

## Artigo

## Estratégias para a Redução do Custo Computacional no Processo de Otimização das Geometrias do Estado Fundamental e do Primeiro Estado Excitado de Moléculas Orgânicas

Cândido, K. F.; Ramalho, S. S.; da Cunha, W. F.; da Silva Filho, D. A.\*

Rev. Virtual Quim., 2016, 8 (2), 356-368. Data de publicação na Web: 13 de março de 2016

<http://rvq.sbq.org.br>

### Strategies to Reduce the Computational Cost of the Ground State and the First Excited State Geometry Optimization of Organic Molecules

**Abstract:** Quantum Chemical calculations have been used to characterize the ground state and the first excited states of organic molecules and polymers of interest to several technological applications, such as active materials in Organic Electronics devices. These organic molecules can have as many as hundreds of atoms and one of the key advantages of Quantum Chemical calculations is to study not only molecules that have been synthesized but also to investigate derivatives that may be promising candidates for technological applications. In order to evaluate the structural, electronic and optical (e.g. absorption and emission) properties of these molecules, one must optimize the geometry of the ground and first excited states of these molecules. In this work, we propose a simple strategy that can be easily implemented in most commercial computational packages, in order to reduce the computational cost of these optimizations.

**Keywords:** Organic Semiconductors; OPVs; Ground state; First excited state.

### Resumo

Cálculos de Química Quântica têm sido utilizados para caracterizar o estado fundamental e o primeiro estado excitado de moléculas orgânicas e polímeros de interesse em diversas aplicações tecnológicas, tais como materiais ativos em diversos dispositivos em Eletrônica Orgânica. Estas moléculas orgânicas podem ter centenas de átomos e uma das vantagens dos cálculos de Química Quântica é a de possibilitar o estudo não apenas moléculas já sintetizadas, como também investigar outras promissoras candidatas para aplicações tecnológicas. A fim de avaliar as propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas (por exemplo, a absorção e a emissão) é necessário otimizar o estado fundamental e o primeiro estado excitado dessas moléculas. Neste trabalho, propomos uma estratégia simples que pode ser facilmente implementada na maioria dos pacotes computacionais disponíveis, para reduzir o custo computacional dessas otimizações.

**Palavras-chave:** Semicondutores Orgânicos; OPVs; estado fundamental; primeiro estado excitado; otimização de geometria.

\* Universidade de Brasília, Instituto de Física, Campus Universitário Darcy Ribeiro, Asa Norte, CEP 70919-970, Brasília-DF, Brasil.

✉ [dasf@fis.unb.br](mailto:dasf@fis.unb.br)

DOI: [10.5935/1984-6835.20160026](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20160026)

## Estratégias para a Redução do Custo Computacional no Processo de Otimização das Geometrias do Estado Fundamental e do Primeiro Estado Excitado de Moléculas Orgânicas

Kamilla F. Cândido,<sup>a</sup> Simone S. Ramalho,<sup>b</sup> Wiliam F. da Cunha,<sup>c</sup> Demétrio A. da Silva Filho<sup>c,\*</sup>

<sup>a</sup> Instituto Federal de Goiás, Campus Goiânia, Rua 75, nº 46, Centro, CEP 74055-110, Goiânia-GO, Brasil.

<sup>b</sup> Instituto Federal de Goiás, Campus Aparecida de Goiânia, Av. Universitária Vereador Wagner da Silva Ferreira, Qd-1, Lt1A, Parque Itatiaia, CEP 74968-755, Aparecida de Goiânia-GO, Brasil.

<sup>c</sup> Universidade de Brasília, Instituto de Física, Campus Universitário Darcy Ribeiro, Asa Norte, CEP 70919-970, Brasília-DF, Brasil.

\* [dasf@fis.unb.br](mailto:dasf@fis.unb.br)

*Recebido em 13 de março de 2016. Aceito para publicação em 13 de março de 2016*

1. Introdução
2. Metodologia
3. Resultados e Discussão
4. Conclusão

### 1. Introdução

O uso de semicondutores orgânicos como materiais ativos em uma série de dispositivos eletrônicos comerciais já é uma realidade. Boa parte dos celulares de última geração e alguns televisores ultrafinos utilizam diversas moléculas orgânicas como materiais semicondutores responsáveis pela emissão da luz em seus displays. Porém, uma das aplicações mais promissoras destas moléculas e polímeros orgânicos é a confecção de dispositivos fotovoltaicos, capazes de converter a luz solar em corrente elétrica. Diante da necessidade de novas

fontes de energia renovável, as células solares orgânicas estão ganhando atenção na indústria e na academia. Depois da descoberta dos polímeros condutores,<sup>1</sup> vários pesquisadores passaram a desenvolver células solares a partir destes materiais. Em vista da necessidade urgente de novas fontes de energia renovável e da busca por novos materiais baratos e abundantes, a eletrônica orgânica tem sido favorecida pelas propriedades dos semicondutores orgânicos, a saber: baixo custo de produção, versatilidade de síntese, facilidade e baixo custo de processamento, leveza e flexibilidade do dispositivo resultante. Pesquisas sugerem que no ano de 2050, 50%

da geração de energia no mundo virão de fontes renováveis, sendo que 25% serão de fonte fotovoltaica.<sup>2</sup>

O processo de produção da tecnologia de fotovoltaicos orgânicos é, em muitos sentidos, mais verde do ponto de vista ambiental do que o utilizado pela indústria dos semicondutores convencionais. Uma vez que a tecnologia associada à eletrônica do silício apresenta inviabilidade de sustentabilidade energética, uma estratégia interessante para a busca de fotovoltaicos mais eficientes é o estudo de novos materiais. Surgem, como alternativa mais barata e sustentável, os compostos orgânicos.

