

Comparação do desempenho de funcionais de densidade no cálculo do espectro eletrônico de ligantes antena

Karin U. D. Calvino (IC)*, Fabiana R. G. S. Hussein (PQ) e Luciano N. Vidal (PQ)

*karincalvino@gmail.com

Palavras Chave: DFT, CCSD, estados excitados singlete e triplete

Introdução

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 do ligante como “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 se a transferência de energia ligante-metal será eficiente, conhecendo o estado eletrônico excitado triplete dos ligantes. Visando conciliar exatidão e custo computacional na obtenção do espectro eletrônico, neste trabalho avalia-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.

Resultados e Discussão

Os cálculos dos estados eletrônicos excitados foram realizados utilizando a base Sadlej-pVTZ combinada aos funcionais B3LYP, PBE0 e M06-2X. Os resultados foram obtidos utilizando os programas Dalton2011 e Gamess. As energias dos estados eletrônicos excitados foram comparadas com dados experimentais de 7 estados excitados singlete e 2 estados triplete do butadieno. O erro RMS, mostrado na Figura 1, indica que o funcional que apresenta melhor concordância com os resultados experimentais para o cálculo dos estados singlete e triplete é o M06-2X, apresentando resultados similares ao CCSD para os estados singletes.

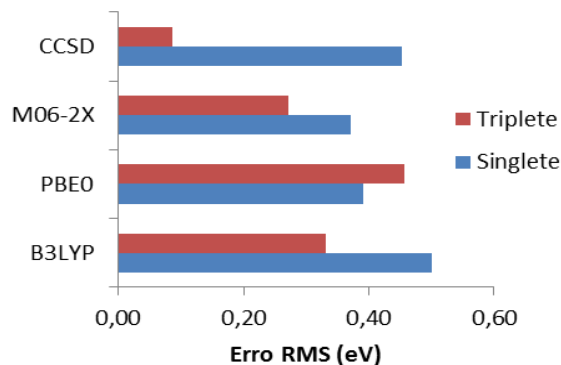


Figura 1: Erro RMS (em eV) no cálculo das energias dos estados eletrônicos do butadieno em relação a valores experimentais¹.

Quanto ao tempo de CPU, observa-se na Figura 2 que houve um ganho significativo dos métodos DFT comparados ao CCSD, porém sem diferenças significativas entre os funcionais.

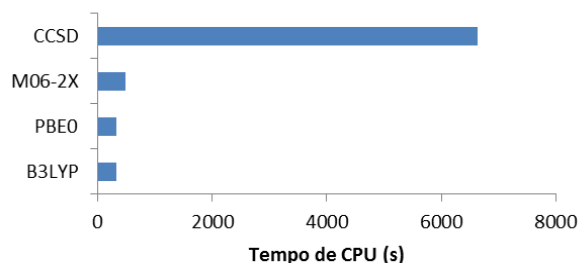


Figura 2: Tempo de CPU para o cálculo de 16 estados eletrônicos singlete e 16 triplete para o butadieno.

Conclusões

Para a obtenção das energias dos estados eletrônicos do butadieno, o funcional M06-2X apresentou o melhor relação entre custo computacional e a exatidão dos resultados, mostrando também o menor erro RMS total (0,351 eV).

Agradecimentos

Os autores agradecem o CENAPAD-SP pelos recursos computacionais disponibilizados.

¹Serrano-Andrés, L. *et al. J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 3150-3151.