

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS**

**Rodrigo Araújo Mendes**

**Avaliação de novos funcionais da densidade na  
determinação de energias de excitação verticais,  
afinidades protônicas e de ligações de hidrogênio**

**São Carlos**

**2021**

**Rodrigo Araújo Mendes**

**Avaliação de novos funcionais da densidade na  
determinação de energias de excitação verticais,  
afinidades protônicas e de ligações de hidrogênio**

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciências no Programa Química.

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Roberto Luiz Andrade Haiduke

**São Carlos  
2021**

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

**Assinatura:**

**Data:**

*Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao Usuário do SBI/IQSC*

Mendes, Rodrigo Araujo

Avaliação de novos funcionais da densidade na determinação de energias de excitação verticais, afinidades protônicas e de ligações de hidrogênio / Rodrigo Araujo Mendes. — São Carlos, 2021.

150 f.

Tese (Doutorado em Físico-Química) — Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2021.

Orientador: Prof. Dr. Roberto Luiz Andrade Haiduke

1. Química teórica. 2. Teoria do Funcional da Densidade. 3. Teoria do Orbital Correlacionado. 4. Funcionais QTP. I. Título.



*Dedico este trabalho aos meus pais, minha esposa e minha filha:  
Ronaldo de Souza Mendes, Maria Neusa de Araujo Mendes,  
Tabatha Robertoni Mendes e Melina Robertoni Mendes.*

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, gostaria de agradecer aos meus pais, Ronaldo e Neusa. Obrigado por terem me dado a oportunidade de seguir a carreira acadêmica e perseguir o sonho de ser um cientista.

A minha amada esposa, Tabatha, obrigado por estar ao meu lado nos momentos mais difíceis e por todo o companheirismo desde os tempos de mestrado. A minha filha, que no instante da minha defesa terá 5 meses de vida, obrigado por existir e saiba que você é meu bem mais precioso.

A minha irmã, Kelly, por sua amizade e por estar sempre ao meu lado. A minha sogra, Alda, por toda ajuda e suporte nos anos em que morei no estado de São Paulo.

Ao meu amigo, Kaká, pela amizade que começou nos tempos de graduação e se tornou uma parceria científica de sucesso. Aos meus amigos Victor e Bella, pela amizade que começou no MT e continuou em SP.

Aos meus orientadores do mestrado, Renato e Gabriel, pelos ensinamentos, conselhos e parceria científica.

Ao professor Haiduke, que me orientou durante três anos do doutorado. Muito obrigado por ter aceitado me orientar e por todos os ensinamentos durante esse período. Agradeço também por ter permitido e facilitado a minha ida para o período no exterior, o qual foi de extrema importância para meu desenvolvimento no campo científico. Por isso, agradeço também ao Prof. Bartlett e ao Ajith, por terem me recebido tão bem na UF.

Aos professores, Albérico e Bagnato, por terem me acolhido durante o início do doutorado.

Ao CeMEAI, que, através do cluster Euler (FAPESP - 2013/07375-0), me forneceu uma ótima infraestrutura computacional para realizar parte dos trabalhos apresentados nesta tese. A FAPESP, que através do Grant No. 2014/23714-1, financiou os recursos computacionais que também foram utilizados nesta tese. E por fim, agradeço a CAPES por ter me concedido a bolsa de doutorado.

*“Progress is made by insisting on adherence to many exact conditions when trying to build an improved electronic structure theory. If one gets ‘the right answer for the right reasons’, then one has some confidence that the method is converging toward the truth.”*

*Rodney J. Bartlett*

## RESUMO

Mendes, R. A. **Avaliação de novos funcionais da densidade na determinação de energias de excitação verticais, afinidades protônicas e de ligações de hidrogênio.** 2021. 152p. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2021.

Neste trabalho, foram estudados funcionais de troca-correlação (XC), da teoria do funcional da densidade (DFT), que foram desenvolvidos sob os argumentos da teoria do orbital correlacionado (COT). Tais funcionais da família QTP foram criados para resolver vários dos problemas tradicionais encontrados na teoria de Kohn-Sham (KS) e em sua variante dependente do tempo. Na primeira parte da tese são abordados os espectros eletrônicos de pequenos sistemas orgânicos e inorgânicos sob o contexto do chamado Triângulo do Diabo de erros da KS-DFT. Essas falhas se manifestam como previsões incorretas das energias de excitação de bandas com transferência de carga (CT), de excitações para estados de Rydberg e barreiras de ativação. Dentre os 28 funcionais considerados, a família QTP forneceu alguns dos melhores resultados para excitações CT e de Rydberg. No entanto, há espaço para avanços na descrição das energias de transição para estados de valência. Então, um caminho alternativo para um melhor tratamento das energias de excitação foi explorado, usando-se os autovalores dos orbitais KS-DFT de funcionais QTP. Em seguida, os funcionais QTP foram avaliados por meio de cálculos de energias de excitações verticais (VEs) de complexos metálicos (*tetraoxos*, *carbonilas* e *haletos*), em relação aos valores experimentais. Para isso, foram selecionados conjuntos de funções de base de dois tamanhos diferentes, duplo- e triplo- $\zeta$ . Esta análise considerou parâmetros de correlação linear, ou seja, o coeficiente de determinação,  $R^2$  e o erro nos coeficientes angulares,  $\text{Erro}(\alpha)$ . Em geral, os resultados apresentam apenas uma leve dependência com o tamanho da base. Os funcionais híbridos com correções de longo alcance (RSHs), incluindo o LC-QTP, mostraram as melhores performances para *tetraoxos*. Por sua vez, todos os funcionais fornecem resultados insatisfatórios para os complexos do grupo dos *carbonilas*. Para os *haletos*, os melhores funcionais são os híbridos, meta-híbridos e RSHs. Considerando todos os grupos simultaneamente, os melhores resultados são aqueles dos RSHs. Por fim, os funcionais QTPs foram avaliados na obtenção das energias de afinidade protônica (PAs), ligações de hidrogênio (HBEs) e VEs de espécies que participam da transferência de próton intramolecular no estado excitado (ESIPT). Também foram propostos quatro novos funcionais QTP. Dentro da família QTP, os novos funcionais fornecem alguns dos valores mais acurados para PAs. Por sua vez, para HBEs, os melhores resultados também são dos funcionais QTP. Por fim, para as VEs das espécies ESIPT, os meta-híbridos apresentam um desempenho superior.

**Palavras-chave:** Teoria do Funcional da Densidade, Teoria do Orbital Correlacionado, Funcionais QTP.

## ABSTRACT

Mendes, R. A. **Assessment of new density functionals in the determination of vertical excitation, proton affinities and hydrogen bonds energies.** 2021. 152p. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2021.

In this work, we have studied the exchange-correlation (XC) functionals from Density Functional Theory (DFT) developed under the arguments of Correlated Orbital Theory (COT). These functionals from the QTP family have been created to address several of the long-term issues encountered in Kohn-Sham (KS) theory and its time dependent variant. In the first part of the thesis, we explore the electronic spectra of small organic and inorganic systems under the context of the Devil's Triangle of prominent errors in KS-DFT. These failures manifest themselves as incorrect charge transfer (CT), Rydberg excitation energies, and poor activation barriers. Among up to 28 XC functionals considered, the QTP family provides some of the best results for CT and Rydberg excitations. However, there is room for improvement in transition energies to valence states. Also, an alternative path for a better treatment of excitation energies is offered by using orbital eigenvalues from KS-DFT using QTP functionals. In addition, QTP functionals were also evaluated by means of experimental values of vertical excitation energies (VEs) of metal complexes (*tetraoxos*, *carbonyls*, and *halides*). For this purpose, we selected basis sets of two different sizes, double- and triple- $\zeta$ . This analysis considered linear correlation parameters, *i.e.*, the coefficient of determination,  $R^2$ , and the slope error,  $\text{Error}(\alpha)$ . In general, the results present only a minor dependency with the basis set size. Range-separated hybrids (RSHs), including LC-QTP, show the best performance for *tetraoxos*. In addition, all functionals provide poor results for *carbonyls*. Moreover, hybrids, meta-hybrid-GGAs, and mainly RSHs are more successful for *halides*. Considering all systems together, the best results are provided by RSHs. Finally, we assessed the performance of QTP functionals in predicting proton affinities (PAs), hydrogen bond energies (HBEs), and VEs of excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT) species. We also proposed four new QTP functionals. Among QTP family, the new functionals furnished values for PA among the most successful ones. For the HBEs, the best results are also those from QTP family. Finally, the most accurate results for the VEs of ESIPT species were achieved from meta-hybrid-GGAs.

**Keywords:** Density Functional Theory, Correlated Orbital Theory, QTP functionals.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Triângulo do Diabo da KS-DFT. Reproduzido de R. A. Mendes, R. L. A. Haiduke, R. J. Bartlett. J. Chem. Phys. 154, 074106 (2021), DOI: 10.1063/5.0035446. Com permissão da AIP Publishing. . . . .	45
Figura 2 – Desvios médios absolutos (MADs) em relação aos resultados obtidos com MS-CASPT2 para energias de excitação para estados de transferência de carga de longo alcance da Ref. (VERMA <i>et al.</i> , 2019) . . . . .	50
Figura 3 – Desvios médios absolutos (MADs) em relação aos resultados obtidos com EOM-CCSDT-3 para energias de excitação para estados de transferência de carga de longo alcance da Ref. (KOZMA <i>et al.</i> , 2020) . . . . .	51
Figura 4 – Desvios médios absolutos (MADs) dos funcionais da densidade em relação aos dados TBE relacionados às energias de excitação para estados de Rydberg, fornecidos pela Ref. (LOOS <i>et al.</i> , 2018) . . . . .	53
Figura 5 – Desvios médios absolutos (MADs) dos funcionais da densidade em relação aos dados TBE relacionados às energias de excitação para estados de valência, fornecidos pela Ref. (LOOS <i>et al.</i> , 2018) . . . . .	55
Figura 6 – Desvios médios absolutos (MADs) dos funcionais da densidade em relação aos dados TBE relacionados às energias de excitação para estados de valência e de Rydberg, fornecidos pela Ref. (LOOS <i>et al.</i> , 2018) . . . . .	57
Figura 7 – Coeficientes de determinação ( $R^2$ ) relacionados aos complexos <i>tetraoxos</i> , obtidos com o conjunto de funções de base aDZ. . . . .	70
Figura 8 – Valores de Erro( $\alpha$ ) dos complexos <i>tetraoxos</i> obtidos com o conjunto de funções de base aDZ. . . . .	71
Figura 9 – Coeficientes de determinação ( $R^2$ ) relacionados aos complexos <i>tetraoxos</i> , obtidos com o conjunto de funções de base aTZ. . . . .	72
Figura 10 – Valores de Erro( $\alpha$ ) dos complexos <i>tetraoxos</i> obtidos com o conjunto de funções de base aTZ. . . . .	74
Figura 11 – Coeficientes de determinação ( $R^2$ ) relacionados aos complexos do grupo <i>carbonil</i> , obtidos com o conjunto de funções de base aDZ. . . . .	76
Figura 12 – Valores de Erro( $\alpha$ ) dos complexos do grupo <i>carbonil</i> obtidos com o conjunto de funções de base aDZ. . . . .	77
Figura 13 – Coeficientes de determinação ( $R^2$ ) relacionados aos complexos do grupo <i>carbonil</i> , obtidos com o conjunto de funções de base aTZ. . . . .	78
Figura 14 – Valores de Erro( $\alpha$ ) dos complexos do grupo <i>carbonil</i> obtidos com o conjunto de funções de base aTZ. . . . .	79
Figura 15 – Coeficientes de determinação ( $R^2$ ) relacionados aos complexos do grupo <i>haleta</i> , obtidos com o conjunto de funções de base aDZ. . . . .	82

Figura 16 – Valores de Erro( $\alpha$ ) dos complexos do grupo <i>haletos</i> obtidos com o conjunto de funções de base aDZ. . . . .	83
Figura 17 – Coeficientes de determinação ( $R^2$ ) relacionados aos complexos do grupo <i>haletos</i> , obtidos com o conjunto de funções de base aTZ. . . . .	84
Figura 18 – Valores de Erro( $\alpha$ ) dos complexos do grupo <i>haletos</i> obtidos com o conjunto de funções de base aTZ. . . . .	85
Figura 19 – Regressão linear obtida considerando o funcional LC-QTP, com a base aTZ e os valores experimentais gerais. . . . .	86
Figura 20 – Moléculas hipotéticas usadas para a obtenção de energias de excitação verticais das espécies envolvidas na ESIPT. . . . .	94
Figura 21 – Desvio médio absoluto (MAD) em relação aos resultados obtidos com CCSD(T)/aug-cc-pVTZ para afinidade protônica. . . . .	96
Figura 22 – Desvios médios absolutos (MADs) com relação aos resultados CCSD(T)/aug-cc-pVTZ para energias de ligação de hidrogênio. . . . .	98
Figura 23 – Desvios médios absolutos (MADs) em relação aos valores obtidos com CCSD/cc-pVDZ para energias de transição de moléculas que realizam ESIPT. 100	

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Parâmetros dos funcionais da família QTP. . . . .	42
Tabela 2	– Funcionais de troca-correlação considerados neste trabalho, com as respectivas porcentagens de energia de troca exata não-local ( $E_X^{HF}$ ). . . . .	47
Tabela 3	– Desvios das energias de excitação verticais (eV) obtidas em cálculos TDDFT, com e sem o uso da aproximação TDA. O conjunto de funções de base utilizado foi aug-cc-pVTZ. . . . .	58
Tabela 4	– Energias de excitação verticais (eV) obtidas utilizando TDDFT, eq. 3.3 e eq. 3.4. O conjunto de funções de base utilizado foi aug-cc-pVTZ. . . . .	60
Tabela 5	– Desvios das energias de excitação para estados de Rydberg e de valência (eV) em relação aos dados TBE (LOOS <i>et al.</i> , 2018), os quais foram obtidos usando TDDFT, eq. 3.3 e eq. 3.4. O conjunto de funções de base utilizado foi aug-cc-pVTZ. . . . .	61
Tabela 6	– Funcionais de troca-correlação considerados neste trabalho. ( $E_X^{HF}$ ). . . . .	67
Tabela 7	– Parâmetros estruturais experimentais obtidos em fase gasosa. . . . .	68
Tabela 8	– Energias de excitação experimentais (eV) dos complexos <i>tetraoxo</i> , obtidas em fase gasosa . . . . .	69
Tabela 9	– Energias de excitação eletrônicas (eV) dos complexos do grupo <i>carbonil</i> , obtidas em fase gasosa. . . . .	75
Tabela 10	– Energias de excitação experimentais (eV) dos complexos <i>haletos</i> obtidas em fase gasosa. . . . .	81
Tabela 11	– Funcionais de troca-correlação considerados neste trabalho e a porcentagem de energia de troca não-local ( $E_X^{HF}$ ). . . . .	91
Tabela 12	– Parâmetros de separação de alcance obtidos usando as condições HOMO-LUMO e funcionais GGA PBE. . . . .	94
Tabela 13	– Desvio médio absoluto (MAD) e desvio médio (MSD) de cada funcional QTP com o conjunto de funções de base cc-pVTZ, os quais foram obtidos com relação aos resultados de IP experimentais (eV). . . . .	95

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DFT	Density Functional Theory
HK	Hohenberg-Khon
KS	Kohn-Sham
KS-DFT	Kohn-Sham Density Functional Theory
LDA	Local Density Approximation
LSDA	Local Spin Density Approximation
GGA	Generalized Gradient Approximation
LC	Long-range Corrected
CAM	Coulomb-attenuating method
RSH	Range Separated Hybrid
XC	Exchange-Correlation
QTP	Quantum Theory Project
MO	Molecular Orbital
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
COT	Correlated Orbital Theory
CT	Charge-Transfer states
LR-CT	Long-Range Charge-Transfer states
IP	Ionization Potential
EA	Electron Affinity
TDDFT	Time-Dependent Density Functional Theory
TDA	Tamm-Dancoff Approximation
TBE	Theoretical Best Estimates
RPA	Random-Phase Approximation

CIS	Configuration Interaction with Single excitations
MAD	Mean Absolute Deviation
MAX	Maximum Absolute Deviation
MSD	Mean Signed Deviation
$R^2$	Coefficient of determination
Erro( $\alpha$ )	Slope error
aDZ	aug-cc-PVDZ basis set
aTZ	aug-cc-PVTZ basis set
PA	Proton Affinity
HB	Hydrogen Bond
HBE	Hydrogen Bond Energy
ESIPT	Excited-State Intramolecular Proton Transfer
CC	Coupled-Cluster Theory
CCSD	Coupled-Cluster Theory with Single and Doubles excitations
CCSD(T)	Coupled-Cluster Theory with Single and Double excitations and perturbative Triplea
EOM-CC	Equation Of Motion Coupled-Cluster
$E$	Enolic species in ground state
$K$	Keto species in ground state
$E^*$	Excited enolic species
$K^*$	Excited keto species

## LISTA DE SÍMBOLOS

$N$	Número de elétrons
$\rho(r)$	Densidade eletrônica
$\Psi_0$	Função de onda eletrônica do estado fundamental total
$\psi_i$	spin-orbital de Kohn-Sham
$v(r)$	potencial externo
$\hat{H}$	Hamiltoniano eletrônico
$E_0$	Energia total do estado fundamental
$E[\rho]$	Funcional energia
$F_{HK}$	Funcional de Hohenberg-Khon (universal)
$V_{ne}$	Potencial de interação núcleo-elétron
$V_{ee}$	Potencial de interação elétron-elétron
$J[\rho]$	Integral de Coulomb em termos da densidade eletrônica (repulsão clássica entre elétrons)
$T$	Energia cinética eletrônica
$T_s[\rho]$	Energia cinética eletrônica no modelo de Kohn-Sham
$\hat{H}_s$	Hamiltoniano eletrônico no modelo de Kohn-Sham
$\nabla$	Vetor gradiente
$v_{ef}$	Potencial efetivo
$v_{xc}$	Potencial de troca-correlação
$E_{xc}$	Funcional energia de troca-correlação
$f^{xc}$	Segunda derivada do funcional de energia de troca-correlação
$\varepsilon_i$	Autovalor de Kohn-Sham
$E_x^{HF}$	Energia de troca de Hartree-Fock
$E_x^{B88}$	Energia de troca Becke88

$E_c^{LYP}$  Energia de correlação Lee–Yang– Parr

$E_c^{VWN5}$  Energia de correlação Vosko–Wilk–Nusair

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO GERAL . . . . .</b>	<b>27</b>
<b>2</b>	<b>TEORIA . . . . .</b>	<b>31</b>
2.1	Teoremas de Hohenberg-Kohn . . . . .	31
2.2	Equações de Kohn-Sham . . . . .	33
2.3	Funcionais de troca-correlação (XC) . . . . .	36
2.4	Funcionais da densidade QTP . . . . .	39
2.4.1	CAM-QTP-00 . . . . .	40
2.4.2	CAM-QTP-01 . . . . .	40
2.4.3	CAM-QTP-02 e LC-QTP . . . . .	41
2.5	Cálculo das excitações verticais . . . . .	42
2.6	Natureza dos estados excitados . . . . .	43
<b>3</b>	<b>O TRIÂNGULO DO DIABO DA TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE DE KOHN-SHAM, E OS ESTADOS EXCITADOS. . . . .</b>	<b>45</b>
3.1	INTRODUÇÃO . . . . .	45
3.2	DETALHES COMPUTACIONAIS . . . . .	47
3.2.1	Estados de transferência de carga . . . . .	48
3.2.2	Estados excitados de Valência e de Rydberg . . . . .	48
3.2.3	Energias de excitação através de autovalores orbitais . . . . .	48
3.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO . . . . .	49
3.3.1	Energias de excitação de transferência de carga . . . . .	49
3.3.2	Energias de excitação para estados de Rydberg . . . . .	52
3.3.3	Excitação para estados de valência . . . . .	54
3.3.4	Análise geral (valência + Rydberg) . . . . .	56
3.3.5	Energias de excitação obtidas com a aproximação de Tamm-Dancoff (TDA) . . . . .	58
3.3.6	Energias de excitação através de autovalores KS-DFT . . . . .	59
3.4	CONCLUSÕES . . . . .	61
<b>4</b>	<b>PERFORMANCE DE NOVOS FUNCIONAIS DE TROCA-CORRELAÇÃO NA PREDIÇÃO DE ENERGIAS DE EXCITAÇÃO VERTICAIS DE COMPLEXOS METÁLICOS . . . . .</b>	<b>65</b>
4.1	INTRODUÇÃO . . . . .	65
4.2	DETALHES COMPUTACIONAIS . . . . .	67
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO . . . . .	68

4.3.1	Complexos metálicos . . . . .	68
4.3.2	Grupo <i>Tetraoxo</i> . . . . .	69
4.3.2.1	Conjuntos de funções de base aDZ . . . . .	69
4.3.2.2	Conjunto de funções de base aTZ . . . . .	72
4.3.3	Grupo <i>carbonil</i> . . . . .	75
4.3.3.1	Conjunto de funções de base aDZ . . . . .	75
4.3.3.2	Conjunto de funções de base aTZ . . . . .	77
4.3.4	Grupo <i>Haleto</i> . . . . .	81
4.3.4.1	Conjunto de funções de base aDZ. . . . .	81
4.3.4.2	Conjunto de funções de base aTZ. . . . .	83
<b>4.4</b>	<b>Análise Geral</b> . . . . .	<b>85</b>
<b>4.5</b>	<b>CONCLUSÃO</b> . . . . .	<b>87</b>
<b>5</b>	<b>AVALIAÇÃO DE FUNCIONAIS DE TROCA-CORRELAÇÃO QTP NA OBTENÇÃO DE ENERGIAS DE AFINIDADE PROTÔNICA, LIGAÇÃO DE HIDROGÊNIO E TRANSFERÊNCIA DE PRÓTON INTRA- MOLECULAR NO ESTADO EXCITADO</b> . . . . .	<b>89</b>
<b>5.1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> . . . . .	<b>89</b>
<b>5.2</b>	<b>DETALHES COMPUTACIONAIS</b> . . . . .	<b>91</b>
5.2.1	Parametrização . . . . .	91
5.2.2	Afinidade de próton (PA) . . . . .	92
5.2.3	Energias de ligações de hidrogênio (HBEs) . . . . .	93
5.2.4	Transferência de próton intramolecular no estado excitado (ESIPT) . . . . .	93
<b>5.3</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> . . . . .	<b>94</b>
5.3.1	Parametrização . . . . .	94
5.3.2	Afinidade protônica (PA) . . . . .	95
5.3.3	Energias de ligação de hidrogênio (HBE) . . . . .	97
5.3.4	Transferência de próton intramolecular no estado excitado (ESIPT) . . . . .	99
<b>5.4</b>	<b>CONCLUSÃO</b> . . . . .	<b>101</b>
<b>6</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> . . . . .	<b>103</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> . . . . .	<b>105</b>
	<b>APÊNDICES</b> . . . . .	<b>115</b>
	<b>APÊNDICE A – O TRIÂNGULO DO DIABO DA TEORIA DO FUN- CIONAL DA DENSIDADE DE KOHN-SHAM, E OS ESTADOS EXCITADOS</b> . . . . .	<b>117</b>

<b>APÊNDICE B – PERFORMANCE DE NOVOS FUNCIONAIS DE TROCA-CORRELAÇÃO NO FORNECIMENTO DE ENERGIAS DE EXCITAÇÃO VERTICAIS DE COMPLEXOS METÁLICOS . . . . .</b>	<b>129</b>
<b>APÊNDICE C – AVALIAÇÃO DE FUNCIONAIS DE TROCA-CORRELAÇÃO QTP NA OBTENÇÃO DE ENERGIAS DE AFINIDADE PROTÔNICA, LIGAÇÃO DE HIDROGÊNIO E TRANSFERÊNCIA DE PRÓTON INTRAMOLECULAR NO ESTADO EXCITADO . . . . .</b>	<b>141</b>



## 1 INTRODUÇÃO GERAL

Segundo a mecânica quântica, é necessário resolver a equação de Schrödinger para compreender o comportamento da matéria em escala microscópica (SCHRÖDINGER, 1926), ou seja,

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1.1)$$

onde  $\hat{H}$  é o operador Hamiltoniano do sistema (independente do tempo),  $\Psi$  indica a sua função de onda e  $E$  representa a energia. Tal equação apresenta soluções analíticas para o átomo de hidrogênio e outros sistemas monoelétrônicos. No entanto, por conta da presença do termo de repulsão interelétrica no operador Hamiltoniano, é impossível resolver tal equação exatamente para sistemas multieletrônicos. Assim, nestes problemas de muitos corpos são empregados os bem sucedidos métodos *ab initio* conhecidos como pós-Hartree-Fock (HF). Com o passar dos anos, diversos métodos foram desenvolvidos na tentativa de encontrar a melhor combinação entre acurácia e demanda por recursos computacionais.

Seguindo um caminho alternativo, a teoria do funcional da densidade (DFT - *Density Functional Theory*) tem apresentado resultados promissores de forma eficiente, principalmente quando o tamanho do sistema impede a utilização de métodos pós-HF mais avançados.

O início formal da DFT deu-se em 1964, ano em que Walter Kohn e Pierre Hohenberg publicaram o famoso trabalho intitulado “*Inhomogeneous Electron Gas*” (HOHENBERG; KOHN, 1964) apresentando os famosos teoremas de Hohenberg-Kohn (HK). Segundo o primeiro teorema, há uma correspondência um para um entre a densidade eletrônica,  $\rho$ , do estado fundamental e o potencial externo que atua sobre os elétrons. O segundo teorema HK demonstra a existência de um princípio variacional em termos de  $\rho$ . Assim, propriedades como a energia exata do estado fundamental de um sistema eletrônico que sofre influência de um potencial externo podem ser encontradas através da minimização de um funcional da densidade, ou seja,  $E = E[\rho]$ . No entanto, não foi apresentado um caminho prático para a efetivação desta proposta.

No ano de 1965, Walter Kohn e Lu Jeu Sham publicaram o trabalho seminal para a DFT, chamado “*Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlations Effects*” (KOHN; SHAM, 1965). Eles propuseram as equações de Kohn-Sham (KS), as quais agora fornecem uma proposta para a aplicação prática da DFT em sistemas atômicos e moleculares. As equações de KS podem ser resolvidas de maneira iterativa, através do método do campo auto-consistente. Por suas contribuições à teoria do funcional da densidade, Walter Kohn foi laureado com o prêmio Nobel de química no ano de 1998 (KOHN, 1999).

A existência de um funcional da densidade exato é prevista pelo teorema de HK, mas ainda não é conhecido um termo que descreva com exatidão o funcional de troca-correlação

( $E_{xc}$ ) para sistemas em geral. O funcional  $E_{xc}$  é de extrema importância para a DFT, pois este é responsável por corrigir o sistema de referência idealizado por KS, o qual considera elétrons não-interagentes. Desta forma, todas as contribuições de energia deixadas de lado na formulação do sistema de referência de KS são contabilizadas em  $E_{xc}$ . Assim, têm-se:

1. Troca eletrônica: efeito resultante da indistinguibilidade de partículas fermiônicas (princípio de Pauli);
2. Correlação eletrônica: efeito resultante do movimento correlacionado de um elétron em relação aos demais, o que ocorre devido às suas cargas;
3. Uma pequena correção na energia cinética dos elétrons, representando a diferença entre o valor do sistema real e aquele do sistema não-interagente ( $T[\rho] - T_s[\rho]$ );
4. Correção para a auto-interação intereletrônica presente no termo de repulsão Coulombiana clássica ( $J[\rho]$ ).

Este problema vem motivando pesquisas nas últimas décadas para formular aproximações cada vez mais aprimoradas para o funcional  $E_{xc}[\rho]$ . Na prática, a aproximação escolhida para  $E_{xc}[\rho]$  e a forma com que os orbitais de Kohn-Sham são representados definem o método DFT usado.

Dentre as aproximações mais utilizadas para a formulação da expressão do funcional de troca-correlação,  $E_{xc}[\rho]$ , pode-se citar a **aproximação da densidade local (LDA)** (TONG; SHAM, 1966). Nesta aproximação o sistema é tratado localmente como um gás de elétrons uniforme, com densidade constante. Entretanto, como qualquer sistema real é do tipo não-homogêneo e, como consequência, possui uma densidade eletrônica que varia no espaço, o desempenho desta aproximação apresenta limitações consideráveis. Os funcionais LDA produzem potenciais de troca-correlação locais, ou seja, que dependem somente da densidade eletrônica no ponto do espaço de interesse.

Por sua vez, existem aproximações que levam em consideração a taxa de variação da densidade eletrônica no funcional de troca-correlação, sendo que um ótimo exemplo é a **aproximação do gradiente generalizado (GGA)** (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996). Neste caso, são propostas equações para  $E_{xc}$  que dependem tanto de  $\rho$  quanto do seu gradiente,  $\nabla\rho$ . Como tais equações normalmente dependem de parâmetros, é necessário estabelecer critérios para sua determinação. Funcionais GGA são também classificados como funcionais *semi-locais*, ou seja, o potencial de troca-correlação num ponto do espaço depende do conhecimento de  $\rho$  neste ponto de interesse e em suas proximidades.

Um novo avanço na forma de descrever  $E_{xc}[\rho]$  aconteceu em 1993. Neste ano, A. D. Becke (BECKE, 1993) incluiu uma fração da energia de troca calculada segundo o formalismo de Hartree-Fock (HF), usando orbitais KS, na representação de  $E_{xc}[\rho]$ . Esta proposta tem

sua justificativa na análise da estrutura do funcional de troca-correlação por meio da conexão adiabática. É importante ressaltar que o termo de troca adicionado é exato numa abordagem onde a função de onda do sistema é representada por um determinante de spin-orbitais, como ocorre no sistema de referência não-interagente. Os funcionais que seguem esta ideia ficaram conhecidos como **funcionais híbridos**, e, por conta do termo extra, o potencial de troca é do tipo não-local.

Mesmo com o sucesso alcançado por funcionais híbridos, hoje se sabe que muitos dos bons resultados da DFT são alcançados através do fenômeno de cancelamento de erros (COHEN; MORI-SÁNCHEZ; YANG, 2011). Então, em algumas propriedades, esses funcionais são insatisfatórios, *e.g.*, polarizabilidade ao longo de cadeias moleculares, energias de excitação para estados de Rydberg e transferência de carga. Parte da explicação para estes resultados ruins está no comportamento do potencial de troca quando a distância elétron-núcleo ( $r$ ) tende a infinito. Nestas condições o  $E_x$  comporta-se como  $-0,2r^{-1}$  quando deveria ser um decaimento do tipo  $-r^{-1}$  (YANAI; TEW; HANDY, 2004). A solução encontrada para contornar esse problema foi a de separar o funcional de troca em duas partes, uma de curto alcance e outra de longo alcance. O termo de curto alcance foi implementado de forma a possuir um maior caráter DFT, enquanto que a troca de HF predomina a longo alcance. Para funcionais deste tipo dá-se o nome de **funcionais híbridos com correções de longo alcance** (RSH) (TAWADA *et al.*, 2004). Os funcionais do tipo RSH não apresentam grandes avanços na descrição da termoquímica. Entretanto, seus melhores desempenhos estão relacionados aos cálculos de excitação eletrônica.

Como discutido até o presente momento, as dificuldades advindas da representação do termo  $E_{xc}$  motivaram a criação de diversas famílias de funcionais da densidade. Ainda assim, as modificações realizadas não foram suficientes para que os resultados alcançassem a chamada acurácia química (diferenças de energia em torno de 1 Kcal/mol) (PERDEW; SCHMIDT, 2001). Então, uma das saídas exploradas foi a parametrização via dados experimentais, distanciando a teoria da DFT da filosofia dos métodos *ab initio*. Muitos dos funcionais da atualidade usam uma extensiva parametrização através de valores experimentais, sendo que o próprio Becke veio a desenvolver o B97 (BECKE, 1997), que possui 10 coeficientes de parametrização. Outros funcionais com nível ainda maior de parametrização foram também desenvolvidos e, dentre estes, os que se destacam são aqueles da família M06, contendo representantes com mais de cinquenta parâmetros (PEVERATI; TRUHLAR, 2012). Mesmo assim, os funcionais não conseguem descrever satisfatoriamente todas as propriedades de interesse no campo da físico-química. Além disto, existem os problemas gerais que afetam todos os funcionais da densidade, pois estão relacionados à construção da teoria. Dentre estas deficiências podemos citar a auto-interação eletrônica e dificuldades na descrição de barreiras de ativação, energias de ionização, estados de Rydberg, multipletos, transferência de carga, interações fracas e sistemas fortemente correlacionados (COHEN; MORI-SÁNCHEZ; YANG, 2011). Alguns desses problemas serão discutidos em mais detalhes no capítulo 3.

No ano de 2009, Rodney J. Bartlett propôs a Teoria do Orbital Correlacionado (COT). Na COT, os autovalores dos orbitais moleculares ocupados de mais alta energia (HOMO) e os autovalores dos orbitais vazios de mais baixa energia (LUMO) são interpretados como sendo, respectivamente, o negativo dos potenciais de ionização verticais (-IP) e o negativo das afinidades eletrônicas verticais (-EA) do sistema. Além disto, a COT assegura que, além dos orbitais de fronteira, todos os autovalores dos demais orbitais ocupados correspondam ao negativo de seus respectivos potenciais de ionização. Uma afirmação semelhante pode ser dita em termos das afinidades eletrônicas de alguns dos orbitais vazios do sistema em estudo (nem todos os orbitais vazios correspondem a estados aniônicos estáveis). Então, conceitos da COT podem ser usados para desenvolver novas variantes da KS-DFT, uma vez que a DFT pode ser vista como uma teoria de orbitais correlacionados (os orbitais KS são autofunções de operadores que incluem correlação eletrônica). Desta forma, os orbitais de KS assumem um significado muito maior do que serem apenas meras construções matemáticas. Na abordagem tradicional da DFT, apenas o HOMO apresenta relação com o primeiro IP (BECKE, 2014).

Neste projeto, funcionais da densidade desenvolvidos seguindo as condições da COT foram avaliados frente a diversas propriedades químicas. Estes funcionais de troca-correlação são denominados como funcionais QTP (*Quantum Theory Project*), em homenagem ao grupo de pesquisas em que foram inicialmente concebidos.

Os resultados contidos nesta tese são apresentados em forma de capítulos. O capítulo 2 apresenta a metodologia pertinente. No capítulo 3, intitulado “*O Triângulo do Diabo da Teoria do funcional da Densidade de Kohn-Sham e os estados excitados*”, se discute a atuação da abordagem COT frente a problemas fundamentais da DFT (energias de excitação para estados de Rydberg, transferência de carga, entre outros). No capítulo 4, intitulado “*Performance de novos funcionais de troca-correlação no fornecimento de energias de excitação verticais de complexos metálicos*”, avaliamos a eficiência dos funcionais QTP na obtenção das energias de excitação de dez complexos metálicos diferentes. No capítulo 5, intitulado “*Avaliação de funcionais de troca-correlação na obtenção de energias de afinidade protônica, ligação de hidrogênio e transferência de próton intramolecular no estado excitado*”, investigamos o desempenho dos funcionais QTP frente a propriedades envolvendo transferência de próton e ligação de hidrogênio. Além disso, com o intuito de verificar a importância do funcional de correlação ( $E_c$ ) no caso da afinidade protônica, foram propostas novas parametrizações de funcionais XC baseados nas prescrições dos funcionais CAM-QTP-02 e LC-QTP.