Se, por um lado, a eletrônica orgânica se beneficia da química do carbono e da infinidade de moléculas orgânicas que podem ser sintetizadas para melhorar as propriedades dos dispositivos nelas baseados, por outro lado a síntese de todas as possíveis moléculas e o teste de todas estas candidatas em dispositivos é um processo, demasiadamente dispendioso e, na prática, inviável. Neste ponto entra a Química Teórica, como uma ferramenta importante na caracterização de possíveis candidatos com diferentes estratégias de arquiteturas moleculares. O grau de precisão das previsões obtidas através da Química Teórica já permite uma pré-seleção dos candidatos, o que é um grande avanço na direção de se desenhar moléculas mais apropriadas para atuarem em dispositivos específicos.

A caracterização através da Química Teórica parte, na maioria das vezes, da geometria do estado fundamental. Atualmente, com a implementação de metodologias capazes de descrever as propriedades de estados excitados, também faz parte da análise das propriedades eletrônicas e ópticas destas moléculas a caracterização do primeiro estado excitado. Esse estado eletrônico está frequentemente envolvido nos processos em que se baseiam o funcionamento dos dispositivos da eletrônica orgânica, a exemplo da obtenção de espectros de emissão.

Neste trabalho, duas metodologias de otimização de geometrias de moléculas orgânicas são propostas, sendo a primeira para a otimização das geometrias no estado fundamental e a segunda para o primeiro estado excitado. Na primeira metodologia, o objetivo é investigar o efeito da pré-otimização, utilizando métodos semi-empíricos. O foco é acelerar a otimização da geometria do estado fundamental obtida através da Teoria do Funcional Densidade (DFT), com funcional B3LYP e base 6-31G\*\*. Esta é a metodologia mais usada na determinação da geometria do estado fundamental de moléculas orgânica. Estudos feitos em um conjunto de moléculas deste tipo indicaram que é a que melhor reproduz os resultados experimentais, principalmente no que diz respeito às propriedades geométricas.<sup>3</sup> Na segunda metodologia, é verificada a possibilidade de se usar o método CI-S, juntamente com um conjunto de bases pequeno, para pré-otimizar o primeiro estado excitado (S1). A avaliação será baseada na comparação com cálculos em que se utilizarão a teoria do funcional densidade dependente do tempo (TD-DFT), novamente com funcional B3LYP e mesma base 6-31G\*\*, para a otimização deste estado.

Um grupo de moléculas comumente usadas na eletrônica orgânica<sup>4</sup> foi escolhido para se verificar a vantagem de utilização das metodologias propostas. Os métodos *ab initio*, de um modo geral, possuem uma predição quantitativa de alta precisão para grande variedade de sistemas. No entanto, o custo computacional envolvido é considerado alto. Os métodos semi-empíricos, por outro lado, utilizam-se de aproximações e de parametrizações com dados experimentais para reduzir os requerimentos de hardware necessários (memória e disco de armazenamento) para tal processo e, por conseguinte, leva a uma redução do tempo computacional envolvido.

De um modo geral, métodos semi-empíricos ou *ab initio* são comumente utilizados para o cálculo das propriedades eletrônicas de interesse. A escolha se dá

primordialmente pela capacidade destes métodos de reproduzir as propriedades eletrônicas e estruturais destes sistemas associada à avaliação dos recursos computacionais disponíveis. O custo computacional dos métodos *ab initio* ainda torna-os proibitivos para cálculos em moléculas grandes (com centenas de átomos ou mais). Para moléculas pequenas, a teoria do funcional densidade tem sido o método mais utilizado no cálculo das propriedades eletrônicas e estruturais devido a sua alta precisão e custo computacional acessível. Nos casos em que o sistema de interesse é composto por um número muito grande de átomos (oligômeros ou uma pilha de moléculas, por exemplo) métodos semi-empíricos apresentam-se como a alternativa mais viável.

Por outro lado, a otimização de geometrias do estado excitado é importante na descrição dos estados excitados e os fenômenos relacionados como espectros de emissão, dentre outros.<sup>5</sup> Um dos inconvenientes do cálculo dessas geometrias é o custo computacional associado. Este cálculo é mais demorado em comparação com outros métodos também capazes de calcular a geometria dos estados excitados, tais como o da configuração de interação considerando apenas excitações simples (CI-S). Nesse sentido, uma pré-otimização que utilize o método CI-S inicialmente, para um posterior refinamento no âmbito da TD-DFT, pode vir a gerar substanciais ganhos computacionais.

É importante esclarecer aqui que as geometrias obtidas no processo de pré-otimização por diferentes métodos podem ser diferentes. No entanto, espera-se que as geometrias finais obtidas no processo de otimização utilizando as teorias DFT ou TD-DFT sejam as mesmas (dentro do erro numérico do programa). O processo de pré-otimização tem como objetivo deixar a geometria inicial mais próxima da geometria DFT ou TD-DFT final, economizando assim ciclos de otimização e portanto tempo computacional.

Neste trabalho utilizaremos um conjunto de 43 moléculas para avaliar a estratégia de pré-otimização do estado fundamental e 16 moléculas para avaliar a estratégia de pré-otimização do estado excitado.

## 2. Metodologia

Dentre os inúmeros sistemas orgânicos comumente usados em eletrônica orgânica,<sup>4</sup> foram selecionadas 43 moléculas que estão dispostas no Quadro 1. O objetivo é o de investigar a influência de uma pré-otimização por meio de métodos semi-empíricos, de baixo custo computacional, para acelerar a subsequente otimização da geometria do estado fundamental utilizando o método DFT/B3LYP/6-31G\*\*. Os métodos semi-empíricos utilizados para o estudo do estado fundamental foram o AM1 (*Austin Model 1*), PM3 (*Parametric Method 3*), PM6 (*Parametric Method 6*) e PDDG (*Pairwise Distance Directed Gaussian*), conforme implementados no pacote computacional Gaussian'09.<sup>6</sup>

A possibilidade de se utilizar o método CI-S, juntamente com um conjunto de bases pequeno para acelerar o processo de otimização das geometrias do primeiro estado singleto excitado (S1) utilizando TD-DFT/B3LYP/6-31G\*\* foi avaliado utilizando o conjunto das 16 moléculas da Tabela 2. Note que essas moléculas constam no conjunto das 43 mencionadas anteriormente no Quadro 1.

