma configuração mais fina, utilizando 99 pontos radiais na quadratura de Euler-MacLaurin (NRAD) e 590 pontos angulares nos *grids* de Lebedev (NLEB). Também se utilizou um limiar de dependência linear de $1 \cdot 10^{-5}$, dez vezes maior que o padrão. Essas opções foram escolhidas seguindo recomendações dos autores do pacote GAMESS.

4.2 CÁLCULOS ENVOLVENDO O PABA

A geometria inicial do ácido *p*-aminobenzóico foi determinada com o programa MOLDEN e então otimizada com B3LYP/6-311++G(3df,3pd) no Dalton2011 e M06-2X/cc-pVTZ no GAMESS. A geometria B3LYP/6-311++G(3df,3pdf) foi empregada nos cálculos de energia de excitação vertical PBE0, enquanto a M06-2X/cc-pVTZ foi utilizada para os cálculos M06-2X.

As energias de excitação vertical foram obtidas com as bases aug-cc-pVTZ e 6-311++G(3df,3pd) e os funcionais PBE0 (Dalton2011) e M06-2X (GAMESS).

Nos cálculos TD-DFT do M06-2X/aug-cc-pVTZ alterou-se o limiar de dependência linear para $5 \cdot 10^{-7}$ e as configurações do *grid* de integração para as mencionadas no estudo de calibração. O limiar do gradiente (GTHRE) foi reduzido em 10 vezes, melhorando a precisão na determinação do gradiente.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 ESTUDO DE CALIBRAÇÃO

5.1.1 Eteno

A otimização de geometria do eteno com DFT e CCSD combinados a várias bases de Dunning e à 6-311++G(3df,3pd) de Pople gerou distâncias interatômicas e ângulos de ligação com diferença menor que 0,6% em relação aos dados experimentais,⁴⁸ conforme mostrado na Tabela 1. Pode-se notar que o uso de bases mais difusas melhora levemente os resultados enquanto o acréscimo de funções mais polarizadas aumenta o erro levemente.

Tabela 1: Parâmetros geométricos do estado fundamental do eteno. Comprimentos de ligação R(X-Y) em Angstroms e ângulos (XYZ) em graus.

Método	Base	R(C-C)	R(C-H)	A(HCH)	A(HCC)	Erro médio (%)
B3LYP	6-311++G(3df,3pd)	1,325	1,083	116,5	121,7	0,454
	cc-pVTZ	1,324	1,083	116,5	121,7	0,462
	cc-pVQZ	1,324	1,082	116,5	121,7	0,478
	aug-cc-pVTZ	1,325	1,083	116,6	121,7	0,446
	aug-cc-pVQZ	1,325	1,082	116,5	121,7	0,470
PBE0	6-311++G(3df,3pd)	1,323	1,084	116,7	121,7	0,452
	cc-pVTZ	1,323	1,084	116,7	121,7	0,449
	cc-pVQZ	1,322	1,084	116,7	121,7	0,465
	aug-cc-pVTZ	1,323	1,084	116,7	121,6	0,437
	aug-cc-pVQZ	1,323	1,084	116,7	121,7	0,458
M06-2X	6-311++G(3df,3pd)	1,322	1,082	116,9	121,6	0,494
	cc-pVTZ	1,322	1,082	116,8	121,6	0,504
	cc-pVQZ	1,321	1,082	116,8	121,6	0,521
	aug-cc-pVTZ	1,322	1,082	116,9	121,6	0,489
	aug-cc-pVQZ	1,322	1,082	116,8	121,6	0,510
CCSD	6-311++G(3df,3pd)	1,329	1,081	116,9	121,5	0,371
	cc-pVTZ	1,327	1,077	117,1	121,5	0,482
	cc-pVQZ	1,325	1,078	117,0	121,5	0,515
	aug-cc-pVTZ	1,327	1,078	117,1	121,4	0,444
	aug-cc-pVQZ	1,325	1,079	116,9	121,5	0,496
Experimental ^a		1,339	1,086	117,6	121,2	-

^aReferência 48.

O grupo pontual do eteno é o D_{2h} , cujas representações irredutíveis são A_p e B_{np} ($p = g$ ou u ; $n = 1, 2$ ou 3). As espécies do tipo B_{np} podem ser mais convenientemente caracterizadas pelo seu comportamento mediante rotações de 180° em volta dos três eixos principais de simetria x , y e z . Entretanto, a atribuição dos rótulos x , y e z aos eixos em uma molécula particu-

lar é arbitrária, com seis opções possíveis. Para resolver a ambiguidade dos rótulos das espécies B , a IUPAP⁴⁹ recomenda que, para moléculas planares D_{2h} , o eixo x seja escolhido de modo a ficar perpendicular ao plano da molécula e o eixo z de forma que passe pelo maior número de átomos ou que corte o maior número de ligações. A orientação do eteno, inicialmente colocando a ligação C=C sobre o eixo x , deixando o eixo z perpendicular ao plano da molécula, conforme a referência⁴⁷ indicava, foi posteriormente alterada para contemplar as recomendações da IUPAP. Essa mudança de orientação permitiu a correlação adequada entre os resultados obtidos para cada estado excitado e os valores experimentais e teóricos reportados em estudos anteriores.

O espectro eletrônico do eteno (Figura 6) é dominado por uma banda larga e intensa correspondente à transição de valência $\pi-\pi^*$. O máximo desta banda, que ocorre em 7,66 eV (161,86 nm), não corresponde à excitação vertical,⁵⁰ pois no estado excitado, ocorre uma mudança muito rápida da geometria planar para outra em que o ângulo entre os planos que contém os dois fragmentos CH_2 da molécula é pouco menor que 90° .⁵¹ Vários estudos teóricos mostram um valor de excitação vertical para esta transição ($^1A_g \rightarrow ^1B_{1u}$) próximo a 8,00 eV.⁵⁰

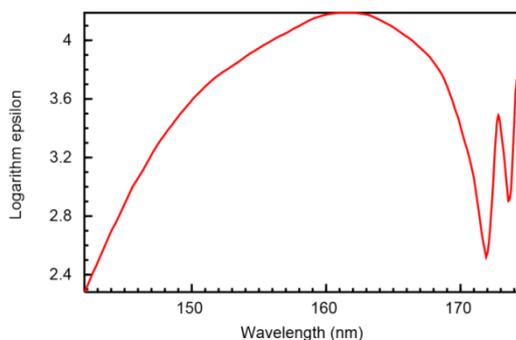


Figura 6: Espectro de absorção do eteno no ultravioleta.
Fonte: Platt e Price, 1949.⁵²

Na Tabela 2 são mostrados os resultados obtidos para a excitação vertical utilizando o método CCSD. Nota-se que com a base aug-cc-pVTZ há um erro baixo (-0,02 eV) na energia do estado excitado singlete de valência ($^1B_{1u}$). Entretanto, os demais estados excitados (de Rydberg) apresentam erros variando de 0,21 a 1,45 eV, com média de 0,55 eV. Com a adição de mais um conjunto de funções difusas, a nova base d-aug-cc-pVTZ passa a descrever melhor os estados de maior energia, e o erro máximo passa a ser 0,33 eV, sendo em média de 0,23 eV. Com o acréscimo de um conjunto de funções difusas adicional, gerando a base t-aug-cc-pVTZ, o erro médio passa a ser 0,22 eV, melhoria pequena em relação à anterior. Utilizando a base ANO com funções de Rydberg,⁴⁷ o erro médio para singletes passa a ser 0,50 eV,

superior aos 0,13 eV encontrados usando *equation-of-motion* CCSD em um estudo teórico anterior.⁴⁷ Porém, adicionando-se as mesmas funções de Rydberg à base aug-cc-pVTZ do carbono (referida na Tabela 2 como base aug-cc-pVTZ+Ryd), diminui-se o erro absoluto médio para 0,19 eV sem aumentar significativamente o tempo computacional. Pode-se observar que o CCSD tende a superestimar os valores de todos estados excitados.

Tabela 2: Energias de excitação vertical singlete do eteno (E), em eV, calculadas utilizando o método CCSD com diferentes bases.

		1^1B_{1u} (S ₁)	1^1B_{3u} (3s)	1^1B_{1g} (3pσ)	1^1B_{2g} (3pσ)	2^1A_g (3pπ)	2^1B_{3u} (3dσ)	2^1B_{1u} (3dπ)	1^1B_{2u} (3dδ)	EMA ^f
aug-cc-pVTZ ^a	E	7,98	7,38	8,04	8,11	8,83	9,25	10,36	10,5	-
	Erro ^b	-0,02	0,27	0,24	0,21	0,55	0,63	1,03	1,45	0,55
d-aug-cc-pVTZ ^a	E	8,05	7,44	8,08	8,15	8,48	8,93	9,48	9,28	-
	Erro ^b	0,05	0,33	0,28	0,25	0,20	0,31	0,15	0,23	0,23
t-aug-cc-pVTZ ^a	E	8,05	7,44	8,08	8,14	8,48	8,91	9,45	9,16	-
	Erro ^b	0,05	0,33	0,28	0,24	0,20	0,29	0,12	0,11	0,20
6-311++g(3df,3pd)	E	8,08	7,49	8,18	8,24	9,24	9,57	10,60	10,57	-
	Erro ^b	0,08	0,38	0,38	0,34	0,96	0,95	1,27	1,52	0,74
ANO + Ryd ^c	E	8,00	7,36	8,02	8,07	8,67	9,18	10,28	10,47	-
	Erro ^b	0,00	0,25	0,22	0,17	0,39	0,56	0,95	1,42	0,50
aug-cc-pVTZ+Ryd ^d	E	7,97	7,38	8,02	8,09	8,47	8,88	9,40	9,34	-
	Erro ^b	-0,03	0,27	0,22	0,19	0,19	0,26	0,07	0,29	0,19
Experimental ^e	E	8,00	7,11	7,80	7,90	8,28	8,62	9,33	9,05	-

^aBases aumentadas construídas segundo a referência 41.