## 2 TEORIA

### 2.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Walter Kohn e Pierre Hohenberg propuseram que todas as informações sobre a estrutura eletrônica de um sistema poderiam ser obtidas através de sua densidade eletrônica,  $\rho(r)$  (HOHENBERG; KOHN, 1964). A densidade eletrônica de um sistema determina seu número total de elétrons ( $N$ ) através de uma integral em termos das três coordenadas espaciais, ou seja,

$$N = \int \rho(r) dr. \quad (2.1)$$

Então, conhecendo a densidade do estado fundamental,  $\rho_0$ , é possível encontrar o operador Hamiltoniano do sistema (que depende do potencial externo e de  $N$ ) e, por consequência, a função de onda correspondente  $\psi_0(r_1, \sigma_1, r_2, \sigma_2, \dots, r_N, \sigma_N)$  (onde  $\sigma$  representa as coordenadas de spin). Matematicamente, estas evidências sugerem que  $\psi_0$  pode ser representado como um funcional de  $\rho_0$ ,

$$\psi_0(r_1, \sigma_1, r_2, \sigma_2, \dots, r_N, \sigma_N) = \psi_0[\rho_0]. \quad (2.2)$$

A consequência da equação 2.2 é que todos os observáveis do estado fundamental do sistema  $O_0$  podem ser escritos como funcionais da densidade (CAPELLE, 2006), ou seja,

$$O_0 = O[\rho_0] = \langle \psi_0[\rho_0] | \hat{O} | \psi_0[\rho_0] \rangle. \quad (2.3)$$

Como mencionado, o primeiro teorema de HK afirma que existe uma correspondência de um para um entre  $\rho_0$  e o potencial externo  $v(r)$ . Para provar essa correspondência, HK propuseram o que ficou conhecido como "prova ao absurdo", na qual são inicialmente propostos dois potenciais externos distintos,  $v$  e  $v'$ , que geram uma mesma densidade eletrônica. Desta forma, estes potenciais externos definem dois hamiltonianos distintos,  $\hat{H}$  e  $\hat{H}'$ , com diferentes funções de onda normalizadas,  $\Psi$  e  $\Psi'$ . Caso o estado fundamental não seja degenerado, tomando  $\Psi'$  como função tentativa de  $\hat{H}$  e aplicando princípios do teorema variacional, têm-se:

$$E_0 < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle = E'_0 + \int \rho(r) [v(r) - v'(r)] dr, \quad (2.4)$$

em que  $E_0$  e  $E'_0$  são os menores autovalores para  $\hat{H}$  e  $\hat{H}'$ , respectivamente. Aplicando o mesmo

procedimento para  $\Psi$  e  $\hat{H}'$ :

$$E'_0 < \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H}' - \hat{H} | \Psi \rangle = E_0 - \int \rho(r)[v(r) - v'(r)]dr. \quad (2.5)$$

Assim, através das equações 2.4 e 2.5, têm-se  $E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0$ , o que representa uma contradição, indicando que um pressuposto incorreto foi assumido. Nesta perspectiva, se conclui que não pode haver dois potenciais externos diferentes que resultam na mesma densidade eletrônica.

Desta forma, HK comprovaram que a densidade eletrônica define o potencial externo e, por consequência, todos os observáveis físicos do estado fundamental. Assim, a energia total pode ser obtida escrevendo:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (2.6)$$

$$= \int \rho(r)v(r)dr + F_{HK}[\rho], \quad (2.7)$$

ou seja, todos seus componentes são escritos como funcionais da densidade. Dentre estes, têm-se a energia cinética dos elétrons ( $T[\rho]$ ), a interação núcleo-elétron ( $V_{ne}[\rho]$ ), a repulsão intereletrônica ( $V_{ee}[\rho]$ ) e o funcional de HK:

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho]. \quad (2.8)$$

Além disto, a interação entre os elétrons pode ser escrita como  $V_{ee}[\rho] = J[\rho] + \text{termo não-clássico}$ . Então, o funcional  $J[\rho]$  representa a repulsão clássica em termos de distribuições eletrônicas.

Por meio do segundo teorema de HK, sabemos que a energia total do estado fundamental pode ser encontrada através de uma minimização em termos da densidade eletrônica, o que constitui um princípio variacional. Para tal, escolhe-se uma densidade tentativa, a qual deve satisfazer as condições  $\tilde{\rho}(r) \geq 0$  e  $\int \tilde{\rho}dr = N$ , e, pelo princípio variacional, observa-se que:

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}], \quad (2.9)$$

A prova deste teorema é trivial. Primeiro, baseando-se na afirmativa de que  $\tilde{\rho}$  determina uma função de onda correspondente,  $\tilde{\Psi}$ , que pode ser usada como função tentativa para o problema real (com operador Hamiltoniano  $\hat{H}$ , então:

$$\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle = \int \tilde{\rho}(r)v(r)dr + F_{HK}[\tilde{\rho}] = E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho_0] = E_0. \quad (2.10)$$

Por fim, para minimizar o funcional de energia ( $E[\rho]$ ) se usa o método dos multiplicadores de Lagrange (dado que há uma restrição representada pela eq. 2.1):

$$\delta \left( E[\rho] - \mu \left[ \int \rho(r) dr - N \right] \right) = 0, \quad (2.11)$$

que resulta em:

$$\mu = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(r)} = v(r) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho(r)}. \quad (2.12)$$

A equação 2.12 também é conhecida como equação de Euler-Lagrange e fornece uma definição para o *potencial químico* ( $\mu$ ) em termos de derivadas funcionais. Caso o funcional  $F_{HK}$  fosse conhecido, a equação, 2.12 seria exata para a densidade eletrônica do estado fundamental. Outro fato a respeito de  $F_{HK}$  é que este termo não depende do potencial externo  $v(r)$ . Então, este funcional é definido da mesma maneira para qualquer sistema, tratando-se de um *Funcional Universal* de  $\rho$ .

## 2.2 Equações de Kohn-Sham

Primeiramente, Kohn e Sham propuseram um caminho prático para encontrar uma aproximação satisfatória para a energia cinética dos elétrons como funcional da densidade,  $T_s[\rho]$ , o que depende da utilização de um sistema auxiliar de elétrons não-interagentes com mesma densidade eletrônica que aquela do sistema real. Na formulação de Kohn-Sham (KS) (KOHN; SHAM, 1965),  $T_s$  assume a forma:

$$T_s[\rho] = \sum_i^N n_i \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle, \quad (2.13)$$

em que  $\psi_i$  e  $n_i$  são, respectivamente, o spin-orbital monoelétrônico e o número de ocupação, sendo que este último respeita a condição  $0 \leq n_i \leq 1$ . A equação 2.13 gera funcionais satisfatórios de energia cinética eletrônica, necessitando de uma pequena correção a ser considerada posteriormente para manter a energia exata.

Como discutido brevemente, os spin-orbitais idealizados por Kohn e Sham são incluídos em funções de onda baseadas em determinantes, as quais são as autofunções do operador Hamiltoniano do sistema de  $N$  elétrons não-interagentes. Assim, quando consideramos somente a possibilidade de números de ocupação inteiros, 2.13 pode ser reescrita como:

$$T_s[\rho] = \sum_i^N \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle, \quad (2.14)$$

onde o subscrito  $s$  representa a sigla em inglês "*single particle*". Dentro desta perspectiva, a densidade eletrônica é dada por:

$$\rho(r) = \sum_i^N |\psi_i(r)|^2. \quad (2.15)$$

Para que a densidade eletrônica do sistema auxiliar seja idêntica àquela do sistema real, Kohn e Sham propuseram um Hamiltoniano que assume a forma:

$$\hat{H}_s = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_i^N v_s(r_i) \quad (2.16)$$

para elétrons não-interagentes submetidos a um potencial  $v_s$ .

O estado fundamental do sistema descrito pela equação 2.16 deve ser representado por  $\rho$  e, como esperado,  $\hat{H}_s$  não possui termo explícito de interação elétron-elétron.

Para que a proposta de Kohn e Sham fosse completa, faltava dar a seu sistema de referência (equações 2.14-2.16) uma representação para o termo de potencial  $v_s$ . Assim, usando conceitos propostos no ano anterior por HK, reescreveu-se a equação 2.8 como:

$$F[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho]. \quad (2.17)$$

A equação 2.17 é muito importante, pois adiciona o termo  $E_{xc}[\rho]$  dentro das equações KS. Assim, para que a energia exata do sistema real seja recuperada,  $E_{xc}[\rho]$  deve ser escrito como:

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho]. \quad (2.18)$$

Kohn e Sham reescreveram o potencial químico obtido através do teorema de HK (2.12), da seguinte forma:

$$\mu = v_{ef}(r) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(r)}. \quad (2.19)$$

Definindo o potencial efetivo (numa notação mais enfática para  $v_s$ ), o qual considera todos os demais potenciais aos quais os elétrons estão sujeitos, têm-se então:

$$v_{ef}(r) = v(r) + J(r) + v_{xc}(r). \quad (2.20)$$

Através das equações 2.19 e 2.20, pode-se escrever:

$$v_{ef}(r) = v(r) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)}, \quad (2.21)$$

reescrevendo a integral de Coulomb ( $J$ ), pode-se observar que

$$v_{ef}(r) = v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + v_{xc}(r), \quad (2.22)$$

sendo  $v_{xc}(r)$  igual a:

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)}. \quad (2.23)$$

Assim, dado um potencial efetivo  $v_{ef}(r)$ , resolve-se para cada um dos  $N$  elétrons a seguinte equação:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ef}(r) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i, \quad (2.24)$$

em que  $\varepsilon_i$  representa um dos autovalores dos  $N$  elétrons. Finalmente, a energia total do sistema poderá ser obtida através da seguinte construção:

$$E[\rho] = \int \rho(r)v(r)dr + F[\rho]. \quad (2.25)$$

Substituindo 2.17 em 2.25, têm-se:

$$E[\rho] = \int \rho(r)v(r)dr + T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho]. \quad (2.26)$$

Adicionando os autovalores obtidos através da equação 2.24 na expressão 2.26 e reescrevendo a última, chega-se a expressão final da energia, ou seja,

$$E = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} dr dr' + E_{xc}[\rho] - \int v_{xc}(r)\rho(r)dr. \quad (2.27)$$

Para resolver as equações de KS, é necessário aplicar o método do campo auto-consistente, o qual segue o seguinte roteiro:

1. Utiliza-se uma densidade tentativa,  $\tilde{\rho}(r)$ , como ponto de partida (é possível propor formas iniciais para os orbitais KS, por exemplo, que definem a densidade de partida via 2.15);
2. Constrói-se  $v_{ef}(r)$  através da equação 2.22;
3. Encontra-se uma nova densidade eletrônica através da solução das equações 2.24 e 2.15;
4. Calcula-se a energia através da equação 2.27;

5. Se não houver convergência em quantidades como a energia e a densidade, deve-se retornar para o item 2. Caso a convergência tenha sido alcançada, a energia e a densidade eletrônica final constituem a solução buscada.

### 2.3 Funcionais de troca-correlação (XC)

Na tentativa de desenvolver a melhor aproximação para o funcional XC, diversos caminhos têm sido investigados. Assim, os funcionais podem ser agrupados em famílias de acordo com suas características fundamentais. Dentro deste contexto, Perdew e Schmidt (PERDEW; SCHMIDT, 2001), propuseram o conceito da "*Escada de Jacó das aproximações dos funcionais da densidade para a energia de troca-correlação*". Então, os funcionais poderiam ser distribuídos de acordo com os degraus de uma escada que vai da terra (método de Hartree-Fock) até o céu (acurácia química). Nesta analogia, cada degrau da escada seria ocupado por uma classe diferente de funcional XC, em que, quanto mais próximo ao céu, maior seu grau de sofisticação. Portanto, serão discutidos, de forma geral, os cinco primeiros degraus da escada de Jacó da DFT.

No primeiro degrau encontramos a aproximação da densidade local ou LDA, em que se aplicam os conceitos abordados de forma rigorosa pelo teorema de HK por meio de um modelo conhecido como gás de elétrons (com densidade eletrônica uniforme) e que, de forma geral, pode ser escrita como:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho) dr, \quad (2.28)$$

onde  $\epsilon_{xc}(\rho)$  representa a energia de troca-correlação para cada partícula desse gás de elétrons. De forma prática,  $\epsilon_{xc}(\rho)$  pode ser decomposto em dois termos,

$$\epsilon_{xc}(\rho) = \epsilon_x(\rho) + \epsilon_c(\rho). \quad (2.29)$$

O único termo conhecido de forma exata na equação acima é a energia de troca, que é dada pela expressão de Dirac:

$$\epsilon_x(\rho) = -C_x \rho(r)^{1/3}, \quad (2.30)$$

sendo  $C_x$  uma constante.

Por sua vez, embora não exista uma forma analítica única para o termo de correlação,  $\epsilon_c(\rho)$ , expressões têm sido propostas por meio do ajuste de resultados obtidos de simulações acuradas do gás de elétrons. A maneira escolhida para obter estes dados foi calcular a correlação eletrônica fazendo uso do método numérico estocástico (Monte Carlo), proposto por Ceperley e Adler em 1980 (CEPERLEY; ALDER, 1980).

A aproximação da densidade de spin local (LSDA), para sistemas com elétrons desemparelhados, possui uma forma aprimorada, em que se consideram as densidades de spin individualmente e sua somatória, ou seja,  $\rho(r) = \rho_\alpha + \rho_\beta$ :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho_\alpha, \rho_\beta] dr. \quad (2.31)$$

Ideias semelhantes são aplicadas para as demais famílias de funcionais no tratamento de tais sistemas (o que não será mais ressaltado aqui).

No segundo degrau estão as aproximações do gradiente generalizado (GGA), que possuem a seguinte forma genérica:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f_{xc}[\rho, \nabla\rho] dr, \quad (2.32)$$

onde o gradiente da densidade eletrônica ( $\nabla\rho$ ) é usado para melhorar a descrição de sistemas convencionais, nos quais a densidade eletrônica não é uniforme. A diferença entre os métodos GGA está na forma da função  $f_{xc}$  escolhida, permitindo que esses métodos possuam uma maior variedade entre eles do que aquela encontrada nas diferentes parametrizações de aproximações locais. Além disto, muitos GGAs partem da expressão LDA (eq. 2.28), incluindo correções que dependem de  $\nabla\rho$ .

A próxima classe de funcionais é conhecida como meta-GGA, a qual adiciona o Laplaciano da densidade eletrônica ( $\nabla^2\rho$ ) ou a densidade de energia cinética ( $\tau$ ) na representação da energia de troca-correlação. Assim, esse tipo de funcional pode ser generalizado pela equação a seguir:

$$E_{xc}^{meta-GGA}[\rho] = \int f_{xc}[\rho, \nabla\rho, \tau, \text{ ou } \nabla^2\rho] dr, \quad (2.33)$$

em que a densidade de energia cinética é escrita como:

$$\tau(r) = \sum_i^{occ} \frac{1}{2} |\nabla\psi_i(r)|^2. \quad (2.34)$$

Em 1993, A. D. Becke introduziu um novo conceito de aproximações para o funcional de troca-correlação, sendo que essa nova classe de funcionais ficou conhecida como classe dos funcionais híbridos (BECKE, 1993). Os funcionais híbridos combinam uma parcela da energia de troca eletrônica de Hartree-Fock (obtida usando orbitais KS) com a energia de troca-correlação da DFT, que pode ser advinda tanto da LDA, de GGA, quanto de meta-GGA. Um exemplo simples de como é expresso um funcional híbrido pode ser observado abaixo:

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0) E_x^{LSDA} + a_0 E_x^{HF} + a_x \Delta E_x^{GGA} + a_c E_c^{GGA} + (1 - a_c) E_c^{LSDA}, \quad (2.35)$$

onde a energia de troca eletrônica exata ( $E_x^{HF}$ ) é dada através da seguinte relação:

$$E_x^{HF} = \frac{1}{2} \langle \psi_i \psi_j | \frac{1}{r_{12}} | \psi_j \psi_i \rangle, \quad (2.36)$$

e, neste caso,  $\psi_i$  e  $\psi_j$  são spin-orbitais de KS.

Por sua vez, os funcionais RSH, ou híbridos com correção de longo alcance, são conhecidos assim ao propor separar o termo de troca eletrônica em duas partes (PEACH *et al.*, 2006),

$$E_x = E_x^{SR} + E_x^{LR}, \quad (2.37)$$

sendo que  $E_x^{SR}$  corresponde ao termo de curto alcance, onde a energia de troca DFT representa uma maior porcentagem da energia de troca total, enquanto que a contribuição de longo alcance,  $E_x^{LR}$ , é dominada pela energia de troca de HF.

Para dar origem a este tipo de funcional, Tawada *et. al.* (TAWADA *et al.*, 2004) usaram o método de separação de Ewald para o termo  $r_{12}^{-1}$ , que descreve o inverso da distância entre os elétrons 1 e 2. Assim,

$$\frac{1}{r_{12}} = \underbrace{\frac{1 - \text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}}}_{\text{Curto Alcance}} + \underbrace{\frac{\text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}}}_{\text{Longo Alcance}}, \quad (2.38)$$

na qual, a exemplo da equação 2.37, o primeiro termo corresponde a  $E_x^{SR}$  (troca DFT) e o segundo termo é equivalente a  $E_x^{LR}$  (troca HF). O parâmetro  $\mu$  controla a taxa da mudança dos regimes de curto para longo alcance. O uso desta equação caracteriza um funcional RSH do tipo corrigido para longo alcance (LC).

Yanai e colaboradores propuseram modificar a equação 2.38 com o fim de obter o que eles chamaram de método de atenuação de Coulomb (CAM) (YANAI; TEW; HANDY, 2004). Nesta formulação, os parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$  regulam as quantidades de troca DFT e HF nos dois limites de alcance. Assim, 2.38 é reescrita como:

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1 - [\alpha + \beta \text{erf}(\mu r_{12})]}{r_{12}} + \frac{\alpha + \beta \text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}}, \quad (2.39)$$

onde os parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$  são adimensionais e devem satisfazer as relações  $0 \leq \alpha \leq 1$  e  $0 \leq \beta \leq 1$  (note que a expressão LC é obtida novamente quando  $\alpha = 0$  e  $\beta = 1$ ).

De maneira geral, o termo de curto alcance fica com a seguinte forma:

$$E_x^{SR} = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \int \rho^{4/3} K_{x,\sigma}^{DFT} \left( (1 - \alpha) - \beta \left( \frac{8}{3} a_{\sigma} \left( \sqrt{\pi} \operatorname{erf} \left( \frac{1}{2a_{\sigma}} \right) + 2a_{\sigma}(b_{\sigma} - c_{\sigma}) \right) \right) \right) dr, \quad (2.40)$$

onde  $K_{x,\sigma}^{DFT}$  é um parâmetro adimensional que reproduz a aproximação para o termo de troca da DFT em uso no funcional. Os termos  $a_{\sigma}$ ,  $b_{\sigma}$  e  $c_{\sigma}$  são descritos pelas equações 2.41-2.43:

$$a_{\sigma} = \frac{\mu}{6\rho_{\sigma}\sqrt{\pi}} [-2E_{x,\sigma}^{DFT}]^{1/2}, \quad (2.41)$$

$$b_{\sigma} = \exp \left( \frac{-0.25}{a_{\sigma}^2} \right) - 1, \quad (2.42)$$

$$c_{\sigma} = 2a_{\sigma}^2 b_{\sigma} + 0,5. \quad (2.43)$$

Então,  $E_{x,\sigma}^{DFT}$  é algum funcional de troca DFT explícito (YANAI; TEW; HANDY, 2004; TAWADA *et al.*, 2004). De maneira similar, o termo de longo alcance fica sendo dado por:

$$E_x^{LR} = -\alpha \sum_{\sigma} \sum_{ij} \iint \psi_{i\sigma}(r_1) \psi_{j\sigma}(r_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_{i\sigma}(r_2) \psi_{j\sigma}(r_1) dr_1 dr_2 - \beta \sum_{\sigma} \sum_{ij} \iint \psi_{i\sigma}(r_1) \psi_{j\sigma}(r_2) \frac{\operatorname{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} \psi_{i\sigma}(r_2) \psi_{j\sigma}(r_1) dr_1 dr_2, \quad (2.44)$$

em que  $\psi_{i\sigma}$  e  $\psi_{j\sigma}$  são, como de costume, spin-orbitais de Kohn-Sham.

Para satisfazer o limite assintótico exato do potencial de troca, que foi comentado na introdução, seria necessário que  $\alpha + \beta = 1$ , ou seja, 100% de troca HF deveria ser usado nas interações de longo alcance (PEACH *et al.*, 2006). Entretanto, nem todos os funcionais RSH satisfazem este requisito.

## 2.4 Funcionais da densidade QTP

Os funcionais da família QTP (VERMA; BARTLETT, 2014; JIN; BARTLETT, 2016; HAIDUKE; BARTLETT, 2018b) são funcionais de troca-correlação (XC) híbridos com correções de longo alcance (RSHs). Neste contexto, a equação geral que descreve os funcionais QTP pode ser observada abaixo:

$$E_{xc}^{CAM} = \alpha E_x^{HF} + (1 - \alpha - \beta B) E_x^{B88} + \beta E_x^{HF-LR} + \gamma E_c^{LYP} + (1 - \gamma) E_c^{VWN5}, \quad (2.45)$$

em que  $E_x^{HF}$  e  $E_x^{B88}$  são os funcionais de troca de Hartree-Fock e de Becke,  $E_c^{VWN5}$  e  $E_c^{LYP}$  são, respectivamente, os funcionais de correlação Vosko – Wilk – Nusair e Lee – Yang – Parr.  $B$  é uma função do parâmetro de separação de alcance,  $\mu$ , dada por

$$B_\sigma = \frac{8}{3}a_\sigma \left[ \sqrt{\pi} \operatorname{erf} \left( \frac{1}{2a_\sigma} \right) + 2a_\sigma (b_\sigma - c_\sigma) \right]. \quad (2.46)$$

Como já foi discutido anteriormente, os argumentos principais para a parametrização de funcionais da família QTP são as condições impostas pela COT. Na COT, os autovalores de KS que representam os orbitais moleculares (MOs) ocupados (*e.g.*, HOMO) e vazios (*e.g.*, LUMO) devem corresponder ao negativo de potenciais de ionização e afinidades eletrônicas, respectivamente.

Além disso, baseado no que foi discutido, as equações a seguir exemplificam condições que poderiam ser impostas pela COT (condições HOMO – LUMO):

$$IP(M) = -\varepsilon_{HOMO}(M) = EA(M^+) = -\varepsilon_{LUMO}(M^+), \quad (2.47)$$

e,

$$EA(M) = -\varepsilon_{LUMO}(M) = IP(M^-) = -\varepsilon_{HOMO}(M^-), \quad (2.48)$$

sendo que as espécies  $M$ ,  $M^+$  e  $M^-$  correspondem, respectivamente, a molécula neutra, sua forma catiônica e sua forma aniônica. Além disto,  $\varepsilon_{HOMO}$  e  $\varepsilon_{LUMO}$  são os autovalores de KS dos respectivos orbitais.

No caso dos funcionais CAM-QTP-00 (VERMA; BARTLETT, 2014), e CAM-QTP-01 (JIN; BARTLETT, 2016), CAM-QTP-02 (HAIDUKE; BARTLETT, 2018b) e LC-QTP (HAIDUKE; BARTLETT, 2018b), os parâmetros  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\mu$  foram encontrados da seguinte forma:

#### 2.4.1 CAM-QTP-00

Ajustado considerando 5 valores experimentais de IP da molécula de água, de forma que os parâmetros que geraram os menores valores de erro médio absoluto (MAD) a partir das energias dos respectivos orbitais ocupados ( $IP = -\varepsilon_{ocup}$ ) foram escolhidos como ótimos.

#### 2.4.2 CAM-QTP-01

Ajustado para 4 valores experimentais de IP da molécula de água (excluindo o “caroço” e usando novamente o negativo das energias dos orbitais ocupados,  $IP = -\varepsilon_{ocup}$ ), 34 estados excitados de 4 moléculas diferentes (etileno, formaldeído, acetaldeído e acetona) e energias totais de atomização do conjunto de testes G2-1. Novamente, os parâmetros escolhidos foram aqueles que geraram, simultaneamente, os menores MADs para todas essas propriedades.

### 2.4.3 CAM-QTP-02 e LC-QTP

Os funcionais CAM-QTP-02 e LC-QTP seguiram um caminho diferente de parametrização e, nestes casos, além da condição do IP imposta pela COT, ambos seguem também condições de EA, ou seja, foram consideradas as relações HOMO – LUMO descritas nas eqs. 2.47 e 2.48. Em outras palavras, não foram usados quaisquer valores experimentais para ajuste dos parâmetros destes funcionais. Assim, as seguintes relações foram propostas por Haiduke e Bartlett (HAIDUKE; BARTLETT, 2018b) para realizar as parametrizações utilizando água, o radical OH e seus íons:

$$IP(H_2O) = -\varepsilon_{HOMO}(H_2O) = EA(H_2O^+) = -\varepsilon_{LUMO}(H_2O^+), \quad (2.49)$$

e

$$EA(OH) = -\varepsilon_{LUMO}(OH) = IP(OH^-) = -\varepsilon_{HOMO}(OH^-), \quad (2.50)$$

sendo que essas equações permitem calcular as quantidades auxiliares abaixo:

$$\Delta\varepsilon_{1a} = |\varepsilon_{HOMO}(H_2O) - \varepsilon_{LUMO}(H_2O^+)|, \quad (2.51)$$

e

$$\Delta\varepsilon_{2a} = |\varepsilon_{LUMO}(OH) - \varepsilon_{HOMO}(OH^-)|. \quad (2.52)$$

Assim, se as condições da COT fossem satisfeitas de maneira exata, ambas as equações 2.51 e 2.52 deveriam resultar em valores nulos. Como condição adicional, a relação exata  $\alpha + \beta = 1$  foi empregada nestes casos (reduzindo o número de parâmetros independentes). Então, foram buscados conjuntos de dois dos três parâmetros RSH ( $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\mu$ ) que fornecem valores similares para ambos os erros descritos nas eqs. 2.51 e 2.52, ou seja, que permitem tratar de maneira balanceada ambas as relações COT, tanto para água e seu cátion quanto para OH e seu ânion. Então, foram encontrados vários conjuntos de parâmetros alternativos através do procedimento exposto anteriormente, com valores de  $\Delta\varepsilon_{1a} = \Delta\varepsilon_{2a} \approx 0,7$  eV. Por exemplo, se  $\alpha = 0$  (com  $\beta = 1$ ), então  $\mu$  deve ser igual a 0,475, fornecendo um funcional denominado de LC-QTP.

Desta forma, para selecionar as melhores combinações de  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\mu$  entre todas aquelas obtidas e com o objetivo de tornar a parametrização mais universal, relações COT semelhantes (em termos dos respectivos orbitais) também foram consideradas para os seguintes pares de sistemas contendo metais de transição: IP(CuH)/EA(CuH<sup>+</sup>), EA(CuH)/IP(CuH<sup>-</sup>), IP(ZnF)/EA(ZnF<sup>+</sup>) e EA(ZnF)/IP(ZnF<sup>-</sup>). Assim, foi observado que o funcional denominado CAM-QTP-02 (28% de troca HF em curto alcance) é aquele que, dentre as várias combinações previamente encontradas, melhor satisfaz as relações COT extras para os sistemas contendo metais de transição.

A Tabela 1 exibe os parâmetros dos funcionais de troca-correlação da família QTP. É possível ressaltar que os funcionais de correlação selecionados são distintos. Por exemplo, enquanto CAM-QTP-00 e CAM-QTP-01 usam misturas de VWN5 e LYP, LC-QTP e CAM-QTP-02 empregam somente LYP para descrição da correlação eletrônica.

Tabela 1 – Parâmetros dos funcionais da família QTP.

Nome	$E_x$			$E_c$
	$\alpha$	$\beta$	$\mu$	$\gamma$
CAM-QTP-00	0,54	0,37	0,29	0,80
CAM-QTP-01	0,23	0,77	0,31	0,80
CAM-QTP-02	0,28	0,72	0,335	1,00
LC-QTP	0,00	1,00	0,475	1,00

## 2.5 Cálculo das excitações verticais

Nesta tese, as energias dos estados excitados foram obtidas principalmente utilizando a versão dependente do tempo da DFT (TDDFT). De forma particular, se considera a versão da TD-DFT que surge da teoria de resposta linear. Em especial, as excitações verticais foram o principal objetivo deste estudo.

As excitações verticais são determinadas por meio de argumentos advindos das aproximações adiabática e de Franck-Condon. Uma das consequências da primeira é que o potencial de troca-correlação ( $v_{xc}$ ) usado é geralmente aquele mesmo empregado na descrição do estado fundamental. Por sua vez, durante a foto-excitação, a aproximação de Franck-Condon argumenta que o movimento dos elétrons é muito mais rápido que aquele dos núcleos, de forma que a posição dos núcleos não muda significativamente nesse processo. Assim, se utiliza a mesma geometria do estado fundamental para obtenção das energias verticais de transição eletrônica.

Dentro deste contexto, de forma prática, as energias verticais são computadas através da equação matricial abaixo:

$$\begin{pmatrix} A & B \\ B^* & A^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix} = \omega \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix}, \quad (2.53)$$

sendo  $X$  e  $Y$  autovetores particulares que possuem  $\omega$  como autovalor. As matrizes  $A$  e  $B$  possuem os elementos:

$$A_{ai,bj} = \delta_{ij}\delta_{ab}(\varepsilon_a - \varepsilon_i) + \langle ja|bi \rangle + \langle ja|f^{xc}|bi \rangle, \quad (2.54)$$

$$B_{ai,bj} = \langle ab|ij \rangle + \langle ab|f^{xc}|ij \rangle, \quad (2.55)$$

onde os rótulos  $i, j$  representam orbitais ocupados, enquanto  $a, b$  denotam orbitais vazios. Além disto,  $f^{xc}$  é o "kernel", ou seja, a segunda derivada do funcional de troca-correlação:

$$f^{xc} = \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta \rho(1) \delta \rho(2)}. \quad (2.56)$$

As soluções deste conjunto de equações geram as energias de excitação verticais,  $\omega$ . A chamada aproximação de Tamm-Dancoff, usada em alguns cálculos realizados aqui, é obtida desprezando-se a matriz  $B$  e o autovetor  $Y$  em 2.53, de forma a obter a seguinte expressão:

$$AX = \omega X. \quad (2.57)$$

A aproximação de Tamm-Dancoff (TDA) aplicada à TDDFT é a forma mais simples tradicionalmente encontrada para a obtenção de energias de excitação eletrônica dentro da teoria de HK. Essa simplificação, quando aplicada a funcionais puros (sem adição de  $E_x^{HF}$ ), não resulta em ganho de tempo computacional. No entanto, quando combinada a funcionais híbridos, tal estratégia reduz os custos computacionais aproximadamente por um fator de dois (HIRATA; HEAD-GORDON, 1999).

O sucesso da TDA mostra que, de maneira geral (em casos de excitações com caráter "monorreferencial"), a matriz  $B$  contribui muito pouco para as excitações obtidas através da TDDFT. Há de se destacar que em situações como por exemplo, nas quais há estados excitados tripleto próximos a instabilidade (*i.e.*, energias próximas ao estado fundamental singleto), a TDDFT falha na predição dessas energias enquanto que a TDA ainda fornece valores muito próximos aos experimentais. A TDA é também superior na obtenção de energias em regiões próximas à interseções cônicas (HIRATA; HEAD-GORDON, 1999).

## 2.6 Natureza dos estados excitados

Estados excitados moleculares de valência estão associados à transições de menor energia que aquelas normalmente encontradas durante excitações de Rydberg. Os orbitais atômicos que compõem tais estados são aqueles que possuem o número quântico principal,  $n$ , igual ou menor ao  $n$  máximo dos orbitais atômicos que dão origem ao estado fundamental do sistema em questão (LEFEBVRE-BRION, 2012).

Por sua vez, os estados moleculares excitados de Rydberg são formados por orbitais atômicos com  $n$  maior do que aquele que representa o estado fundamental (*e.g.*, o primeiro estado de Rydberg da molécula  $H_2$  envolve um orbital molecular constituído por orbitais atômicos com  $n = 2$ ) (LEFEBVRE-BRION, 2012). Os estados excitados de Rydberg em moléculas possuem similaridades com aqueles comumente encontrados em átomos. Sendo assim, os níveis de energia

podem ser encontrados seguindo a fórmula:

$$E_R = IP - \frac{\mathfrak{R}}{(n - a)^2}, \quad (2.58)$$

onde  $E_R$  é a energia do estado de Rydberg,  $IP$  é o potencial de ionização da molécula em questão,  $\mathfrak{R}$  é a constante de Rydberg ( $109.737,318 \text{ cm}^{-1}$ ),  $n$  representa o número quântico principal e  $a$  denota o defeito quântico. Assim, a série composta por estados excitados de Rydberg converge para o estado ionizado da molécula (HERZBERG, 1987).

Os estados excitados de transferência de carga mais característicos são aqueles que envolvem a passagem de um elétron de um dos orbitais ocupados de um sistema doador para um orbital vazio de um sistema aceitador. Por exemplo, no dímero  $\text{NH}_3 \cdots \text{HNO}_2$  o elétron é excitado do orbital HOMO do  $\text{NH}_3$  (molécula doadora) para o LUMO do  $\text{HNO}_2$  (molécula aceitadora) (MULLIKEN, 1950). A energia de excitação relacionada a um estado de transferência de carga pode ser dada pela relação abaixo:

$$\omega_{CT} = IP_D - EA_A - \frac{1}{R_{D-A}}, \quad (2.59)$$

em que  $\omega_{CT}$  é a energia de excitação do estado de transferência de carga,  $IP_D$  corresponde ao potencial de ionização do sistema que possui o orbital ocupado de onde o elétron sai, enquanto que  $EA_A$  é a afinidade eletrônica do sistema que recebe o elétron. Por fim,  $R_{D-A}$  representa a distância entre os sistemas doador e aceitador.

### 3 O TRIÂNGULO DO DIABO DA TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE DE KOHN-SHAM, E OS ESTADOS EXCITADOS.

#### 3.1 INTRODUÇÃO

O “triângulo do diabo”, ilustrado na Figura 1, resume muitas das falhas da teoria do funcional da densidade de Kohn-Sham (KS-DFT), ilustrando também quais as causas destes problemas. Então, há uma descrição incorreta do espectro monoelétrônico, a inexistência de uma descontinuidade inteira quando se adiciona ou remove um elétron, e, por fim, o erro de auto-interação eletrônica. Essas falhas afetam a acurácia das energias de excitação para estados de transferência de carga, estados de Rydberg, e energias de ativação de reações químicas (BARTLETT, 2019; MENDES; HAIDUKE; BARTLETT, 2021). O “triângulo do diabo” deveria ser o foco de trabalhos futuros, de forma a direcionar a KS-DFT a convergir para respostas exatas relacionadas a problemas de estrutura eletrônica, a exemplo do que ocorre com os métodos *ab initio* baseados em funções de onda correlacionadas.