As estruturas iniciais foram obtidas através do desenho das moléculas utilizando a interface gráfica do software Materials Studio 6.1,<sup>7</sup> seguida de uma otimização de geometria, utilizando a Mecânica Molecular, juntamente com o campo de força universal (UFF). É importante destacar que esta etapa é automatizada na maior parte dos pacotes computacionais que dispõem de interface gráfica e comumente chamada de "limpeza de geometria". É uma etapa necessária, pois os átomos são dispostos no espaço

tridimensional, sem muito cuidado com os valores dos parâmetros geométricos atribuídos (ou seja, os comprimentos de ligação, ângulos de ligação e ângulos diédricos iniciais).

**Quadro 1.** Descrição das 43 moléculas selecionadas para o estudo

<i>Família</i>	<i>Nº</i>	<i>Moléculas</i>	<i>Fórmula Química</i>
<i>Policíclico</i>	1	Antraceno	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>
	2	Azuleno	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>
	3	Acridina	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> N
	4	9-bromoantraceno	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> Br
	5	Pentaceno	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>
	6	Fenazina	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>
	7	Perileno	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>
	8	Tetraceno	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>
	9	Naftaleno	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>
	10	Rubreno	C <sub>42</sub> H <sub>28</sub>
	11	1:12,2:3,4:5,6:7,8:9,10:11-Hexabenzocoroneno	C <sub>42</sub> H <sub>18</sub>
	12	1,4-bis(4-metil-estiril)-benzeno	C <sub>24</sub> H <sub>22</sub>
	13	Tetrabenzoporfirina	C <sub>36</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub>
<i>Quinonas</i>	14	p-benzoquinona	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
	15	1,4-Naftoquinona	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>
	16	9,10-antraquinona	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>
	17	2,3-dicloro-1,4-Naftoquinona	C <sub>10</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	18	2,3,5,6-Tetrafluor-1,4-benzoquinona	C <sub>6</sub> F <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
	19	2,3,5,6-Tetracloro-1,4-benzoquinona	C <sub>6</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
<i>Nitro/ nitrilas</i>	20	Nitrobenzeno	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>2</sub>
	21	Nitro-benzonitrila	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	22	2,3,5,6- tetrafluor-1,4-benzenodicarbonitrila	C <sub>8</sub> F <sub>4</sub> N <sub>2</sub>
	23	Dinitro-benzonitrila	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
	24	Benzonitrila	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CN
	25	Tetracianoetileno	C <sub>6</sub> N <sub>4</sub>
	26	Tetracianoquinodimetano	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> N <sub>4</sub>
	27	Fumaronitrilo	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub>
	28	1,3-Dicianobenzeno	C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub>
<i>Anidridos</i>	29	3,4,9,10-Perileno-tetracarboxílico dianidrido	C <sub>24</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>
	30	Anidrido naftálico	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub>
	31	Anidrido maléico	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	32	Tetra cloro anidrido ftálico	C <sub>8</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>3</sub>
	33	1,4,5,8-Naftalenotetracarboxílico dianidrido	C <sub>14</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub>
<i>Tiofenos</i>	34	Ditiofeno	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> S <sub>2</sub>
	35	Tritiofeno	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> S <sub>3</sub>
	36	Tertiofeno	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> S <sub>4</sub>
	37	Pentatiofeno	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> S <sub>5</sub>
	38	Hexatiofeno	C <sub>24</sub> H <sub>14</sub> S <sub>6</sub>
	39	Heptatiofeno	C <sub>28</sub> H <sub>16</sub> S <sub>7</sub>
	40	Octatiofeno	C <sub>32</sub> H <sub>18</sub> S <sub>8</sub>
	41	ditieno[2',3':4,5]tieno[3,2-b:2',3'-d]tiofeno	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> S <sub>5</sub>
<i>Imidas</i>	42	3,4,9,10-perileno diimida	C <sub>24</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
	43	Ftalimida	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>

Posteriormente, para a primeira metodologia, foi feita uma pré-otimização dessas geometrias utilizando os seguintes métodos semi-empíricos AM1, PM3, PM6 e PDDG. Logo em seguida, as geometrias otimizadas com esses métodos foram utilizadas como ponto de partida para a otimização da geometria utilizando o método DFT/B3LYP com conjunto de funções de base 6-31G\*\*. Para análise, foram coletados o número de ciclos para a otimização DFT/B3LYP com as geometrias pré-otimizadas utilizando diferentes métodos semi-empíricos. As combinações avaliadas foram AM1+B3LYP; PM3+B3LYP; PM6+B3LYP e PDDG+B3LYP. Esses resultados foram comparados com os do método DFT/B3LYP sem otimização prévia, ou seja, com as mesmas geometrias que foram utilizadas no cálculo semi-empírico.

Para o cálculo das geometrias do primeiro estado excitado foram escolhidas 16 moléculas. Partindo da mesma geometria da estratégia anterior (UFF), o passo inicial foi a utilização do método CI-S, conforme implementado no pacote computacional Gaussian'09. O objetivo, nesta etapa é pré-otimizar as geometrias do primeiro estado excitado (S1) para todas as moléculas do conjunto. Foram utilizados dois conjuntos de funções base pequenas nesta etapa: o STO-3G e o 3-21G\*. Posteriormente, foram realizadas otimizações utilizando o método TD-DFT, com o funcional B3LYP e base 6-31G\*\* em dois passos distintos:

i) partindo da geometria do estado fundamental otimizada o método B3LYP/6-31G\*\*

ii) partindo da geometria do S1 obtida através do cálculo CI-S e base STO-3G ou 3-21G\*.

O número de ciclos de otimização foi registrado para as três otimizações TD-DFT (com e sem pré-otimização) para uma posterior comparação.