^bDiferença entre os resultados calculados e os valores experimentais, em eV.

^cBase ANO contraída na forma $4s3p2d$ acrescida de funções difusas $2s2p1d$ para o carbono, conforme referência 47.

^dBase aug-cc-pVTZ acrescida de funções de funções difusas $2s2p1d$ para o carbono, com os mesmos coeficientes da referência 47.

^eValores experimentais encontrados na referência 47.

^fErro Médio Absoluto dos valores calculados com relação aos valores experimentais, em eV.

Os resultados obtidos nos cálculos das energias de excitação vertical dos estados triplete e listados na Tabela 3 mostram que, assim como observado para os singletes, a base aug-cc-pVTZ+Ryd apresenta o melhor desempenho. Além disso, o estado triplete de menor energia (T_1) apresenta a menor diferença entre o valor calculado e o obtido através de espectroscopia de impacto de elétrons.⁴⁷ Segundo determinações experimentais,⁵³ os estados excitados de Rydberg $3s$ singlete e triplete são separados por 0,13 eV. Embora as energias singlete e triplete dos estados de Rydberg $3s$ calculadas com CCSD/aug-cc-pVTZ+Ryd sejam 0,27 eV maiores que os valores experimentais, a separação de energia entre estes estados calculada é igual. A separação de energia entre estados excitados de Rydberg $3p$ singlete e triplete obtida experimentalmente⁵³ é de 0,11 eV (A_g) e 0,06 eV (B_{1g}), comparável à calculada com CCSD/aug-cc-pVTZ+Ryd de 0,18 (A_g) e 0,04 (B_{1g}) eV. Para a separação entre os estados singlete e triplete de Rydberg $3d$ o único valor experimental reportado⁵³ até agora é de 0,05 eV do estado $B_{3u}(3d\sigma)$. A separação calculada com CCSD/aug-cc-pVTZ+Ryd para este estado foi de 0,04 eV.

Tabela 3: Energias de excitação vertical triplete do eteno (E), em eV, calculadas utilizando o método CCSD com diferentes bases.

		1^3B_{1u} (T_1)	1^3B_{3u} ($3s$)	1^3B_{1g} ($3p\sigma$)	2^3A_g ($3p\pi$)	2^3B_{3u} ($3d\sigma$)	EMA
aug-cc-pVTZ ^a	E	4,52	7,33	8,06	8,59	9,28	-
	Erro ^b	0,16	0,35	0,27	0,44	0,71	0,39
d-aug-cc-pVTZ ^a	E	4,53	7,31	8,03	8,31	8,89	-
	Erro ^b	0,17	0,33	0,24	0,16	0,32	0,24
t-aug-cc-pVTZ ^a	E	4,53	7,31	8,03	8,31	8,87	-
	Erro ^b	0,17	0,33	0,24	0,16	0,30	0,24
6-311++g(3df,3pd)	E	4,50	7,36	8,16	8,86	9,52	-
	Erro ^b	0,14	0,38	0,37	0,71	0,95	0,43
ANO + Ryd ^c	E	4,40	7,23	7,97	8,39	9,13	-
	Erro ^b	0,04	0,25	0,18	0,24	0,56	0,50
aug-cc-pVTZ+Ryd ^d	E	4,41	7,25	7,98	8,29	8,84	-
	Erro ^b	0,05	0,27	0,19	0,14	0,27	0,18
Experimental ^e	E	4,36	6,98	7,79	8,15	8,57	-

^aBases aumentadas construídas segundo a referência 41.

^bDiferença entre os resultados calculados e os valores experimentais, em eV.

^cBase ANO contraída na forma $4s3p2d$ acrescida de funções difusas $2s2p1d$ para o carbono, conforme referência 47.

^dBase aug-cc-pVTZ acrescida de funções difusas $2s2p1d$ para o carbono, com os mesmos coeficientes da referência 47.

^eValores experimentais encontrados na referência 47.

^fErro Médio Absoluto dos valores calculados com relação aos valores experimentais, em eV.

Para avaliar o desempenho dos métodos B3LYP, M06-2X e PBE0 na determinação das energias de excitação vertical foram feitos cálculos com as mesmas bases utilizadas anteriormente no CCSD. A implementação dos métodos DFT no programa GAMESS apresenta com frequência problemas na convergência da densidade eletrônica. Isso, aliado ao uso de funções de base difusas (que por si só dificultam a convergência) tornou a execução dos cálculos DFT uma tarefa árdua, exigindo muita intervenção do usuário na escolha de diversos parâmetros de *input*. O uso da base aug-cc-pVTZ+Ryd nos cálculos TD-DFT tornou-se inviável devido a estes problemas de convergência. Além disso, um número alto de funções acaba sendo descartado por problemas de dependência linear, fazendo com que uma base mais difusa inserida nem sempre resulte em melhores aproximações. A Tabela 4 mostra o número de funções contidas originalmente em cada conjunto de bases e o número efetivamente utilizado nos cálculos.

A variação do erro médio absoluto na determinação das energias de excitação eletrônica com a adição de conjuntos de funções difusas à base aug-cc-pVTZ está representada na Figura 7. Resultados de maior exatidão foram obtidos através do uso de mais funções difusas nos cálculos CCSD, mostrando que há convergência dos valores, conforme esperado. O mesmo não ocorre com os funcionais de densidade, como discutido anteriormente, porque as funções difusas dificultam a convergência da densidade eletrônica e um número elevado de funções é removido dos cálculos DFT no GAMESS, levando a alterações significativas nas energias de excitação calculadas.

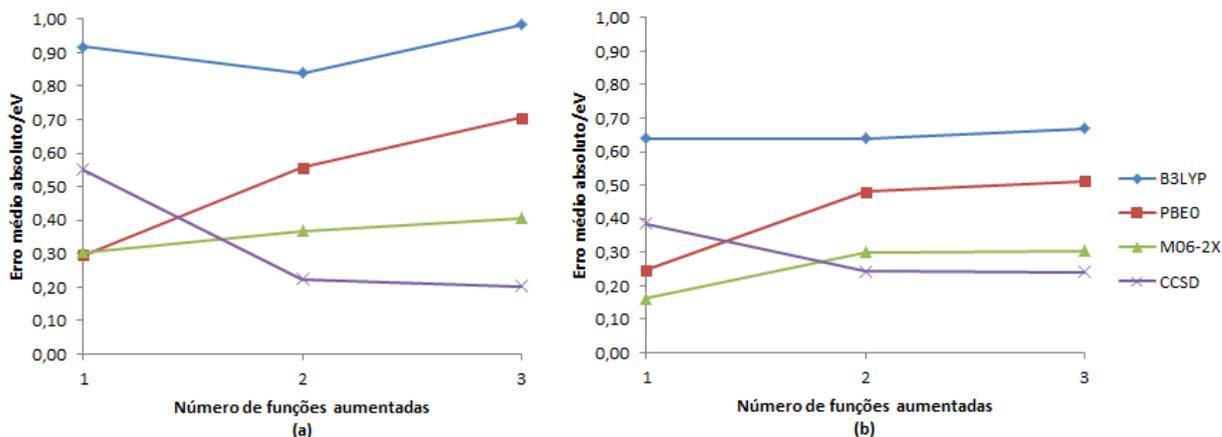


Figura 7: Erro médio absoluto nos cálculos DFT e CCSD utilizando a série de bases x -aug-cc-pVTZ, com x correspondendo ao número de conjuntos de funções aumentadas (ordenada), para (a) estados singlete e (b) estados triplete.

Na Tabela 5, comparando-se os resultados obtidos com TD-DFT com os resultados experimentais, é possível notar que, em geral, os menores erros médios absolutos (EMA) encontram-se utilizando a base aug-cc-pVTZ, com exceção do método B3LYP, que tem melhor desempenho com a base 6-311++G(3df,3pd). Nota-se também que o M06-2X/aug-cc-pVTZ aproxima-se mais dos valores experimentais que o CCSD/aug-cc-pVTZ+Ryd nos estados excitados triplete, que são os mais importantes para este trabalho. Isso ocorre devido à parametrização experimental inerente ao M06-2X⁵⁴ e o torna um dos métodos mais interessantes para o cálculo desse tipo de propriedade.

Tabela 4: Número de funções em um conjunto de bases e antes e após a eliminação de funções linearmente dependentes (FLD).

Base	nº de funções de base		
	Base contraída	Após eliminação FLD	Removidas
6-311++G(3df,3pd)	150	150	0
aug-cc-pVTZ	184	184	0
d-aug-cc-pVTZ	252	248	4
t-aug-cc-pVTZ	320	304	16
aug-cc-pVTZ+Ryd	246	242	4
ANO+Ryd	108	108	0

O tempo de CPU utilizado para computar o espectro eletrônico, também exibido na Tabela 5, é semelhante entre os funcionais de densidade, aumentando consideravelmente com o acréscimo de funções difusas à base aug-cc-pVTZ. Nos cálculos CCSD, o efeito da ampliação da base sobre o tempo gasto é ainda mais evidente, sendo cinco vezes maior da base t-

aug-cc-pVTZ para a aug-cc-pVTZ. Ainda, como previsto, o menor custo computacional é gerado pela base de Pople.