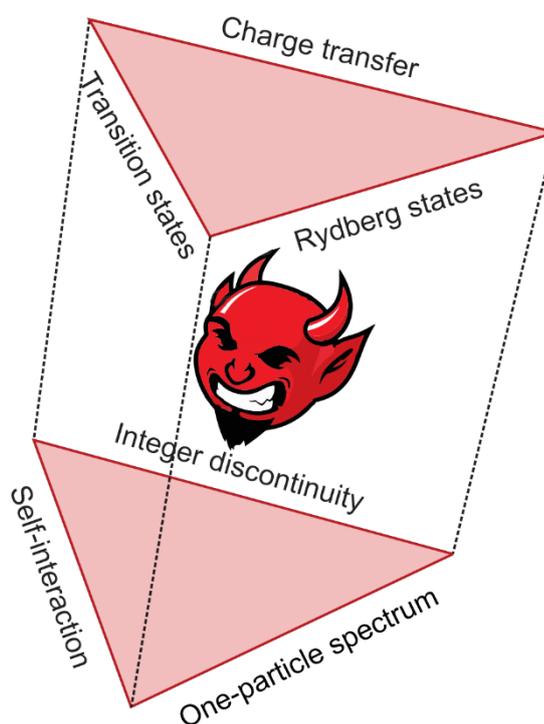


Figura 1 – Triângulo do Diabo da KS-DFT. Reproduzido de R. A. Mendes, R. L. A. Haiduke, R. J. Bartlett. *J. Chem. Phys.* 154, 074106 (2021), DOI: 10.1063/5.0035446. Com permissão da AIP Publishing.

Dentro do campo de estudos de estrutura eletrônica, deve ser reconhecido que há um vasto conhecimento baseado nos tratamentos em termos de funções de onda. Este formalismo apresenta condições rigorosas, que poderiam ser usadas para impor suas restrições para teorias

monoelétrônicas efetivas, restrições que transcendem as próprias condições exatas da DFT. Esta procura por uma "teoria do orbital correlacionado"(COT) indica que a abordagem KS-DFT com um potencial apropriado pode ser vista como uma variante destas ideias (BARTLETT, 2009). Em particular, os orbitais da COT possuem interpretações imediatas, estando diretamente ligados a observáveis como potenciais de ionização e afinidades eletrônicas. Portanto, esses orbitais apresentariam vantagens quando usados em interpretações quantitativas de propriedades de relevância química (BARTLETT, 2009; BARTLETT, 2019).

Neste contexto, métodos baseados na equação de movimento dentro da teoria de pares acoplados (EOM-CC) (STANTON; BARTLETT, 1993) que tratam potenciais de ionização e afinidade eletrônica, tais como IP-EOM-CCSD e EA-EOM-CC, podem ser interpretados como alguns dos melhores exemplos de COT (BARTLETT, 2009). Então, para IP-EOM-CC, seria possível escrever:

$$\hat{h}^{eff}(1) \varphi_i(1) = \varepsilon_i \varphi_i(1), \varepsilon_i = -I_i, \quad (3.1)$$

$$\hat{h}^{eff}(1) = \hat{t}(1) + \hat{v}(1) + \hat{j}(1) + \sum_{CC}(1), \quad (3.2)$$

onde  $\hat{h}(1)$  é o operador monoelétrônico, incluindo energia cinética  $\hat{t}(1)$  e o potencial de atração elétron-núcleo  $\hat{v}(1)$ . Por sua vez,  $\hat{j}(1)$  representa o operador de repulsão de Coulomb. Por fim,  $\sum_{CC}(1)$  é o operador que inclui as correções de correlação eletrônica. Assim, temos orbitais correlacionados,  $\varphi_i$ , e autovalores,  $\varepsilon_i$ , que correspondem ao negativo das energias de ionização. De forma análoga, usando EA-EOM-CC, pode-se perceber que alguns dos orbitais desocupados possuem autovalores equivalentes ao negativo das EAs.

A conexão entre a COT e a teoria de Kohn-Sham surge do operador efetivo de Kohn-Sham ( $\hat{h}_s$ ), que funciona como o  $\hat{h}^{eff}$  mostrado acima (eq. 3.2), e tem o objetivo de fornecer orbitais correlacionados devido ao fato de “possuir” um termo que descreve o potencial de correlação. Como pode ser observado ao longo do desenvolvimento de aproximações para  $\hat{h}_s$ , há pouca informação de como avançar na direção da convergência para a resposta exata. Assim, condições retiradas do formalismo tradicional, baseado em funções de onda, e também relações da COT poderiam ser usadas para guiar o desenvolvimento de novos funcionais.

Neste contexto, um ponto de partida apropriado seria incluir a condição das energias de orbitais de KS ocupados corresponderem aos IPs principais de uma determinada molécula. Isso também significa que os IPs principais têm que corresponder às energias de transição adiabáticas da TDDFT quando um elétron é excitado para a região do contínuo, ou seja, durante a ionização. Esse procedimento garante que a estrutura sequencial dos orbitais moleculares (MOs) será energeticamente correta, satisfazendo o princípio de ocupação de orbitais *Aufbau*. Por isso, em essência, o espectro monoelétrônico no “triângulo do diabo” é corrigido. Além disto, como os

três erros associados ao “triângulo do diabo” geralmente se correlacionam, uma correção que visa solucionar um deles pode trazer benefícios adicionais em outras direções.

O objetivo deste trabalho foi investigar a performance de funcionais DFT, desenvolvidos seguindo as condições da COT, para descrever energias de excitação através da TDDFT. Os tipos de estados excitados investigados são aqueles identificados no “triângulo do diabo” como falhas conhecidas da teoria da densidade, ou seja, energias para acessar estados de transferência de carga e de Rydberg. Entretanto, estados de valência também serão considerados. Esse trabalho ainda discute a capacidade dos autovalores de KS obtidos através dos funcionais QTP em descrever valores de energias de excitação sem mesmo usar o formalismo da TDDFT.

### 3.2 DETALHES COMPUTACIONAIS

Nesta etapa do estudo consideramos diversos funcionais de troca-correlação (XC), os quais são introduzidos na Tabela 2. Foram investigados funcionais da densidade dos seguintes grupos: aproximação local (LDA), aproximação do gradiente generalizado (GGA), meta-GGA, híbridos, meta-híbrido-GGAs e híbridos com correção de longo alcance (RSHs). Em todos os casos, foi utilizado o programa Gaussian 09 rev D.01 (FRISCH *et al.*, 2009).

Tabela 2 – Funcionais de troca-correlação considerados neste trabalho, com as respectivas porcentagens de energia de troca exata não-local ( $E_X^{HF}$ ).

Funcionais XC	Tipo	$E_X^{HF}$ (%) <sup>a</sup>	Ref.
SVWN5	LDA	0	(SLATER; JOHNSON, 1972); (VOSKO; WILK; NUSAIR, 1980)
BLYP	GGA	0	(BECKE, 1988); (LEE; YANG; PARR, 1988)
PBE	GGA	0	(PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996)
BP86	GGA	0	(BECKE, 1988); (PERDEW, 1986)
HCTH	GGA	0	(BOESE <i>et al.</i> , 2000)
OLYP	GGA	0	(HANDY; COHEN, 2001); (LEE; YANG; PARR, 1988)
M06-L	meta-GGA	0	(ZHAO; TRUHLAR, 2006b)
TPSS	meta-GGA	0	(TAO <i>et al.</i> , 2003)
VSXC	meta-GGA	0	(VOORHIS; SCUSERIA, 1998)
$\tau$ -HCTH	meta-GGA	0	(BOESE; HANDY, 2002)
B3LYP	Híbrido	20	(BECKE, 1993); (LEE; YANG; PARR, 1988)
B3P86	Híbrido	20	(BECKE, 1993); (PERDEW, 1986)
mPW1PW91	Híbrido	25	(ADAMO; BARONE, 1998)
PBE0	Híbrido	25	(ADAMO; BARONE, 1999)
BMK	meta-híbrido-GGA	42	(BOESE; MARTIN, 2004)
M05-2X	meta-híbrido-GGA	56	(ZHAO; SCHULTZ; TRUHLAR, 2006)
M06-2X	meta-híbrido-GGA	54	(ZHAO; TRUHLAR, 2008)
TPSSh	meta-híbrido-GGA	10	(STAROVEROV <i>et al.</i> , 2003)
CAM-B3LYP	RSH	19-65	(YANAI; TEW; HANDY, 2004)
LC-BLYP	RSH	0-100	(IIKURA <i>et al.</i> , 2001)
LC-PBEPBE	RSH	0-100	(IIKURA <i>et al.</i> , 2001)
LC- $\omega$ PBE	RSH	0-100	(VYDROV; SCUSERIA, 2006)
$\omega$ B97X	RSH	16-100	(CHAI; HEAD-GORDON, 2008b)
$\omega$ B97XD	RSH	22-100	(CHAI; HEAD-GORDON, 2008a)
CAM-QTP-00	RSH	54-91	(VERMA; BARTLETT, 2014)
CAM-QTP-01	RSH	23-100	(JIN; BARTLETT, 2016)
CAM-QTP-02	RSH	28-100	(HAIDUKE; BARTLETT, 2018b)
LC-QTP	RSH	0-100	(HAIDUKE; BARTLETT, 2018b)

<sup>a</sup>  $E_X^{HF}$  refere-se à fração de troca exata incluída no método em questão

### 3.2.1 Estados de transferência de carga

No primeiro estágio, foram estudadas as transições com transferência de carga de longo alcance (LR-CT), ou seja, envolvendo monômeros afastados em um dímero. Neste caso, o dímero  $\text{NH}_3 \cdots \text{HNO}_2$  foi mantido a nove distâncias intermoleculares diferentes (3,68; 6,11; 8,56; 11,02; 13,47; 15,93; 18,39; 23,30 e 25,76 (Å)). As geometrias e os valores de referência foram obtidos do conjunto de testes LRCTEE9 (VERMA *et al.*, 2019). Nesta análise, foram estudados doze funcionais XC combinados com o conjunto de funções de base jul-cc-pVTZ (PAPAJAK *et al.*, 2011).

Num segundo estágio, focando em transições de carga convencionais, a análise é realizada através do estudo de seis dímeros diferentes (dez estados excitados com transferência de carga entre os monômeros), cada qual mantido na sua geometria de equilíbrio. Estas geometrias, assim como os valores de referência, foram obtidas de Kozma e colaboradores (KOZMA *et al.*, 2020). Neste caso, os mesmos doze funcionais XC mencionados para LR-CT foram novamente estudados. Entretanto, por consistência com os dados de referência, o conjunto de funções de base empregado foi cc-pVDZ (DUNNING JUNIOR, 1989).

### 3.2.2 Estados excitados de Valência e de Rydberg

Neste caso, as energias de excitação foram calculadas utilizando todos os vinte e oito funcionais XC apresentados na Tabela 2. As geometrias das moléculas investigadas e as energias de transição de referência são aquelas obtidas por Loos *et al.*, numa investigação onde são apresentadas as melhores estimativas teóricas (TBE) (LOOS *et al.*, 2018) considerando o conjunto de funções de base aug-cc-pVTZ (KENDALL; DUNNING JUNIOR; HARRISON, 1992; WOON; DUNNING JUNIOR, 1993). Foram considerados 70 valores de energias de excitação (37 destes para estados de Rydberg, 32 para estados de Valência e um com transferência de carga) das seguintes moléculas: acetaldeído, ciclopropano, amônia, diazometano, etileno, formaldeído, formamida, ácido clorídrico, sulfeto de hidrogênio, keteno, metanamina, estreptocianina-C1 (streptocyanine-C1), tioformaldeído e água. Neste caso, além de resultados TDDFT convencionais, também foram considerados valores obtidos através do uso da aproximação de Tamm-Dancoff (TDA).

### 3.2.3 Energias de excitação através de autovalores orbitais

Nesta etapa, os cálculos DFT necessários para determinação de energias orbitais em sistemas de camada aberta foram realizados utilizando o formalismo não-restrito da DFT (UDFT – do inglês *Unrestricted DFT*). Por consistência, o conjunto de funções de base usado novamente foi aug-cc-pVTZ. Os orbitais apropriados para estes cálculos foram selecionados levando em consideração as simetrias dos estados excitados das respectivas transições e o ordenamento correto dos estados.

### 3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.3.1 Energias de excitação de transferência de carga

Talvez a maior falha da TDDFT seja a predição das energias de excitação para transições com transferência de carga (CT). Por outro lado, os funcionais QTP costumam apresentar bom desempenho nestes casos. Isso ocorre pois, diferentemente dos demais funcionais, a energia do HOMO obtida segundo os preceitos da COT representa uma ótima aproximação para o primeiro IP, sendo que o mesmo ocorre no caso da energia do LUMO em relação à primeira EA. Assim, considerando a expressão da equação 2.59, pode-se esperar um bom desempenho dos funcionais QTP para essa propriedade.

Primeiramente, as análises dos estados de CT estão focadas nas transferências do tipo LR-CT. Como mencionado, o dímero  $\text{NH}_3 \cdots \text{HNO}_2$  é mantido em nove distâncias intermoleculares diferentes ( $d$ ) para isto. Na sequência, estudamos sistemas CT convencionais compostos por seis dímeros CT distintos. A Figura 2, exibe os resultados dos desvios médios absolutos (MADs) obtidos para LR-CT em relação aos dados de referência. Os valores dos desvios absolutos máximos (MAXs) e desvios médios (MSDs) podem ser observados no apêndice A, Tabela S1. É importante notar que os tratamentos com 100% de energia de troca não-local, como a aproximação da fase randômica (RPA) e interação de configurações com excitações simples (CIS), se comportam de forma similar para excitações do tipo LR-CT (MADs em torno de 1,40 eV). Entre os métodos investigados, o funcional híbrido PBE0 fornece os piores valores de MAD, 4,98 eV; MAX, 5,65 eV e MSD, -4,98 eV. Os funcionais meta-híbridos, BMK e M06-2X, também apresentaram desempenhos ruins para esta propriedade, com MADs de 3,58 eV e 2,70 eV, respectivamente.

Como é bastante conhecido, uma maneira para melhorar os resultados apresentados anteriormente consiste na adição de separação do termo de troca eletrônica, o que garante comportamento assintótico adequado para esse potencial a longas distâncias inter-eletrônicas (ver capítulo 2, seção 2.3).

O famoso funcional CAM-B3LYP, que é da família RSH, fornece os piores valores dentro deste subgrupo, com MAD de 2,84 eV, MAX de 3,18 eV e MSD de -2,84 eV. Outro desses funcionais, o  $\omega$ B97X, também apresenta grande desvio dos dados de referência (MAD de 1,07 eV, MAX de 1,12 eV e MSD de -1,07 eV). LC- $\omega$ PBE saiu-se melhor, com MAD de 0,56 eV, MAX de 0,61 eV e MSD de -0,56 eV. Por sua vez, todos os funcionais da família QTP forneceram valores de MAD abaixo de 1 eV. Somado a essa observação, os melhores resultados alcançados na análise LR-CT foram dados pelos seguintes funcionais: LC-PBEPBE, com MAD de 0,12 eV (MAX = 0,15 eV e MSD = -0,09 eV), seguido pelo LC-QTP, com MAD de 0,16 eV (MAX = 0,20 eV e MSD = -0,15 eV), e LC-BLYP com MAD de 0,19 eV (MAX = 0,23 eV e MSD = -0,18 eV). O funcional CAM-QTP-00 obteve o quarto melhor resultado, com MAD de 0,37 eV (MAX de 0,48 eV e MSD de -0,36 eV). CAM-QTP-02 é similar, obtendo um MAD de

0,42 eV (MAX de 0,51 eV e MSD de -0,42 eV). Os piores resultados dentre os funcionais QTP são aqueles obtidos pelo CAM-QTP-01, com MAD de 0,84 eV (MAX de 0,89 eV e MSD de -0,84 eV). Desta forma, pode-se ver pela Figura 2 que todos os funcionais RSH são melhores que os demais, especialmente nos casos de LC-PBEPBE, LC-BLYP e praticamente todos os QTPs.

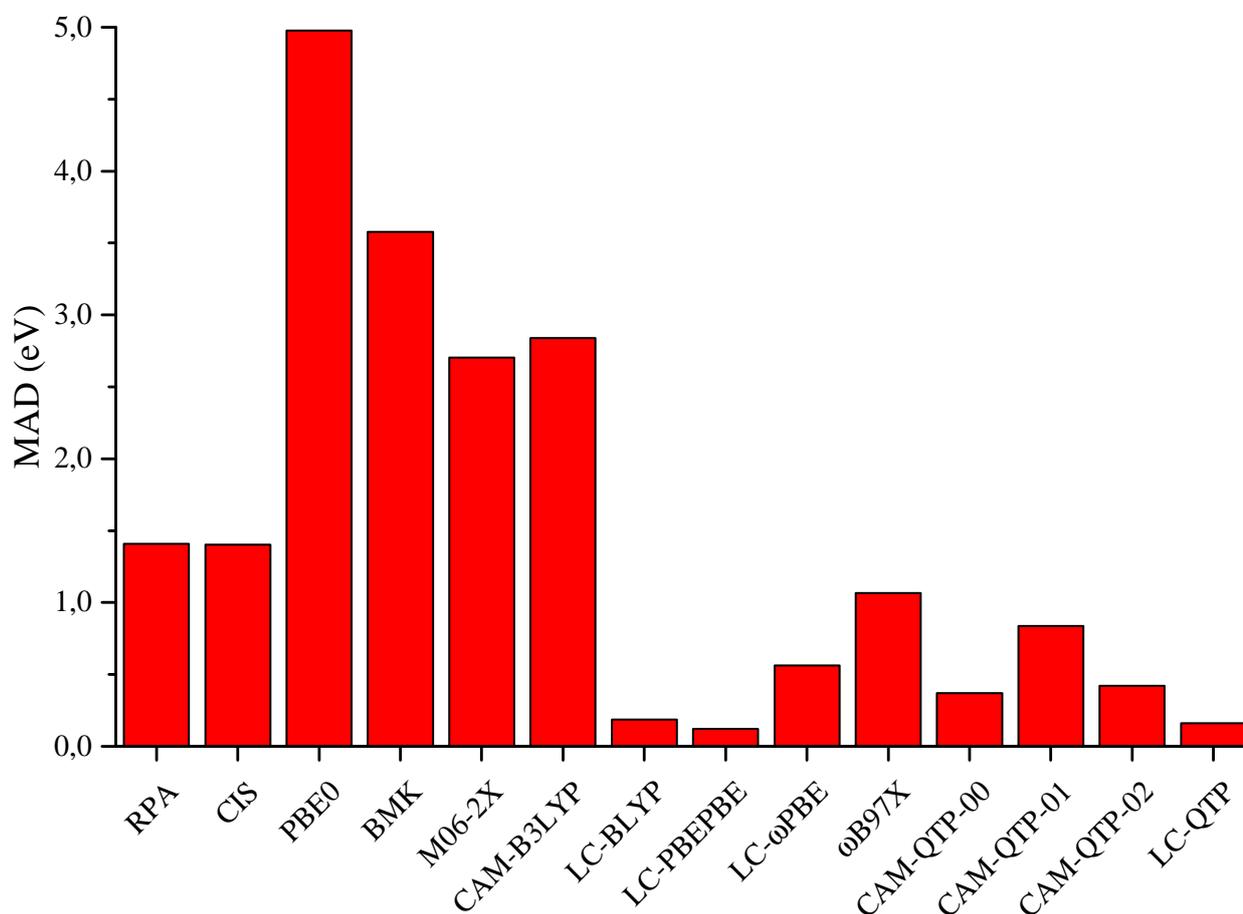


Figura 2 – Desvios médios absolutos (MADs) em relação aos resultados obtidos com MS-CASPT2 para energias de excitação para estados de transferência de carga de longo alcance da Ref. (VERMA *et al.*, 2019)

A Figura 3 mostra os valores de MAD para os mesmos funcionais em transições CT convencionais, com os dímeros em distâncias intermoleculares fixas. Por sua vez, os resultados referentes ao MAX e MSD podem ser encontrados no apêndice A, Tabela S2. Os funcionais da família QTP, com exceção do CAM-QTP-01, obtiveram os melhores resultados considerando todos aqueles exibidos na Figura 3. Em contraste com o que foi observado no estudo envolvendo os sistemas LR-CT, o funcional CAM-QTP-00 agora forneceu os melhores resultados, com MAD de 0,36 eV, seguido por CAM-QTP-02, com MAD de 0,61 eV, e por LC-QTP, com MAD de 0,69 eV. Por sua vez, o funcional CAM-QTP-01 exibe um MAD de 0,76 eV, que é levemente pior que aqueles obtidos através dos funcionais LC-BLYP, 0,70 eV, e LC-PBEPBE, 0,71 eV.

Por fim, os demais funcionais que exibem MAD abaixo de 1 eV foram LC- $\omega$ PBE (0,83 eV) e  $\omega$ B97X (0,92 eV). Novamente, o maior valor de MAD foi aquele obtido pelo funcional híbrido PBE0 (2,68 eV), seguido por BMK (1,87 eV). Novamente, os MADs referentes aos métodos RPA e CIS foram similares (1,72 eV e 1,76 eV, respectivamente).

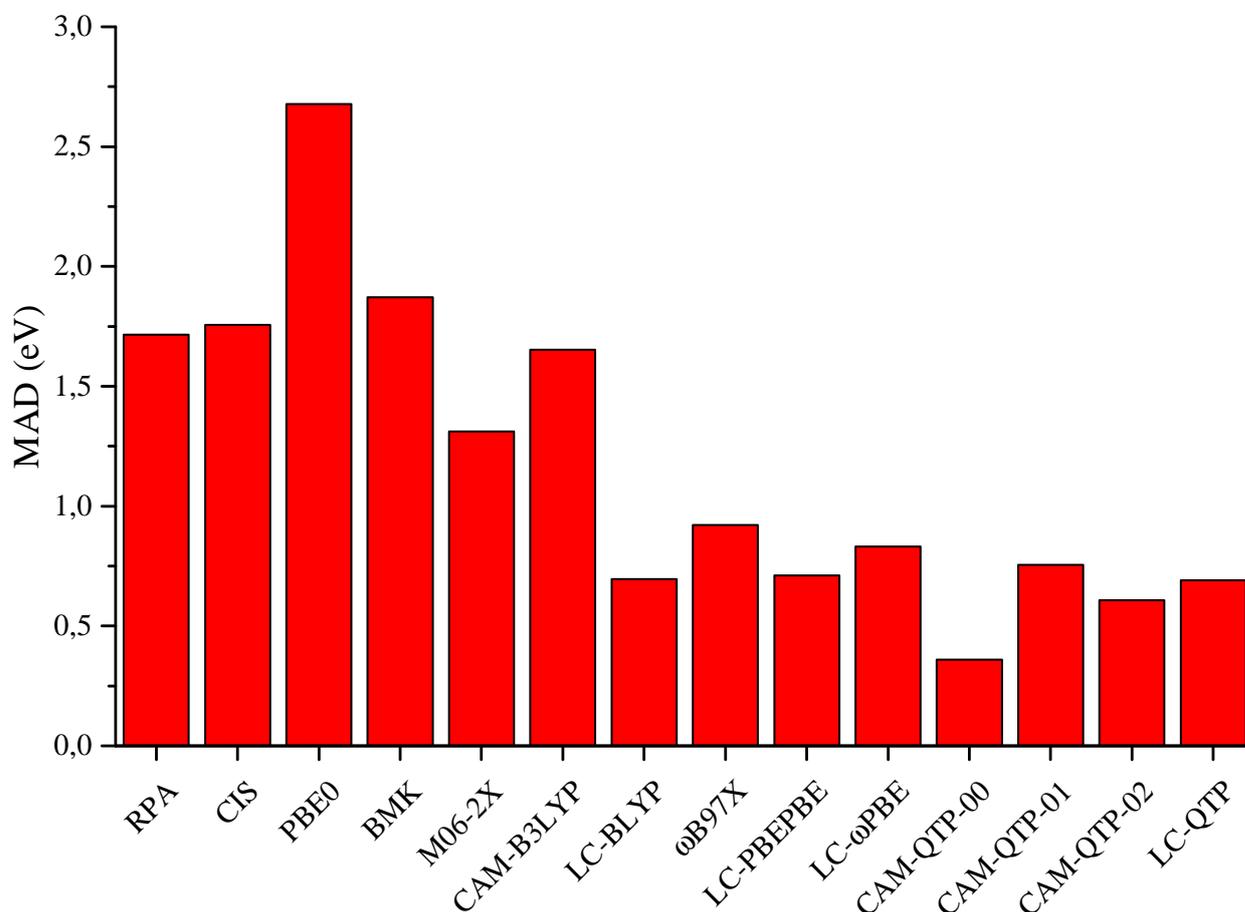


Figura 3 – Desvios médios absolutos (MADs) em relação aos resultados obtidos com EOM-CCSDT-3 para energias de excitação para estados de transferência de carga de longo alcance da Ref. (KOZMA *et al.*, 2020)

Curiosamente, RPA e CIS, que possuem 100% de troca não-local, superestimam, em média, os resultados de energias de transição para estados CT, como se nota pelos valores positivos de MSD nas Tabelas S1 e S2 do apêndice A. Por outro lado, os funcionais dos tipos híbrido (PBE0) e meta-híbridos (BMK e M06-2X) apresentam o comportamento oposto, subestimando as energias de transição CT, com valores negativos de MSD. Em geral, os RSHs apresentam MSDs muito melhores para estados CT (exceto pelo CAM-B3LYP), ainda que persista uma leve tendência para a subestimação destes valores.

Por fim, resumizando as conclusões de ambas as análises relacionadas aos estados de transferência de carga, além do avanço normalmente propiciado pelo uso de RSHs, a qualidade

dos autovalores de KS fornecidos por tais funcionais parece ser um fator relevante para o desempenho final dos mesmos.

### 3.3.2 Energias de excitação para estados de Rydberg

Ao que parece, se as energias dos orbitais em um cálculo de KS corrigirem o espectro das energias de uma partícula da COT (soluções monoelétrônicas), descrições precisas dos estados CT serão obtidas através da TDDFT. Dentro deste contexto, seria esperado que a próxima categoria de estados excitados que devem depender dessa condição do IP fosse aquela constituída pelos estados de Rydberg. Esta expectativa é reforçada pela convergência da série de estados excitados de Rydberg no limite do contínuo (ionização) e, desta forma, se os cálculos KS estão em conformidade com o teorema do IP, isto deve facilitar essa descrição.

A Figura 4 ilustra os valores dos MADs relacionados às energias de excitação eletrônicas para estados de Rydberg. O funcional LDA, SVWN5, tem um MAD de 0,90 eV. O melhor resultado dos funcionais GGA é obtido pelo HCTH, que também obteve um MAD de 0,90 eV, seguido por BP86, com MAD de 0,95 eV. Os maiores valores de MAD entre os funcionais GGA foram obtidos por PBE, BLYP, e OLYP, os quais apresentaram valores de 1,07 eV, 1,22 eV e 1,40 eV, respectivamente. No grupo dos meta-GGAs, o menor MAD é fornecido pelo M06-L, 0,69 eV. VSXC obtém o segundo menor valor nesta categoria de funcionais, 0,76 eV. Em seguida, o funcional TPSS resulta em um MAD de 0,91 eV, enquanto que  $\tau$ -HCTH é associado ao maior erro, 0,96 eV.

Os vários funcionais híbridos apresentaram desempenhos variados. O B3P86, com um MAD de 0,32 eV, demonstra o melhor resultado neste grupo. PBE0 obtém o segundo menor MAD nesta família, 0,46 eV. Logo em seguida, o mPW1PW91 tem um MAD de 0,49 eV, enquanto que B3LYP fornece um MAD de 0,67 eV, que é o maior desvio dentro do grupo. Próximos na lista, dentro dos meta-híbrido-GGAs, o funcional com o melhor resultado foi o BMK, MAD de 0,16 eV. Além disto, este valor representa o melhor MAD encontrado em toda a análise dos estados de Rydberg. Em seguida, de acordo com a ordem de desempenho, vem o M06-2X, que obtém MAD de 0,25 eV. O M05-2X tem um desvio médio de 0,32 eV, enquanto que o maior desvio nessa família é aquele do TPSSh, 0,67 eV.

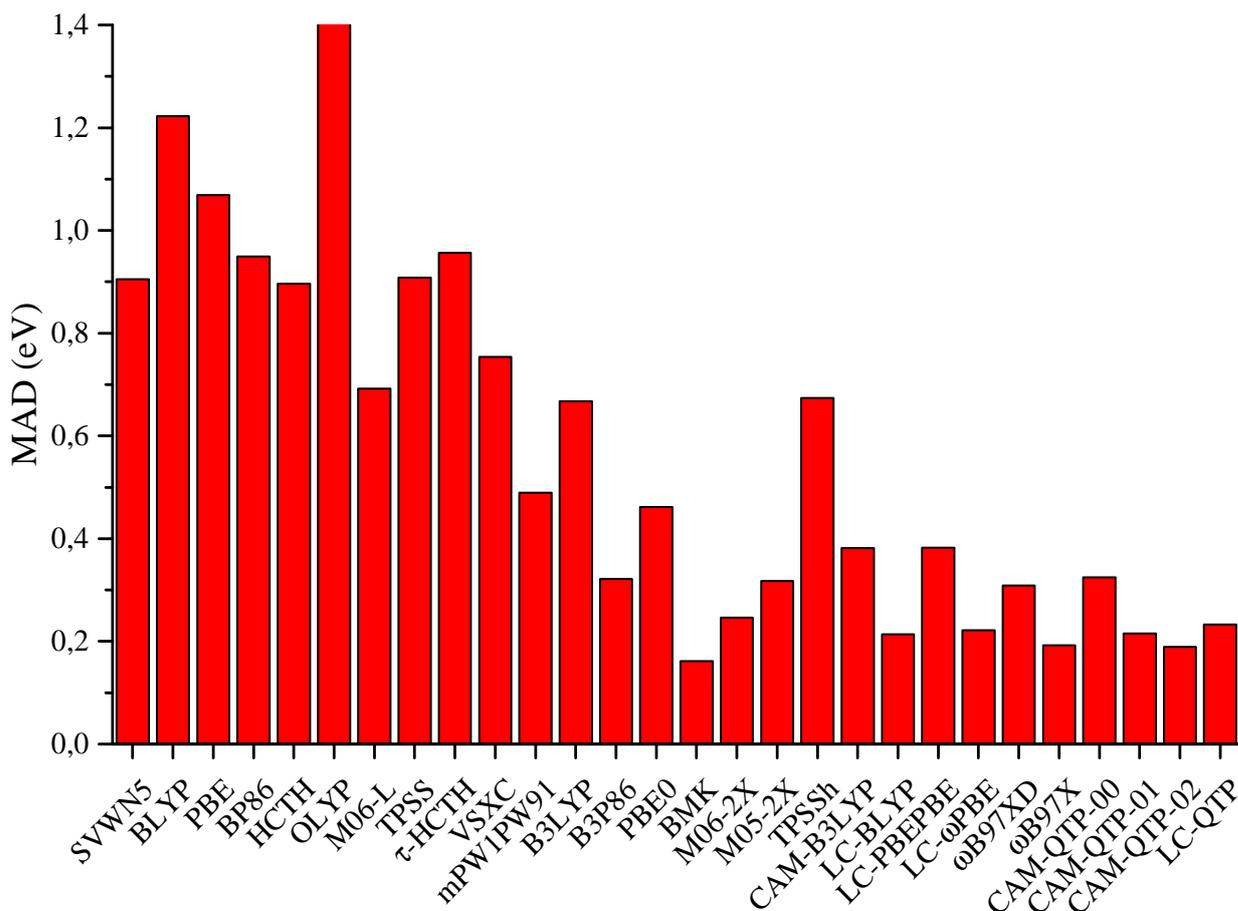


Figura 4 – Desvios médios absolutos (MADs) dos funcionais da densidade em relação aos dados TBE relacionados às energias de excitação para estados de Rydberg, fornecidos pela Ref. (LOOS *et al.*, 2018)

O último grupo de funcionais é representado pelos RSHs. Neste caso, CAM-B3LYP, LC-BLYP, LC- $\omega$ PBE e LC-PBEPBE apresentam MADs de 0,38 eV; 0,21 eV; 0,22 eV e 0,38 eV, respectivamente. O funcional  $\omega$ B97X tem um MAD de 0,19 eV, enquanto que sua versão com correção de dispersão,  $\omega$ B97XD, obtém um MAD de 0,31 eV. Dentro da família QTP, CAM-QTP-00, CAM-QTP-01 e LC-QTP fornecem MADs de 0,32 eV; 0,22 eV e 0,23 eV, respectivamente. Por fim, CAM-QTP-02 resulta em um MAD de 0,19 eV, o qual aponta a segunda melhor performance obtida (junto ao  $\omega$ B97X) em toda a análise das energias de excitação para estados de Rydberg.

Os valores dos MAXs relacionados aos estados de Rydberg podem ser encontrados no apêndice A, como visto nas Tabelas S3-S5. Em geral, as tendências são similares ao que foi observado com MADs. Portanto, os maiores valores de MAX são vistos com funcionais LDA, GGA e meta-GGA (entre 1,35 eV e 2,15 eV). Os funcionais híbridos, mostram alguma melhora, com valores de MAX entre 0,73 eV e 1,08 eV. Os meta-híbrido-GGAs apresentam MAXs de 0,43 eV até 1,22 eV. Assim, o BMK é o funcional XC com o menor MAX em todo o conjunto

estudado. Finalmente, os resultados para o MAX entre os RSHs variam entre 0,60 eV até 0,97 eV.

Em geral, os funcionais híbridos apresentam MSD que indicam menor tendência para subestimação que aqueles provenientes dos funcionais LDA, GGA e meta-GGA. Dessa forma, o melhor desempenho dos híbridos foi aquele do B3P86, com um MSD de -0,31 eV, e a pior vem do B3LYP, -0,67 eV. Dentre os meta-híbrido-GGAs, o valor do MSD para o BMK é de -0,03 eV, enquanto que o M06-2X e TPSSh fornecem -0,22 eV e -0,67 eV, respectivamente. Em contrapartida, o MSD do M05-2X é positivo, 0,22 eV, apontando uma tendência sutil para a superestimação das energias de excitação para estados de Rydberg. Dentro do grupo dos funcionais RSH, o CAM-B3LYP e o LC-BLYP fornecem MSDs de -0,38 eV e LC-BLYP, 0,05 eV, respectivamente. Por sua vez,  $\omega$ B97XD e  $\omega$ B97X resultam em MSDs de -0,30 eV e 0,01 eV, respectivamente. LC-PBEPBE e LC- $\omega$ PBE estão associados com MSD positivos, 0,30 e 0,03 eV, respectivamente. O valor de MSD mais próximo de zero dentro dos funcionais QTP é obtido pelo LC-QTP (0,04 eV). Nesta família, o CAM-QTP-02 é responsável pelo segundo melhor valor de MSD, -0,06 eV. Finalmente, CAM-QTP01 e CAM-QTP-00 fornecem MSDs de -0,16 eV e 0,27 eV, respectivamente.