## 3. Resultados e Discussão

### 3.1. Estado Fundamental

Verifica-se, na Tabela 1, que, de um modo geral, 19 moléculas (indicadas por um asterisco na Tabela 1) se beneficiaram de algum tipo de pré-otimização com métodos semi-empíricos, segundo o critério de número de ciclos. Levando em consideração a classe das moléculas observa-se que, dentre as 18 em que a pré-otimização foi efetiva, 11 pertencem à família dos Acenos (antraceno; acridina; 9-bromoantraceno; pentaceno; perileno; tetraceno; naftaleno; rubreno; HBC; 1,4-bis(4-metil-esteril)-benzeno; tetrabenzoporfirina), 2 para cada uma das famílias do Anidrido (PTCDA; anidrido maléico), do Tiofeno (T3; PTA) e da Quinona (F4-benzoquinona e Cl4-benzoquinona), 1 molécula para cada uma das famílias da Amida (3,4,9,10-perileno diimida) e da Nitro/Nitrila (TCNQ). Observou-se que as 24 moléculas restantes não se beneficiaram da pré-otimização de geometria, uma vez que o número de ciclos para a otimização se manteve. Em apenas 10 casos (indicadas por uma cruz na Tabela 1), o número de ciclos aumentou para os quatro métodos semi-empíricos adotados na pré-otimização, e desses 10 casos, 6 deles foram em oligômeros de tiofenos (Tn).

Ao analisar a redução do número de ciclos por método empregado (em destaque na Tabela 1) observa-se que os métodos AM1+B3LYP e PM3+B3LYP promoveram redução de ciclos em 13 moléculas estudadas, enquanto o emprego do método PM6+B3LYP provocou redução em 12 moléculas e o método PDDG+B3LYP em 10 moléculas, das estudadas. Portanto, observou que 30,2% das 43 moléculas estudadas se beneficiaram com a pré-otimização com o método AM1+B3LYP, e com o método PM3+B3LYP foi observada essa mesma porcentagem. Por outro lado, para o método PM6+B3LYP foi observada

27,9% e para o método PDDG+B3LYP 23,3% de moléculas beneficiadas com a pré-otimização. É importante ressaltar que das 19 moléculas que foram beneficiadas com o uso

da pré-otimização por semi-empíricos para a redução no número de ciclos de otimização, 12 moléculas apresentaram redução em mais de um método semi-empírico empregado.

**Tabela 1.** Número de ciclos para as otimizações DFT/B3LYP com e sem pré-otimização com semi-empíricos para as 43 moléculas no estado fundamental. \*Destacamos os casos em que a pré-otimização reduziu o número de ciclos do cálculo *ab initio* puro, adotando pelo menos um dos quatro métodos semi-empírico. †Em alguns casos, a pré-otimização aumentou o número de ciclos da otimização *ab initio*

Nº	Moléculas/ Métodos	AM1+	PM3+	PM6+	PDDG+	B3LYP puro
		B3LYP	B3LYP	B3LYP	B3LYP	
		Ciclos	Ciclos	Ciclos	Ciclos	Ciclos
1	Antraceno*	3	4	4	4	4
2	Azuleno†	6	6	6	6	5
3	Acridina*	5	5	4	5	5
4	9-bromoantraceno*	4	4	4	5	5
5	Pentaceno*	4	4	4	4	5
6	Fenazina	5	5	5	5	5
7	Perileno*	4	4	4	4	7
8	Tetraceno*	4	4	4	4	5
9	Naftaleno*	3	3	4	4	4
10	Rubreno*	12	12	14	13	13
11	1:12,2:3,4:5,6:7,8:9,10:11-Hexabenzocoroneno *	4	5	4	5	7
12	1,4-bis(4-metil-estiril)-benzeno*	11	4	11	11	10
13	Tetrabenzoporfirina*	8	11	5	53	8
14	p-benzoquinona	4	5	5	4	4
15	1,4-Naftoquinona	4	4	4	4	4
16	9,10-antraquinona	4	4	4	4	4
17	2,3-dicloro-1,4-Naftoquinona	5	6	6	6	5
18	2,3,5,6-terafluor-1,4-benzoquinona *	4	5	7	5	5
19	2,3,5,6-tetracloro-1,4-benzoquinona *	5	7	4	7	5
20	Nitrobenzeno†	8	6	6	7	5
21	Nitro-benzonitrila	8	7	7	8	7
22	2,3,5,6-tetrafluor-1,4-benzenodicarbonitrila †	5	5	5	5	4
23	Dinitro-benzonitrila†	10	11	9	10	7
24	Benzonitrila	4	4	4	4	4
25	Tetracianoetileno	8	6	6	6	6
26	Tetracianoquinodimetano *	6	6	6	6	7
27	Fumaronitrilo	5	5	5	5	5
28	1,3-dicianobenzeno	4	4	4	5	4
29	3,4,9,10-perileno teracarboxílico dianidrido *	7	5	7	5	9
30	Anidrido naftálico	4	5	5	5	4
31	anidrido maléico*	7	4	7	4	6

32	Tetracloro anidrido flálico	5	7	7	5	5
33	1,4,5,8-naftalenoteracarboxílico dianidrido	5	5	5	5	5
34	Ditiofeno <sup>†</sup>	9	9	8	9	7
35	Tritiofeno <sup>*</sup>	9	9	10	8	9
36	Tertiofeno <sup>†</sup>	12	12	11	11	9
37	Pentatiofeno <sup>†</sup>	12	15	12	12	11
38	Hexatiofeno <sup>†</sup>	12	13	13	12	9
39	Heptatiofeno <sup>†</sup>	12	12	13	12	9
40	Octatiofeno <sup>†</sup>	12	13	13	13	9
41	ditieno[2',3':4,5]tieno[3,2-b:2',3'-d]tiofeno <sup>*</sup>	6	5	4	5	7
42	3,4,9,10-perileno diimida <sup>*</sup>	6	5	5	7	8
43	Ftalimida	5	5	5	5	5

No método AM1+B3LYP, as moléculas antraceno, 9-bromoantraceno, pentaceno, tetraceno, naftaleno, rubreno, F4-benzoquinona, TCNQ e PTA apresentaram redução de 1 ciclo. PTCDA e 3,4,9,10-perileno diimida apresentaram redução de 2 ciclos e perileno e HBC de 3 ciclos, em relação ao B3LYP PURO.