Tabela 5: Tempo de CPU e erro médio absoluto (EMA) em cálculos de excitação vertical de estados singlete, triplete e todos os estados excitados.

Método	Base	Tempo de CPU/min		EMA/eV		
		Singlete	Triplete	Singlete	Triplete	Total ^a
B3LYP	aug-cc-pVTZ	9	38	0,92	0,64	0,81
	d-aug-cc-pVTZ	36	38	0,84	0,64	0,76
	t-aug-cc-pVTZ	96	98	0,98	0,67	0,86
	6-311++G(3df,3pd)	6	6	0,39	0,28	0,34
PBE0	aug-cc-pVTZ	11	10	0,30	0,25	0,28
	d-aug-cc-pVTZ	25	36	0,56	0,48	0,53
	t-aug-cc-pVTZ	65	106	0,71	0,51	0,63
	6-311++G(3df,3pd)	6	6	0,38	0,31	0,35
M06-2X	aug-cc-pVTZ	13	11	0,31	0,16	0,25
	d-aug-cc-pVTZ	49	46	0,37	0,30	0,34
	t-aug-cc-pVTZ	128	135	0,41	0,30	0,37
	6-311++G(3df,3pd)	2	2	0,48	0,32	0,42
CCSD	aug-cc-pVTZ	459	256	0,55	0,39	0,49
	d-aug-cc-pVTZ	504	540	0,23	0,24	0,23
	t-aug-cc-pVTZ	2465	942	0,20	0,24	0,22
	6-311++G(3df,3pd)	65	93	0,74	0,50	0,65
	ANO+Ryd	188	60	0,50	0,25	0,40
	aug-cc-pVTZ+Ryd	269	149	0,19	0,18	0,19

^aMédia entre os erros absolutos de todos os estados singletes e tripletes.

As energias de excitação vertical calculadas com os métodos TD-DFT e a base aug-cc-pVTZ são mostradas na Tabela 6 (singlete) e Tabela 7 (tripleto). Como é possível observar através dos valores de erro absoluto, o B3LYP tende a subestimar os valores de energia de todos os estados excitados, enquanto PBE0 e M06-2X subestimam as energias dos estados excitados de menor energia e superestimam os estados acima de 8,4 eV. O B3LYP apresenta o pior desempenho dentre os três funcionais, com erro máximo de 1,79 eV e erro médio de 0,81 eV. PBE0 e M06-2X apresentam desempenho semelhante. O módulo do erro tende a ser maior nos cálculos das energias estados excitados de Rydberg, mas ainda assim são valores de erro médio baixos para esse tipo de propriedade calculada usando TD-DFT.⁴³

As forças de oscilador dos estados excitados singlete do eteno, mostrada na Tabela 8, calculadas com os funcionais de densidade e com o CCSD, estão, em geral em boa concordância com resultados CASSCF e EOM-CCSD publicados anteriormente^{47 50}. Para o estado 2^1B_{1u} , entretanto, houveram resultados divergentes: os valores obtidos com CCSD e B3LYP aproximam-se do resultado EOM-CSSD e o as forças de oscilador M06-2X e PBE0 são comparáveis com os valores CASSCF.

Tabela 6: Energias de excitação vertical singlete do eteno (E), em eV, calculadas utilizando diferentes funcionais de densidade e a base aug-cc-pVTZ

		1^1B_{1u} (S ₁)	1^1B_{3u} (3s)	1^1B_{1g} (3pσ)	1^1B_{2g} (3pσ)	2^1A_g (3pπ)	2^1B_{3u} (3dσ)	2^1B_{1u} (3dπ)	1^1B_{2u} (3dδ)	EMA ^c
B3LYP	E	7,54	5,32	6,80	7,37	7,47	7,49	8,16	8,60	-
	Erro ^a	-0,46	-1,79	-1,00	-0,53	-0,81	-1,13	-1,17	-0,45	0,92
PBE0	E	7,60	6,93	7,49	7,51	8,42	8,78	9,60	9,57	-
	Erro ^a	-0,40	-0,18	-0,31	-0,39	-0,14	0,16	0,27	0,52	0,30
M06-2X	E	7,59	6,98	7,51	7,60	8,43	8,69	9,72	9,75	-
	Erro ^a	-0,41	-0,13	-0,29	-0,30	0,15	0,07	0,39	0,70	0,31
Experimental ^b	E	8,00	7,11	7,80	7,90	8,28	8,62	9,33	9,05	-

^aDiferença entre os resultados calculados e os valores experimentais, em eV.^bReferência 47.^cErro médio absoluto, em eV.**Tabela 7:** Energias de excitação vertical triplete do eteno (E), calculadas utilizando diferentes funcionais de densidade e a base aug-cc-pVTZ, erro e erro médio absoluto (EMA), em eV.

		1^3B_{1u} (T ₁)	1^3B_{3u} (3s)	1^3B_{1g} (3pσ)	2^3A_g (3pπ)	2^3B_{3u} (3dσ)	EMA ^c
B3LYP	E	4,18	6,53	7,07	7,31	7,56	-
	Erro ^a	-0,18	-0,45	-0,72	-0,84	-1,01	0,64
PBE0	E	3,97	6,80	7,37	8,05	8,72	-
	Erro ^a	-0,39	-0,18	-0,42	-0,10	0,15	0,25
M06-2X	E	4,70	6,94	7,66	8,34	8,68	-
	Erro ^a	0,34	-0,04	-0,13	0,19	0,11	0,16
Experimental ^b	E	4,36	6,98	7,79	8,15	8,57	-

^aDiferença entre os resultados calculados e os valores experimentais, em eV.^bReferência 47.^cErro médio absoluto, em eV.**Tabela 8:** Força de oscilador dos estados excitados singlete do eteno

	CASSCF ^a	EOM-CCSD ^b	B3LYP/aug-cc-pVTZ	PBE0/aug-cc-pVTZ	M06-2X/aug-cc-pVTZ	CCSD/aug-cc-pVTZ+Ryd
1^1B_{1u}	0,160	0,358	0,303	0,321	0,327	0,353
1^1B_{3u}	0,067	0,079	0,060	0,062	0,064	0,076
2^1B_{3u}	0,0009	0,0007	0,001	0,007	0,008	0,001
2^1B_{1u}	0,078	0,027	0,013	0,077	0,068	0,022
1^1B_{2u}	0,077	0,062	0,050	0,070	0,067	0,058

^aReferência 47.^bReferência 50.

A dispersão dos resultados obtidos nos cálculos com a base aug-cc-pVTZ em torno do acordo exato, que representa os valores medidos experimentalmente, encontra-se na Figura 8. Os valores de energia obtidos com os funcionais M06-2X e PBE0 e através do CCSD são os que apresentam menor desvio em relação aos valores experimentais. Ambos os funcionais tendem a fornecer valores maiores que o esperado para energias acima de ~ 8 eV e menores para os demais.

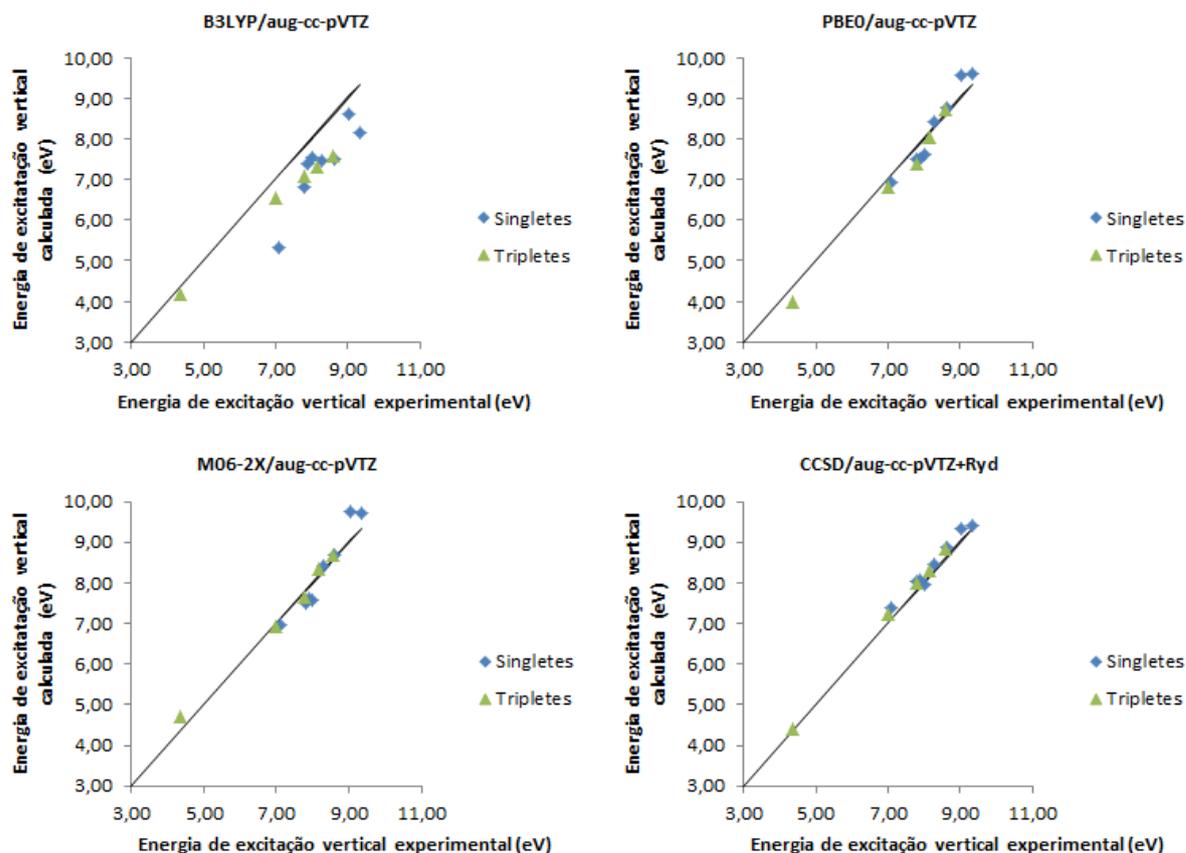


Figura 8: Dispersão dos valores de excitação vertical calculados em torno do acordo exato.