No geral, focando nas diferentes famílias consideradas, o fator predominante para os bons resultados foi a adição da separação de alcance no termo de troca eletrônica (funcionais RSH). Porém, o funcional individual que apresentou o melhor resultado, BMK, pertence aos meta-híbrido-GGAs e, nesse caso em específico, o bom desempenho está provavelmente relacionado ao tipo de parametrização do funcional, a qual foi focada na descrição da cinética química de diversas moléculas. Ao que parece, este ajuste que visa sanar uma das deficiências salientadas no triângulo do diabo parece contribuir também para outro dos seus aspectos associados. Entretanto, BMK não é satisfatório para descrever transições com transferência de carga, que estão contidas no lado restante deste triângulo. Por fim, a ótima qualidade do espectro eletrônico fornecido por funcionais QTP, traduzida pelos excelentes valores de IP produzidos pelos mesmos, (RANASINGHE *et al.*, 2019), parece também contribuir para um desempenho de destaque entre os RSHs durante a descrição das energias de excitação para estados de Rydberg.

### 3.3.3 Excitação para estados de valência

A Figura 5 resume o desempenho de todos os funcionais XC aqui considerados na obtenção das energias de excitação para estados de valência, julgados de acordo com seus respectivos MADs. Como pode ser observado, os MADs relacionados aos estados de valência não variam tanto quanto aqueles para estados de Rydberg. O funcional do grupo LDA, SVWN5, resulta em um MAD de 0,38 eV, similar ao melhor GGA, que é o HCTH (MAD de 0,36 eV). Por outro lado, a pior performance na família dos GGAs ocorre com o funcional OLYP, 0,48 eV.

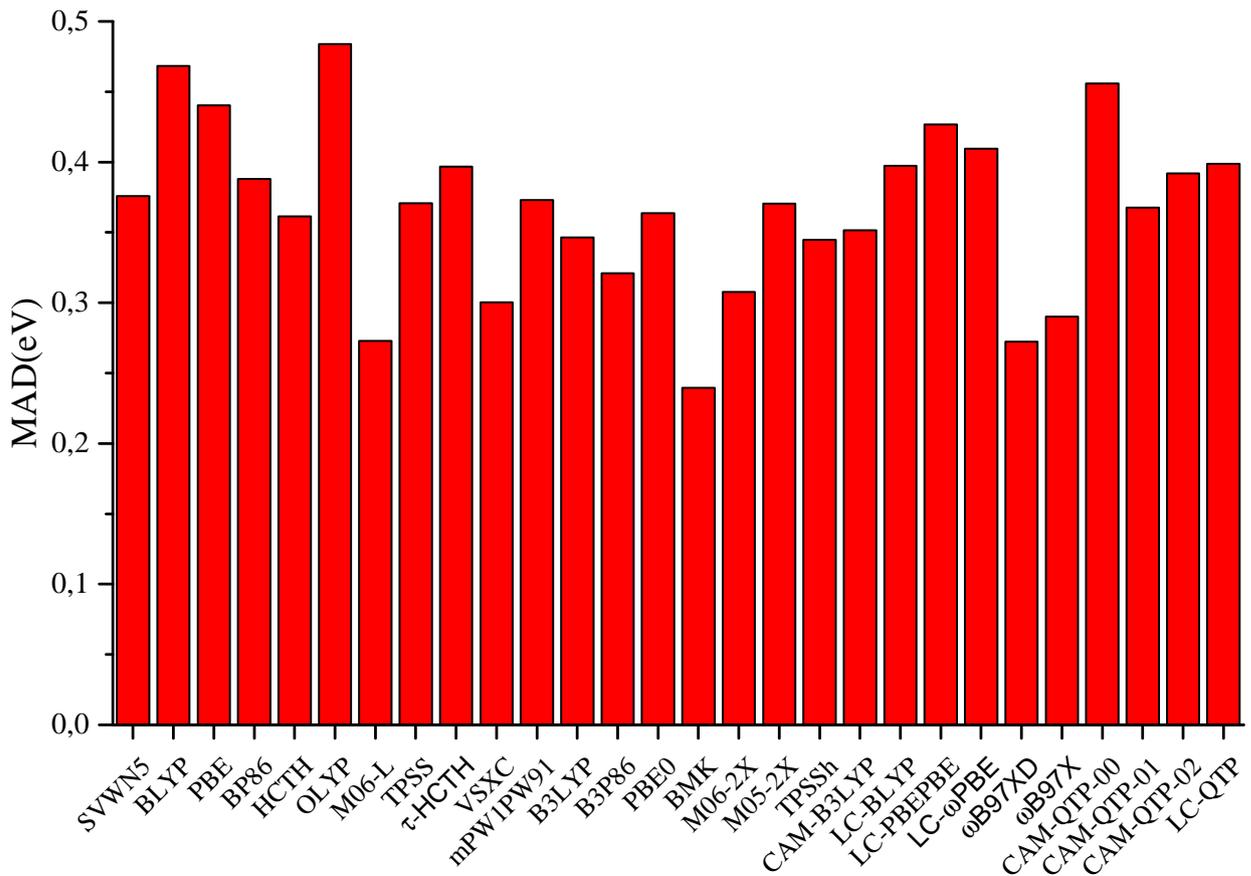


Figura 5 – Desvios médios absolutos (MADs) dos funcionais da densidade em relação aos dados TBE relacionados às energias de excitação para estados de valência, fornecidos pela Ref. (LOOS *et al.*, 2018)

Neste caso, o funcional M06-L oferece um bom resultado considerando o grupo dos meta-GGAs, pois seu MAD neste caso é de 0,27 eV. O segundo melhor valor vem do VSXC, cujo MAD é 0,30 eV. Os demais funcionais nesta categoria, TPSS e  $\tau$ -HCTH, propiciam MADs de 0,37 eV e 0,40 eV, respectivamente. Este último valor de MAD que foi mencionado é inferior àqueles fornecidos pelos funcionais LDA e GGA.

O melhor resultado encontrado entre os funcionais híbridos é aquele do B3P86, com um MAD de 0,32 eV, seguido por B3LYP, com MAD de 0,35 eV. PBE0 e mpw1pw91 exibem MADs similares, 0,36 eV e 0,37 eV, respectivamente. Em geral, os funcionais da família dos meta-híbrido-GGAs fornecem performances análogas aos híbridos. No entanto, dentro desta categoria, o funcional BMK obtém um MAD de 0,24 eV, o que corresponde ao melhor valor dentre todos os funcionais. O segundo melhor resultado dos meta-híbrido-GGAs é do M06-2X, com MAD de 0,31 eV. TPSSh, por sua vez, resulta em um desvio absoluto médio de 0,35 eV e o maior valor de MAD desta categoria vem do funcional M05-2X, 0,37 eV.

O grupo RSH mostra performances variadas e, dentre estas, a melhor é obtida pelo funcional  $\omega$ B97XD, MAD de 0,27 eV. Em seguida, com um desempenho muito parecido, vem o

funcional  $\omega$ B97X, MAD de 0,29 eV. CAM-B3LYP e LC-BLYP fornecem MADs de 0,35 eV e 0,40 eV, respectivamente. Os RSHs derivados do funcional GGA PBE mostram performances sutilmente inferiores àquelas anteriores. Assim, LC- $\omega$ PBE possui MAD de 0,41 eV, enquanto que LC-PBEPBE tem um MAD de 0,43 eV. O melhor desempenho na família dos funcionais QTP é atribuído ao CAM-QTP-01, com um MAD de 0,37 eV. CAM-QTP-02 e LC-QTP fornecem MADs similares, 0,39 eV e 0,40 eV, respectivamente. Por fim, o maior valor de MAD em meio aos QTPs e, também, em todo o grupo RSH é dado por CAM-QTP-00, 0,46 eV.

Os valores referentes ao MAX podem ser visualizados nas Tabelas S3-S5 do apêndice A. Entre os funcionais LDA e GGA, HCTH apresenta o menor MAX (0,77 eV), seguido por SVWN5 (0,99 eV), enquanto que OLYP exibe o maior valor de MAX, 1,60 eV. Somado a isso, o VSXC fornece um MAX de 0,75 eV, o menor entre aqueles do grupo dos meta-GGAs. Em contraste, o maior MAX nesta categoria vem do TPSS, 1,04 eV.

Os valores de MAX dos funcionais híbridos, B3LYP e B3P86 são similares, 0,66 eV e 0,69 eV, respectivamente. Os funcionais PBE0 e mPW1PW91 mostram resultados de MAX de 0,88 eV e 0,92 eV, respectivamente. A exemplo do que ocorreu com os às excitações de valência, o grupo dos meta-híbrido-GGAs, novamente, rendem os melhores resultados de MAX, como pode ser observado através dos seguintes valores para M06-2X e BMK, 0,48 eV e 0,49 eV, respectivamente. Estes valores representam os menores MAXs entre todos os métodos estudados, enquanto que o TPSSh rende o maior valor de MAX entre os híbridos e meta-híbrido-GGAs (1,04 eV).

Em geral, funcionais RSH possuem valores de MAX maiores para transições de valência se comparados aos híbridos ou meta-híbrido-GGAs. Dentro deste contexto, o melhor MAX do grupo RSH é aquele do  $\omega$ B97XD (0,67 eV), seguido por CAM-B3LYP (0,87 eV) e  $\omega$ B97X (0,92 eV). O maior MAX nesta categoria é fornecido pelo funcional CAM-QTP-00 (1,71 eV).

Os resultados relacionados ao MSD (Tabelas S3-S5 apêndice A) ilustram claramente que todos os funcionais de troca-correlação subestimam as energias de transição para estados de valência, como indicado pelos valores negativos encontrados. Os funcionais que fornecem MSDs mais próximos a zero são M06-L (-0,11 eV), CAM-QTP-00 (-0,17 eV) e BMK (-0,19 eV). Por outro lado, o pior resultado é obtido pelo GGA OLYP (-0,48 eV).

Em resumo, a descrição mais acurada das excitações de valência com a metodologia da TDDFT pode, provavelmente, requerer funcionais de correlação mais avançados.

### 3.3.4 Análise geral (valência + Rydberg)

A Figura 6 exibe os valores do MAD calculados para cada funcional XC considerando todas as excitações para estados de valência e de Rydberg, somados a uma transição para um estado CT.

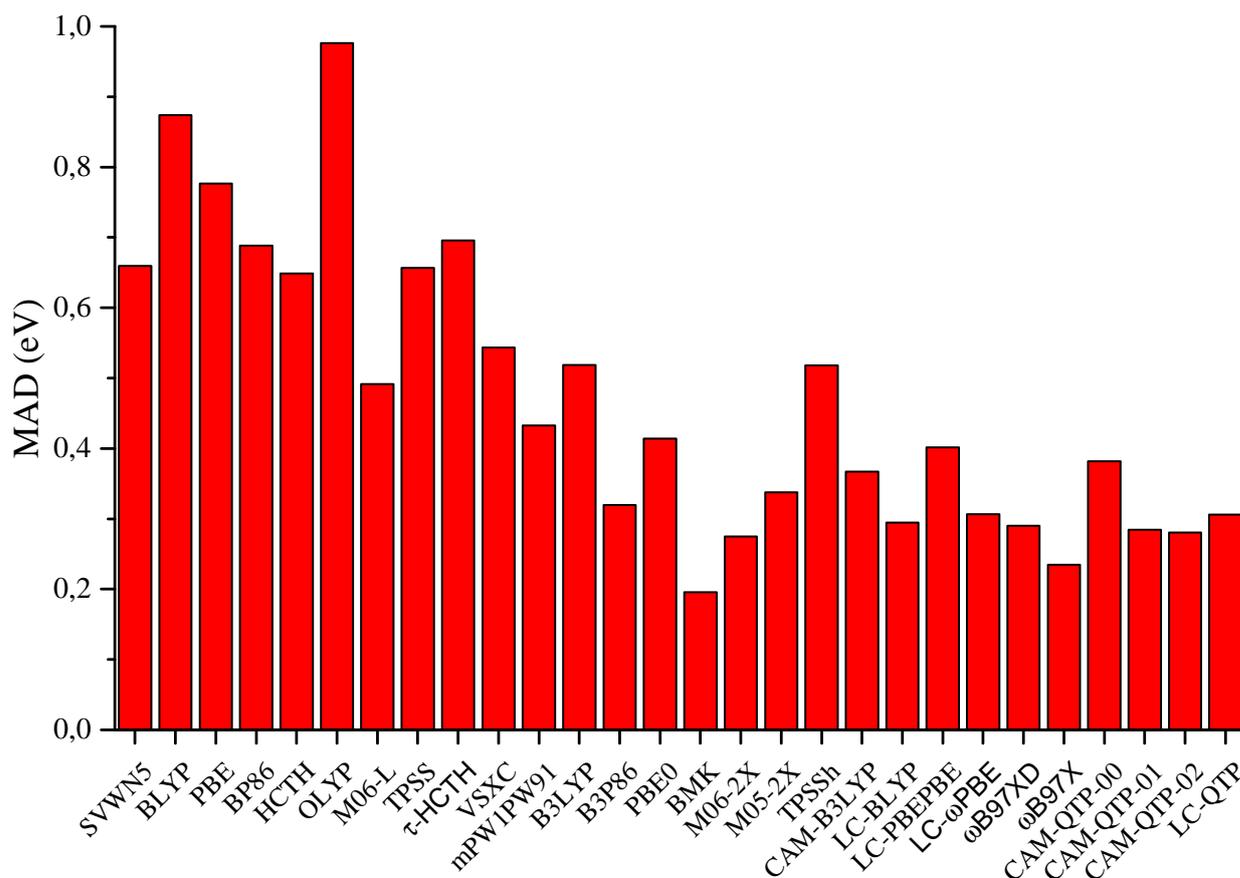


Figura 6 – Desvios médios absolutos (MADs) dos funcionais da densidade em relação aos dados TBE relacionados às energias de excitação para estados de valência e de Rydberg, fornecidos pela Ref. (LOOS *et al.*, 2018)

O funcional SVWN5 possui um MAD de 0,66 eV. Os métodos GGA apresentam performances inferiores se comparados a este método. Assim, HCTH apresenta o menor desvio médio entre todos os GGAs, 0,65 eV. Dos métodos meta-GGAs, o melhor resultado geral é do M06-L, com MAD de 0,49 eV, sendo que este valor representa um avanço em relação aos funcionais anteriores (LDA e GGAs). O segundo melhor resultado nesta categoria é fornecido pelo VSXC, MAD = 0,54 eV, seguido por TPSS, MAD = 0,66 eV. O maior MAD dentro deste grupo ocorre com o funcional  $\tau$ -HCTH, 0,70 eV.

Os funcionais da densidade híbridos mostram um avanço sutil. O melhor resultado é dado por B3P86, com MAD de 0,32 eV, seguido por PBE0 e mPW1PW91, com MADs de 0,41 eV e 0,43 eV, respectivamente. Para completar, o maior valor de MAD no grupo dos híbridos é aquele obtido através do B3LYP (0,52 eV). Em seguida, os funcionais meta-híbrido-GGAs apresentam MADs muito melhores em relação aos valores dos grupos anteriores, exceto por TPSSh, o qual tem um MAD geral de 0,52 eV. O melhor resultado do grupo vem do funcional BMK, com MAD de 0,20 eV, sendo que o M06-2X fornece o segundo melhor resultado, MAD = 0,28 eV. Por sua vez, M05-2X exhibe um MAD de 0,34 eV.

No grupo dos RSHs,  $\omega$ B97X apresenta o menor MAD, 0,23 eV, enquanto que o funcional  $\omega$ B97XD mostra um desvio um pouco maior, 0,29 eV. Dessa forma, em geral, a correção de dispersão parece não melhorar a descrição das energias de excitação. O segundo melhor resultado dentro dos RSHs vem de dois funcionais QTP, CAM-QTP-01 e CAM-QTP-02, os quais geram MADs de 0,28 eV. Os demais membros da família QTP, LC-QTP e CAM-QTP-00, fornecem MADs de 0,31 eV e 0,38 eV, respectivamente. Os funcionais, LC-BLYP, LC- $\omega$ PBE e CAM-B3LYP apresentam MADs gerais de 0,29 eV, 0,31 eV e 0,37 eV, respectivamente. Por fim, o pior resultado dentre os RSHs é obtido por LC-PBEPBE, que possui MAD de 0,40 eV.

### 3.3.5 Energias de excitação obtidas com a aproximação de Tamm-Dancoff (TDA)

Os mesmos cálculos foram realizados fazendo-se uso do formalismo da aproximação de Tamm-Dancoff (TDA) aplicada aos funcionais QTP com o mesmo conjunto de funções de base, aug-cc-pVTZ. A discussão é centrada na diferença de desempenho na obtenção de energias de excitação eletrônica de valência e Rydberg através de ambas as metodologias, TDDFT convencional e TDDFT via TDA. Os resultados são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Desvios das energias de excitação verticais (eV) obtidas em cálculos TDDFT, com e sem o uso da aproximação TDA. O conjunto de funções de base utilizado foi aug-cc-pVTZ.

	Estados de Valência					
	TDDFT			TDDFT(TDA)		
	MAD	MSD	MAX	MAD	MSD	MAX
CAM-QTP-00	0,46	-0,17	1,71	0,25	-0,01	1,01
CAM-QTP-01	0,37	-0,32	1,09	0,23	-0,13	0,78
CAM-QTP-02	0,39	-0,33	1,27	0,23	-0,11	0,82
LC-QTP	0,40	-0,33	1,39	0,24	-0,11	0,77
	Estados de Rydberg					
	TDDFT			TDDFT(TDA)		
	MAD	MSD	MAX	MAD	MSD	MAX
CAM-QTP-00	0,32	0,27	0,97	0,36	0,28	1,04
CAM-QTP-01	0,22	-0,16	0,82	0,19	-0,13	0,53
CAM-QTP-02	0,19	-0,06	0,93	0,17	-0,02	0,61
LC-QT	0,23	0,04	0,76	0,21	0,10	0,72

<sup>a</sup> As abreviações MAD, MSD e MAX, significam, respectivamente, desvio médio absoluto, desvio médio e desvio máximo absoluto. Os valores de referência são aqueles da Ref. (LOOS *et al.*, 2018)

Primeiramente, todos os funcionais QTP mostram melhores performances com TDA para excitações de valência. Além disso, os MADs obtidos com essa aproximação são similares entre todos esses funcionais, variando entre 0,23 eV e 0,25 eV, enquanto os MADs sem essa aproximação variam de 0,37 eV até 0,46 eV. Os valores das energias de excitação ainda são subestimados com o uso da TDA, mas os MSDs são agora mais próximos de zero em relação ao

TDDFT convencional (veja que o CAM-QTP-00 fornece um valor de MSD de apenas -0,01 eV). Os resultados do MAX também apresentam melhoras e o único funcional QTP apresentando valor de MAX acima de 1 eV com TDA é o CAM-QTP-00 (1,01 eV). Em contraste, a performance da TDDFT para estados de Rydberg não é afetada significativamente pelo uso da TDA, como é demonstrado pela Tabela 3.

### 3.3.6 Energias de excitação através de autovalores KS-DFT

Haiduke e Bartlett demonstraram que é possível obter a energia de excitação de processos de um elétron, tal como  $M \rightarrow M^*$ , fazendo uso dos autovalores dos orbitais KS-DFT,  $\varepsilon$ , através de relações derivadas de argumentos fornecidos pela COT (HAIDUKE; BARTLETT, 2018a):

$$\omega_{ia} = -\varepsilon_i(M) + \varepsilon_a(M^+), \quad (3.3)$$

ou

$$\omega_{ia} = -\varepsilon_i(M^+) + \varepsilon_a(M^+), \quad (3.4)$$

em que  $\omega_{ia}$  representa a energia de transição de um elétron que será excitado de um estado ocupado,  $i$ , para um orbital vazio,  $a$ , segundo a representação do estado fundamental com KS-DFT. Desta forma, essas equações foram utilizadas para obtenção das energias de excitação de 13 moléculas (26 estados excitados), as quais pertencem ao mesmo conjunto teste usado anteriormente. Os resultados são apresentados na Tabela 4, que também apresenta valores obtidos com a TDDFT para fins comparativos. De forma a contribuir com a análise, valores referentes ao MAD, MSD e MAX, relacionados aos dados TBE, também são apresentados.

Tabela 4 – Energias de excitação verticais (eV) obtidas utilizando TDDFT, eq. 3.3 e eq. 3.4. O conjunto de funções de base utilizado foi aug-cc-pVTZ.

Molécula	Estado <sup>b</sup>	CAM-QTP-00			CAM-QTP-01			CAM-QTP-02			LC-QTP			TBE. <sup>a</sup>
		TDDFT	Eq. 3.3	Eq. 3.4	TDDFT	Eq. 3.3	Eq. 3.4	TDDFT	Eq. 3.3	Eq. 3.4	TDDFT	Eq. 3.3	Eq. 3.4	
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	<sup>3</sup> A''[V]	3,76	4,28	2,98	3,63	3,67	3,49	3,64	4,10	3,38	3,63	4,34	3,60	3,97
NH <sub>3</sub>	<sup>3</sup> A <sub>1</sub> [R]	6,52	6,10	5,99	6,08	5,81	6,65	6,19	6,06	6,37	6,35	6,39	6,45	6,31
CH <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	<sup>3</sup> A <sub>2</sub> [V]	2,27	2,37	2,16	2,39	2,15	2,33	2,35	2,48	2,32	2,35	2,76	2,36	2,79
	<sup>3</sup> A <sub>1</sub> [V]	5,51	3,50	3,29	3,02	3,31	3,50	2,86	3,61	3,45	2,79	3,86	3,46	4,05
	<sup>3</sup> B <sub>1</sub> [R]	5,53	5,22	5,01	5,34	5,28	5,47	5,38	5,40	5,24	5,55	5,68	5,28	5,35
H <sub>2</sub> O	<sup>3</sup> A <sub>1</sub> [R]	7,16	6,45	6,24	6,0	6,49	6,68	5,90	6,59	6,43	6,06	6,83	6,43	6,82
	<sup>3</sup> B <sub>1</sub> [R]	7,42	6,85	6,67	6,88	6,27	7,70	7,00	6,61	7,34	7,10	6,9	7,65	7,25
	<sup>3</sup> A <sub>2</sub> [R]	9,39	8,93	8,74	8,81	8,34	9,77	8,96	8,67	9,40	9,11	8,92	9,66	9,24
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	<sup>3</sup> B <sub>2</sub> [V]	3,23	4,14	4,06	3,58	4,14	4,21	3,49	4,41	4,17	3,49	4,75	4,16	4,38
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	<sup>3</sup> B <sub>1u</sub> [V]	4,38	4,43	5,34	3,81	4,10	4,31	3,70	4,39	4,26	3,68	4,75	4,20	4,54
	<sup>3</sup> B <sub>3u</sub> [R]	7,14	5,94	7,86	7,04	7,02	7,23	7,09	7,13	7,00	7,33	7,48	6,93	7,23
CH <sub>2</sub> O	<sup>3</sup> A <sub>2</sub> [V]	3,31	3,32	2,55	3,17	2,62	3,06	3,18	3,07	2,94	3,17	3,31	3,18	3,58
	<sup>3</sup> B <sub>2</sub> [R]	7,67	7,25	6,49	7,04	6,82	7,26	7,18	7,07	6,94	7,25	7,26	7,12	7,06
	<sup>3</sup> B <sub>2</sub> [R]	8,46	8,11	7,34	7,84	7,67	8,11	7,97	7,92	7,79	8,04	8,12	7,99	7,94
CH <sub>3</sub> NO	<sup>3</sup> A <sub>1</sub> [R]	8,70	8,31	7,55	8,04	7,87	8,31	8,20	8,11	7,98	8,26	8,27	8,13	8,10
	<sup>3</sup> A''[V]	5,27	5,73	4,21	5,06	5,10	4,82	5,10	5,53	4,67	5,05	5,75	4,89	5,38
	<sup>3</sup> A <sub>2</sub> [R]	5,54	5,29	5,62	5,50	5,19	5,81	5,51	5,49	5,75	5,47	5,88	5,74	5,81
H <sub>2</sub> S	<sup>3</sup> B <sub>1</sub> [R]	5,90	5,51	5,85	5,71	5,47	6,09	5,76	5,68	5,94	5,59	6,03	5,89	5,88
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	<sup>3</sup> A <sub>2</sub> [V]	3,56	3,40	3,35	3,49	3,16	3,44	3,50	3,51	3,44	3,48	3,83	3,47	3,77
	<sup>3</sup> A <sub>1</sub> [V]	4,80	5,23	5,18	4,97	5,00	5,29	4,91	5,33	5,27	4,87	5,62	5,26	5,61
	<sup>3</sup> B <sub>1</sub> [R]	6,06	5,79	5,75	5,82	5,78	6,06	5,87	5,94	5,87	6,05	6,25	5,89	5,79
CH <sub>3</sub> N	<sup>3</sup> A <sub>2</sub> [R]	7,44	7,18	7,13	7,17	7,16	7,44	7,25	7,28	7,22	7,43	7,54	7,18	7,12
	<sup>3</sup> A''[V]	4,18	4,57	3,83	4,18	4,00	4,13	4,20	4,42	4,04	4,19	4,68	4,11	4,65
	<sup>3</sup> B <sub>2</sub> [V]	4,95	5,80	5,10	4,95	5,28	5,27	4,95	5,69	5,25	4,95	6,00	5,40	5,52
CN <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<sup>3</sup> A <sub>2</sub> [V]	1,55	1,78	1,59	1,55	1,57	1,64	1,55	1,88	1,61	1,50	2,18	1,55	1,94
	<sup>3</sup> B <sub>2</sub> [R]	5,80	5,72	5,53	5,80	5,71	5,79	5,86	5,88	5,61	6,00	6,20	5,56	5,72
<b>MAD</b>		0,39	0,26	0,51	0,36	0,42	0,30	0,37	0,21	0,28	0,40	0,23	0,26	
<b>MAX</b>		1,46	0,55	1,17	1,03	0,99	0,56	1,19	0,64	0,71	1,27	0,48	0,59	
<b>MSD</b>		-0,01	-0,14	-0,40	-0,34	-0,42	-0,08	-0,32	-0,14	-0,24	-0,27	0,14	-0,17	

<sup>a</sup> Valores de referência retirados da Ref. (LOOS *et al.*, 2018).

<sup>b</sup> [V] e [R] significam valência e Rydberg, respectivamente.

Em geral, a eq. 3.3 é a aproximação mais bem sucedida quando combinada com os funcionais QTP. A única exceção é observada no caso do funcional CAM-QTP-01, o qual fornece o menor valor de MAD quando combinado com a eq. 3.4. Considerando apenas os resultados obtidos com a TDDFT para este subconjunto de moléculas, a melhor performance é aquela do funcional CAM-QTP-01, MAD de 0,36 eV, seguido pelo funcional CAM-QTP-02, MAD de 0,37 eV. CAM-QTP-00 e LC-QTP fornecem MADs de 0,39 eV e 0,40 eV, respectivamente. Em relação aos valores da eq. 3.3, o melhor desempenho é alcançado com os funcionais CAM-QTP-02 e LC-QTP, com MADs de 0,21 eV e 0,23 eV, respectivamente. Em seguida, CAM-QTP-00 e CAM-QTP-01 resultam em MADs de 0,26 eV e 0,42 eV, respectivamente. Por sua vez, o melhor desempenho usando a eq. 3.4 é dado por LC-QTP (MAD de 0,26 eV), seguido por CAM-QTP-02 (MAD de 0,28 eV), CAM-QTP-01 (MAD de 0,30 eV) e CAM-QTP-00 (MAD de 0,51 eV). Portanto, CAM-QTP-02 e LC-QTP alcançam MADs consideravelmente menores fazendo uso de ambas as abordagens fornecidas pelas eqs. 3.3 e 3.4, quando comparados aos respectivos valores alcançados com a TDDFT convencional. A diferença dos resultados apresentados dentro da família QTP pode possivelmente ser explicada pela forma com que cada funcional foi construído. Como mencionado no capítulo 2, os parâmetros de longo-alcance obtidos para CAM-QTP-02 e LC-QTP ( $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\mu$ ) foram ajustados considerando as condições de HOMO-LUMO da COT, enquanto que CAM-QTP-00 e CAM-QTP-01 utilizaram apenas o argumento das condições de

IP para orbitais ocupados.

A análise presente na Tabela 4 foi também dividida em estados excitados de valência e de Rydberg, de tal maneira que os resultados relacionados aos desvios dos dados da TBE são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Desvios das energias de excitação para estados de Rydberg e de valência (eV) em relação aos dados TBE (LOOS *et al.*, 2018), os quais foram obtidos usando TDDFT, eq. 3.3 e eq. 3.4. O conjunto de funções de base utilizado foi aug-cc-pVTZ.

Estados de Valência												
	CAM-QTP-00			CAM-QTP-01			CAM-QTP-02			LC-QTP		
	TDDFT	Eq. 3.3	Eq. 3.4	TDDFT	Eq. 3.3	Eq. 3.4	TDDFT	Eq. 3.3	Eq. 3.4	TDDFT	Eq. 3.31	Eq. 3.4
MAD	0,53	0,29	0,68	0,53	0,51	0,39	0,56	0,23	0,45	0,59	0,22	0,38
MAX	1,46	0,55	1,17	1,03	0,96	0,56	1,19	0,51	0,71	1,27	0,48	0,59
MSD	-0,28	-0,14	-0,54	-0,53	-0,51	-0,39	-0,56	-0,15	-0,45	-0,59	0,14	-0,38
Estados de Rydberg												
	CAM-QTP-00			CAM-QTP-01			CAM-QTP-02			LC-QTP		
	TDDFT	Eq. 3.3	Eq. 3.4	TDDFT	Eq. 3.3	Eq. 3.4	TDDFT	Eq. 3.3	Eq. 3.4	TDDFT	Eq. 3.3	Eq. 3.4
MAD	0,27	0,23	0,37	0,20	0,34	0,22	0,20	0,20	0,13	0,24	0,25	0,16
MAX	0,61	0,52	0,63	0,82	0,99	0,53	0,93	0,64	0,39	0,76	0,48	0,42
MSD	0,22	-0,14	-0,28	-0,18	-0,34	0,20	-0,11	-0,13	-0,05	0,00	0,15	0,02

Em geral, os funcionais da família QTP apresentam melhores performances para transições de Rydberg do que para estados de valência, independentemente da aproximação escolhida para obtenção das energias de excitação. CAM-QTP-00 possui os menores valores de MAD e MAX quando combinado com a eq. 3.3, para ambos, estados de valência e Rydberg. Por outro lado, CAM-QTP-01 mostra comportamento diferente para cada subconjunto e, assim, a melhor performance para este funcional é obtida através da eq. 3.4 para estados de valência, enquanto que estados de Rydberg são melhor descritos pela TDDFT convencional. Os funcionais, CAM-QTP-02 e LC-QTP apresentam os menores desvios para estados de valência através do uso da eq. 3.3, enquanto que a eq. 3.4 fornece os melhores resultados para transições de Rydberg nesses casos.

Desta forma, a Tabela 5 indica que os valores para energias de excitação podem certamente ser aprimorados em relação aos resultados da TDDFT, fornecendo um caminho claro de como obter descrições mais acuradas de estados excitados por meio de funcionais que levam em consideração os argumentos da COT, tais como aqueles da família QTP.

### 3.4 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi realizada uma investigação cuidadosa da performance de funcionais da KS-DFT em fornecer energias de excitação através, principalmente, da TDDFT. Analisamos de forma mais detalhada como funcionais que incorporaram os argumentos da COT durante seus desenvolvimentos (via parametrização mínima) se saem comparativamente na descrição destas propriedades. Neste caso, os dados de referência são fornecidos por tratamentos de estrutura eletrônica de alto nível.

Primeiramente, nota-se que a descrição das energias de excitação para transições de transferência de carga (CT) foi excelente no caso dos funcionais CAM-QTP-00, CAM-QTP-02 e LC-QTP, com MADs entre 0,16 eV e 0,42 eV para excitações do tipo LR-CT. Além disto, no caso de transições tradicionais do tipo CT, os valores de MAD ficaram entre 0,36 eV e 0,69 eV. Assim, estes funcionais, juntamente com LC-BLYP (MADs de 0,19 eV para LR-CT e 0,70 eV para CT) e LC-PBEPBE (MADs de 0,12 eV para LR-CT e 0,71 eV para CT), são os melhores dentre aqueles funcionais investigados para este fim. Como comparação, o pior desempenho nesses casos foi obtido com o híbrido PBE0, que forneceu MADs de 4,98 eV e 2,68 eV.

Em seguida, as energias de excitação para estados de Rydberg também foram satisfatoriamente descritas pelos funcionais QTP, sendo que o CAM-QTP-02 apresentou um dos melhores resultados (MAD de 0,19 eV) juntamente com o  $\omega$ B97X (MAD de 0,19 eV) e BMK (MAD de 0,16 eV). Esses dois últimos funcionais foram extensivamente parametrizados para descrever cinética química, entre outras propriedades. Neste caso, ao que parece,  $\omega$ B97X e BMK são parcialmente beneficiados pelas inter-relações entre os três aspectos do triângulo do diabo da KS-DFT. Portanto, uma parametrização extensiva para cinética química, principalmente associada à mitigação de erros de auto-interação, pode parcialmente promover avanços atribuídos a alguns dos outros lados do triângulo do diabo, resultando em uma boa descrição das energias de excitação para estados de Rydberg. No entanto, como foi demonstrado, o BMK não foi bem sucedido no caso das transições CT, sendo apenas melhor que o PBE0 neste aspecto. Por sua vez,  $\omega$ B97X mostra apenas um desempenho modesto para excitações CT. Além disso, cálculos do espectro de uma partícula (energias de IP verticais) partindo de energias orbitais, realizados para o funcional BMK, mostraram uma baixa qualidade (MAD de 1,87 eV) quando comparada com aquelas obtidas com os funcionais QTP. Esse resultado foi obtido em relação a valores experimentais de 401 moléculas (cálculos realizados com o conjunto de bases cc-pVTZ, de acordo com as prescrições da referência (RANASINGHE *et al.*, 2019), cujos resultados podem ser vistos da Tabela S6 do apêndice A).

Os MADs obtidos entre os vários funcionais considerados para energias de excitação de estados de valência não variam tanto quanto aqueles encontrados para estados de Rydberg. Porém, a performance dos funcionais QTP não está entre as melhores para este caso em particular. Aqui, novamente, o funcional BMK forneceu o menor valor entre todos os MADs, 0,24 eV, enquanto que os funcionais QTP alcançaram MADs entre 0,37 eV e 0,46 eV. Entretanto, parece não haver razão científica específica para o BMK sair-se particularmente bem neste caso.