Já para a combinação PM3+B3LYP nota-se, nas moléculas 9-bromoantraceno, pentaceno, tetraceno, naftaleno, rubreno e TCNQ, a redução de 1 ciclo. Sobre HBC, anidrido maléico e PTA a pré-otimização resultou na redução de 2 ciclos. Para Perileno e 3,4,9,10-perileno diimida a redução foi de 3 ciclos, enquanto que PTCDA e 1,4-bis(4-metil-esteril)-benzeno apresentaram redução de 4 e 6 ciclos, respectivamente.

Observa-se no método PM6+B3LYP, em relação ao B3LYP PURO, a redução, para as moléculas acridina, 9-bromoantraceno, pentaceno, tetraceno, Cl4-benzoquinona e TCNQ de 1 ciclo. Nas moléculas de tetrabenzoporfirina e PTCDA, a redução observada foi de 2 ciclos enquanto que para o Perileno, HBC, PTA e 3,4,9,10-perileno diimida, a redução foi de 3 ciclos.

Finalmente, para o método PDDG+B3LYP foi observada a redução de 1 ciclo para o pentaceno, tetraceno, TCNQ, T3 e 3,4,9,10-perileno diimida. Ainda, percebe-se redução de 2 ciclos para HBC, anidrido maléico e PTA. Para perileno e PTCDA a redução foi de 3 e 4

ciclos, respectivamente, em relação ao método B3LYP PURO.

Pode-se verificar, como um todo, dentre as moléculas beneficiados com a estratégia de pré-otimizar as geometrias, isto é, as que apresentaram redução com o uso dos métodos semi-empíricos adotados, tal redução se deu em 54,17% para a redução de 1 ciclo; 20,83% para 2 ciclos; 18,75% para 3 ciclos; 4,17% para 4 ciclos e 2,08% para 6 ciclos, não houve redução de 5 ciclos para nenhum método empregado. Isso considerando todos os métodos semi-empíricos empregados. Ressalta-se que em uma mesma molécula foi observado redução igual e/ou diferente quando analisado por método, portanto a soma total para esta análise foi de 48, conforme destacado na Tabela 1.

A quantidade de ciclos para as 43 moléculas está representada na Figura 1, em cada método empregado. Os dados referentes à otimização direta por B3LYP puro são representados por um asterisco, enquanto aqueles pré-otimizados consistem nos pontos sólidos. O único dado não apresentado no gráfico é o da Tertrabenzoporfirina do método PDDG+B3LYP, para a qual tivemos problemas de convergência. Na Figura 1, os gráficos foram obtidos para cada método e é possível perceber ponto a ponto a contribuição da estratégia de pré-otimização com semi-

empíricos. Nesta figura (Figura 1), conclui-se facilmente que a estratégia da pré-otimização foi eficiente ao se observar o número de ciclos do cálculo com pré-otimização (ou seja, o indicado por ●) e sem otimização (ou seja, o marcado por \*). Se o primeiro estiver abaixo do segundo, fica claro que esta estratégia reduziu o número de ciclos de otimização do cálculo DFT.

Da Figura 1, conclui-se que a estratégia de pré-otimizar as geometrias com um dos quatro métodos semi-empíricos adotados se mostrou eficiente para a redução no número de ciclos e, conseqüentemente, para o custo computacional desta etapa. Se extrapolarmos a perspectiva observada aqui para sistemas com moléculas maiores, como no caso dos oligômeros, é razoável se esperar que a redução em número de ciclos será ainda maior. É importante destacar que, para alguns casos, a pré-otimização com o método semi-empírico deixou a geometria mais distante do seu mínimo DFT. Ou seja, o ponto de partida (geometria UFF) estava mais próximo da geometria DFT que a geometria otimizada com o método semi-empírico. Porém, pudemos diagnosticar este problema consistentemente em uma classe de moléculas (os oligotiofenos, por exemplo).

Ficou claro, também, que os métodos AM1 e PM3 foram os que mais eficientemente reduziram o número de ciclos necessários para a otimização DFT, sendo portanto os sugeridos para serem utilizados nesta estratégia. Segundo uma visão superficial, a redução de apenas um ciclo na otimização da geometria do estado fundamental pode não parecer um ganho muito relevante. No entanto, levando em conta as situações em que o número de átomos é muito grande, como é o caso dos oligômeros utilizados em dispositivos fotovoltaicos,<sup>8</sup> esta redução pode ser bem maior e, como o tempo dispendido em cada ciclo aumenta com o aumento do tamanho do sistema, o esforço computacional será consideravelmente reduzido utilizando-se esta estratégia.