Em suma, com esta fase do estudo de calibração foi possível perceber que os funcionais que melhor descrevem os estados eletrônicos são o PBE0 e o M06-2X, com maior exatidão e menor desvio-padrão. Em conjunto com estes métodos, a base aug-cc-pVTZ apresentou o melhor desempenho, mesmo quando comparada com bases mais difusas. Nos cálculos CCSD, em contrapartida, foram obtidos resultados muito melhores quando acrescentaram-se funções de Rydberg (Ryd) à base aug-cc-pVTZ. A precisão atingida com PBE0/aug-cc-pVTZ e M06-2X foi da ordem de 0,3 eV nos estados excitados singlete e 0,2 eV nos estados excitado triplete.

5.1.2 Benzeno

A molécula de benzeno e seus derivados são componentes-chave na química. As espectroscopias de absorção e de fluorescência são frequentemente utilizadas para identificar essas espécies e extrair informações sobre seu ambiente químico. Como consequência, o benzeno e vários derivados já foram detalhadamente caracterizados. Do ponto de vista teórico, a razão para o interesse nessas moléculas está na dificuldade de descrever seus estados excitados, e eles tem sido estudados sob uma ampla variedade de abordagens desde os primeiros dias da química quântica⁵⁵.

Um espectro de baixa resolução do benzeno é mostrado na Figura 9. A banda mais intensa, próxima a 180 nm, corresponde à transição $1^1A_{1g} \rightarrow 1^1E_{1u}$, que é completamente permitida. As duas bandas menos intensas próximas a 260 e 200 nm são as duas transições permitidas por spin, mas proibidas por orbital, $1^1A_{1g} \rightarrow 1^1B_{1u}$ e $1A_{1g} \rightarrow 1^1B_{2u}$. A transição menos intensa, próxima aos 340 nm, é uma transição de singlete para tripleto proibida por spin.⁵⁶

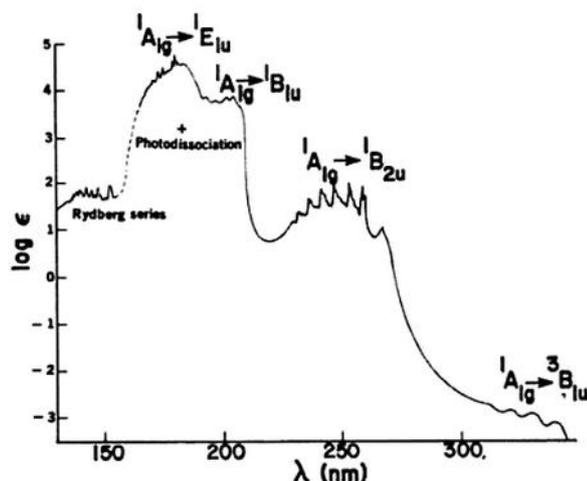


Figura 9: Espectro eletrônico de absorção de baixa resolução do benzeno gasoso.
Fonte: Pitzer, 1953.⁵⁷

A dificuldade em calcular os estados excitados do benzeno ficou clara nos anos 1970, quando diversos estudos^{58 59 60} utilizando cálculos *ab initio* CI reportavam erros maiores que 1 eV nas energias dos estados 1^1B_{1u} e 1^1E_{1u} . Algum tempo mais tarde, algumas modificações no modelo CASSCF permitiram diminuir o erro para 0,7 e 0,3 eV, respectivamente⁶¹. Na década de 1990, foram publicados trabalhos reportando acurácia da ordem de 0,2 eV no cálculo de estados excitados de valência $\pi \rightarrow \pi^*$ com CASSF/CASPT2⁶² e 0,3 eV com EOM-CCSD⁶³.

Na Tabela 9 são apresentadas as energias de excitação vertical singlete obtidas utilizando CCSD, B3LYP, PBE0 e M06-2X. O estado 1^1B_{2u} , que apresenta 10,5 % de excitações duplas e 2,1% de excitações triplas,⁵⁵ não é bem descrito pelos funcionais de densidade, pois eles trabalham apenas com excitações simples,⁶⁴ o que resultou em erros absolutos da ordem de 0,50 a 0,70 eV. O CCSD, que descreve excitações simples e duplas, apresentou erro de apenas 0,33 eV para o 1^1B_{2u} quando usado em conjunto com a base 6-311++G(3df,3pd). O demais estados excitados (1^1B_{1u} , 1^1E_{1u} e os estados de Rydberg) são constituídos apenas de excitações simples,⁵⁵ e foram muito bem descrito pelos funcionais (PBE0, M06-2X)/aug-cc-pVTZ, com valores de erro absoluto máximos de 0,13 eV. Como já visto anteriormente nos cálculos do eteno, o B3LYP apresenta o pior desempenho dentre os DFTs nos cálculos de excitação eletrônica.

Tabela 9: Energia de excitação vertical dos estados singlete do benzeno (E), diferença entre o valor calculado e o experimental (Erro) e erro médio absoluto (EMA), em eV.

Estado Excitado		1^1B_{2u}	1^1B_{1u}	1^1E_{1g}	1^1A_{2u}	1^1A_{1u}	1^1E_{2u}	1^1E_{1u}	1^1B_{2g}	1^1B_{1g}	2^1E_{1g}	EMA
		(3s)	(3p)	(3p)	(3p)	(3d)	(3d)	(3d)				
Experimental ^a	E	4,90	6,20	6,33	6,93	6,95	6,95	6,94	7,46	7,46	7,54	-
B3LYP/ 6-311++G(3df,3pd)	E	5,40	6,05	6,07	6,58	6,67	6,61	6,95	7,25	7,24	7,24	-
	Erro	0,50	-0,15	-0,26	-0,35	-0,28	-0,34	0,01	-0,21	-0,22	-0,30	0,26
PBE0/ 6-311++G(3df,3pd)	E	5,52	6,18	6,38	6,90	7,02	6,95	7,08	7,60	7,59	7,59	-
	Erro	0,62	-0,02	0,05	-0,03	0,07	0,00	0,14	0,14	0,13	0,05	0,13
M06-2X/ 6-311++G(3df,3pd)	E	5,60	6,34	6,44	6,90	7,08	6,99	7,09	7,63	7,63	7,62	-
	Erro	0,70	0,14	0,11	-0,03	0,13	0,04	0,15	0,17	0,17	0,08	0,17
CCSD/ 6-311++G(3df,3pd)	E	5,23	6,53	6,65	7,18	7,38	7,27	7,40	7,92	7,92	7,92	-
	Erro	0,33	0,33	0,32	0,25	0,43	0,32	0,46	0,46	0,46	0,38	0,37
B3LYP/ aug-cc-pVTZ	E	5,40	6,05	6,00	6,49	6,57	6,52	6,93	7,12	7,11	7,11	-
	Erro	0,50	-0,15	-0,33	-0,44	-0,38	-0,43	-0,01	-0,34	-0,35	-0,43	0,34
PBE0/ aug-cc-pVTZ	E	5,52	6,18	6,32	6,82	6,93	6,86	7,07	7,47	7,46	7,47	-
	Erro	0,62	-0,02	-0,01	-0,11	-0,02	-0,09	0,13	0,01	0,00	-0,07	0,11
M06-2X/ aug-cc-pVTZ	E	5,60	6,33	6,41	6,86	7,03	6,95	7,07	7,56	7,56	7,55	-
	Erro	0,70	0,13	0,08	-0,07	0,08	0,00	0,13	0,10	0,10	0,01	0,14
CCSD/ aug-cc-pVTZ	E	5,25	6,54	6,59	7,14	7,32	7,22	7,39	7,83	7,83	7,83	-
	Erro	0,35	0,34	0,26	0,21	0,37	0,27	0,45	0,37	0,37	0,29	0,33
B3LYP/ aug-cc-pVTZ+Ryd	E	5,40	6,05	5,97	6,43	6,50	6,45	6,66	6,87	6,87	6,87	-
	Erro	0,56	-0,25	-0,41	-0,43	-0,49	-0,47	-0,36	-0,70	-0,71	-0,70	0,51
PBE0/ aug-cc-pVTZ+Ryd	E	5,55	6,18	6,28	6,75	6,84	6,79	6,94	7,17	7,17	7,17	-
	Erro	0,65	-0,02	-0,05	-0,18	-0,11	-0,16	0,00	-0,29	-0,29	-0,37	0,21
M06-2X/ aug-cc-pVTZ+Ryd	E	5,60	6,33	6,39	6,84	6,99	6,91	7,01	7,49	7,49	7,42	-
	Erro	0,70	0,13	0,06	-0,09	0,04	-0,04	0,07	0,03	0,03	-0,12	0,13
CCSD/ aug-cc-pVTZ+Ryd	E	5,25	6,54	6,58	7,11	7,28	7,18	7,26	7,65	7,65	7,65	-
	Erro	0,35	0,34	0,25	0,18	0,33	0,23	0,32	0,19	0,19	0,11	0,25

^aReferência 55.