De qualquer maneira, os funcionais QTP, os quais possuem sua origem na COT, podem produzir valores de energia de excitação muito melhores para processos que envolvem transições monoelétrônicas para estados de Rydberg e, principalmente, para estados excitados de valência. O caminho nesta direção envolve o uso de energias orbitais em equações simples derivadas da COT. Assim, utilizando apenas as energias orbitais, CAM-QTP-02 e LC-QTP forneceram desvios entre 2,4 e 2,7 vezes menores para estados de valência e ao redor de 1,5 vezes menores para

estados de Rydberg, quando comparados aos valores alcançados com a TDDFT convencional. Adicionalmente, o uso da TDA também melhorou significativamente a descrição dos valores das excitações de valência para os funcionais QTP.



## 4 PERFORMANCE DE NOVOS FUNCIONAIS DE TROCA-CORRELAÇÃO NA PREDIÇÃO DE ENERGIAS DE EXCITAÇÃO VERTICAIS DE COMPLEXOS METÁLICOS

### 4.1 INTRODUÇÃO

As energias de transições verticais estão entre as propriedades mais importantes dos compostos moleculares, sendo comumente obtidas através do uso da teoria do funcional da densidade dependente do tempo (TDDFT). A escolha pela TDDFT geralmente se dá devido ao tamanho dos sistemas sob investigação, já que metodologias mais avançadas são normalmente restritas a espécies moleculares com poucos elétrons e/ou conjuntos de funções de base pequenos. Há diversos estudos na literatura que são focados em buscar o melhor funcional de troca-correlação (XC) para simular energias de excitação verticais de moléculas orgânicas (JACQUEMIN *et al.*, 2008; JACQUEMIN *et al.*, 2009; ISEGAWA; PEVERATI; TRUHLAR, 2012; SILVA-JUNIOR *et al.*, 2008). Um recente estudo realizado por nosso grupo, demonstrou que os funcionais desenvolvidos sob os argumentos da Teoria do Orbital Correlacionado (COT), *i.e.*, funcionais da família QTP, são especialmente bem sucedidos na descrição de transições para estados de transferência de carga (CT) e de Rydberg de pequenas moléculas inorgânicas e orgânicas (MENDES; HAIDUKE; BARTLETT, 2021). No entanto, há uma falta de estudos sistemáticos que visem responder esta mesma pergunta para o caso de complexos metálicos. Entre os problemas para a realização de tais estudos se sabe que cálculos de estrutura eletrônica de complexos metálicos frequentemente requerem o uso de metodologias computacionais muito mais complexas para alcançar resultados mais precisos, tais como tratamentos multireferenciais. Este tipo de aproximação é dependente do espaço ativo selecionado, mas normalmente restringe o tamanho do conjunto de funções de base a ser utilizado, de forma que este aspecto introduz sérias limitações para a obtenção de valores de referência confiáveis para avaliar outros métodos. Alternativamente, há dados experimentais disponíveis para complexos metálicos, os quais podem ser usados em tais comparações.

Por exemplo, pode-se mencionar a investigação realizada por Latouche e colaboradores (LATOUCHE *et al.*, 2015), que avaliaram o desempenho de nove funcionais XC na obtenção de propriedades óticas de complexos de irídio (III) e platina (II). Eles perceberam que há uma pequena dependência com o tamanho do conjunto de funções de base e concluíram que funcionais híbridos que possuem termo de troca ( $E_x$ ) similar se comportam de forma parecida para energias de excitação verticais, independentemente do termo de correlação ( $E_c$ ) selecionado. Adicionalmente, funcionais híbridos com correções de longo alcance (RSHs), *e.g.*, CAM-B3LYP, superestimam essa propriedade, enquanto que funcionais baseados na aproximação do gradiente generalizado (GGA) e meta-GGAs fornecem resultados subestimados. Em outro estudo, Atkins e colaboradores (ATKINS *et al.*, 2017) compararam a performance de vinte e nove funcionais XC

na predição de energias de gap entre bandas e energias de excitação verticais de três complexos de rutênio (II) diferentes. Os melhores resultados para energias verticais foram obtidos por funcionais híbridos e também, por suas versões meta-híbridos e com correções de longo alcance, enquanto que GGAs e meta-GGAs fornecem melhores valores para energias de gap entre bandas.

Porém, a avaliação adequada do desempenho de um determinado método teórico na predição de valores de energia de transição vertical não é uma tarefa simples, já que geralmente se compara valores calculados com dados experimentais. Primeiro, os cálculos teóricos da posição de bandas de absorção eletrônica são frequentemente realizados na geometria de equilíbrio do estado fundamental sem incluir qualquer correção vibracional (ADAMO; JACQUEMIN, 2013; LAURENT; JACQUEMIN, 2013). Há também considerações práticas que podem afetar significativamente a qualidade dos resultados de um dado método, como, por exemplo, o erro de usar conjuntos de funções de base finitos (ROZA; DILABIO, 2020; GINER *et al.*, 2019), e a necessidade de incluir correções adicionais (tais como efeitos relativísticos) (ROSA *et al.*, 1999; CANTERO-LÓPEZ; PÁEZ-HERNÁNDEZ; ARRATIA-PÉREZ, 2017). Além dessas considerações, os valores experimentais são normalmente extraídos do máximo da banda de absorção eletrônica, o que pode incluir erros devido a superposição de bandas e estruturas vibracionais dentro destas bandas. Portanto, a comparação direta entre teoria e experimento não é, nesse caso, a melhor abordagem. Alternativamente, os valores experimentais poderiam ser melhor utilizados na avaliação de um método teórico se a forma de comparação escolhida fosse por meio da realização de regressões lineares entre experimento e teoria, uma vez que as dificuldades que podem surgir devido a possíveis erros sistemáticos advindos de algumas das fontes citadas anteriormente poderiam ser superadas desta maneira. Por exemplo, a negligência das energias vibracionais do ponto zero (ZPEs - do inglês *Zero-point Energies*) do estado fundamental durante o cálculo das transições verticais pode introduzir erros sistemáticos, resultando em estimativas teóricas maiores do que os valores experimentais por um fator próximo às ZPEs.

Esta etapa visa investigar, através do uso da TDDFT, a performance de um vasto conjunto de funcionais XC na predição das energias de excitação verticais de um grupo de complexos metálicos, dentre os quais, constam sistemas de diferentes grupos ligantes, incluindo sistemas notoriamente problemáticos como, por exemplo, os complexos do tipo  $M(\text{CO})_n$ . No entanto, é importante deixar claro que este trabalho objetiva investigar o desempenho comparativo geral dos funcionais da família QTP, tanto em sistemas mais bem comportados como nas situações mais gerais, o que certamente engloba os casos problemáticos em questão. Além disso, foi investigado o efeito dos conjuntos de funções de base de dois tamanhos diferentes (conjuntos complementados com funções difusas de qualidade duplo- e triplo-  $\zeta$  de valência). Valores experimentais são empregados como referência para comparação com os resultados de métodos teóricos. A comparação foi realizada através de parâmetros advindos de regressão linear.

## 4.2 DETALHES COMPUTACIONAIS

Todos os cálculos de estrutura eletrônica foram realizados em geometrias experimentais com o auxílio do pacote computacional Gaussian 09 rev. D01 (FRISCH *et al.*, 2009). Foram considerados vinte e dois funcionais de troca-correlação (XC) através do formalismo da TDDFT. O método de Hartree-Fock também foi incluído neste trabalho por meio da aproximação de fase randômica (RPA). Os funcionais foram escolhidos a fim de representar todos os degraus da escada de Jacó da DFT, ou seja, aproximação da densidade local (LDA), aproximação do gradiente generalizado (GGA), meta-GGAs, híbridos, meta-híbrido-GGAs e híbridos com correções de longo alcance (RSHs). Todos esses funcionais são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Funcionais de troca-correlação considerados neste trabalho. ( $E_X^{HF}$ ).

Funcionais XC	Tipo	$E_X^{HF}$ (%) <sup>a</sup>	Ref.
HF	—	100%	(HARTREE, 1928), (FOCK, 1930), (SLATER, 1930)
SVWN5	LDA	0	(SLATER; JOHNSON, 1972); (VOSKO; WILK; NUSAIR, 1980)
BLYP	GGA	0	(BECKE, 1988); (LEE; YANG; PARR, 1988)
BP86	GGA	0	(BECKE, 1988); (PERDEW, 1986)
M06-L	meta-GGA	0	(ZHAO; TRUHLAR, 2006b)
TPSS	meta-GGA	0	(TAO <i>et al.</i> , 2003)
$\tau$ -HCTH	meta-GGA	0	(BOESE; HANDY, 2002)
B3LYP	Híbrido	20	(BECKE, 1993); (LEE; YANG; PARR, 1988)
B3P86	Híbrido	20	(BECKE, 1993); (PERDEW, 1986)
mPW1PW91	Híbrido	25	(ADAMO; BARONE, 1998)
PBE0	Híbrido	25	(ADAMO; BARONE, 1999)
BMK	meta-híbrido-GGA	42	(BOESE; MARTIN, 2004)
M06-HF	meta-híbrido-GGA	100	(ZHAO; TRUHLAR, 2006a)
M06-2X	meta-híbrido-GGA	54	(ZHAO; TRUHLAR, 2008)
CAM-B3LYP	RSH	19-65	(YANAI; TEW; HANDY, 2004)
LC-PBEPBE	RSH	0-100	(IIKURA <i>et al.</i> , 2001)
LC- $\omega$ PBE	RSH	0-100	(VYDROV; SCUSERIA, 2006)
$\omega$ B97X	RSH	16-100	(CHAI; HEAD-GORDON, 2008b)
$\omega$ B97XD	RSH	22-100	(CHAI; HEAD-GORDON, 2008a)
CAM-QTP-00	RSH	54-91	(VERMA; BARTLETT, 2014)
CAM-QTP-01	RSH	23-100	(JIN; BARTLETT, 2016)
CAM-QTP-02	RSH	28-100	(HAIDUKE; BARTLETT, 2018b)
LC-QTP	RSH	0-100	(HAIDUKE; BARTLETT, 2018b)

<sup>a</sup>  $E_X^{HF}$  refere-se à fração de troca exata incluída no método em questão

Os cálculos foram realizados com conjuntos de funções de base de dois tamanhos diferentes: (1) duplo-  $\zeta$  de valência com funções difusas (rotulado como aDZ): aug-cc-pVDZ e aug-cc-pVDZ-PP (Mo, Ru, W e Sn) e (2) triplo-  $\zeta$  de valência com funções difusas (referido como aTZ): aug-cc-pVTZ e aug-cc-pVTZ-PP (Mo, Ru, W e Sn) (METZ; STOLL; DOLG, 2000; PETERSON *et al.*, 2003; PETERSON *et al.*, 2007; FIGGEN *et al.*, 2009). Em complexos com cromo,  $CrO_4^{-2}$  e  $Cr(CO)_6$ , os valores das excitações verticais são retirados das transições com maior força de oscilador ( $f$ ) entre estados excitados próximos de mesma simetria. Os resultados dos demais complexos metálicos são facilmente detectáveis, pois há uma relação de um para um entre as excitações permitidas obtidas através dos cálculos e os dados experimentais. Além disso, como discutido na introdução deste capítulo, levando em consideração que as estimativas teóricas das energias de transição verticais não são formalmente equivalentes aos valores experimentais

obtidos por espectros ultravioleta/visível (UV), escolheu-se a regressão linear como protocolo estatístico para avaliar os resultados das simulações. Por convenção, os valores experimentais foram sempre mantidos no eixo  $y$  (ordenada), enquanto que os dados teóricos permaneceram no eixo  $x$  (abscissa). Os seguintes parâmetros foram considerados: coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e o erro do coeficiente angular,  $Erro(\alpha)$ , o qual pode ser obtido de acordo com a seguinte equação:

$$Erro(\alpha) = |1 - \alpha|, \quad (4.1)$$

em que  $\alpha$  é a inclinação obtida das correlações lineares. Portanto, os valores de  $Erro(\alpha)$  medem o desvio da inclinação com relação ao valor ideal, que seria unitário.

### 4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 4.3.1 Complexos metálicos

Os complexos metálicos considerados neste trabalho foram aqueles com dados experimentais disponíveis referentes às suas geometrias e seus espectros de absorção eletrônica, ambos em fase gasosa. A Tabela 7 apresenta esses sistemas, assim como seus parâmetros geométricos e seus respectivos grupos pontuais de simetria.

Tabela 7 – Parâmetros estruturais experimentais obtidos em fase gasosa.

Sistema	Comprimento de ligação (Å)	Grupo pontual	Ref.
$MnO_4^-$	1,629	$T_d$	(STÜCKL; DAUL; GÜDEL, 1997)
$CrO_4^{2-}$	1,660	$T_d$	(STÜCKL; DAUL; GÜDEL, 1997)
$RuO_4$	1,705	$T_d$	(STÜCKL; DAUL; GÜDEL, 1997)
$Ni(CO)_4$	1,838 <sup>a</sup> ; 1,141 <sup>b</sup>	$T_d$	(PIERLOOT; TSOKOS; VANQUICKENBORNE, 1996)
$Cr(CO)_6$	1,918 <sup>a</sup> ; 1,141 <sup>b</sup>	$O_h$	(ROSA <i>et al.</i> , 1999)
$Mo(CO)_6$	2,063 <sup>a</sup> ; 1,145 <sup>b</sup>	$O_h$	(ROSA <i>et al.</i> , 1999)
$MoF_6$	1,820	$O_h$	(NAKAI <i>et al.</i> , 1998)
$WF_6$	1,832	$O_h$	(ADAMO; BARONE, 2000)
$TiCl_4$	2,170	$T_d$	(NAKATSUJI <i>et al.</i> , 1992)
$SnCl_4$	2,281	$T_d$	(FUJII; KIMURA, 1970)

<sup>a</sup> M-C;

<sup>b</sup> C-O.

Nesta discussão, os sistemas estudados foram arranjados em três grupos diferentes baseados em seus tipos de ligantes: (1) grupo *tetraoxo*:  $MnO_4^-$ ,  $CrO_4^{2-}$ , e  $RuO_4$ ; (2) grupo *carbonil*:  $Ni(CO)_4$ ,  $Cr(CO)_6$ , e  $Mo(CO)_6$ ; e (3) grupo *haleto*:  $MoF_6$ ,  $WF_6$ ,  $TiCl_4$ , e  $SnCl_4$ . Assim, foi analisado a performance dos funcionais XC em cada grupo, individualmente, e ainda a performance geral dos funcionais (considerando todas as energias de excitação de todos os sistemas simultaneamente).

### 4.3.2 Grupo *Tetraoxo*

Todos os membros do grupo *tetraoxo* pertencem ao grupo pontual  $T_d$ . O complexo  $MnO_4^-$  é o único com quatro bandas de excitação nesta categoria, enquanto que cada um dos demais sistemas mostram em seus espectros eletrônicos três transições. A Tabela 8 ilustra os dados experimentais considerando as excitações eletrônicas dos complexos *tetraoxos*.

Tabela 8 – Energias de excitação experimentais (eV) dos complexos *tetraoxo*, obtidas em fase gasosa

Sistema	Energia (eV)	Estado	Ref.
$MnO_4^-$	2,27	$a^1T_2$	(HOLT; BALLHAUSEN, 1967)
	3,47	$b^1T_2$	(ZIEGLER; RAUK; BAERENDS, 1976)
	3,99	$c^1T_2$	
	5,45	$d^1T_2$	
$CrO_4^{2-}$	3,32	$a^1T_2$	(MÜLLER; DIEMANN, 1971)
	4,53	$b^1T_2$	(ZIEGLER; RAUK; BAERENDS, 1976)
	4,86	$c^1T_2$	
$RuO_4$	3,22	$a^1T_2$	(MÜLLER; DIEMANN, 1971)
	4,09	$b^1T_2$	(ZIEGLER; RAUK; BAERENDS, 1976)
	5,02	$c^1T_2$	

#### 4.3.2.1 Conjuntos de funções de base aDZ

A Figura 7 exhibe os resultados relacionados aos coeficientes de determinação ( $R^2$ ) obtidos para cada método teórico com o conjunto de funções de base aDZ. Os valores das energias de excitação verticais calculados, assim como os coeficientes de determinação e os erros do coeficiente angular, podem ser encontrados nas Tabelas S1-S3 do apêndice B.

O método Hartree-Fock (HF) obtém um dos piores valores de  $R^2$  entre todos os métodos analisados, 0,67. Em seguida, o funcional SVWN5, resulta em um  $R^2$  sutilmente maior do que o do HF, 0,76. Os funcionais GGA, BLYP e BP86 alcançam, respectivamente, valores de 0,69 e 0,74. Estes últimos não fornecem valores de  $R^2$  melhores para os *tetraoxos* em relação ao que foi apresentado por SVWN5 e HF. Três funcionais representam a classe dos meta-GGA, e o melhor resultado entre eles é aquele do  $\tau$ -HCTH, com  $R^2$  de 0,98. TPSS mostra a segunda melhor performance nesta classe, com  $R^2 = 0,94$ , enquanto que o M06-L apresenta o pior valor,  $R^2 = 0,67$ .

Dentre os híbridos, o PBE0 fornece o melhor resultado,  $R^2$  de 0,98, sendo o único funcional com um coeficiente de determinação acima de 0,8 nesta classe. A propósito, mPW1PW91 e B3LYP resultam em  $R^2$  de 0,77 e 0,70, respectivamente. A pior performance dos híbridos é do B3P86,  $R^2$  de 0,66, que também é o pior coeficiente de determinação entre todos aqueles obtidos

para os *tetraoxos* com o conjunto de funções de base aDZ. Nos meta-híbrido-GGAs, o funcional M06-2X possui um  $R^2$  de 0,93, enquanto que o BMK e o M06-HF têm desempenhos piores, com valores de  $R^2$  de 0,81 e 0,84, respectivamente.

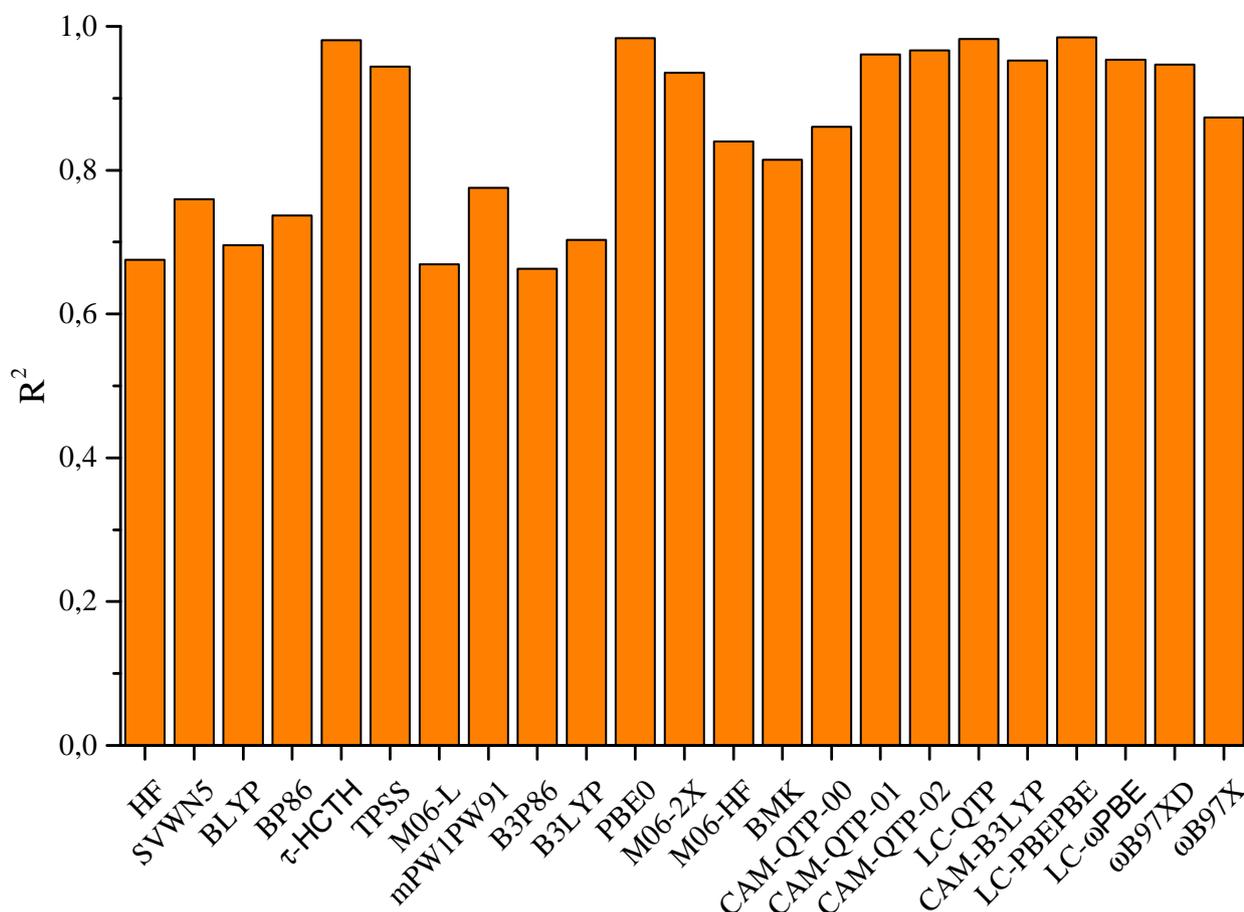


Figura 7 – Coeficientes de determinação ( $R^2$ ) relacionados aos complexos *tetraoxos*, obtidos com o conjunto de funções de base aDZ.

A última classe de funcionais analisados neste trabalho foi a dos RSHs. O funcional CAM-B3LYP, com  $R^2$  de 0,95, apresentou uma performance intermediária nesta classe. Os RSHs da família PBE, LC- $\omega$ PBE e LC-PBEPBE, têm mais sucesso, com  $R^2$  de 0,95 e 0,98, respectivamente. O funcional  $\omega$ B97X e sua versão com correção de dispersão,  $\omega$ B97XD, se comportam de maneiras diferentes. Portanto, enquanto que o  $\omega$ B97X obtém um  $R^2$  de 0,87, o  $\omega$ B97XD alcança um coeficiente de determinação de 0,95. Por fim, entre os funcionais QTP, a melhor performance é aquela do LC-QTP, o qual apresenta  $R^2$  de 0,98. CAM-QTP-01 e CAM-QTP-02 fornecem, respectivamente,  $R^2$  de 0,96 e 0,97. O pior valor entre os RSHs é fornecido pelo CAM-QTP-00, com  $R^2 = 0,86$ .

Em seguida, a Figura 8 ilustra os valores de Erro( $\alpha$ ) (veja a eq. 4.1) obtidos com aDZ. O método HF fornece o maior erro dentro da análise dos *tetraoxos*, 0,47. O funcional LDA

apresenta um  $\text{Erro}(\alpha)$  similar aqueles obtidos por métodos GGA (SVWN5 = 0,22; BLYP = 0,22 e BP86 = 0,20). No caso dos meta-GGAs, a mesma ordem de performance observada nos coeficientes de determinação é mantida. Neste contexto,  $\tau$ -HCTH apresenta o menor  $\text{Erro}(\alpha)$ , 0,02, seguido por TPSS, 0,10, e M06-L, 0,21.

O funcional PBE0 obteve o melhor resultado entre os híbridos, 0,04. O pior desempenho é aquele do funcional B3P86, 0,20. Em seguida, o meta-híbrido-GGA com melhor resultado foi BMK, com  $\text{Erro}(\alpha)$  de 0,02. Em contrapartida, M06-HF e M06-2X apresentaram valores de  $\text{Erro}(\alpha)$  de 0,20 e 0,18, respectivamente.

Em geral, RSH é o grupo de funcionais XC que fornece os melhores resultados de  $\text{Erro}(\alpha)$ . Os maiores e menores valores nesta categoria são obtidos dentro da família QTP, os quais são 0,01 (LC-QTP) e 0,07 (CAM-QTP-02). Além disto, LC- $\omega$ PBE e LC-PBEPBE exibem o mesmo valor de  $\text{Erro}(\alpha)$  que o funcional LC-QTP.

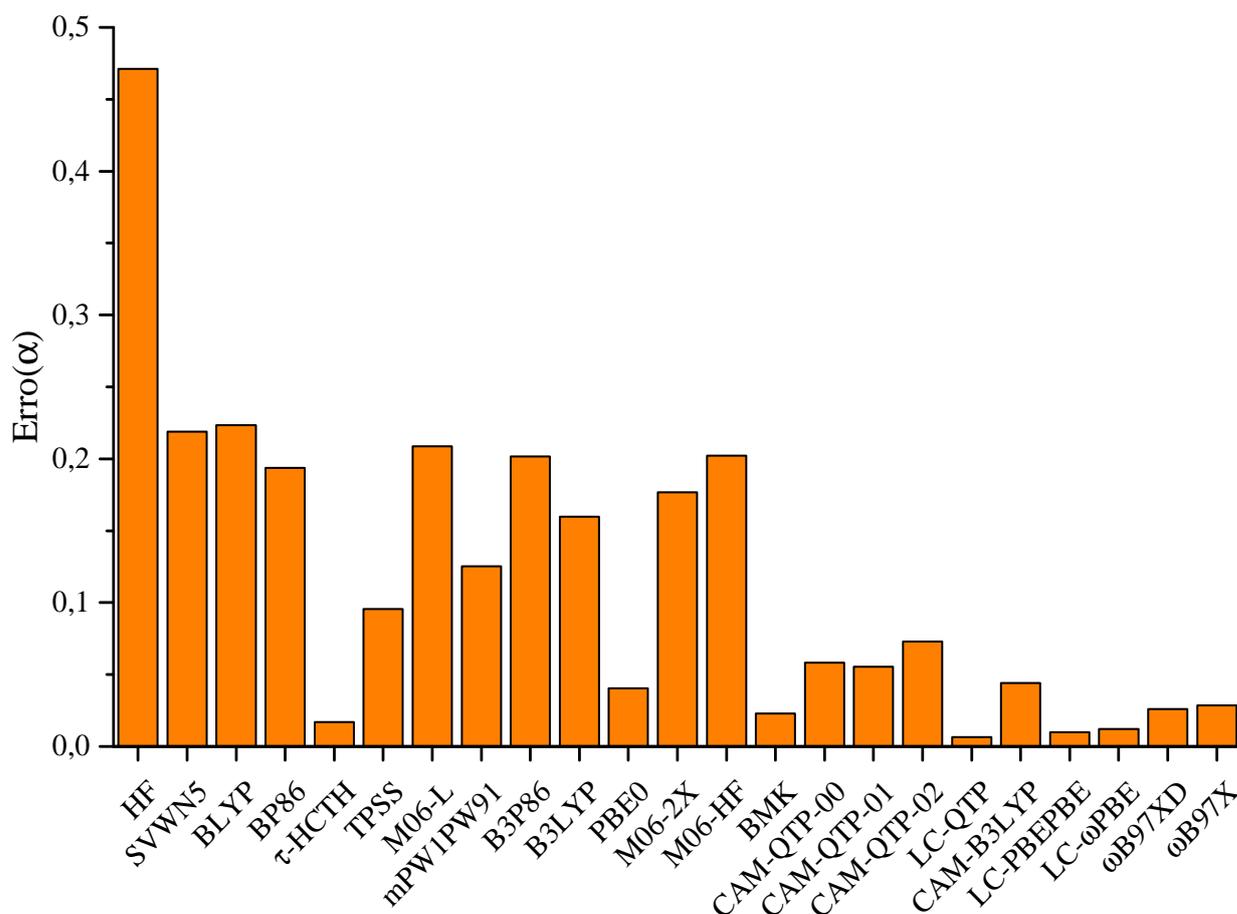


Figura 8 – Valores de  $\text{Erro}(\alpha)$  dos complexos *tetraoxos* obtidos com o conjunto de funções de base aDZ.

#### 4.3.2.2 Conjunto de funções de base aTZ

A Figura 9 mostra os coeficientes de determinação obtidos para os complexos *tetraoxos* com o conjunto de funções de base aTZ, enquanto que os valores calculados das energias de excitação e os parâmetros da regressão linear podem ser vistos nas Tabelas S4-S6 do apêndice B. Em geral, o padrão dos valores advindos da análise com conjuntos aTZ é similar àquele observado nos resultados aDZ. A performance do método HF continua sendo uma das piores,  $R^2$  de 0,69. O funcional LDA, SVWN5, mostra uma melhora bem sutil, 0,78. Os GGAs, novamente, exibem baixos valores de  $R^2$ , entre 0,63 e 0,71.

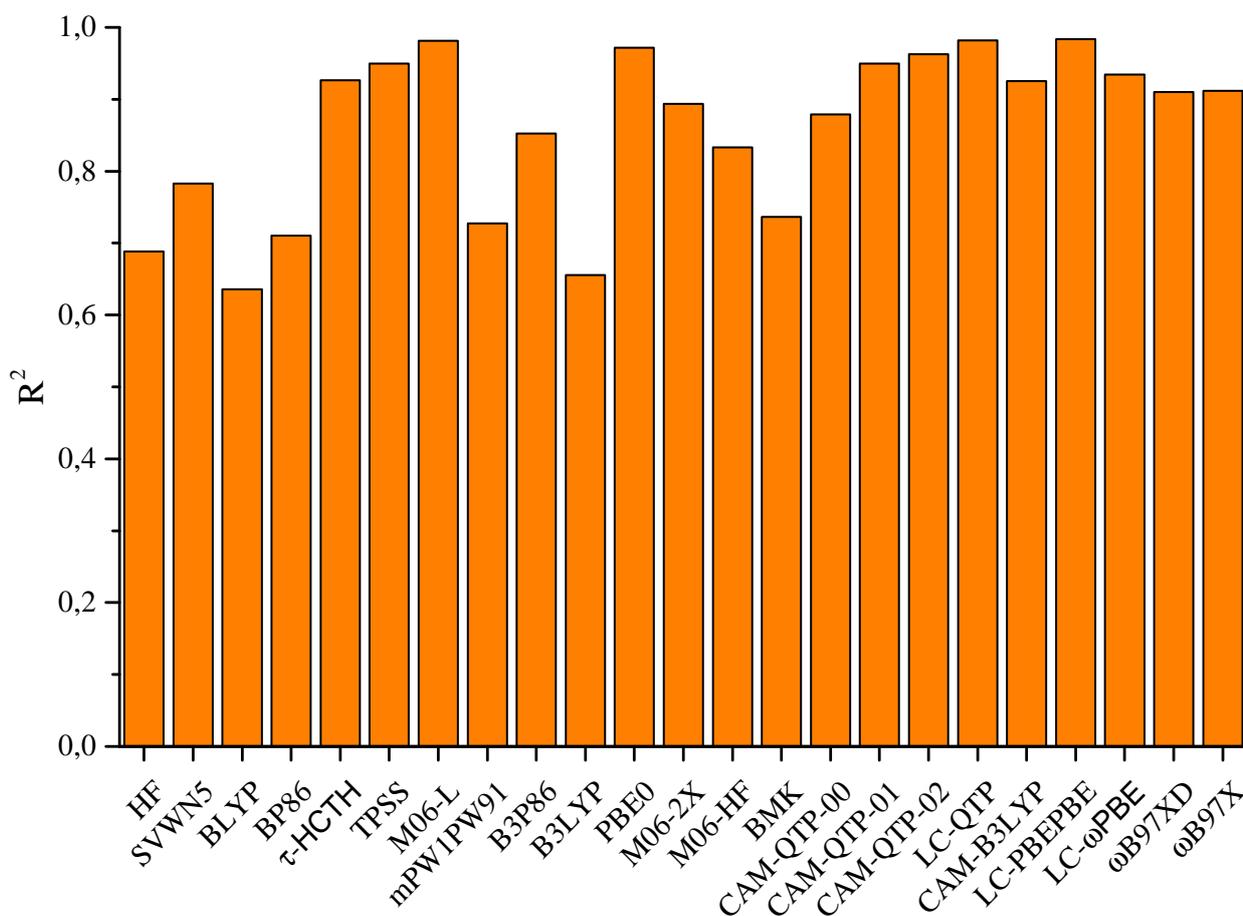


Figura 9 – Coeficientes de determinação ( $R^2$ ) relacionados aos complexos *tetraoxos*, obtidos com o conjunto de funções de base aTZ.

Adicionalmente,  $\tau$ -HCTH e TPSS, do grupo dos meta-GGAs, ainda apresentam valores satisfatórios de  $R^2$ , 0,93 e 0,95, respectivamente. Porém, M06-L agora obtém um  $R^2$  muito melhor comparado com aquele do conjunto aDZ ( $R^2 = 0,98$  para aTZ). Em outras palavras, a performance do M06-L melhora significativamente com o aumento do tamanho do conjunto de funções de base.

O funcional PBE0 continua a exibir a melhor performance dentre os híbridos,  $R^2 = 0,97$ .

Além disso, os funcionais mPW1PW91 e o B3LYP resultam em valores de  $R^2$  de 0,73 e 0,65, respectivamente. O funcional B3P86 fornece um  $R^2$  de 0,85, sendo o único funcional XC nesta categoria a mostrar um avanço mais expressivo com o aumento do tamanho do conjunto de funções de base. M06-2X permanece como o melhor funcional entre os meta-híbrido-GGAs, com  $R^2$  de 0,89. Na sequência, o funcional M06-HF fornece um  $R^2$  de 0,83, enquanto que BMK apresenta o menor coeficiente de determinação deste grupo, 0,74. No entanto, os valores de  $R^2$  dos meta-híbrido-GGAs diminuem de maneira sutil com o aumento do tamanho do conjunto de funções de base.

O comportamento dos RSHs é praticamente o mesmo com ambos os conjuntos de funções de base. CAM-B3LYP produz um  $R^2$  de 0,93, enquanto que LC- $\omega$ PBE e LC-PBEPBE fornecem  $R^2$  de 0,93 e 0,98, respectivamente. Por sua vez,  $\omega$ B97X e  $\omega$ B97XD obtêm  $R^2$  de 0,91. O LC-QTP ainda exhibe o melhor desempenho dentro da família QTP, com  $R^2 = 0,98$ . Os valores de  $R^2$  dos funcionais CAM-QTP-01 e CAM-QTP-02 foram, respectivamente, de 0,95 e 0,96. Por fim, CAM-QTP-00 fornece  $R^2 = 0,88$ .

Os valores de  $\text{Erro}(\alpha)$  para o grupo *tetraoxo*, obtidos com o conjunto de funções de base aTZ são apresentados na Figura 10. Em geral, há apenas pequenas mudanças com o aumento do conjunto de funções de base. Entre HF, LDA e GGAs, os valores dos  $\text{Erro}(\alpha)$  variam entre 0,17 (BP86) e 0,43 (HF). O funcional M06-L alcança o menor  $\text{Erro}(\alpha)$  dentre os meta-GGA, 0,04. TPSS e  $\tau$ -HCTH resultam em valores de 0,11 e 0,12, respectivamente.