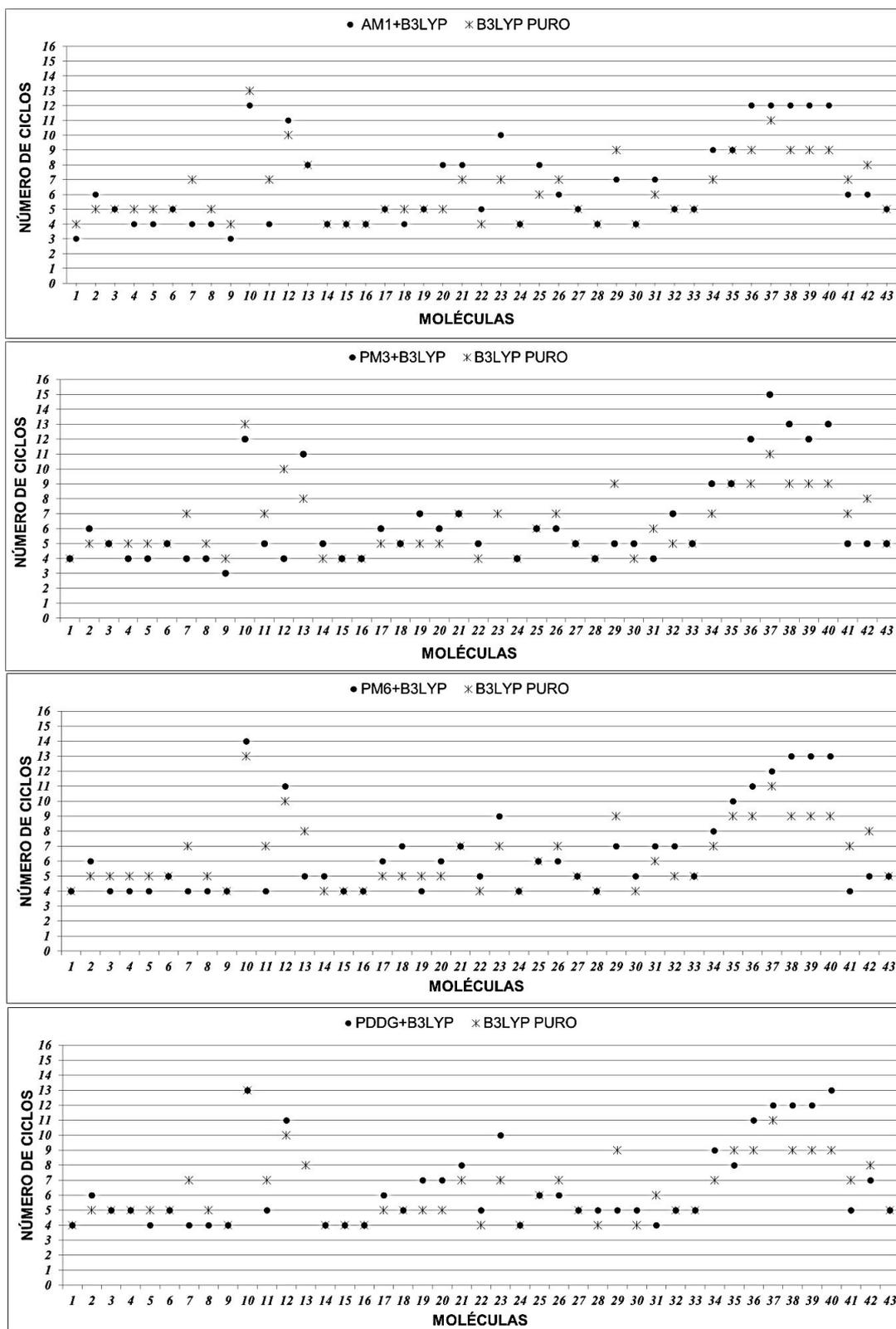
### 3.2. Estado Excitado

Para o estado excitado verifica-se, na Tabela 2 e na Figura 2, que, de um modo geral, as pré-otimizações realizadas para as geometrias das 16 moléculas, com os métodos CI-S(STO-3G)/TD-DFT e CI-S(3-21G\*)/TD-DFT, resultam em redução significativa no número de ciclos, com redução observada em 14 das moléculas - indicado por asterisco na Tabela 2 -, a saber: acridina; anidrido maléico; tetraceno; antraceno; azuleno; benzonitrila; benzoquinona; 1,4-bis(4-metil-estiril(-benzeno); 9-bromoantraceno; Cl4-isobenzofuradione; 2,3-dicloro-1,4-naftoquinona; dinitro-benzonitrila; F4-benzenodicarbonitrila, F4-benzoquinona. Em outras palavras, 87,5% das moléculas estudadas foram beneficiadas com a pré-otimização das geometrias para o primeiro estado excitado.

Na Figura 2 é importante analisar o número de ciclos com pré-otimização (◆) e otimização direta (\*). Neste caso, se o ponto da pré-otimização estiver abaixo do ponto obtido por otimização direta, conclui-se facilmente que a pré-otimização foi eficiente no sentido de reduzir o número de ciclos.

Em apenas dois casos, (Cl4-benzoquinona e Tetrabenzoporfirina), a pré-otimização aumentou o número de ciclos do cálculo TD-DFT.

Ao analisar os resultados por método empregado, houve redução no número de ciclos em 11 moléculas estudadas com pré-otimização com CI-S(STO-3G) e para 13 moléculas estudadas com o método CI-S(3-21G\*), em destaque na Tabela 2. Dessa forma, foi observado que 64,7% das moléculas com a pré-otimização do método CI-S(STO-3G) foram beneficiadas com essa pré-otimização, e 76,5% das moléculas com a pré-otimização com o métodos CI-S(3-21G\*). De modo geral temos 45,8% de redução para um 1 ciclo; 33,3% para 2 ciclos; 8,3% para 3 ciclos e 12,5% para 4 ciclos.



**Figura 1.** Gráficos do número de ciclos (eixo vertical) calculados na otimização das geometrias das 43 moléculas (eixo horizontal), no estado fundamental, com pré-otimização com semi-empíricos (●) e com otimização direta com B3LYP (\*). Apenas nos casos em que (●) está acima de (\*), a estratégia da pré-otimização resultou em uma piora do processo de otimização *ab initio*. Notação: Veja Tabela 1.

Destaca-se como melhores resultados para a redução no número de ciclos ao analisar com o DFT( $S_1$ )/TD-DFT: benzoquinona com redução de 4 ciclos com a pré-otimização tanto por CI-S(STO-3G) quanto para o CI-S(3-21G\*); o dinitro-benzonitrila com redução de 4 ciclos no cálculo CI-S(3-21G\*)/TD-DFT e o F4-benzoquinona, onde se observou a redução de 3 ciclos com a pré-otimização nos dois métodos empregados, CI-S(STO-3G) e CI-S(3-21G\*). De maneira análoga ao caso da otimização do estado fundamental, espera-se que, no caso de moléculas com um número maior de átomos, como oligômeros, esta estratégia pode reduzir ainda mais o tempo computacional gasto na otimização do estado excitado.