As forças de oscilador para algumas transições, calculadas com M06-2X e CCSD, aparecem na Tabela 10 juntamente com resultados experimentais e de cálculos CASSCF. Os demais estados não aparecem na tabela porque as transições são proibidas e, portanto, a força de oscilador é nula. O estado excitado 1^1B_{2u} é proibido por dipolo, mas é visto no espectro como uma banda fraca porque possui certa intensidade devido acoplamento vibracional⁵⁵. As transições para o estado 1^1E_{1u} são permitidas por dipolo e sua força de oscilador medida experimentalmente⁵⁵ varia de 0,6 a 1,1, em concordância com os valores calculados através do M06-2X e PBE0. A força de oscilador M06-2X do estado excitado 2^1E_{1u} (0,006) é compatível com o valor CASSCF reportado por Roos⁵⁵ (0,0058).

Tabela 10: Força de oscilador dos estados excitados singlete do benzeno.

	CASSCF ^a	Experimental ^a	PBE0/aug-cc-pVTZ	M06-2X/aug-cc-pVTZ	CCSD/aug-cc-pVTZ+Ryd
1^1A_{2u}	0,07	-	0,052	0,053	0,061
1^1E_{1u}	0,82	0,6-1,1	0,597	0,593	0,323
2^1E_{1u}	0,0058	-	0,000	0,006	0,000

^aReferência 55.

As energias de excitação vertical triplete do benzeno são apresentadas na Tabela 11, sendo comparadas na primeira coluna do erro médio absoluto (EMA) com energias CASPT2 e na segunda com as energias CCSD/aug-cc-pVTZ. Os três primeiros estados de triplete de valência $\pi \rightarrow \pi^*$ (1^3B_{1u} , 1^3E_{1u} e 1^3B_{2u}) apresentaram os maiores erros absolutos nos cálculos DFT, sendo em média de 0,25 eV no PBE0/aug-cc-pVTZ e de 0,30 eV no M06-2X em relação ao CASPT2. Estes são os únicos estados excitados para os quais existem resultados de medidas experimentais e, provavelmente devido à forte parametrização experimental, o B3LYP é o funcional que mais se aproxima deles. Os estados de Rydberg $\pi \rightarrow \sigma^*$ (todos os demais) foram descritos com energias diferentes dos valores CASPT2 em apenas 0,00 a 0,03 eV pelo PBE0/6-311++G(3df,3pd); 0,01 a 0,06 eV pelo M06-2X/aug-cc-pVTZ e 0,05 a 0,11 eV pelo PBE0/aug-cc-pVTZ. O funcional B3LYP apresentou, novamente, o pior resultado dentre os DFTs, em geral subestimando a energia dos estados excitados em mais de 0,4 eV. Comparando-se os resultados DFT obtidos com CASPT2 e CCSD, percebe-se que os funcionais se aproximam mais dos cálculos CASPT2, apresentando resultados bastante satisfatórios, com erro médio absoluto em relação a ele de 0,13 eV para o M06-2X/aug-cc-pVTZ e 0,14 eV para o PBE0/aug-cc-pVTZ.

Tabela 11: Energia de excitação vertical dos estados tripleto do benzeno (E), diferença entre o valor calculado neste trabalho e o CAS PT2 (Erro) e erro médio absoluto (EMA) em eV.

Estado Excitado		1^3B_{1u}	1^3E_{1u}	1^3B_{2u}	1^3E_{1g}	1^3A_{2u}	1^3E_{2u}	1^3A_{1u}	2^3E_{1g}	1^3B_{1g}	1^3B_{2g}	EMA		
												1 ^b	2 ^c	
Experimental ^a	E	3,95	4,76	5,60									-	-
CASPT2 ^a	E	3,89	4,49	5,49	6,34	6,80	6,90	7,00	7,57	7,53	7,53		-	-
B3LYP/ 6-311++G(3df,3pd)	E	3,82	4,71	5,06	6,04	6,53	6,60	6,67	7,20	7,23	7,20		-	-
	Erro	-0,07	0,22	-0,43	-0,30	-0,27	-0,30	-0,33	-0,37	-0,30	-0,33		0,28	0,48
PBE0/ 6-311++G(3df,3pd)	E	3,67	4,75	5,12	6,32	6,81	6,92	7,02	7,57	7,56	7,53		-	-
	Erro	-0,22	0,26	-0,37	-0,02	0,01	0,02	0,02	0,00	0,03	0,00		0,11	0,26
M06-2X/ 6-311++G(3df,3pd)	E	4,37	5,03	5,29	6,43	6,87	6,99	7,08	7,60	7,63	7,60		-	-
	Erro	0,48	0,54	-0,20	0,09	0,07	0,09	0,08	0,03	0,10	0,07		0,17	0,18
CCSD/ 6-311++G(3df,3pd)	E	4,03	4,95	5,81	6,59	7,10	7,25	7,39	7,88	7,89	7,87		-	-
	Erro	0,14	0,46	0,32	0,25	0,30	0,35	0,39	0,31	0,36	0,34		0,35	-
B3LYP/ aug-cc-pVTZ	E	3,83	4,71	5,06	5,97	6,46	6,51	6,57	7,09	7,10	7,08		-	-
	Erro	-0,06	0,22	-0,43	-0,37	-0,34	-0,39	-0,43	-0,48	-0,43	-0,45		0,35	0,54
PBE0/ aug-cc-pVTZ	E	3,68	4,75	5,11	6,26	6,75	6,83	6,93	7,43	7,43	7,42		-	-
	Erro	-0,21	0,26	-0,38	-0,08	-0,05	-0,07	-0,07	-0,14	-0,10	-0,11		0,13	0,32
M06-2X aug-cc-pVTZ	E	4,36	5,03	5,29	6,40	6,82	6,94	7,03	7,52	7,55	7,52		-	-
	Erro	0,47	0,54	-0,20	0,06	0,02	0,04	0,03	-0,05	0,02	-0,01		0,14	0,21
CCSD/ aug-cc-pVTZ	E	4,06	4,97	5,82	6,54	7,06	7,20	7,32	7,79	7,85	7,79		-	-
	Erro	0,17	0,48	0,33	0,20	0,26	0,30	0,32	0,22	0,32	0,26		0,31	-
B3LYP/ aug-cc-pVTZ+Ryd	E	3,82	4,71	5,05	5,94	6,40	6,48	6,50	6,86	6,93	6,86		-	-
	Erro	-0,07	0,22	-0,44	-0,40	-0,40	-0,43	-0,50	-0,71	-0,60	-0,67		0,48	0,63
PBE0/ aug-cc-pVTZ+Ryd	E	3,68	4,75	5,11	6,23	6,69	6,77	6,84	7,17	7,26	7,17		-	-
	Erro	-0,21	0,26	-0,38	-0,11	-0,11	-0,13	-0,16	-0,40	-0,27	-0,36		0,22	0,42
M06-2X/ aug-cc-pVTZ+Ryd	E	4,36	5,03	5,29	6,38	6,80	6,90	6,99	7,37	7,48	7,45		-	-
	Erro	0,47	0,54	-0,20	0,04	0,00	0,00	-0,01	-0,20	-0,05	-0,08		0,14	0,25
CCSD/ aug-cc-pVTZ+Ryd	E	4,06	4,97	5,81	6,52	7,04	7,17	7,28	7,57	7,83	7,57		-	-
	Erro	0,17	0,48	0,32	0,18	0,24	0,27	0,28	0,00	0,30	0,04		0,24	-

^a Referência 63.

^b Erro médio absoluto comparando os valores calculados com CASPT2.

^c Erro médio absoluto comparando os valores DFT com CCSD/aug-cc-pVTZ+Ryd.

Da segunda fase do estudo de calibração, concluiu-se que, assim como visto com o eteno, os funcionais mais apropriados para o cálculo de energias de excitação vertical são o PBE0 e o M06-2X. A base que produz melhores resultados é a aug-cc-pVTZ, embora a 6-11++G(3df,3pd) também funcione bem em conjunto com o PBE0. A base aug-cc-pVTZ+Ryd se sai melhor com o CCSD, mas apresenta problemas de convergência em conjunto com os DFTs, problemas estes que pioram à medida que o tamanho da molécula analisada aumenta. Conjuntos de bases maiores podem aumentar a exatidão, mas cálculos DFT parecem ficar saturados mais rapidamente que os cálculos *ab initio*, ou seja, a qualidade dos resultados melhora muito pouco em relação ao custo computacional.⁶⁵

5.2 O ÁCIDO *p*-AMINOENZÓICO

A geometria da molécula de ácido *p*-aminobenzóico foi otimizada utilizando os funcionais B3LYP no programa Dalton2011 e M06-2X no GAMESS. Durante este processo, percebeu-se que com a utilização de métodos exclusivamente de gradiente para determinação da geometria de equilíbrio, tanto os softwares Dalton como GAMESS forneciam uma geometria planar para o PABA, não condizente com dados de estrutura determinados difração de raios X.⁶⁶ Esse problema foi contornado solicitando-se o cálculo da segunda derivada (hessiana) para a geometria final alcançada e, se não houvesse modos vibracionais imaginários, aquele seria o extremante global. O ideal seria utilizar o método de otimização de segunda ordem, porém seu uso tem altíssimo custo computacional. Também se percebeu que, embora não tivéssemos encontrado problemas anteriormente com o software GAMESS (o único dentre os utilizados que tem o M06-2X implementado) foi necessário um número significativamente maior de iterações para encontrar a geometria de equilíbrio nele que no Dalton2011, além de apresentar vários problemas para a convergência da densidade eletrônica e utilizar maior tempo de CPU.