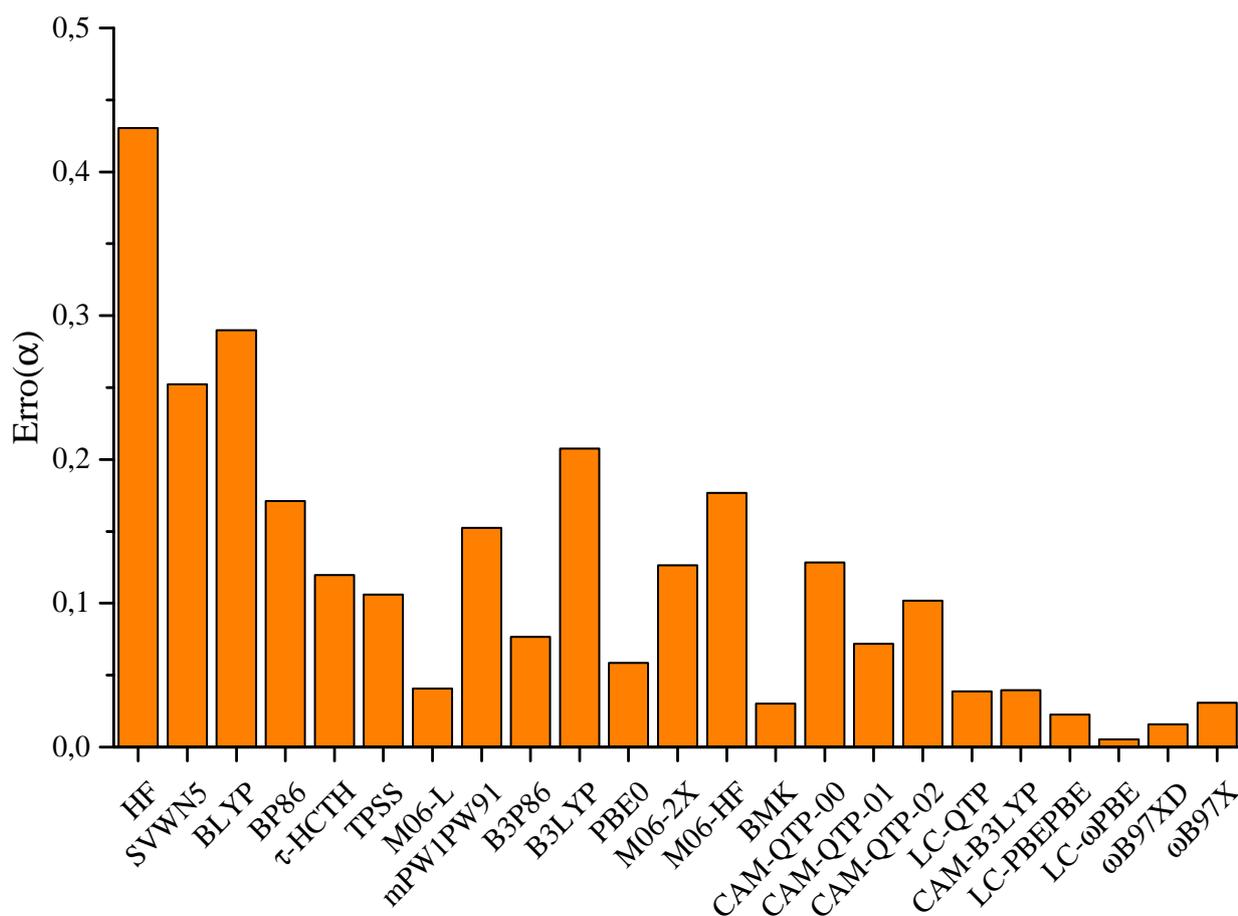


Figura 10 – Valores de  $\text{Erro}(\alpha)$  dos complexos *tetraoxos* obtidos com o conjunto de funções de base aTZ.

O  $\text{Erro}(\alpha)$  para os híbridos varia de 0,06 (PBE0) até 0,21 (B3LYP). Em seguida, BMK é aquele que apresenta o menor erro dentro de sua classe de funcionais, 0,03. M06-2X e M06-HF fornecem  $\text{Erro}(\alpha)$  de 0,12 e 0,18, respectivamente.

Novamente, a classe dos RSH foi, de forma geral, aquela com os menores valores de  $\text{Erro}(\alpha)$  quando comparados aos funcionais das outras classes. Os valores de  $\text{Erro}(\alpha)$  para os funcionais QTP variam entre 0,04 (LC-QTP) e 0,13 (CAM-QTP-00). Quanto aos funcionais da família PBE, LC- $\omega$ PBE e LC-PBEPBE, estes fornecem  $\text{Erro}(\alpha)$  de 0,01 e 0,02, respectivamente. Os funcionais  $\omega$ B97X e  $\omega$ B97XD também apresentam desempenhos satisfatórios, pois seus valores de  $\text{Erro}(\alpha)$  foram de 0,03 e 0,01, respectivamente.

Em resumo, os RSHs usualmente exibem a melhor performance geral para as energias de excitação verticais dos complexos *tetraoxos*, de acordo com o que foi avaliado através dos coeficientes de determinação e erros do coeficiente angular obtidos por regressão linear em relação aos dados experimentais.

### 4.3.3 Grupo *carbonil*

A Tabela 9 apresenta os complexos metálicos de transição do grupo *carbonil*, mostrando também os respectivos dados experimentais relacionados às energias de excitação eletrônicas. O grupo *carbonil* é composto por três complexos, dentre os quais o  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  possui três máximos no seu espectro de absorção eletrônica, enquanto que  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  e  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  contribuem para a análise com dois valores de energia de excitação, cada um.

Tabela 9 – Energias de excitação eletrônicas (eV) dos complexos do grupo *carbonil*, obtidas em fase gasosa.

Sistema	Energia (eV)	Estado	Ref.
$\text{Ni}(\text{CO})_4$	4,6	$a^1T_2$	(PIERLOOT; TSOKOS; VANQUICKENBORNE, 1996)
	5,4	$b^1T_2$	
	6,0	$c^1T_2$	
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	4,43	$a^1T_{1u}$	(ROSA <i>et al.</i> , 1999)
	5,41	$b^1T_{1u}$	
$\text{Mo}(\text{CO})_6$	4,33	$a^1T_{1u}$	(ROSA <i>et al.</i> , 1999)
	5,45	$b^1T_{1u}$	

#### 4.3.3.1 Conjunto de funções de base aDZ

A Figura 11 mostra os valores referentes aos coeficientes de determinação para os complexos de *carbonilas* obtidos no nível aDZ. Em geral, como pode ser observado pelos valores do  $R^2$ , muitos dos métodos sob estudo apresentam performances ruins nas simulações das energias de excitação destes complexos. HF obtém  $R^2$  de apenas 0,25. O LDA, SVWN5, sai-se muito melhor que o HF, com  $R^2 = 0,89$ . Os métodos GGA, assim como LDA, também fornecem valores de coeficientes de determinação entre os melhores. Neste caso, BLYP e BP86 tem um  $R^2$  de 0,88. Um dos funcionais meta-GGA,  $\tau$ -HCTH, produz o melhor valor dentro de toda análise (juntamente com SVWN5), com  $R^2 = 0,89$ . Em contraste, os demais meta-GGAs, M06-L e TPSS, alcançam valores de coeficiente de determinação de somente 0,69.

Todos os funcionais híbridos obtiveram performances similares, com valores de  $R^2$  variando entre 0,78 e 0,79. Entre os meta-híbrido-GGAs, BMK obtém  $R^2 = 0,54$ , seguido por M06-2X, com  $R^2 = 0,42$ . O pior desempenho entre todos os métodos foi também de um dos membros do grupo meta-híbrido-GGA, o M06-HF, com  $R^2 = 0,19$ .

A performance dos RSHs para o caso das *carbonilas* metálicas foi intermediária se comparada a todos os outros funcionais. Quase todos esses RSHs resultam em coeficientes de determinação acima de 0,70, exceto pelo CAM-QTP-00, que obteve  $R^2$  de 0,51. Os demais funcionais QTP possuem  $R^2$  de 0,70 (CAM-QTP-02); 0,72 (CAM-QTP-01) e 0,79 (LC-QTP). O coeficiente de determinação do CAM-B3LYP é de 0,72, enquanto os funcionais  $\omega$ B97X e

$\omega$ B97XD apresentam  $R^2$  de 0,77 e 0,71, respectivamente. LC-PBEPBE mostra um  $R^2$  de 0,79. Por fim, o melhor resultado dos RSHs foi aquele do LC- $\omega$ PBE, com  $R^2 = 0,80$ .

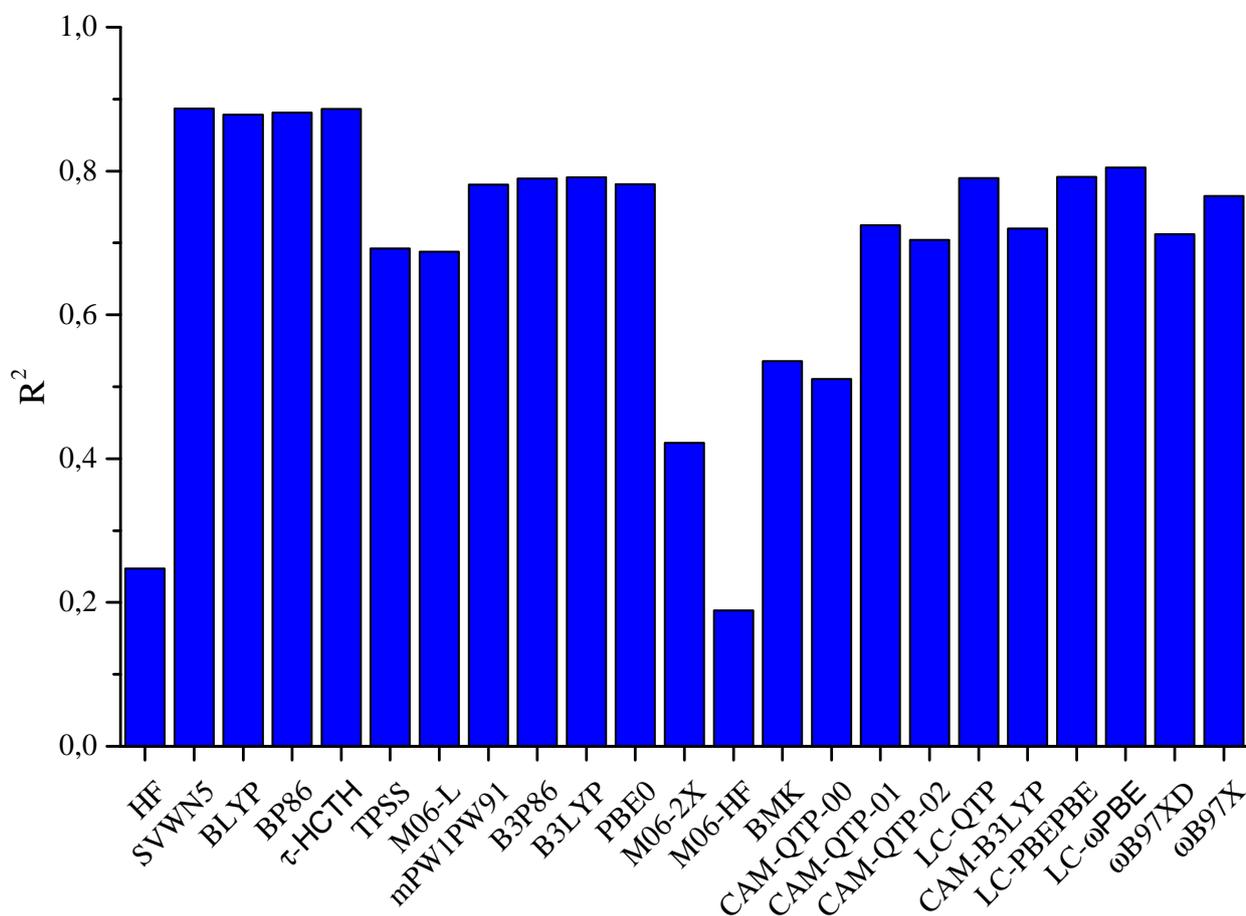


Figura 11 – Coeficientes de determinação ( $R^2$ ) relacionados aos complexos do grupo *carbonil*, obtidos com o conjunto de funções de base aDZ.

A Figura 12 mostra os resultados do Erro( $\alpha$ ) relacionados às *carbonilas*, calculado no nível aDZ. O Hartree-Fock tem o segundo maior valor do Erro( $\alpha$ ), 0,69. Os funcionais das classes local e semi-local exibem valores de Erro( $\alpha$ ) similares, em torno de 0,25. O menor Erro( $\alpha$ ) dos meta-GGA é fornecido pelo  $\tau$ -HCTH, 0,23. De forma contrária, o M06-L resulta no maior valor do Erro( $\alpha$ ) desta categoria, 0,30.

O Erro( $\alpha$ ) dos funcionais híbridos varia de 0,30 até 0,32, sendo maior que os valores advindos dos funcionais LDA, GGAs e meta-GGAs. A classe XC que apresenta os maiores valores de Erro( $\alpha$ ) é a àquela dos meta-híbrido-GGAs. O pior valor nesta classe é 0,72, do M06-HF, seguido do Erro( $\alpha$ ) obtido pelo M06-2X, 0,48, e BMK, 0,41.

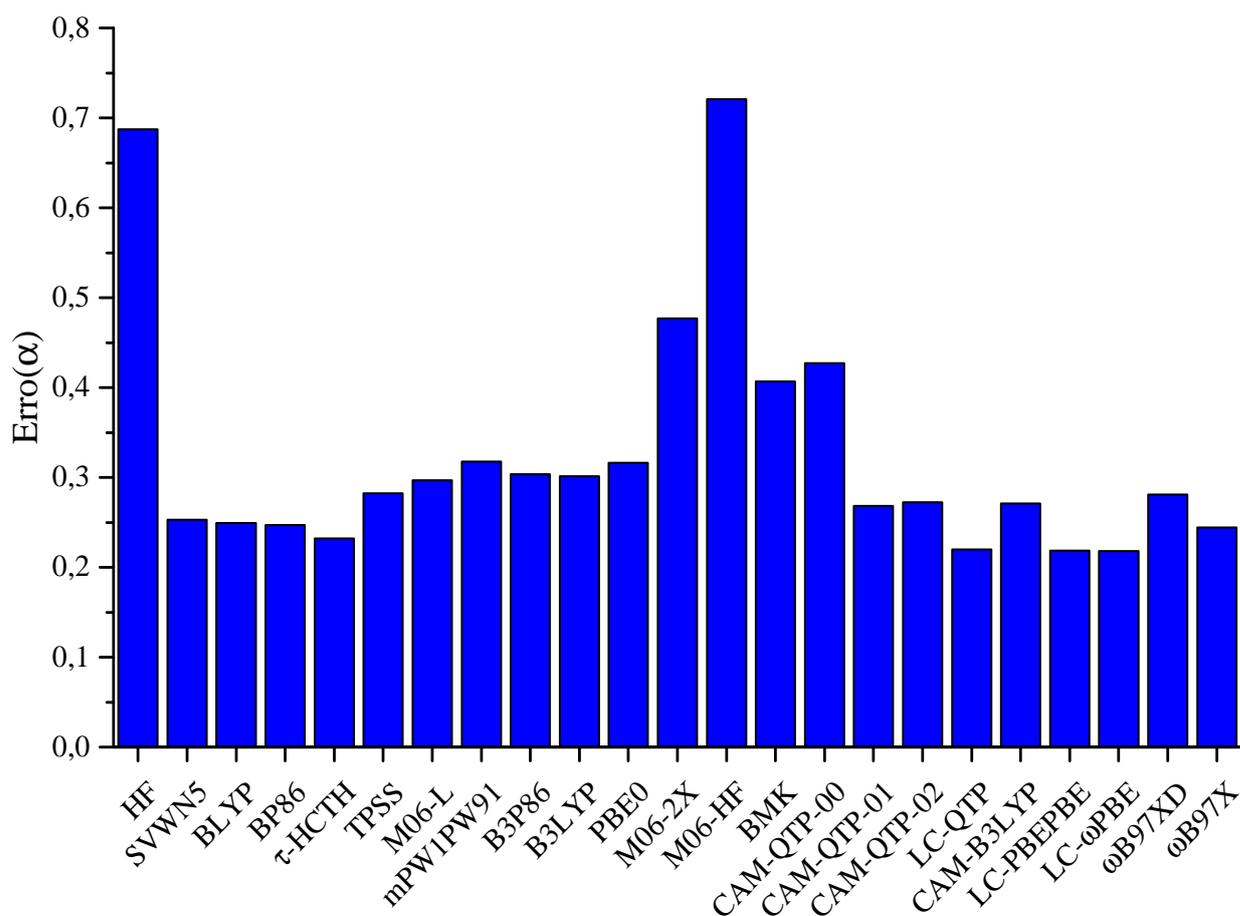


Figura 12 – Valores de Erro( $\alpha$ ) dos complexos do grupo *carbonil* obtidos com o conjunto de funções de base aDZ.

Na sequência, os menores valores de Erro( $\alpha$ ), 0,22, são fornecidos por três funcionais RSHs, LC- $\omega$ PBE, LC-PBEPBE e LC-QTP. Por outro lado, o maior Erro( $\alpha$ ) desta classe é obtido com CAM-QTP-00, 0,43, enquanto que os demais RSHs fornecem erros em torno de 0,28.

#### 4.3.3.2 Conjunto de funções de base aTZ

Os valores dos coeficientes de determinação das *carbonilas* que foram calculados com o conjunto de funções de base aTZ são exibidos na Figura 13. O padrão destes valores são similares àqueles obtidos com o conjunto menor de funções de base, aDZ. O método HF continua mostrando o segundo pior desempenho entre todos os tratamentos sob estudo, com  $R^2 = 0,25$ . SVWN5 e BLYP não apresentam nenhuma modificação em seus respectivos coeficientes de determinação com a mudança do conjunto de funções de base (0,89 e 0,88). BP86 mostra uma diminuição na performance com o aumento do conjunto de funções de base, provendo um menor valor de  $R^2$ , 0,73. TPSS e M06-L também resultam em valores de  $R^2$  praticamente iguais, ao redor de 0,70. Além disso, o funcional  $\tau$ -HCTH propicia um menor valor de  $R^2$  com o aumento do conjunto de funções de base, 0,71.

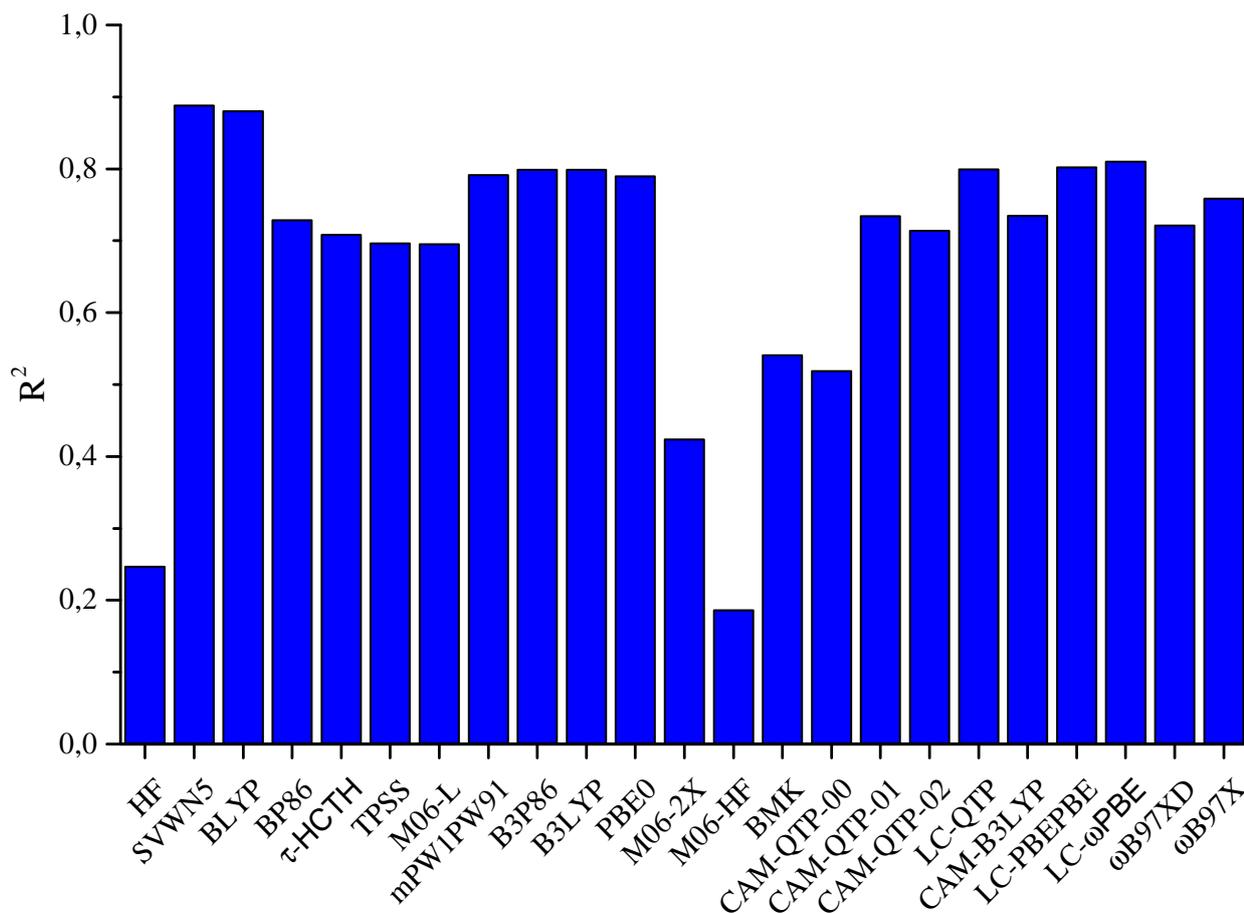


Figura 13 – Coeficientes de determinação ( $R^2$ ) relacionados aos complexos do grupo *carbonil*, obtidos com o conjunto de funções de base aTZ.

Mais uma vez, o mesmo comportamento foi observado no caso da classe dos híbridos, em que os resultados foram apenas sutilmente diferentes daqueles obtidos com aDZ. Neste caso, os coeficientes de determinação resultantes variam de 0,79 a 0,80. Em seguida, os meta-híbrido-GGAs novamente exibiram os resultados gerais mais insatisfatórios relacionados às energias de excitação dos complexos do grupo *carbonil*, sendo que M06-HF obteve o pior resultado entre todos os métodos,  $R^2 = 0,19$ , enquanto que M06-2X e BMK apresentam  $R^2$  de apenas 0,42 e 0,54, respectivamente.

Dentre os RSHs, apenas alguns funcionais tiveram uma performance com  $R^2 \geq 0,8$  e com pequenas variações resultantes do aumento do conjunto de funções de base. Entre esses métodos, estão aqueles da família PBE, LC- $\omega$ PBE e LC-PBEPBE, os quais obtiveram  $R^2$  de 0,81 e 0,80, respectivamente. Além disto, o funcional  $\omega$ B97X ( $R^2 = 0,76$ ) se sai um pouco melhor que  $\omega$ B97XD ( $R^2 = 0,72$ ). Nestas condições, o coeficiente de determinação do CAM-B3LYP é de 0,73. Dentre os funcionais da família QTP, CAM-QTP-00 exhibe novamente o pior valor de  $R^2$ , 0,52. Em seguida, CAM-QTP-01 e CAM-QTP-02 fornecem  $R^2$  de 0,73 e 0,71, respectivamente, enquanto que o melhor resultado dessa família vem do funcional LC-QTP, com  $R^2 = 0,80$ .

A Figura 14 apresenta os valores de  $\text{Erro}(\alpha)$  obtidos com o conjunto de funções de base aTZ que, outra vez, são similares aqueles obtidos com aDZ.

De fato, HF e SVWN5 fornecem os mesmos valores de  $\text{Erro}(\alpha)$  que aqueles de aDZ (0,69 e 0,25). Um dos GGAs exibiu mudanças significativas em ambos os conjuntos de funções de base. Assim, enquanto que BLYP ( $\text{Erro}(\alpha) = 0,25$ ) apresenta similaridades entre os dois resultados, o funcional BP86 mostra um aumento no valor do erro de 0,18 com respeito ao valor obtido em aDZ, com  $\text{Erro}(\alpha) = 0,43$ .

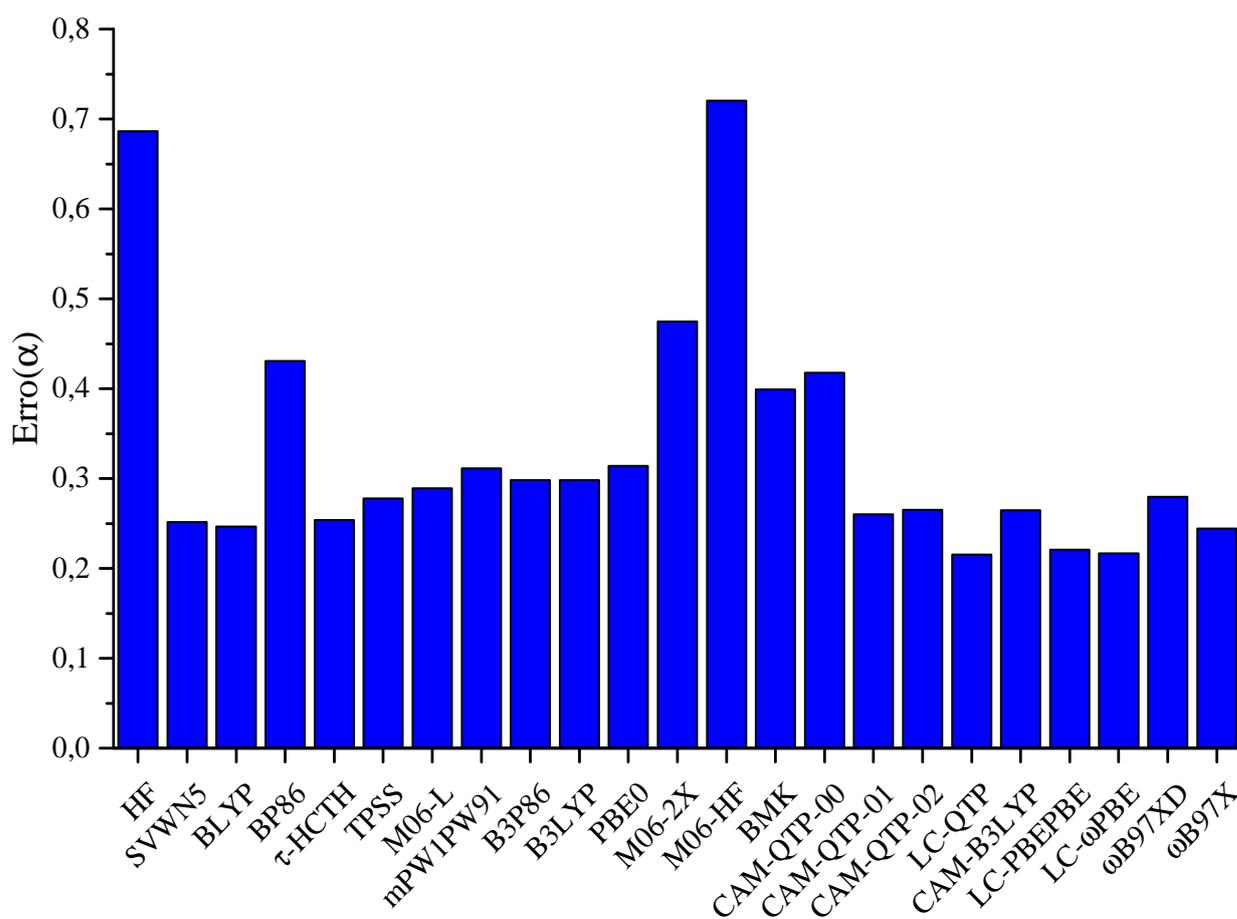


Figura 14 – Valores de  $\text{Erro}(\alpha)$  dos complexos do grupo *carbonil* obtidos com o conjunto de funções de base aTZ.

Os meta-GGAs apresentam  $\text{Erro}(\alpha)$  variando de 0,25 a 0,29, de forma similar ao que foi obtido em aDZ. Os funcionais híbridos apresentam performances análogas. O menor valor do  $\text{Erro}(\alpha)$  foi de 0,30, advindo de B3LYP e B3P86. Os demais funcionais híbridos, PBE0 e mPW1PW91 obtiveram erros de 0,31. Novamente, a classe dos meta-híbrido-GGAs apresentam, em geral, os maiores valores de  $\text{Erro}(\alpha)$ , os quais ficam entre 0,40 (BMK) e 0,72 (M06-HF). Assim, o  $\text{Erro}(\alpha)$  do M06-HF representa o maior valor ilustrado na Figura 14.

Os valores referentes aos  $\text{Erro}(\alpha)$  dos funcionais RSHs não apresentam diferenças

consideráveis daqueles obtidos por esses mesmos funcionais com aDZ. Os melhores resultados são fornecidos por LC-QTP, LC-PBEPBE e LC- $\omega$ PBE,  $\text{Error}(\alpha) = 0,22$ , que é o menor valor entre todos aqueles obtidos pelos métodos investigados.

Em resumo, os dados obtidos para energias de excitação de *carbonilas* sugerem que a inclusão de frações altas de energia de troca exata em interações de curto alcance resulta em coeficientes de determinação menores e valores altos de  $\text{Erro}(\alpha)$ . Neste caso, LDA e GGAs apresentam as melhores performances, seguidos pelos híbridos e quase todos os RSHs. Talvez, a razão para este comportamento peculiar seja devido a um maior caráter multirreferencial na descrição da estrutura eletrônica dos complexos do grupo *carbonil* (PIERLOOT; TSOKOS; VANQUICKENBORNE, 1996). Métodos multiconfiguracionais têm sido aplicados para investigar as energias de excitação deste tipo de complexo, de tal maneira que a descrição quantitativa das transições do complexo  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  parecem requerer esse tipo de tratamento (AMOR *et al.*, 2006).

#### 4.3.4 Grupo *Haletos*

Este grupo contém quatro complexos metálicos e exibe o maior número de valores de energias de excitação como referência, dezenove. A Tabela 10 apresenta os dados experimentais para essas energias de transição, que, como de costume, foram obtidas em fase gasosa.

Tabela 10 – Energias de excitação experimentais (eV) dos complexos *haletos* obtidas em fase gasosa.

Sistema	Energia (eV)	Estado	Ref.
MoF <sub>6</sub>	5,90	a <sup>1</sup> T <sub>1u</sub>	(NAKAI <i>et al.</i> , 1998)
	6,54	b <sup>1</sup> T <sub>1u</sub>	
	7,12	c <sup>1</sup> T <sub>1u</sub>	
TiCl <sub>4</sub>	4,43	a <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	(NAKATSUJI <i>et al.</i> , 1992)
	5,38	b <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	
	7,07	e <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	
	7,39	c <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	
	9,35	d <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	
	10,04	e <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	
WF <sub>6</sub>	7,23	a <sup>1</sup> T <sub>2g</sub>	(PETIT; MALDIVI; ADAMO, 2005)
	8,05	b <sup>1</sup> T <sub>2g</sub>	
	8,60	c <sup>1</sup> T <sub>2g</sub>	
SnCl <sub>4</sub>	6,23	a <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	(IVERSON; RUSSELL, 1973)
	7,80	b <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	
	8,67	c <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	
	9,37	d <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	
	9,81	e <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	
	10,28	f <sup>1</sup> E	
	10,50	g <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	

##### 4.3.4.1 Conjunto de funções de base aDZ.

Como pode ser observado na Figura 15, o método HF tem performance satisfatória para o caso dos complexos do grupo *haletos*, com R<sup>2</sup> de 0,89. Por outro lado, o SVWN5 mostra o pior valor entre os coeficientes de determinação exibidos na Figura 15, R<sup>2</sup> = 0,54. Os GGAs investigados, BP86 e BLYP, fornecem valores de R<sup>2</sup> de 0,59 e 0,58, respectivamente. Os meta-GGAs, TPSS,  $\tau$ -HCTH e M06-L, obtêm valores similares àqueles dos GGAs, com R<sup>2</sup> de 0,58, 0,60 e 0,61, respectivamente.

Na sequência, os funcionais híbridos apresentam avanços nos resultados quando comparados a métodos pertencentes a degraus mais baixos da escada de Jacó da DFT. Seus coeficientes de determinação ficaram acima entre 0,96 e 0,97. Outros funcionais que propiciam  $R^2$  de 0,97 foram meta-híbrido-GGAs, BMK e M06-2X, enquanto que o M06-HF resultou em um valor menor,  $R^2 = 0,72$ .

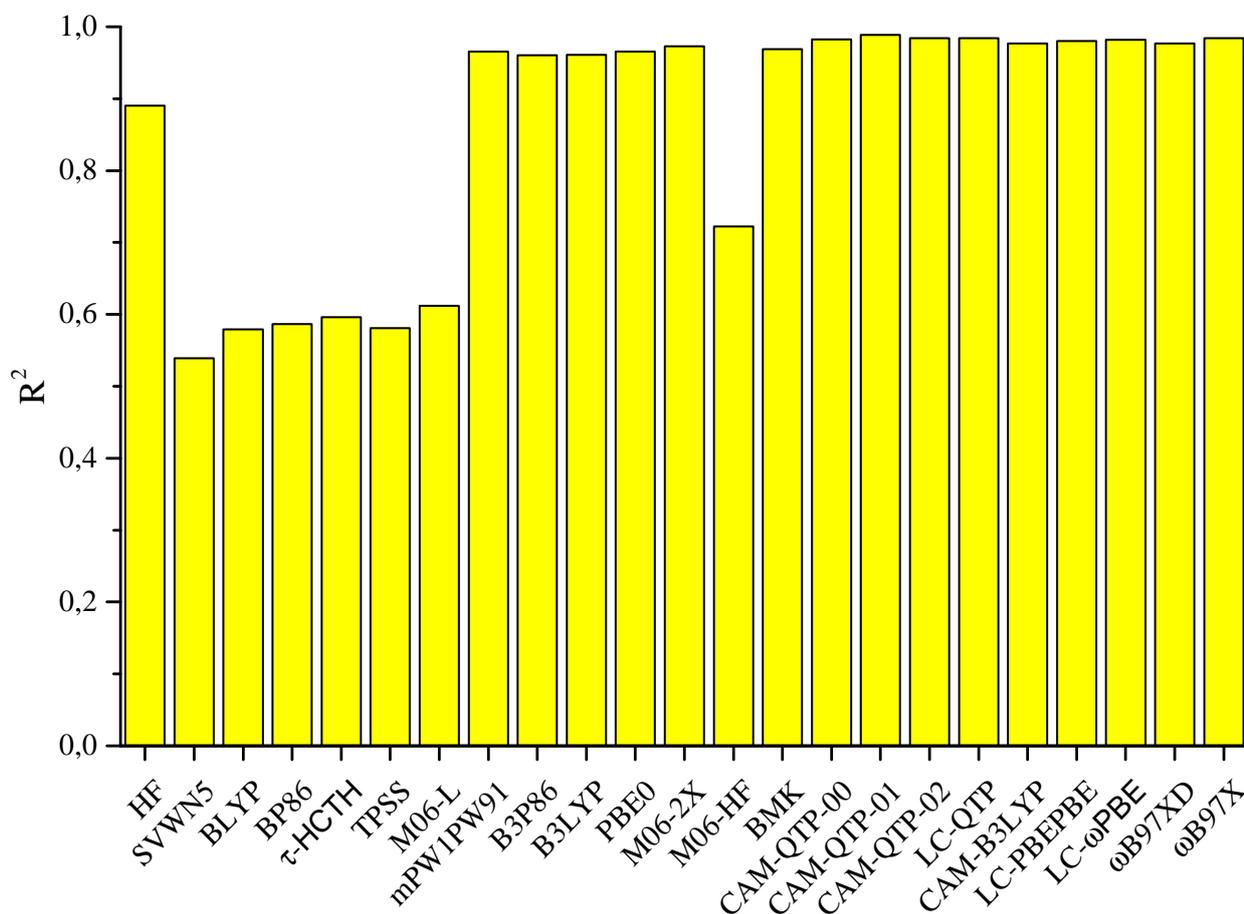


Figura 15 – Coeficientes de determinação ( $R^2$ ) relacionados aos complexos do grupo *haletos*, obtidos com o conjunto de funções de base aDZ.