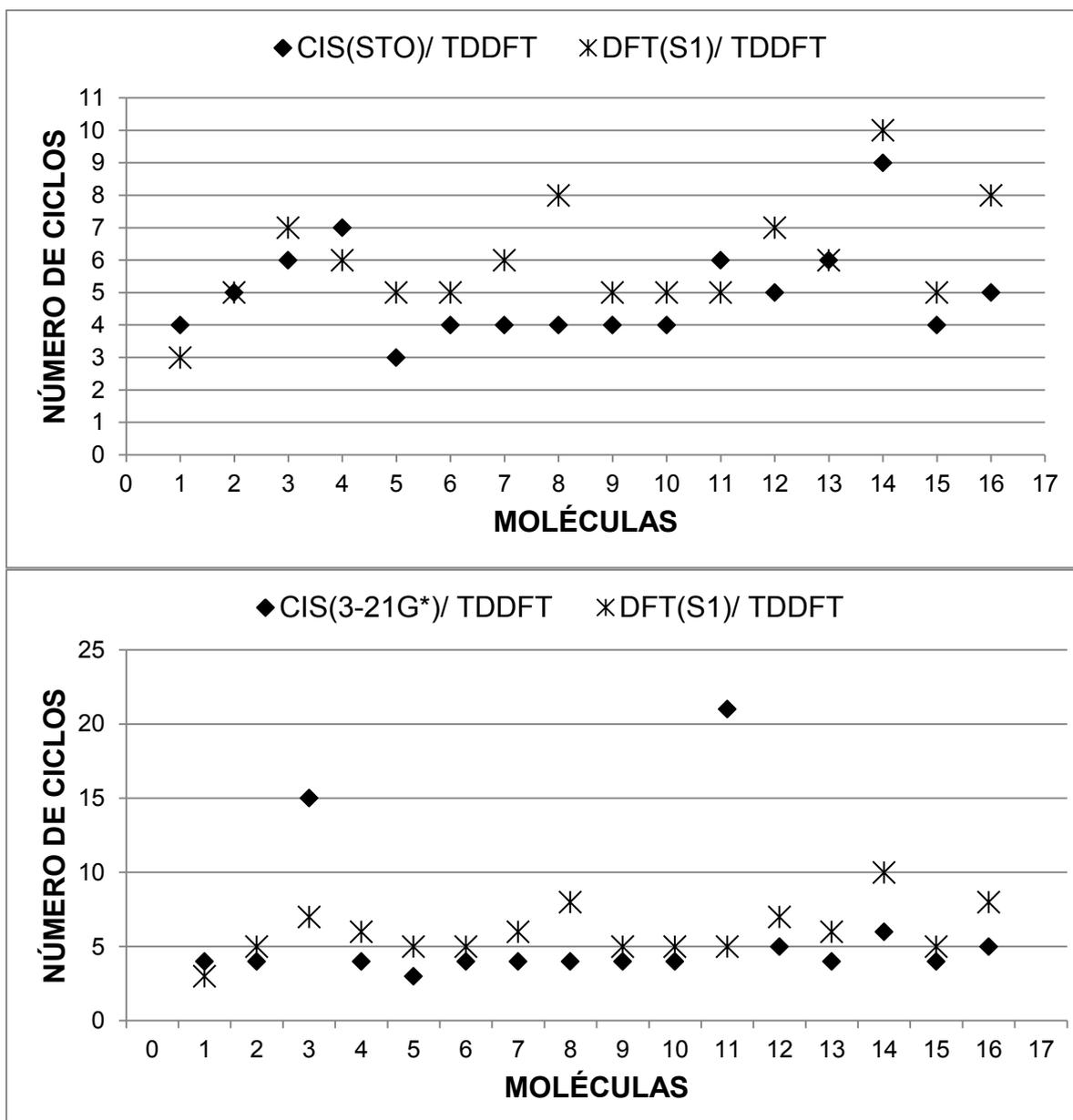
Representados os dados em porcentagem para a redução dos ciclos com pré-otimização comparado com a otimização DFT( $S_1$ )/TD-DFT

têm-se que para o método CI-S(STO-3G)/TD-DFT a porcentagem de moléculas beneficiadas foi, para a redução de 1 ciclo 54,5% dos casos; 27,3% dos casos para 2 ciclos; e em 9,1% houve redução tanto de 3 quanto de 4 ciclos. Para o método CI-S(3-21G\*)/TD-DFT observou-se que 38,5% dos casos reduziu tanto 1 ciclo quanto 2 ciclos, (totalizando 77%); 7,7% dos casos 3 ciclos e 15,4% dos casos 4 ciclos.

É importante destacar aqui que o cálculo CI-S(STO-3G) foi mais eficiente que o cálculo CI-S(3-21G\*) em dois casos (Anidrido maléico e Cl4-benzoquinona) e menos eficiente em quatro casos (Acridina, Tetraceno, 2,3-dicloro-1,4-naftoquinona e Dinitro-benzonitrila). No caso do estado excitado, o custo computacional do cálculo de pré-otimização já não é mais inferior ao do cálculo TD-DFT. Isto sugere que o método CI-S(STO-3G) passa a ter o melhor custo versus benefício quando se trata de pré-otimização.