A Figura 10 mostra a geometria do PABA otimizada com B3LYP/6-311++G(3df,3pdf). Essa molécula no estado fundamental apresenta um grupo fenil e uma carboxila no mesmo plano, com o grupo amino localizado ligeiramente fora do plano da molécula. A Tabela 12 apresenta os parâmetros geométricos obtidos com B3LYP e M06-2X, bem determinados experimentalmente.⁶⁷ As geometrias obtidas pelos diferentes métodos são bastante similares e notam-se apenas diferenças sutis em relação à estrutura cristalina determinada empiricamente. A diferença entre as distâncias interatômicas calculadas e medidas é de, no máximo, 0,09 Å. Quanto aos ângulos de ligação, percebe-se que todos os métodos aproximam-se bem dos parâmetros experimentais. É curioso, entretanto, observar que para o ângulo $A(C_5N_{15}H_{16})$, o B3LYP superestima o valor em cerca de 1,5° enquanto o M06-2X o subestima em 0,7°. O diedro $D(C_6C_5N_{15}H_{16})$ apresentou divergência de 4,30° entre o B3LYP e o M06-2X e, embora não se tenham referências experimentais para este parâmetro, o M06-2X está em acordo com resultados MP2 publicados previamente.⁶⁷

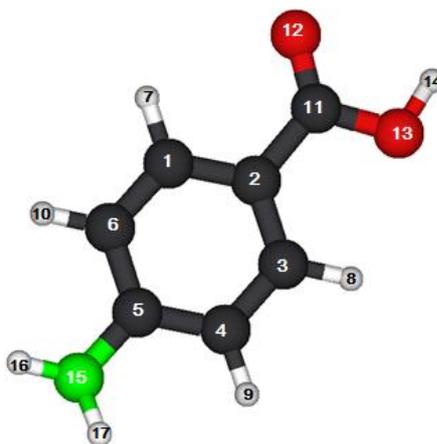


Figura 10: Representação da geometria otimizada da molécula de ácido *p*-aminobenzóico em nível B3LYP/6-311++G(3df,3pd).

Tabela 12: Parâmetros geométricos selecionados para o estado fundamental do PABA computados com B3LYP e M06-2X, além de valores experimentais, MP2 e B3LYP encontrados na literatura. Comprimentos de ligação R(X-Y) em angstroms, ângulos (XYZ) e diedros (XYZW) em graus.

	Exp. ^a	B3LYP/ 6-311++G(3df,3pd)	M06-2X/ cc-pVTZ
$R(C_1-C_2)$	1,401	1,399	1,399
$R(C_1-C_6)$	1,376	1,382	1,385
$R(C_1-H_7)$	1,0	1,080	1,090
$R(C_2-C_{11})$	1,464	1,473	1,479
$R(C_4-C_5)$	1,403	1,404	1,406
$R(C_5-N_{15})$	1,381	1,381	1,385
$R(C_{11}-O_{12})$	1,248	1,209	1,208
$R(C_{11}-O_{13})$	1,293	1,360	1,351
$R(O_{13}-H_{14})$	1,0	0,967	0,971
$R(N_{15}-H_{16})$	0,94	1,006	1,014
EMA ^b		0,030	0,032
$A(C_2C_1C_6)$	121,1	120,79	119,27
$A(C_2C_{11}O_{12})$	123,5	125,38	125,07
$A(C_5N_{15}H_{16})$	116	117,44	115,36
EMA ^c		1,210	1,347
$D(C_2C_1C_6C_5)$		-0,07	-0,03
$D(C_6C_5N_{15}H_{16})$		20,28	24,58
$D(O_{12}C_{11}O_{13}H_{14})$		0,04	0,12
$D(H_9C_4C_5N_{15})$		2,11	2,70

^aReferência 66.

^bErro Médio Absoluto com relação aos valores experimentais em angstroms.

^cErro Médio Absoluto com relação aos valores experimentais em graus.

Como no estudo de calibração se observou que os cálculos de estados excitados de maior energia frequentemente levam a maiores erros e os estados de interesse para esse traba-

ho são os de menor energia, calcularam-se apenas os quatro primeiros estados excitados singleto e tripleto. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 13.

As energias de excitação vertical calculadas com PBE0 assumiram valores cerca de 0,2 eV menores que com o M06-2X no caso dos singletes e em média 0,4 eV menores no caso dos tripletes. Não houve diferenças significativas entre os resultados obtidos com a base 6-311++G(3df,3pd) e a base aug-cc-pVTZ.

Estudos experimentais reportam o espectro de absorção no UV ácido *p*-aminobenzóico. De acordo com Stalin *et al.*⁶⁸, a molécula neutra do PABA em solução aquosa apresenta um banda com pico em 4,397 eV; em cicloexano, o pico é levemente deslocado para 4,373 eV. Halpern e Ramachandran⁹ reportaram máximo de absorção em 4,508 eV em solução de metilcicloexano. Ambos os estudos relataram variações na energia medidas com o pH, a temperatura, a constante dielétrica e a viscosidade do solvente. Os valores calculados no presente trabalho diferem dos experimentais porque partem da molécula isolada e neutra, sem considerar nenhum efeito de solvente. Cálculos semi-empíricos de excitação adiabática do PABA já foram realizados em nível AM1 (*Austin Model 1*) e PM3 (*Parametrized Model 3*),⁹ mas as energias calculadas são significativamente menores (0,6 eV em média) que os valores de excitação vertical encontrados usando DFT. Usualmente, a diferença entre as excitações adiabáticas e verticais é de 0,10 a 0,18 eV, não tão grandes quanto 0,6 eV.⁶⁹ Entretanto, os cálculos AM1 e PM3 usam aproximações drásticas e seus resultados são menos confiáveis que os TD-DFT.

Tabela 13: Energias de excitação vertical do PABA em eV.

	PBE0/ 6-311++G(3df,3pd)	PBE0/ aug-cc-pVTZ	M06-2X/ 6-311++G(3df,3pd)	M06-2X/ aug-cc-pVTZ	Exp. ^a
Singleto					
S ₁	4,783	4,778	4,933	4,937	4,508
S ₂	4,798	4,793	5,010	5,002	
S ₃	5,106	5,056	5,209	5,204	
S ₄	5,111	5,103	5,291	5,314	
Tempo de CPU/min	137	226	239	769	
Triplete					
T ₁	3,147	3,146	3,529	3,530	3,075
T ₂	4,042	4,038	4,297	4,306	
T ₃	4,283	4,283	4,717	4,713	
T ₄	4,607	4,605	4,942	4,938	
Tempo de CPU/min	44	220	211	693	

^aEm solução de metilcicloexano. Referência 9.

O espectro de fosforescência medido a 77K por Halpern e Ramachandran ⁹ estimou a energia do menor estado tripleto do PABA em 3,075 eV, enquanto Gonzenbach *et al.* ⁷⁰ reportou T_1 em 3,252 eV e Carsey *et al.* ⁷¹ em 2,981 eV. Todos os resultados se aproximam bastante do valor calculado com o funcional PBE0.

O cálculo da força de oscilador dos estados singlete do PABA (Tabela 14) mostrou que a transição S_2 é mais intensa que S_1 . O único resultado que contraria essa afirmação é o obtido com PBE0/aug-cc-pVTZ. Carsey *et al.* ⁷¹ calculou as forças de oscilador com CI e também reportou a segunda transição mais intensa que a primeira, com valores de f de 0,0032 e 0,27. Os métodos semi-empíricos AM1 e PM3 forneceram valores de 0,186 e 0,240 para a força de oscilador de S_1 e de 0,791 e 0,0054 para a de S_2 , respectivamente. Em medidas experimentais não é possível distinguir as duas transições, entretanto, pois elas têm energias muito próximas.

Tabela 14: Força de oscilador dos estados excitados singlete do PABA.

	PBE0/ 6-311++G(3df,3pd)	PBE0/ aug-cc-pVTZ	M06-2X/ 6-311++G(3df,3pd)	M06-2X/ aug-cc-pVTZ	Experimental ^a
S_1	$1,273 \cdot 10^{-1}$	$1,960 \cdot 10^{-1}$	$1,300 \cdot 10^{-2}$	$1,200 \cdot 10^{-2}$	
S_2	$2,444 \cdot 10^{-1}$	$1,723 \cdot 10^{-1}$	$3,650 \cdot 10^{-1}$	$3,670 \cdot 10^{-1}$	
S_1+S_2	$3,717 \cdot 10^{-1}$	$3,683 \cdot 10^{-1}$	$3,780 \cdot 10^{-1}$	$3,790 \cdot 10^{-1}$	$2,78 \cdot 10^{-1}$
S_3	$7,488 \cdot 10^{-3}$	$1,051 \cdot 10^{-2}$	$5,300 \cdot 10^{-2}$	$5,000 \cdot 10^{-2}$	
S_4	$3,044 \cdot 10^{-4}$	$8,310 \cdot 10^{-5}$	-	-	

^aReferência 9.