Finalmente, a classe dos RSHs mostra os melhores desempenhos para os complexos do grupo *haletos*, com todos os seus funcionais apresentando  $R^2 \geq 0,98$ . Neste contexto, CAM-QTP-01, fornece o maior valor de coeficiente de determinação entre todos os obtidos neste estudo,  $R^2 = 0,99$ , enquanto que os demais RSHs exibem  $R^2 = 0,98$ .

A Figura 16 traz os resultados referentes aos valores de Erro( $\alpha$ ) para os complexos *haletos* obtidos com o conjunto de funções de base aDZ. Primeiramente, o HF fornece um erro de 0,07. Depois, SVWN5 provê o maior Erro( $\alpha$ ) contido na Figura 16, 0,31. Os funcionais GGA fornecem valores de Erro( $\alpha$ ) similares ao obtido pelo funcional LDA, ou seja, BLYP = 0,28 e BP86 = 0,29. O melhor resultado obtido por um funcional meta-GGA é aquele do M06-L (Erro( $\alpha$ ) = 0,27), enquanto que TPSS e  $\tau$ -HCTH alcançam erros de 0,29 e 0,31, respectivamente.

Dentro da classe dos híbridos, o maior  $\text{Erro}(\alpha)$  é fornecido pelo B3LYP (0,08) e o menor pelo B3P86 (0,01). Mudando para a classe dos funcionais meta-híbrido-GGAs, o pior  $\text{Erro}(\alpha)$  é aquele do M06-2X, 0,07, enquanto que M06-HF (0,04) e BMK (0,05) fornecem valores similares de  $\text{Erro}(\alpha)$  entre eles. Entre os RSHs, ambos os funcionais LC- $\omega$ PBE e LC-PBEPBE obtêm o mesmo valor de erro, 0,10, o qual é o maior desta classe. O menor desses valores é dado pelo  $\omega$ B97XD (0,01). Todos os funcionais QTP exibem valores de  $\text{Erro}(\alpha)$  abaixo de 0,05, com o melhor desempenho sendo aquele do CAM-QTP-00 e CAM-QTP-02,  $\text{Erro}(\alpha) = 0,02$ .

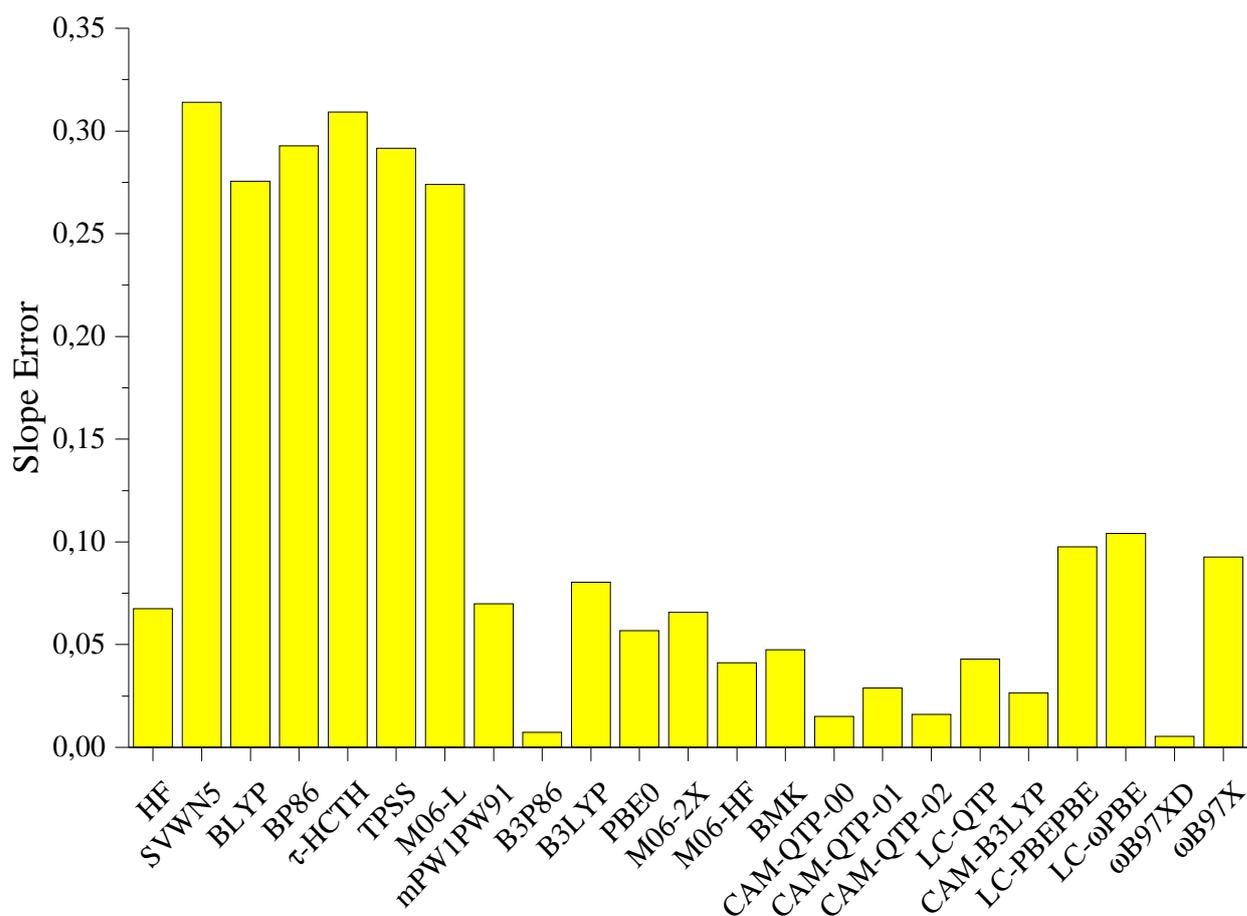


Figura 16 – Valores de  $\text{Erro}(\alpha)$  dos complexos do grupo *haletos* obtidos com o conjunto de funções de base aDZ.

#### 4.3.4.2 Conjunto de funções de base aTZ.

Os coeficientes de determinação obtidos para os complexos do grupo *haletos* com o conjunto de funções de base aTZ estão ilustrados na Figura 17. Novamente, o método HF ( $R^2 = 0,86$ ) mostra uma performance melhor que aqueles dos funcionais LDA, GGAs e meta-GGAs, que apresentam valores de  $R^2$  entre 0,53 e 0,61. Todos esses funcionais XC fornecem praticamente os mesmos valores de  $R^2$  em ambos os conjuntos de funções de base.

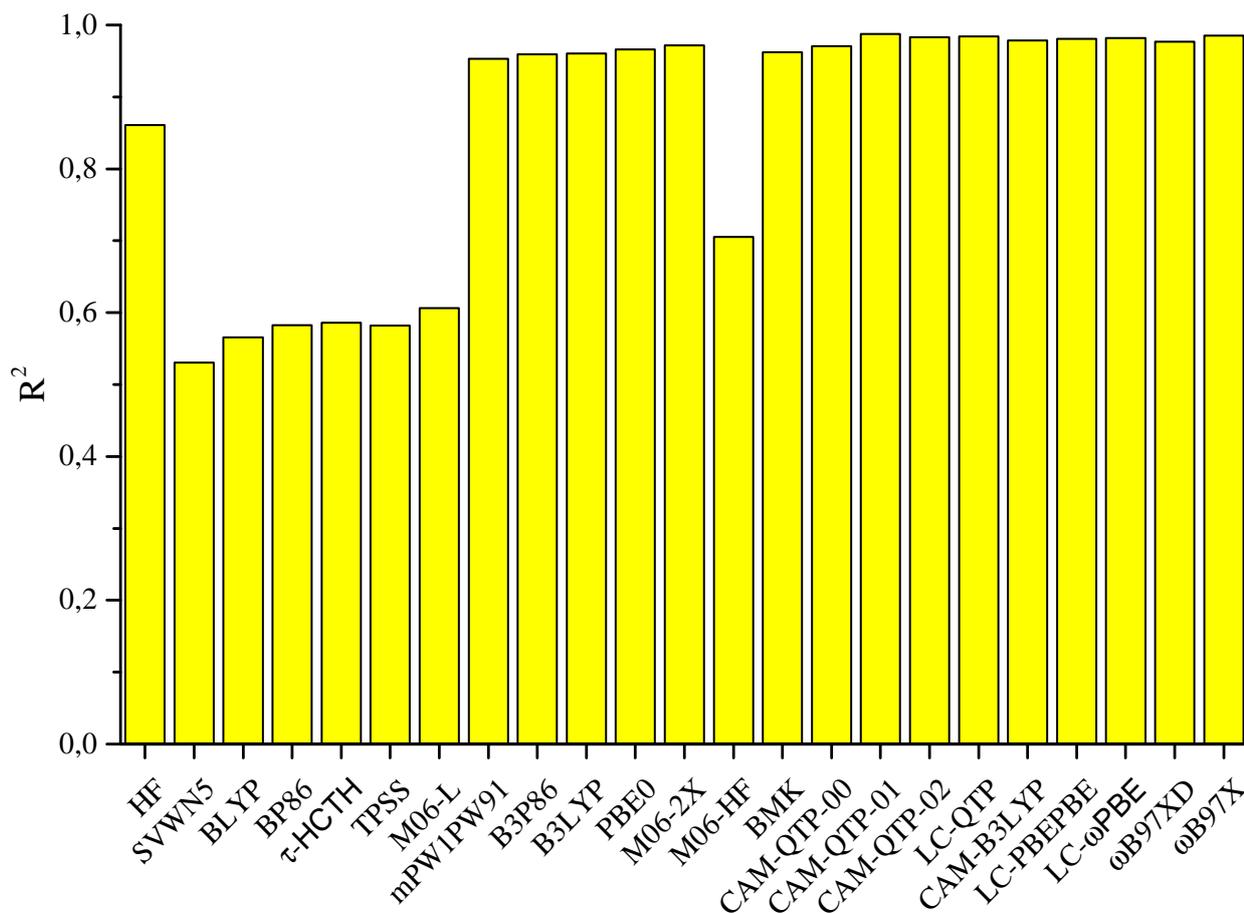


Figura 17 – Coeficientes de determinação ( $R^2$ ) relacionados aos complexos do grupo *haletol*, obtidos com o conjunto de funções de base aTZ.

Na sequência, os funcionais híbridos mostram coeficientes de determinação entre 0,95 (mPW1PW91) e 0,97 (PBE0). Os resultados são similares àqueles com aDZ. No grupo dos meta-híbrido-GGAs, M06-2X e BMK tem valores de  $R^2$  similares aos dos híbridos (0,97 e 0,96, respectivamente), enquanto que M06-HF é, mais uma vez, o pior ( $R^2 = 0,71$ ), o que foi visto também nos resultados aDZ. Finalmente, os RSHs também mostram praticamente os mesmos coeficientes de determinação com ambos os conjuntos de funções de base e, novamente, todos obtiveram  $R^2 \geq 0,98$ , exceto pelo CAM-QTP-00 ( $R^2 = 0,97$ ).

Os resultados do Erro( $\alpha$ ) obtidos para os complexos do grupo *haletol* com conjuntos aTZ estão ilustrados na Figura 18. As mudanças são praticamente desprezíveis se estes valores forem comparados com aqueles obtidos com aDZ. Assim, HF mostra um Erro( $\alpha$ ) de 0,10, enquanto que LDA, GGAs e meta-GGAs apresentam resultados para Erro( $\alpha$ ) entre 0,26 e 0,32. Em seguida, os híbridos obtêm valores de Erro( $\alpha$ ) de 0,05 até 0,10. Os meta-híbrido-GGAs exibem Erro( $\alpha$ ) entre 0,04 e 0,07. Finalmente, os funcionais da classe RSH fornecem Erro( $\alpha$ ) que variam de 0,02 a 0,08. Portanto, os melhores resultados relacionados ao Erro( $\alpha$ ) são os obtidos pelos funcionais CAM-QTP-00, CAM-QTP-01 e LC-QTP, 0,02.

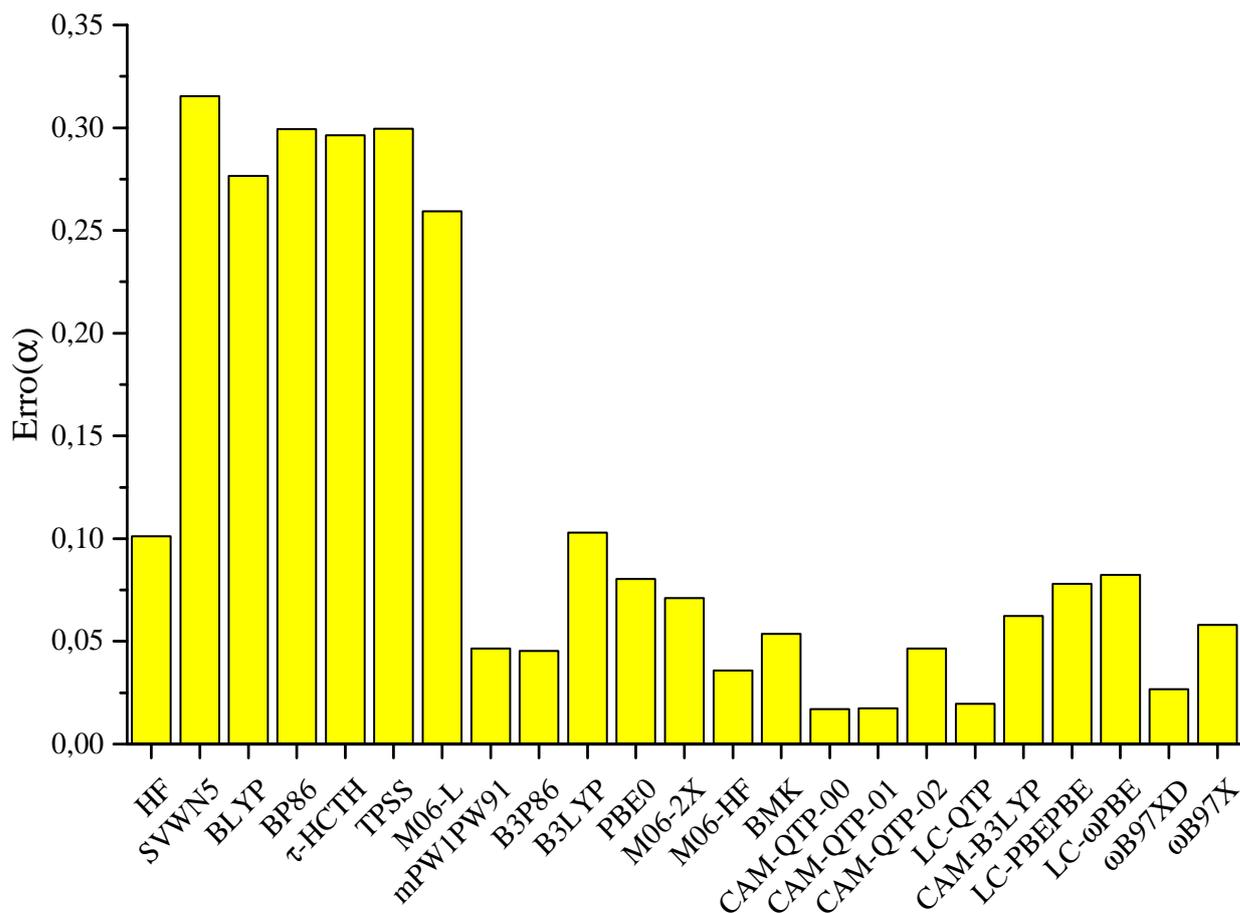


Figura 18 – Valores de Erro( $\alpha$ ) dos complexos do grupo *haletto* obtidos com o conjunto de funções de base aTZ.

Dessa forma, as classes dos funcionais híbridos, meta-híbrido-GGAs (exceto o M06-HF) e, principalmente, dos RSHs mostram ser os melhores funcionais para calcular as energias de excitação verticais de complexos *haletos*, exibindo valores excelentes para os coeficientes de determinação e Erro( $\alpha$ ).

#### 4.4 Análise Geral

A análise geral é afetada substancialmente pelos resultados obtidos pelos complexos do grupo *haletto*, os quais exibem a maior quantidade de energias de excitação e, além disto, esses valores de energia encontram-se distribuídos numa faixa de valores maior do que aquelas dos demais grupos de complexos metálicos. Os coeficientes de determinação e os valores de Erro( $\alpha$ ) alcançados com ambos os conjuntos de funções de base estão ilustrados nas Figuras S1-S4 do apêndice B. Novamente, a dependência com o conjunto de funções de base é normalmente diminuta. Os gráficos mostram que HF, LDA, GGAs e meta-GGAs alcançam menores valores de  $R^2$  (em torno de 0,90). O método HF também fornece o maior Erro( $\alpha$ ) de todo o conjunto estudado (em torno de 0,21).

Os funcionais híbridos mostram alguma melhora, com  $R^2$  entre 0,96 e 0,98, embora os valores de  $\text{Erro}(\alpha)$  são consideráveis (entre 0,06 e 0,12). Em seguida, M06-HF resulta em um baixo valor do coeficiente de determinação (0,87), em detrimento do que foi observado nos demais meta-híbrido-GGAs. Neste contexto, os funcionais BMK e M06-2X se saem muito melhor ( $R^2$  em torno de 0,96 - 0,97), também propiciando os menores valores gerais de  $\text{Erro}(\alpha)$  (0,00 – 0,01). Por fim, com  $R^2 \geq 0,97$ , os RSHs apresentam um excelente desempenho. Em geral, o  $\text{Erro}(\alpha)$  do CAM-QTP-01 e CAM-QTP-02 são os menores nesta classe (de 0,01 a 0,02). Os demais RSHs exibem  $\text{Erro}(\alpha)$  entre 0,03 e 0,09.

Para fins didáticos, a Figura 19 mostra a correlação entre os valores obtidos com o nível LC-QTP/aTZ (um dos melhores desempenhos), em relação aos dados experimentais da análise geral. Como é possível observar, a distribuição dos pontos apresenta um padrão geral bastante satisfatório, com um ótimo coeficiente de determinação (pequena dispersão dos pontos em relação à reta) e um bom acordo entre as variações observadas nos dados teóricos frente àquelas dos valores experimentais, com coeficiente angular muito próximo do valor ideal.

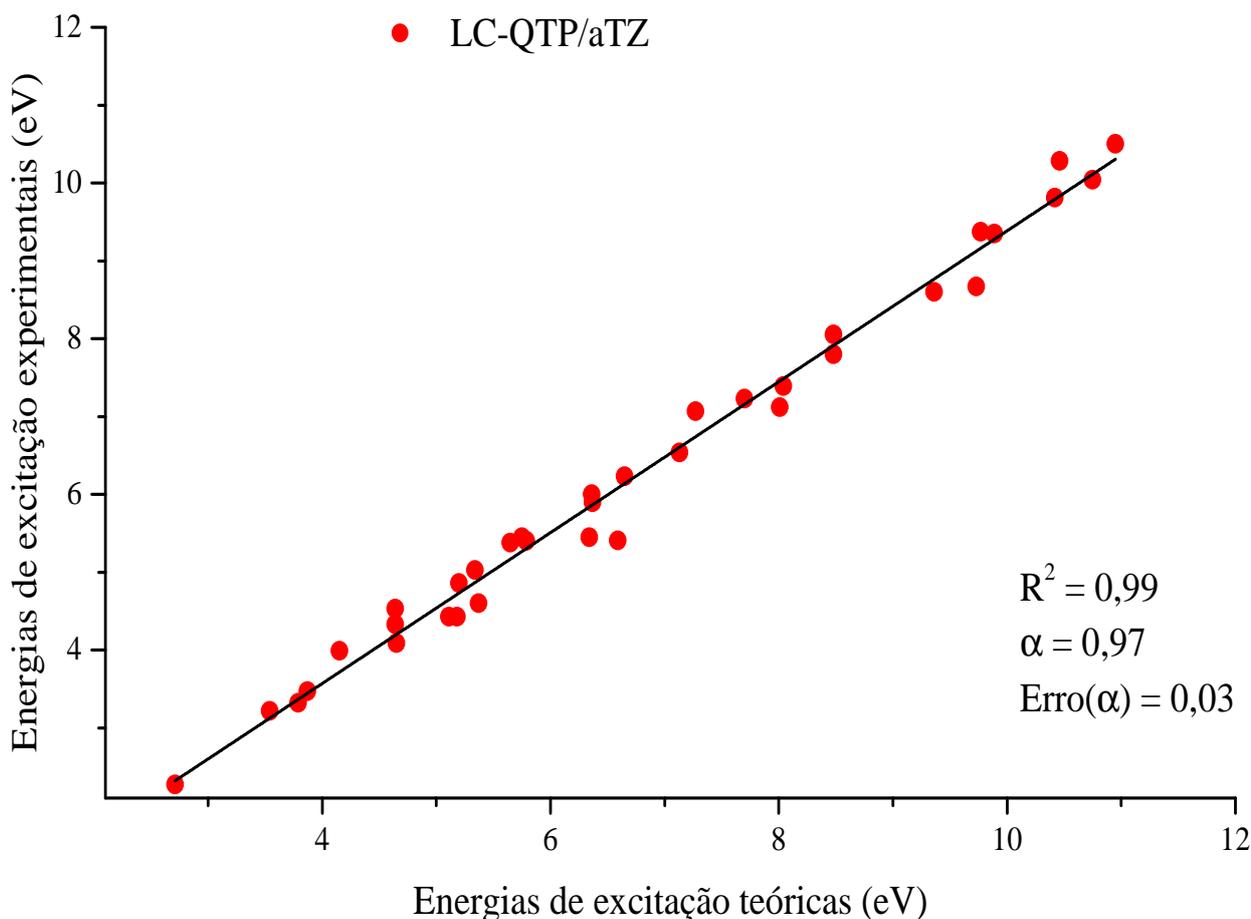


Figura 19 – Regressão linear obtida considerando o funcional LC-QTP, com a base aTZ e os valores experimentais gerais.

## 4.5 CONCLUSÃO

As performances de diversos métodos DFT foram avaliadas através da comparação entre dados teóricos e experimentais de energias de excitação verticais de complexos metálicos (grupos *tetraoxo*, *carbonil* e *haletos*), por meio de parâmetros obtidos por regressão linear. Conjunto de funções de base de diferentes tamanhos com funções difusas, duplo- e triplo- $\zeta$ , foram utilizados nesta investigação. Em geral, os efeitos do conjunto de funções de base são pequenos sobre os parâmetros da regressão linear.

Este estudo mostra que funcionais RSHs são geralmente melhores nos casos de complexos *tetraoxos*, especialmente pelo LC-QTP e LC-PBEPBE, os quais apresentam  $R^2 \geq 0,98$  e  $\text{Erro}(\alpha)$  em torno de 0,04 com ambos os conjuntos de funções de base. No entanto, os métodos considerados não são tão bem sucedidos para o caso dos complexos do grupo *carbonil*. Neste caso, os funcionais LDA e GGA apresentaram as melhores performances, seguidos pelos híbridos e RSHs. Por outro lado, meta-híbrido-GGAs, juntamente com o HF e CAM-QTP-00, fornecem os piores resultados dentre todos aqueles do grupo de *carbonilas*. Além disso, híbridos, meta-híbrido-GGAs (exceto pelo M06-HF) e, principalmente, os RSHs são aqueles de maior sucesso para os complexos *haletos*. Os melhores resultados para os *haletos* são aqueles dos funcionais  $\omega$ B97XD, CAM-QTP-01, CAM-QTP-02 e LC-QTP, os quais possuem  $R^2 \geq 0,98$  e  $\text{Erro}(\alpha)$  em torno de 0,05 com ambos os conjuntos de funções de base.

A análise geral que foi realizada simultaneamente com todos os sistemas indicou que híbridos, meta-híbrido-GGAs (exceto por M06-HF) e RSHs são os mais indicados para lidar com as energias de excitação verticais dessas espécies de complexos metálicos. As melhores performances gerais estão relacionadas aos RSHs ( $R^2 \geq 0,98$  e  $\text{Erro}(\alpha)$  de 0,07), exceto pelo CAM-QTP-00.



## 5 AVALIAÇÃO DE FUNCIONAIS DE TROCA-CORRELAÇÃO QTP NA OBTENÇÃO DE ENERGIAS DE AFINIDADE PROTÔNICA, LIGAÇÃO DE HIDROGÊNIO E TRANSFERÊNCIA DE PRÓTON INTRAMOLECULAR NO ESTADO EXCITADO

### 5.1 INTRODUÇÃO

Os processos envolvendo transferência de próton ou formação da ligação de hidrogênio são fundamentais em diversas áreas de estudo, tais como em bioquímica (PANG, 2013), ciência de materiais (DUARTE *et al.*, 2019), mineralogia (RAMAN; MORTLAND, 1969), medicina molecular (ZHOU *et al.*, 2003), entre outras (CALDIN; GOLD, 2013). Portanto, uma melhor compreensão dos fatores moleculares guiando esses processos é, certamente, necessária. De fato, investigações de estrutura eletrônica podem fornecer uma compreensão mais aprofundada acerca das mudanças nas propriedades moleculares durante a protonação ou a formação de ligações de hidrogênio.

Segundo Hammes-Schiffer e colaboradores (BRORSEN; YANG; HAMMES-SCHIFFER, 2017), para uma descrição precisa dos processos de transferência de próton pela DFT, além do tão conhecido funcional de troca-correlação (XC), seria necessário um ingrediente a mais. Esse ingrediente seria um funcional de correlação próton-elétron ( $E^{epc}$ ), que insere explicitamente a densidade de pontos selecionados do núcleo (geralmente prótons) e os trata mecânico quanticamente da mesma forma que em elétrons. Além disso, esse funcional incorpora efeitos vibracionais anarmônicos, de delocalização da densidade nuclear e ZPEs calculadas durante as interações do campo auto-consistente. Entre os principais resultados obtidos por eles, pode-se citar o valor de MAD para afinidade protônica, 0,06 eV (1,38 Kcal/mol).

No entanto, de acordo com Campbell e colaboradores (CAMPBELL *et al.*, 1992), uma relação entre as energias dos orbitais moleculares e afinidades protônicas (PA) pode ser constatada através do potencial de ionização dos pares de elétrons livres. Este estudo foi realizado através de experimentos de espectroscopia eletrônica em fase gasosa. Eles investigaram moléculas de aminoácidos e, verificaram que os pares de elétrons localizados nos átomos de nitrogênio foram aqueles que forneceram dados que se relacionaram linearmente aos PAs experimentais.

Em seguida, as ligações de hidrogênio (HBs) podem ser divididas nas seguintes categorias: fracas ( $-\Delta E$  entre 1 - 4 Kcal/mol), moderadas ( $-\Delta E$  entre 4 - 15 Kcal/mol) e fortes ( $-\Delta E$  entre 15 - 40 Kcal/mol) (JEFFREY, 1997). HBs das categorias fraca e moderada possuem componentes eletrostáticos e de indução que mantém a interação X-H $\cdots$ Y (van Mourik; van Duijneveldt, 1995; DESIRAJU; STEINER, 2001; ROSEL *et al.*, 2017). Dessa forma, a principal força que mantém HBs mais fracas é a dispersão de London (ROSEL *et al.*, 2017). A dispersão de London é a parte atrativa da interação de Van der Waals e, dentro da mecânica quântica, é explicada como sendo uma consequência da correlação eletrônica (WAGNER; SCHREINER, 2015). Neste

contexto, a dispersão de London é bem descrita por métodos correlacionados dentro do tratamento baseado em funções de onda, *e.g.*, CCSD(T) quando combinados a conjuntos de funções de base adequados, como aqueles complementados com funções difusas. Em contrapartida, métodos DFT geralmente não conseguem descrever adequadamente esse tipo de ligação, sendo necessário o emprego de correções de dispersão em alguns casos (GRIMME, 2011; HUJO; GRIMME, 2011; RILEY *et al.*, 2010).

Além disso, as transições eletrônicas em espécies que sofrem transferência de próton no estado excitado constituem fenômenos foto-físicos importantes na área de química (SEDGWICK *et al.*, 2018; WU *et al.*, 2019; DUARTE *et al.*, 2019; BERBIGIER *et al.*, 2019). Este processo está relacionado à fluorescência em moléculas, fornecendo um potencial para aplicação em sensores, lasers, técnicas de imagem e diodos emissores de luz (LEDs) (KWON; PARK, 2011). Em geral, a ESIPT ocorre quando há uma ligação de hidrogênio intramolecular entre o grupo doador de próton (-OH, -NH<sub>2</sub>) e o grupo aceitador (-C=O, -N=). Essas moléculas estão usualmente em sua forma enólica (*E*) quando no estado fundamental, o qual sofre uma transferência de próton intramolecular após foto-excitação (*E*<sup>\*</sup>), resultando em uma forma ceto (*K*<sup>\*</sup>) excitada. Por fim, a espécie *K*<sup>\*</sup> decai para a forma ceto no estado fundamental (*K*), que sofre uma nova transformação não-radiativa para a forma *E* através de uma conversão tautomérica. Assim, a descrição precisa das posições das bandas de absorção e emissão é relevante de uma perspectiva teórica em relação à caracterização dos materiais responsáveis pela ESIPT e na procura por processos mais eficientes ou otimizados.

Como discutido anteriormente, os funcionais de troca-correlação (XC) da família QTP, derivados de parametrização por meio da Teoria do Orbital Correlacionado (COT), mostraram sucesso ao lidar com problemas relacionados ao “Triângulo do Diabo da DFT de Kohn-Sham” (MENDES; HAIDUKE; BARTLETT, 2021). Além disso, a ótima qualidade das energias dos orbitais geradas por funcionais da família QTP foi demonstrada através de resultados de potenciais de ionização (IP) (RANASINGHE *et al.*, 2019), afinidades eletrônicas (EA) (HAIDUKE; BARTLETT, 2018b), e também, energias de excitação (HAIDUKE; BARTLETT, 2018a; MENDES; HAIDUKE; BARTLETT, 2021).

O principal objetivo desta etapa foi investigar o desempenho dos funcionais QTP na predição de propriedades de transferência de próton, ou seja, afinidades protônicas; energias de ligação de hidrogênio em dímeros de pequenas moléculas (HBs das categorias fraca e moderada); e, por fim, foram também computadas as energias de transição verticais de espécies que realizam transferência de próton intramolecular no estado excitado (ESIPT). Neste trabalho, foram também propostas novas parametrizações de funcionais XC seguindo as prescrições usadas para obter o CAM-QTP-02 e o LC-QTP, com o principal intuito de avaliar melhor como o termo de correlação eletrônica afeta estas propriedades.

## 5.2 DETALHES COMPUTACIONAIS

Nesta investigação foram considerados inicialmente vinte e um funcionais de troca-correlação (XC), que são apresentados na Tabela 11. Foram estudados funcionais de várias classes, aproximação local da densidade (LDA), aproximação do gradiente generalizado (GGA), meta-GGAs, híbridos, meta-híbrido-GGAs e híbridos com correção de longo alcance (RSH).

Todas as geometrias e energias de referência usadas neste trabalho, exceto quando claramente indicado no texto, foram obtidas através da teoria de pares acoplados (CC – do inglês *coupled-cluster theory* com excitações simples e duplas iterativas e triplas perturbativas, CCSD(T) (WATTS; GAUSS; BARTLETT, 1993), combinado ao conjunto de funções de base aug-cc-pVTZ (KENDALL; DUNNING JUNIOR; HARRISON, 1992; WOON; DUNNING JUNIOR, 1993). O pacote computacional usado para obter as informações citadas anteriormente foi o ACES II (STANTON *et al.*, 2005). Por sua vez, os cálculos DFT foram realizados usando NWCHEM 6.8 (VALIEV *et al.*, 2010) (usado para a parametrização dos novos funcionais) e Gaussian 09 rev. D.01 (FRISCH *et al.*, 2009) (resultados numéricos gerais). Em todos os cálculos foram considerados somente processos em fase gasosa.

Tabela 11 – Funcionais de troca-correlação considerados neste trabalho e a porcentagem de energia de troca não-local ( $E_X^{HF}$ ).

Funcionais XC	Tipo	$E_X^{HF}$ (%) <sup>a</sup>	Ref.
SVWN5	LDA	0	(SLATER; JOHNSON, 1972); (VOSKO; WILK; NUSAIR, 1980)
BLYP	GGA	0	(BECKE, 1988); (LEE; YANG; PARR, 1988)
PBE	GGA	0	(PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996)
BP86	GGA	0	(BECKE, 1988); (PERDEW, 1986)
HCTH	GGA	0	(BOESE <i>et al.</i> , 2000)
M06-L	meta-GGA	0	(ZHAO; TRUHLAR, 2006b)
M011-L	meta-GGA	0	(PEVERATI; TRUHLAR, 2012)
B3LYP	Híbrido	20	(BECKE, 1993); (LEE; YANG; PARR, 1988)
PBE0	Híbrido	25	(ADAMO; BARONE, 1999)
BMK	meta-híbrido-GGA	42	(BOESE; MARTIN, 2004)
M06-HF	meta-híbrido-GGA	100	(ZHAO; TRUHLAR, 2006a)
M06-2X	meta-híbrido-GGA	54	(ZHAO; TRUHLAR, 2008)
CAM-B3LYP	RSH	19-65	(YANAI; TEW; HANDY, 2004)
LC-BLYP	RSH	0-100	(IIKURA <i>et al.</i> , 2001)
LC-PBE0	RSH	0-100	(TAWADA <i>et al.</i> , 2004)
LC- $\omega$ PBE	RSH	0-100	(VYDROV; SCUSERIA, 2006)
HSE-03	RSH	0-100	(HEYD; SCUSERIA; ERNZERHOF, 2003)
HSE-06	RSH	0-100	(HEYD; SCUSERIA; ERNZERHOF, 2003)
CAM-QTP-00	RSH	54-91	(VERMA; BARTLETT, 2014)
CAM-QTP-01	RSH	23-100	(JIN; BARTLETT, 2016)
CAM-QTP-02	RSH	28-100	(HAIDUKE; BARTLETT, 2018b)
LC-QTP	RSH	0-100	(HAIDUKE; BARTLETT, 2018b)

<sup>a</sup>  $E_X^{HF}$  refere-se à fração de troca exata incluída no método em questão

### 5.2.1 Parametrização

Foram propostas novas parametrizações de funcionais alternativos seguindo as prescrições anteriormente usadas para obter o CAM-QTP-02 e o LC-QTP. As seguintes equações

ilustram a composição dos novos funcionais:

$$E_{xc}^1 = \alpha E_{xc}^{HF} + (1 - \alpha - \beta B) E_x^{B88} + \beta E_x^{HF-LR} + E_c^{PBE}, \quad (5.1)$$

e

$$E_{xc}^2 = \alpha E_{xc}^{HF} + (1 - \alpha - \beta B) E_x^{PBE} + \beta E_x^{HF-LR} + E_c^{PBE}, \quad (5.2)$$

com  $E_x^{B88}$  representando a energia de troca GGA de Becke88. Por sua vez,  $E_x^{PBE}$  e  $E_c^{PBE}$  são, respectivamente, as energias de troca e correlação dos funcionais GGA de Perdew–Burke–Ernzerhof. Novamente,  $E_x^{HF}$  representa a energia de troca não-local de Hartree-Fock, e  $B$  é uma função do parâmetro de separação,  $\mu$  (veja a equação 2.46).