**Tabela 2.** Número de ciclos para as otimizações para o estado excitado das 16 moléculas. \*Destacamos os casos em que a pré-otimização reduziu o número de ciclos DFT( $S_1$ )/TD-DFT, com o uso de pelo menos um dos dois métodos utilizados. †Em alguns casos, a pré-otimização aumentou o número de ciclos da otimização DFT( $S_1$ )/TD-DFT

Moléculas/ Métodos	CI-S(STO-3G)/ TD-DFT	CI-S(3-21G*)/TD-DFT	DFT( $S_1$ )/ TD-DFT
	Ciclos	Ciclos	Ciclos
Tetrabenzoporfirina <sup>†</sup>	4	4	3
Acridina*	5	4	5
Anidrido maléico*	6	15	7
Tetraceno*	7	4	6
Antraceno*	3	3	5
Azuleno*	4	4	5
Benzonitrila*	4	4	6
Benzoquinona*	4	4	8
1,4-bis(4-metil-estiril)-benzeno*	4	4	5
9-bromoantraceno*	4	4	5
Cl4-benzoquinona <sup>†</sup>	6	21	5
Cl4-isobenzofurandione*	5	5	7
2,3-dicloro-1,4-naftoquinona*	6	4	6
Dinitro-benzonitrila*	9	6	10
F4-benzenodicarbonitrila*	4	4	5
F4-benzoquinona*	5	5	8



**Figura 2.** Gráficos do número de ciclos (eixo vertical) calculados na otimização das 16 moléculas (eixo horizontal) para o estado excitado, com pré-otimização (◆) e otimização direta (\*). Apenas nos casos em que (◆) está acima de (\*), a estratégia da pré-otimização resultou em uma piora do processo de otimização TD-DFT. Notação: 1. Tetrabenzoporfirina, 2. Acridina, 3. Anidrido maléico, 4. Tetraceno, 5. Antraceno, 6. Azuleno, 7. Benzonitrila, 8. Benzoquinona, 9. 1,4-bis(4-metil-estiril)-benzeno, 10. 9-bromoantraceno, 11. Cl4-benzoquinona, 12. Cl4-isobenzofuradione, 13. 2,3-dicloro-1,4-naftoquinona, 14. Dinitro-benzonitrila, 15. F4-benzenodicarbonitrila, 16. F4-benzoquinona

#### 4. Conclusão

Neste manuscrito foram propostas duas estratégias de pré-otimização do estado

fundamental e primeiro estado excitado utilizando-se métodos semi-empíricos e o método CI-S com base pequena, respectivamente.

Dos resultados aqui apresentados pode-se concluir que a estratégia de pré-otimização com métodos semi-empíricos empregados foi significativa quanto à redução no número de ciclos, ou seja, do custo computacional, da otimização DFT/B3LYP. De um modo geral, a pré-otimização ou reduz o número de passos da otimização DFT/B3LYP ou o mantém inalterado.

No estudo de uma família de moléculas (oligômeros, por exemplo) é importante é interessante utilizar a estratégia de pré-otimização para uma das moléculas da família. Esta etapa pode avaliar se o método semi-empírico aproxima mais a geometria inicial da geometria DFT, deixando evidente a eficiência desta abordagem, ou não. Além disso, este estudo apontou os métodos AM1 e o PM3 como os mais eficazes para o uso desta estratégia em moléculas orgânicas. Mesmo adicionando mais uma etapa ao processo, espera-se que a estratégia de pré-otimização do estado fundamental utilizando métodos semi-empíricos reduza o tempo de cálculo devido ao baixo custo computacional deste método.

Para o estado excitado, o ganho obtido com a pré-otimização utilizando o método CI-S e a base STO-3G está claro na Figura 2. É interessante notar que o aumento da base não melhora muito a qualidade da geometria e, por conseguinte, através da otimização CI-S/STO-3G, que é o cálculo de menor custo computacional disponível no Gaussian'09 para otimização do primeiro estado excitado, já é possível obter uma redução considerável do esforço computacional.

Como o custo computacional do cálculo CI-S é consideravelmente maior, comparado com o custo do cálculo semi-empírico, os resultados deste trabalho apontam para o método CI-S com base STO-3G o de melhor custo-benefício para a pré-otimização da geometria do primeiro estado excitado de moléculas orgânicas. Diferente da situação encontrada na otimização do estado

fundamental, a pré-otimização utilizando o método CI-S deve ser avaliada com cuidado, uma vez que o método CI-S é de maior custo computacional (comparado com o semi-empírico) e a adição de mais esta etapa pode não resultar em uma redução do tempo computacional total.

## Referências Bibliográficas

- <sup>1</sup> Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Macdiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* 1977, 578. [[CrossRef](#)]
- <sup>2</sup> Assunção, F. C. R.; Galvão, A. C. F.; *Energia solar fotovoltaica no Brasil: subsídios para tomada de decisão*, Serie Documentos técnicos 2, CGEE (Centro de Gestão e Estudos Estratégicos): Brasília, 2010, 40p. [[Link](#)]
- <sup>3</sup> Charaf-Eddin, A.; Planchat, A.; Mennucci, B.; Adamo, C.; Jacquemin, D. Choosing a Functional for Computing Absorption and Fluorescence Band Shapes with TD-DFT. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2013**, *9*, 2749. [[CrossRef](#)]
- <sup>4</sup> *Organic Field-Effect Transistors*; Bao, Z; Locklin, J., eds.; CRC Press, 2007. 640p. [[CrossRef](#)]
- <sup>5</sup> Cassida, M. E.; Huix-Rotlant, M. Progress in Time-Dependent Density-Functional Theory. *Annual Review of Physical Chemistry* **2012**, *63*, 287. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>6</sup> Gaussian 09, Revision A.1, Frisch et al., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009. [[Link](#)]
- <sup>7</sup> Material Studio. Pacote Computacional, Versão 6.1. Empresa: Accelrys, Califórnia. [[Link](#)]
- <sup>8</sup> Bredas, JI; Lima, I. T.; Risko, C.; Aziz, S.; Da Silva Filho, D. A. Interplay of alternative conjugated pathways and steric interactions on the electronic and optical properties of donor-acceptor conjugated polymers. *Journal of Materials Chemistry C* **2014**, *2*, 8873. [[CrossRef](#)]