O espectro de absorção do ácido *p*-aminobenzóico (Figura 11) foi gerado com o software Spectrum usando uma distribuição Lorentziana, com largura a meia altura do pico estimada em 0,5 eV a partir do espectro experimental em metilcicloexano. ⁹ A intensidade das transições eletrônicas foi obtida através das forças de oscilador normalizadas em relação ao maior f calculado (S_2 com M06-2X/aug-cc-pVTZ). É possível observar que o PBE0 produziu energias de excitação singlete e forças de oscilador mais próximas às medidas experimentais.

Finalmente, comparando a energia calculada (PBE0/aug-cc-pVTZ) do menor estado tripleto do PABA de 3,146 eV com o valor de 22.300 cm^{-1} (2,765 eV) – determinado por Latva *et al.* como o valor mínimo da energia T_1 do ligante para que seus complexos com Tb^{3+} tenham luminescência de altos rendimento quântico e tempo de vida – a previsão teórica é de que o complexo $\text{Tb}(\text{PABA})_3$ será um ótimo dispositivo molecular conversor de luz. Tal previsão já foi confirmada experimentalmente, ⁵ com medidas realizadas com o complexo sólido mostrando uma banda intensa de emissão em 2,275 eV (545 nm). Esse acordo entre o

cálculo teórico e a medida experimental demonstra a validade da metodologia empregada nesse trabalho para a seleção de ligantes que promovam uma transferência de energia eficiente para o íon Tb^{3+} , gerando complexos com boas propriedades luminescentes.

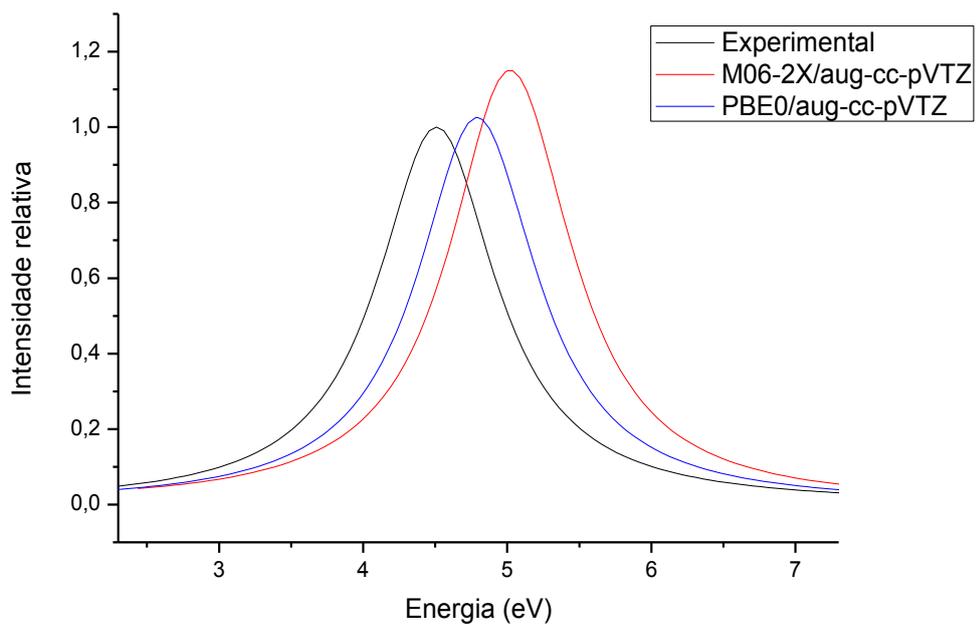


Figura 11: Espectro de absorção do ácido *p*-aminobenzóico. Curva experimental plotada com dados de Halpern e Ramachadran⁹, medidos em solução de metilcicloexano.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os funcionais PBE0 e M06-2X mostraram excelente desempenho nos cálculos de energia de excitação vertical no estudo de calibração realizado com as moléculas de eteno e de benzeno, gerando exatidão da ordem de 0,3 eV e 0,1 eV, respectivamente, para energias singlete e 0,2 eV para as energias triplete. As bases 6-311++G(3df,3pd) e aug-cc-pVTZ produziram resultados com a mesma ordem de precisão e exatidão, embora o primeiro conjunto tenha menor custo computacional.

As duas transições singlete de menor energia do ácido *p*-aminobenzóico são permitidas e de intensidade moderada. Como ambas tem energias muito próximas, não é possível distingui-las experimentalmente e, dependendo do método utilizado para o cálculo da força de oscilador, uma ou outra é mostrada como mais intensa. A energia do estado S_1 é de, em média, 4,858 eV e do S_2 é de 4,901 eV.

A transição triplete de menor energia do PABA calculada com PBE0 é de 3,146 eV e com M06-2X é de 3,529 eV. O PBE0 é mais próximo a determinações experimentais em solução, mas o cálculo considera a molécula isolada, portanto isso não é garantia de maior confiabilidade. Ambos os resultados sugerem que o ácido *p*-aminobenzóico é um ligante antena promissor para complexos luminescentes de alto rendimento quântico com Tb^{3+} , o que já foi comprovado por medidas experimentais.

As energias de excitação vertical do ácido *p*-aminobenzóico foram computadas rapidamente com o PBE0 através do Dalton2011, enquanto que, com a implementação M06-2X no programa GAMESS, houve uma série de problemas de convergência da densidade eletrônica. Embora o funcional M06-2X produza resultados de alta exatidão, é mais interessante utilizar o PBE0 para cálculos em moléculas maiores, já que a implementação dos DFTs nos Dalton2011 é mais eficiente, visto que os problemas só tendem a aumentar com o crescimento do número de átomos na molécula.

A metodologia descrita no presente trabalho mostrou ser confiável para prever a energia do menor estado triplete de moléculas orgânicas e prever se ele será um bom ligante antena em complexo de Tb^{3+} e pode, em trabalhos futuros, ser utilizada para estudar outros ligantes promissores antes da síntese do complexo, poupando tempo e recursos e gerando resultados quantitativos. Seria importante ainda, em estudos subsequentes, comparar resultados experimentais e calculados através desta metodologia para um conjunto maior de moléculas a fim validar sua aplicação nesse tipo de propriedade.

7 REFERÊNCIAS

- 1 QUIRINO, W. G. **Produção e caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados em complexos β -dicetonatos de Terras-Raras.** Rio de Janeiro: PUC-Rio, 2007.
- 2 ALBUQUERQUE, R. Q.; COSTA, N. B.; FREIRE, R. O. Design of new highly luminescent Tb³⁺ complexes using theoretical combinatorial chemistry. **J. Lum.**, v. 131, p. 2487-2491, 2011.
- 3 ZHANG, A. et al. Synthesis, characteristic and intramolecular energy transfer mechanism of reactive terbium complex in white light emitting diode. **J. Rare Earths**, v. 30, p. 10-16, 2012.
- 4 SIVAKUMAR, S. et al. Synthesis and crystal structures of lanthanide 4-benzyloxy benzoates: Influence of electron-withdrawing and electron-donating groups on luminescent properties. **Dalton Trans.**, v. 39, p. 776-786, 2009.
- 5 FIEDLER, T. et al. Synthesis, Structural and Spectroscopic Studies on the Lanthanoid p-Aminobenzoates and Derived Optically Functional Polyurethane Composites. **Eur. J. Inorg. Chem.**, v. 2007, p. 291-301, 2006.
- 6 LATVA, M. et al. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield. **J. Lum.**, v. 75, p. 149-169, 1997.
- 7 SAMSONOWICZ, M. et al. Experimental and theoretical IR, Raman, NMR spectra of 2-, 3- and 4-aminobenzoic acids. **J. Mol. Struct.**, v. 744, p. 345-352, 2005.
- 8 SUNA, H.-L. et al. Lanthanide contraction and pH value controlled structural change in a series of rare earth complexes with p-aminobenzoic acid. **J. Mol. Struct.**, v. 707, p. 77-83, 2004.
- 9 HALPERN, A. M.; RAMACHANDRAN, B. R. The photophysics of p-aminobenzoic acid. **Photochemistry and Photobiology**, 62, 1995. 686-691.
- 10 CARNALL, W. **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths.** Amsterdã: North-Holland Publishing Company, v. 3, 1979.
- 11 TURRO, N. J. **Modern Molecular Photochemistry.** Menlo Park: The Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc., 1978.
- 12 BEJAN, C. C. C. et al. Synthesis, characterization and spectroscopic study of Eu(III) complexes with 3-aminopicolinic acid derivatives. **J. Lum.**, v. 113, p. 79-88, 25 Novembro 2004.
- 13 CRISPIM, C. G.; OLIVEIRA, A. E. **Estados Excitados para o SO₂ em fase gasosa.** Anais do VI Congresso de Pesquisa, Ensino e Extensão. Goiânia: Universidade Federal de Goiás. 2009. p. 2898.
- 14 KAHN, K.; BERNIE, K. Description of Electronically Excited States. **Department of Chemistry and Biochemistry at UC Santa Barbara**, 2012. Disponível em:

<http://web.chem.ucsb.edu/~kalju/chem126/public/elspect_theory.html>. Acesso em: 26 abr 2013.

15 SCHOLL, D.; STECKEL, J. **Density Functional Theory: a practical introduction**. New Jersey: Willey, 2009.

16 LASCHUK, E. F. **Novo formalismo semi-empírico para cálculos químico-quânticos**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005.

17 JENSEN, F. **Introduction to Computational Chemistry**. 2^a. ed. West Sussex: Wiley, 2007.

18 MORGON, N. H.; CUSTÓDIO, R. Teoria do Funcional da Densidade. **Quím. Nova**, v. 18, p. 44-55, 1995.

19 LEWARS, E. G. **Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics**. 2^a. ed. New York: Springer, 2011.

20 TE VELDE, G. et al. Chemistry with ADF. **J. Comput. Chem.**, v. 22, p. 931, 2001.

21 DALTON, a molecular electronic structure program, Release Dalton2011 (2011), see <http://daltonprogram.org/>.

22 VALIEV, M. et al. NWChem: a comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations. **Comput. Phys. Commun.**, v. 181, p. 1477, 2010.

23 SCHMIDT, M. W. et al. General Atomic and Molecular Electronic Structure System. **J. Comput. Chem.**, 14, 1993. 1347-1363.

24 MUELLER, R. P. PyQuante: Python Quantum Chemistry. **PyQuante**, 2004. Disponível em: <<http://pyquante.sourceforge.net>>. Acesso em: 28 maio 2012.

25 RUNGE, E.; GROSS, E. K. U. Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems. **Phys. Rev. Lett.**, 52, 1984. 997-1000.

26 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Phys. Rev.**, 136, 1964. B864-B871.

27 KELDYSH, L. V. **Soviet Physics**, 20, 1965. 1018.

28 MARQUES, M. A. L.; GROSS, E. K. U. **Time-dependent Density Functional Theory**. Berlin: [s.n.], 1992.

29 BECKE, A. D. Densityfunctional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **J. Chem. Phys.**, 98, 1993. 5648.

30 ARRUDA, P. M. **Algumas considerações sobre conjuntos de bases para cálculo de propriedades elétricas**. Univerisadade Federal do Espírito Santo. Vitória, p. 107. 2009.

31 PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERZENHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Phys. Rev. Lett.**, 77, 1996. 3865-3868.

- 32 ADAMO, C. E. B. V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. **J. Chem. Phys.**, 110, 1999. 6158.
- 33 TERMENTZIDIS, K. **Adsorption of small molecules on metal surfaces**. Universität Wien. Viena, p. 128. 2007.
- 34 TRUHLAR, D. G.; ZHAO, Y. Density Functionals with Broad Applicability in Chemistry. **Acc. Chem. Res.**, 41, 2008. 157.
- 35 ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other function. **Theor. Chem. Account**, 120, 2006. 215-241.
- 36 ANDRADE, A. V. M. et al. Modeling Lanthanide Complexes: Towards the Theoretical Design of Light Conversion Molecular Devices. **Molecular Engineering**, v. 7, p. 293-308, 1997.
- 37 FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. Sparkle Model for the Calculation of Lanthanide Complexes: AM1 Parameters for Eu(III), Gd(III) and Tb(III). **Inorg. Chem.**, v. 44, p. 3299-3310, 2005.
- 38 DAVIDSON, E.; FELLER, D. Basis set selection for molecular calculations. **Chem. Rev.**, 86, 1986. 681-696.
- 39 CRAMER, C. J. **Essentials of Computational Chemistry**. Chichester: John Wiley & Sons, 2002.
- 40 POPLE, J. A. et al. **J. Chem. Phys.**, 72, 1980. 650.
- 41 DUNNING, T. H.; WOON, D. E. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. IV. Calculation of static electrical response properties. **J. Chem. Phys.**, 100, 15 Fevereiro 1994. 2975.
- 42 WIDMARK, P.; MALMQVIST, P.; ROOS, B. O. Density matrix averaged atomic natural orbital (ANO) basis set for correlated molecular wave functions. **Theor. Chim. Acta**, 77, 1990. 291-306.
- 43 LEANG, S. S.; ZAHARIEV, F.; GORDON, M. S. Benchmarking the performance of time-dependent density functional methods. **J. Chem. Phys.**, v. 136, 2012.
- 44 SILVA JR, J. V. et al. Coupled Cluster and Configuration Interaction Quantum Calculations of Infrared Fundamental Intensities. **Int. J. Quantum Chem.**, v. 110, p. 2029–2036, 2010.
- 45 CENAPAD-SP. Parque Computacional. **Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho em São Paulo**, 2012. Disponível em: <http://www.cenapad.unicamp.br/parque/equipamentos_SGI.shtml>. Acesso em: 28 Maio 2012.
- 46 SCHAFTENAAR, G.; NOORDIK, J. H. Molden: a pre- and post-processing program for molecular and electronic structures. **J. Comput.-Aided Mol. Design**, v. 14, p. 123-134, 2000.

- 47 SERRANO-ANDRÉS, L.; MERCHÁN, M.; NEBOT-GIL, I. Towards an accurate molecular orbital theory for excited states: Ethene, butadiene and hexatriene. **J. Chem. Phys.**, 98, 15 Fevereiro 1993. 3151-3162.
- 48 HERZBERG, G. **Molecular spectra and molecular structure**. New Jersey: Van Nostrand, v. 3, 1966.
- 49 MULLIKEN, R. S. Report on Notation for the Spectra of Polyatomic Molecules. **J. Chem. Phys.**, 23, 1955. 1997.
- 50 WATTS, J. D.; GWALTNEY, S. R.; BARTLETT, R. J. Coupled-cluster calculations of the excitation energies of ethylene, butadiene, and cyclopentadiene. **J. Chem. Phys.**, 105, 1996. 6979-6988.
- 51 OLIVEIRA, G. M. **Simeria de moléculas e cristais**. Porto Alegre: Bookman, 2009.
- 52 PLATT, J. R.; PRICE, W. C. **J. Chem. Phys.**, 17, 1949. 466. Disponível em: <<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C74851&Units=SI&Mask=400#UV-Vis-Spec>>.
- 53 WILDEN, D. G.; COMER, J. **J. Phys. B.**, 13, 1980. 1009.
- 54 HOHENSTEIN, E. G.; CHILL, S. T. E. S. C. D. Assesment of the Performance of the M05-2X and M06-2X Exchange-Correlation Functionals for Noncovalente Interactions in Biomolecules. **J. Chem. Theory Comput.**, 4, 2008. 1996-2000.
- 55 ROOS, B. O. et al. Theoretical Studies of the Eltronic Spectra of Organic Molecules. In: LANGHOFF, S. R. **Quantum Mechanical Eletronic Structure Calculations with Chemical Accuracy**. Amsterdã: Kluwer Academic Publishers, 1995. p. 357-438.
- 56 HARRIS, D. C.; BERTOLUCCI, M. D. **Simmetry and Spectroscopy**. New York: Dover, 1948.
- 57 PITZER, K. S. **Quantum Chemistry**. Engelwood Cliffs: Prentice-Hall, 1953.
- 58 PEYERIMHOFF, S. D.; BUENKNER, R. J. Comparison of the molecular structure and spectra of benzene and borazine. **Theor. Chim. Acta**, 19, 1970. 1.
- 59 HAY, P. J.; SHAVITT, I. Large-scale configuration interaction calculations on the π -electron states of benzene. **Chem. Phys. Lett.**, 22, 1973. 33-36.
- 60 RANCUREL, P. et al. The electronic spectra of benzene and its conjugated isomers: A full perturbative CI approach. **J. Mol. Spectroscopy**, 60, 1976. 259-276.
- 61 MATOS, J. M. O.; ROOS, B. O.; MAMQVIST, P. A. A CASSCF-CCI study of the valence and lower excited states of the benzene molecule. **J. Chem. Phys.**, 86, 1987. 1458.
- 62 ROOS, B. O.; ANDERSSON, K.; FÜLSCHER, M. P. **Chem. Phys. Lett.**, 192, 1992. 5.
- 63 BENE, J. E. D.; WATTS, J. D.; BARTLETT, R. J. Coupled-cluster calculations of the excitation energies of benzene and the azabenzenes. **J. Chem. Phys.**, 106, 1997. 6051-6060.

- 64 GIESBERTZ, K. J.; GRITSENKO, O. V.; J., B. E. Response calculations based on an independent particle system with the exact one-particle density matrix: excitation energies. **J. Chem. Phys.**, 136, 2012. 094104.
- 65 MERRIL, G. N.; GRONERT, S.; KASS, S. R. **J. Phys. Chem. A**, 208, 1997. 101.
- 66 LAI, T. F.; MARSH, R. E. **Acta. Cryst.**, 22, 1967. 885.
- 67 LAGO, A. F.; DÁVOLOS, J. Z.; NAVES DE BRITO, A. A density functional and ab initio investigation of the p-aminobenzoic acid molecule. **Chem. Phys. Lett.**, v. 443, 2007.
- 68 STALIN, T. et al. Solvatochromism, Prototropism and Complexation of para-aminobenzoic Acid. **J. Incl. Phenom. Macro.**, 55, 2006. 21-29.
- 69 UPPSTEN, M.; DURBEEJ, B. Quantum Chemical Comparison of Vertical, Adiabatic, and 0-0 Excitation Energies: The PYP and GFP Chromophores. **Comput. Chem.**, 33, 2012. 1892-1901.
- 70 GONZENBACH, H.; J., H. T.; TRUSCOTT, T. G. The triplet energy levels of UVA and UVB sunscreens. **J. Photochem. Photobiol. B: Biol.**, 16, 1992. 377-379.
- 71 CARSEY, T. P.; FINDLEY, G. L.; MCGLYNN, S. P. Systematics in the Electronic Spectra of Polar Molecules. I. Para-Disubstituted Benzenes. **J. Am. Chem. Soc.**, 101, 1979. 4502.