O processo de parametrização é focado nas condições dos orbitais HOMO e LUMO apresentados pela COT, aplicadas às moléculas de água e do radical OH, assim como suas espécies iônicas. Essas relações podem ser observadas na seção 2.4.3, através das equações 2.49-2.52. Os parâmetros escolhidos para serem ajustados foram  $\alpha$  e  $\mu$ , pois a condição  $\alpha + \beta = 1$ , foi adotada outra vez. Assim como visto na seção 2.4.3, relações COT adicionais também foram empregadas, em termos de energias de orbitais ocupados e vazios, com o fim de auxiliar na seleção das melhores combinações de  $\alpha$  e  $\mu$ . Isto foi feito por meio dos seguintes pares de sistemas: IP(CuH)/EA(CuH<sup>+</sup>), EA(CuH)/IP(CuH<sup>-</sup>), IP(ZnF)/EA(ZnF<sup>+</sup>) e EA(ZnF)/IP(ZnF<sup>-</sup>).

Os cálculos foram realizados levando-se em consideração o conjunto de funções de base aug-cc-pVQZ, uma vez mais em acordo com as prescrições da referência (HAIDUKE; BARTLETT, 2018b).

### 5.2.2 Afinidade de próton (PA)

Para acessar as afinidades protônicas (PA), foi utilizado um conjunto de testes contendo quatorze moléculas: NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, PH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, HCl, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>O, HCN, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>Cl, CH<sub>3</sub>OH, H<sub>2</sub>NO e H<sub>2</sub>CS. Como mencionado, os resultados da DFT foram calculados usando as geometrias de equilíbrio advindas dos cálculos CCSD(T)/aug-cc-pVTZ. De forma a garantir consistência, o conjunto de funções de base utilizado nos cálculos DFT foi mantido o mesmo dos cálculos de referência, aug-cc-pVTZ. Em adição, para computar os valores das PAs, foram considerados apenas as contribuições das energias eletrônicas, sem as correções de energias vibracionais do ponto zero (ZPE). Esse procedimento é exemplificado abaixo:

$$PA = E_{AH^+} - E_A, \quad (5.3)$$

em que  $AH^+$  é o ácido conjugado da base  $A$ . Por fim,  $E_{AH^+}$  e  $E_A$  são as energias totais dos componentes da reação.

### 5.2.3 Energias de ligações de hidrogênio (HBEs)

Os seguintes dímeros foram considerados nesta análise:  $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3\cdots\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_3\cdots\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}\cdots\text{H}_2\text{CO}$ ,  $\text{HF}\cdots\text{HF}$ ,  $\text{HCl}\cdots\text{HCl}$ ,  $\text{HCN}\cdots\text{HCN}$ ,  $\text{HF}\cdots\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HF}$  e  $\text{H}_2\text{CO}\cdots\text{H}_2\text{O}$ . Mais uma vez, as geometrias de equilíbrio foram obtidas em cálculos CCSD(T)/aug-cc-pVTZ. Por consistência, o mesmo conjunto de funções de base foi utilizado nos cálculos DFT. A equação a seguir ilustra a forma de obtenção dessas energias:

$$\Delta E_{HB} = E_{AD} - E_A - E_D, \quad (5.4)$$

onde  $E_{AD}$  representa a energia do dímero,  $E_A$  denota a energia da unidade aceitadora e, por fim,  $E_D$  é a energia do monômero doador.

### 5.2.4 Transferência de próton intramolecular no estado excitado (ESIPT)

Neste caso, foram selecionadas cinco moléculas pequenas (propostas teoricamente), que possuem formas ceto/enólicas (ilustradas na Figura 20). Essas moléculas representam algumas das menores estruturas onde pode ocorrer a ESIPT e, justamente por serem pequenas, se torna viável a realização da otimização de suas geometrias no estado excitado de interesse por meio dos métodos de alta acurácia citados a seguir. Assim, as geometrias de equilíbrio destes tautômeros foram otimizadas, tanto no estado fundamental quanto no primeiro estado excitado singleto, usando, respectivamente, os métodos CCSD (III; BARTLETT, 1982) e EOM-CCSD (SEKINO; BARTLETT, 1984; STANTON; BARTLETT, 1993; COMEAU; BARTLETT, 1993), combinados com o conjunto de funções de base cc-pVDZ (DUNNING JUNIOR, 1989). No entanto, durante o processo de otimização da forma enol no primeiro estado excitado, sempre foi obtida a forma ceto ( $K^*$ ). Em outras palavras, não foi encontrada uma forma enol excitada,  $E^*$ , durante os cálculos destes sistemas em fase gasosa.

As geometrias otimizadas foram usadas para computar as energias de excitação verticais através do método EOM-CCSD combinado com cc-pVDZ. Por consistência, o mesmo conjunto de funções de base foi utilizado para obtenção das energias de excitação pelos funcionais XC investigados, empregando o formalismo da DFT dependente do tempo (TDDFT).

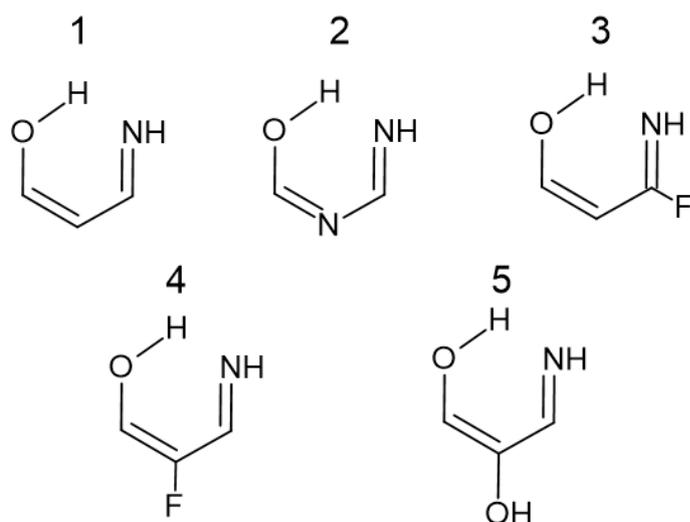


Figura 20 – Moléculas hipotéticas usadas para a obtenção de energias de excitação verticais das espécies envolvidas na ESIPT.

## 5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.3.1 Parametrização

O processo de parametrização, como foi dito, é o mesmo usado para o desenvolvimento do CAM-QTP-02 e do LC-QTP, com a diferença sendo a escolha dos componentes usados nos termos GGA para troca e correlação no funcional  $E_{xc}$ . Portanto, enquanto que o termo de troca B88 e a correlação LYP foram utilizados nos funcionais CAM-QTP-02 e LC-QTP, os novos funcionais aqui propostos são compostos de duas combinações diferentes: (1) troca B88 e correlação PBE, os quais são denominados como CAM-BPBE-QTP ( $\alpha \neq 0$ ) e LC-BPBE-QTP ( $\alpha = 0$ ); (2) troca PBE e correlação PBE, que são chamados como CAM-PBE-QTP ( $\alpha \neq 0$ ) e LC-PBE-QTP ( $\alpha = 0$ ). Os parâmetros ótimos encontrados são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Parâmetros de separação de alcance obtidos usando as condições HOMO-LUMO e funcionais GGA PBE.

XC	$\alpha$	$\beta$	$\mu$
CAM-BPBE-QTP	0,27	0,73	0,32
LC-BPBE-QTP	0,00	1,00	0,45
CAM-PBE-QTP	0,34	0,66	0,28
LC-PBE-QTP	0,00	1,00	0,46

O funcional CAM-BPBE-QTP obteve os mesmos valores para  $\Delta\varepsilon_1$  (eq. 2.51) e  $\Delta\varepsilon_2$  (eq. 2.52), 0,74 eV. No caso do LC-BPBE-QTP,  $\Delta\varepsilon_1$  é 0,82 eV e  $\Delta\varepsilon_2$  é 0,75 eV. Por sua vez, o funcional CAM-PBE-QTP obtém  $\Delta\varepsilon_1$  e  $\Delta\varepsilon_2$  de 0,74 eV, e 0,71 eV, respectivamente. Finalmente, LC-PBE-QTP fornece valores para  $\Delta\varepsilon_1$  e  $\Delta\varepsilon_2$ , de respectivamente, 0,73 e 0,82 eV.

Além disso, a Tabela 13 apresenta os desvios calculados nos resultados de IP obtidos usando-se o negativo das energias orbitais destes novos funcionais e, também, dos demais

funcionais QTP. O conjunto de testes usado para este propósito é composto por 401 valores de IP de 63 moléculas, de tal maneira que as geometrias e as energias de referência estão presentes na Ref. (RANASINGHE *et al.*, 2019). Neste caso, os funcionais CAM-BPBE-QTP e CAM-PBE-QTP têm desempenhos similares aos funcionais CAM-QTP-02 e CAM-QTP-01, superando CAM-QTP-00. Por sua vez, LC-BPBE-QTP e LC-PBE-QTP fornecem melhores resultados do que CAM-QTP-00, mas são inferiores aos demais funcionais QTP neste aspecto. Os valores dos IPs individuais que foram calculados pelos novos funcionais QTP podem ser vistos na Tabela S11 do apêndice C.

Tabela 13 – Desvio médio absoluto (MAD) e desvio médio (MSD) de cada funcional QTP com o conjunto de funções de base cc-pVTZ, os quais foram obtidos com relação aos resultados de IP experimentais (eV).

Funcional	MAD	MSD
CAM-QTP-00a	0,81	0,76
CAM-QTP-01 <sup>a</sup>	0,40	0,13
CAM-QTP-02 <sup>a</sup>	0,49	0,38
CAM-BPBE-QTP	0,51	0,38
LC-BPBE-QTP	0,64	0,51
CAM-PBE-QTP	0,49	0,34
LC-PBE-QTP	0,68	0,60

<sup>a</sup> Resultados retirados da referência (RANASINGHE *et al.*, 2019).

### 5.3.2 Afinidade protônica (PA)

A Figura 21 ilustra os valores de MAD relacionados a afinidade de próton de cada funcional XC analisado. O funcional XC da classe LDA, SVWN5, obtém um MAD de 6,48 Kcal/mol, sendo que este resultado é o pior dentre todos os obtidos nesta análise. Os GGAs investigados, BLYP e BP86, apresentam MADs de 2,29 e 1,06 Kcal/mol, respectivamente. Este é um resultado interessante, uma vez que ambos os funcionais GGA compartilham do mesmo termo de troca eletrônica, mas diferem em relação ao termo de correlação eletrônica, o que sugere que o funcional de correlação LYP tem um desempenho inferior para esta propriedade. O último funcional GGA, o PBE, tem um MAD de 1,74 Kcal/mol.

Entre os meta-GGAs, o M06-L, obtém o melhor resultado da classe, com um MAD de 1,74 Kcal/mol. Em seguida, o HCTH e o M11-L alcançam performances similares, 2,55 e 2,34 Kcal/mol, respectivamente.

Os resultados dos funcionais híbridos parecem reforçar as conclusões derivadas da análise dos GGAs. Neste caso, o PBE0 tem um desempenho superior ao B3LYP para afinidade protônica, de tal maneira que os MADs são de 0,89 e 1,28 Kcal/mol, respectivamente. Assim, PBE0 fornece o terceiro melhor resultado entre todos os métodos. Entre os meta-híbrido-GGAs, o M06-2X propicia um MAD de 1,74 Kcal/mol, enquanto que o MAD para o M06-HF é de 3,67 Kcal/mol.

Ao que parece, as performances entre os funcionais RSHs são direcionadas, novamente, pelos componentes GGA do funcional  $E_{xc}$ . Portanto, focando nos já conhecidos funcionais XC, pode-se dividir a análise em duas partes. Na primeira, as performances dos funcionais derivados dos termos GGA PBE podem ser arranjadas na seguinte sequência: LC- $\omega$  PBE (MAD = 0,79 Kcal/mol), HSE-06 (MAD = 0,86 Kcal/mol), HSE-03 (MAD = 0,95 Kcal/mol) e LC-PBE0 (MAD = 2,17 Kcal/mol). Em seguida, os funcionais usando componentes GGA B88 e LYP são representados por: CAM-QTP-00 (MAD = 1,51 Kcal/mol), CAM-B3LYP (MAD = 2,27 Kcal/mol), CAM-QTP-01 (MAD = 3,40 Kcal/mol), CAM-QTP-02 (MAD = 3,62 Kcal/mol), LC-QTP (MAD = 4,38 Kcal/mol) e LC-BLYP (MAD = 6,01 Kcal/mol). Dessa forma, considerando os MADs, o melhor resultado para afinidade protônica dentre todos os métodos estudados foi aquele do funcional LC- $\omega$ PBE, enquanto que o segundo melhor desempenho foi o do HSE-06.

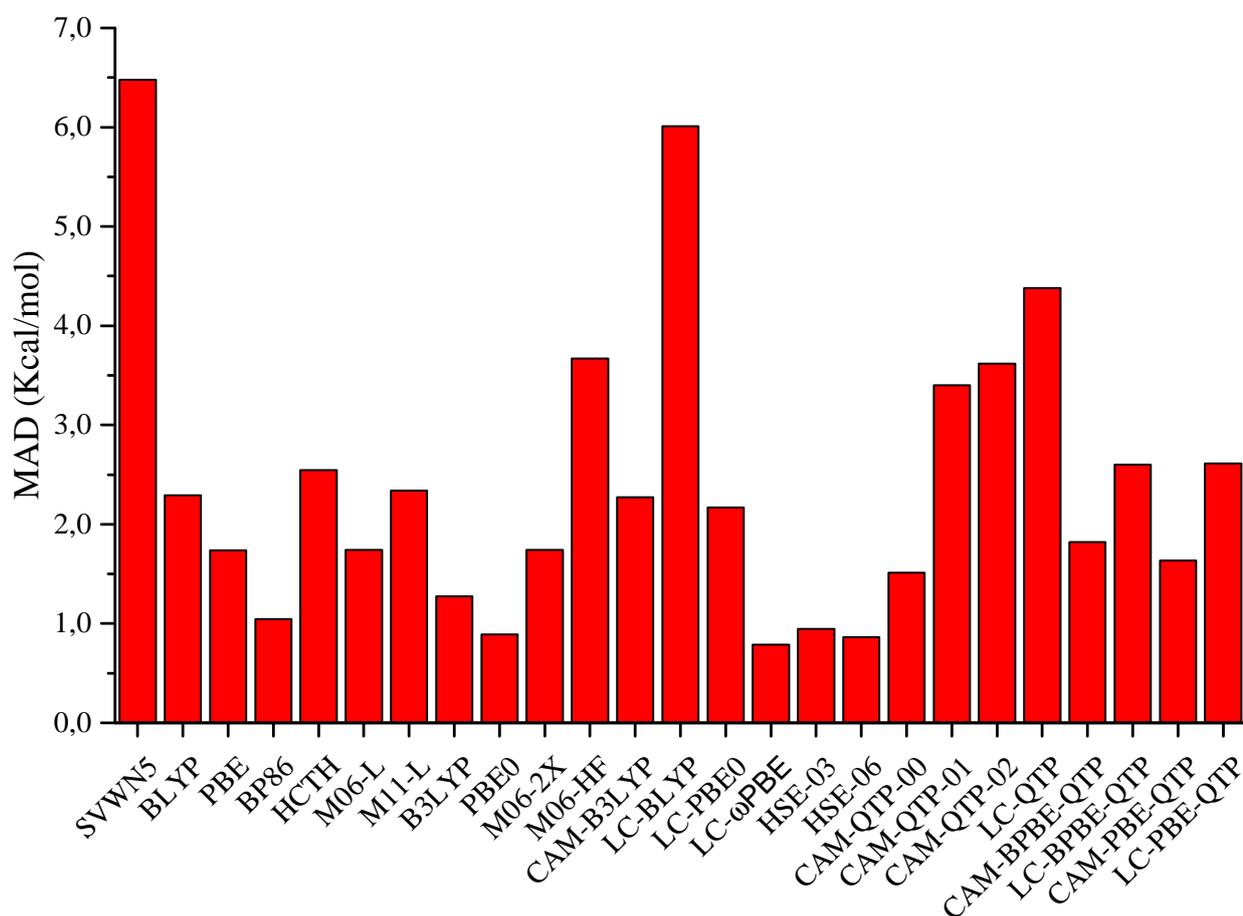


Figura 21 – Desvio médio absoluto (MAD) em relação aos resultados obtidos com CCSD(T)/aug-cc-pVTZ para afinidade protônica.

É importante notar que tanto CAM-QTP-02 quanto LC-QTP são reparametrizações do funcional LC-BLYP, o qual forneceu a segunda pior performance considerando toda a análise. Desta forma, observa-se que o emprego dos argumentos da COT na parametrização causou uma redução nos valores para MAD, que foi de 6,01 Kcal/mol para 3,62 e 4,38 Kcal/mol.

Adicionalmente, os novos funcionais aqui propostos forneceram bons MADs considerando as afinidades protônicas, com valores de 1,64; 1,81; 2,60 e 2,61 Kcal/mol, respectivamente para CAM-PBE-QTP, CAM-BPBE-QTP, LC-BPBE-QTP e LC-PBE-QTP. Isto tudo sugere que o funcional GGA usado para correlação parece ser um fator determinante para uma descrição mais acurada desta propriedade.

Os valores referentes ao desvio máximo absoluto (MAX) e ao desvio médio (MSD) estão contidos nas Tabelas S1-S3 do apêndice C. Os resultados para o MAX variam de 2,28 a 10,62 Kcal/mol, com o melhor resultado sendo fornecido pelo LC- $\omega$ PBE e o pior pelo SVWN5. Entre as classes LDA e GGA, o funcional SVWN5 (MSD = -6,48 Kcal/mol) subestima fortemente os PAs, enquanto que BLYP e PBE mostram resultados menos subestimados, com MSDs de -1,77 e -1,19 Kcal/mol, respectivamente. Em contraste, BP86 superestima sutilmente essa propriedade, MSD = 0,59 Kcal/mol. Em seguida, todos os funcionais meta-GGA superestimam as PAs, com MSDs variando de 1,57 a 2,55 Kcal/mol. De forma geral, os híbridos e meta-híbrido-GGAs subestimam as PAs (MSDs entre -3,26 e -0,85 Kcal/mol), exceto pelo PBE0, o qual obtém o melhor MSD, 0,13 Kcal/mol.

Em geral, os RSHs subestimam a afinidade protônica, exceto pelo HSE-06 (MSD de 0,60 Kcal/mol) e HSE-03 (0,81 Kcal/mol). O melhor desempenho é novamente aquele do LC- $\omega$ PBE, com MSD de -0,13 Kcal/mol. Outro funcional RSH a obter um MSD satisfatório foi o CAM-QTP-00, -0,37 Kcal/mol. O pior MSD dentro deste grupo foi aquele do LC-BLYP, -6,01 Kcal/mol.

### 5.3.3 Energias de ligação de hidrogênio (HBE)

Os valores de MADs obtidos para HBEs (do inglês *Hydrogen Bond Energies*) com todos os funcionais XC sob estudo são exibidos na Figura 22. Assim, o funcional SVWN5 mostra um MAD de 2,21 Kcal/mol. O BLYP sai-se um pouco melhor, com MAD de 1,85 Kcal/mol, enquanto que o BP86 apresenta um MAD de 2,42 Kcal/mol. O menor MAD entre os GGAs é aquele do PBE, 0,84 Kcal/mol. O funcional M06-L alcança o melhor resultado na classe dos meta-GGAs, MAD = 0,97 Kcal/mol, enquanto M11-L e HCTH mostram MADs de 1,48 e 3,59 Kcal/mol, respectivamente.

Em geral, os híbridos apresentam MADs satisfatórios para HBEs e a melhor performance neste caso é aquela do funcional PBE0, MAD de 0,89 Kcal/mol, enquanto que B3LYP fornece um MAD de 1,37 Kcal/mol. Como pode ser observado na Figura 22, ambos os meta-híbrido-GGAs obtêm MADs abaixo de 1 Kcal/mol. Desta forma, M06-2X apresenta um valor de 0,65 Kcal/mol e M06-HF possui MAD de 0,72 Kcal/mol.

Os funcionais RSH que rendem desempenhos com MAD acima de 1 Kcal/mol são os seguintes: LC-BLYP (1,03 Kcal/mol), LC- $\omega$ PBE (1,50 Kcal/mol), HSE-03 (1,13 Kcal/mol) e HSE-06 (1,35 Kcal/mol). O funcional CAM-B3LYP, com MAD de 0,72 Kcal/mol, sai-se melhor do que os funcionais anteriores, enquanto que o LC-PBE0 resulta em um MAD de 0,51

Kcal/mol. Entre os funcionais QTP, CAM-QTP-00 foi o melhor, com MAD de 0,45 Kcal/mol. Em contrapartida, CAM-QTP-02 obteve o pior resultado nesta família, com MAD de 0,80 Kcal/mol. Por sua vez, os novos funcionais propostos apresentam ótimos desempenhos para essa propriedade, como mostram seus valores de MADs, os quais variam de 0,48 a 0,50 Kcal/mol. Portanto, as melhores performances para a análise das energias de ligação de hidrogênio são aquelas do CAM-QTP-00 e dos novos funcionais aqui propostos.

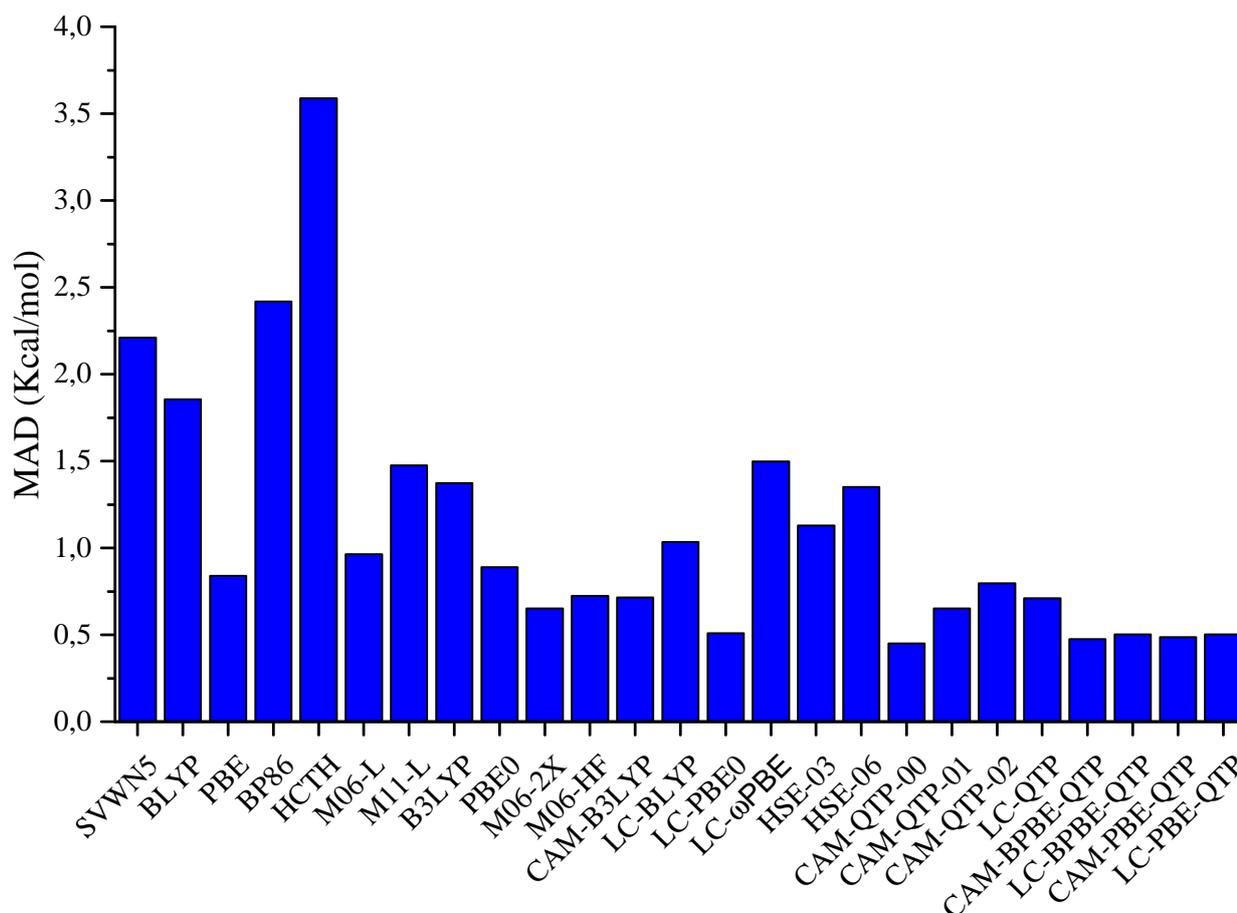


Figura 22 – Desvios médios absolutos (MADs) com relação aos resultados CCSD(T)/aug-cc-pVTZ para energias de ligação de hidrogênio.

Como de costume, os valores referentes aos MAXs podem ser encontrados no apêndice C, Tabelas S4-S6. As tendências gerais são similares às aquelas já discutidas para os MADs e, dessa forma, o maior valor de MAX é dado pelo HCTH, 6,19 Kcal/mol, seguido pelo SVWN5, 4,10 Kcal/mol. Por outro lado, a melhor performance é aquela fornecida pelo funcional CAM-QTP-00, MAX de 1,00 Kcal/mol.

De forma semelhante, os resultados para os MSDs (Tabelas S4-S6 do apêndice C) mostram que a maioria dos funcionais XC entre as classes GGA, meta-GGA e híbridos superestimam as energias de ligação de hidrogênio, de tal forma que seus MSDs variaram de 0,59 a 3,58

Kcal/mol. Por outro lado, o SVWN5 subestima esses valores, com MSD de -2,12 Kcal/mol. As performances dos funcionais RSH são desiguais. Então, CAM-QTP-00 (MSD de 0,08 Kcal/mol), CAM-B3LYP (0,65 Kcal/mol), HSE-03 (1,13 Kcal/mol), e HSE-06 (1,35 Kcal/mol) mostram uma tendência para superestimar essas energias, enquanto que LC-BLYP (-0,77 Kcal/mol), LC-PBE0 (-0,02 Kcal/mol), CAM-QTP-01 (-0,31 Kcal/mol), CAM-QTP-02 (-0,56 Kcal/mol) e LC-QTP (-0,40 Kcal/mol) exibem uma tendência para subestimativas. Dentre os novos funcionais, os melhores valores de MSD são apresentados pelo CAM-BPBE-QTP (0,07 eV) e CAM-PBE-QTP (0,01 eV), enquanto que o LC-BPBE-QTP e o LC-PBE-QTP obtêm, respectivamente, MSDs de 0,22 e 0,24 Kcal/mol.

#### 5.3.4 Transferência de próton intramolecular no estado excitado (ESIPT)

Foram executados cálculos de energias de transição para as espécies ceto-enólicas ( $K - E$ ) que participam do processo de ESIPT em pequenas moléculas orgânicas (Fig. 20). Essas energias estão associadas aos seguintes processos:  $E \rightarrow E^*$  (excitação vertical da forma enol - absorção),  $K \rightarrow K^*$  (excitação vertical da forma ceto - absorção) e, por fim,  $K^* \rightarrow K$  (decaimento radiativo vertical da forma ceto - emissão). Dessa forma, os desvios médios absolutos referentes à análise de vinte e um funcionais em relação aos valores CCSD/cc-pVDZ são apresentados na Figura 23.

Os MADs dos seguintes funcionais, SVWN5 (0,46 eV); BLYP (0,45 eV); BP86 (0,44 eV) e HCTH (0,42 eV), apontam para performances semelhantes. No entanto, este conjunto de funcionais, LDA e GGAs (incluindo também PBE, com MAD de 0,36 eV), mostra os piores desempenhos quando comparados a todos os demais métodos presentes na Figura 22. Os funcionais meta-GGA, M11-L e M06-L, fornecem MADs de 0,28 eV e 0,29 eV, respectivamente. Performances similares são observadas na classe de funcionais híbridos, com PBE0 e B3LYP apresentando MADs de 0,26 eV. No entanto, entre os meta-híbrido-GGAs, M06-HF e M06-2X propiciam MADs de 0,17 e 0,21 eV, respectivamente, que são os melhores resultados neste estudo.

De forma geral, os funcionais RSHs mostram uma boa performance, em que todos os MADs estão abaixo de 0,30 eV. Os melhores resultados são dados por LC- $\omega$ PBE, LC-BLYP e LC-QTP, com MADs = 0,21 eV, que caracterizam a segunda melhor performance, juntamente ao M06-2X. CAM-QTP-01 e LC-PBE-QTP geram MADs de 0,22 eV. Em seguida, CAM-QTP-02, CAM-BPBE-QTP, LC-BPBE-QTP, CAM-B3LYP e LC-PBE0 fornecem MADs de 0,23 eV. Por fim, CAM-PBE-QTP obtém um MAD de 0,24 eV, seguido pelo HSE-06, 0,26 eV; HSE-03, 0,27 eV e CAM-QTP-00, 0,29 eV.

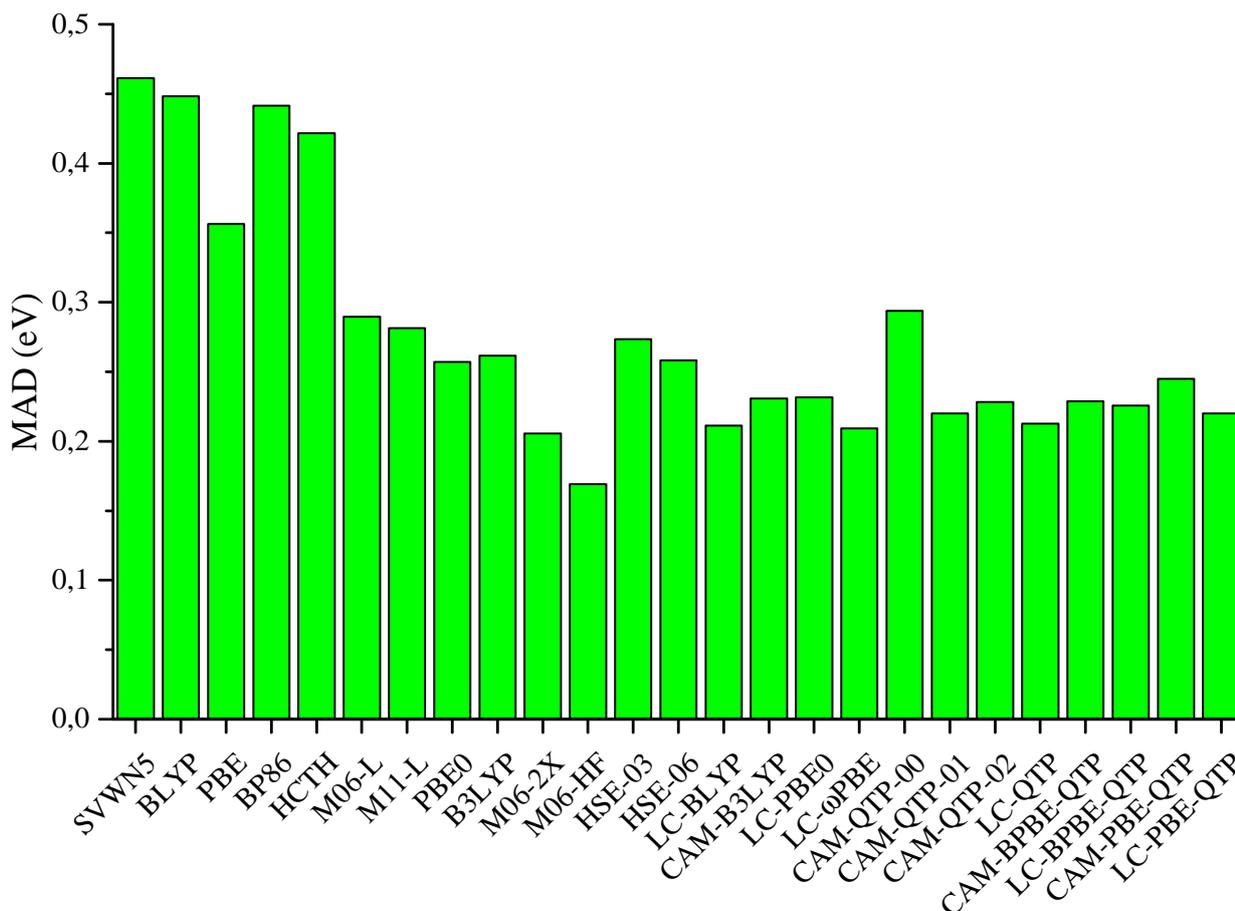


Figura 23 – Desvios médios absolutos (MADs) em relação aos valores obtidos com CCSD/cc-pVDZ para energias de transição de moléculas que realizam ESIPT.

Os valores referentes aos MAXs da análise do ESIPT estão presentes no apêndice C, Tabelas S7-S10. Entre os funcionais LDA e GGAs, os valores dos MAXs ficaram entre 0,90 (PBE) e 1,84 eV (SVWN5). Quanto aos meta-GGAs, M06-L e M11-L obtêm, respectivamente, MAXs de 0,66 eV e 0,70 eV. O maior valor de MAX entre os híbridos e meta-híbrido-GGAs é aquele obtido pelo funcional M06-HF, 1,07 eV. Os demais resultados variam entre 0,77 (PBE0) e 0,88 eV (M06-2X). Todos os valores de MAX advindos dos funcionais RSHs são similares entre si e variam entre 0,62 (CAM-QTP-00) e 0,81 eV (CAM-B3LYP).

Em seguida, analisando os MSDs (apêndice C, Tabelas S7-S10), é possível observar que a maioria dos funcionais XC subestimam as excitações eletrônicas dos sistemas ESIPT. Os piores valores de MSD são dos funcionais das classes LDA e GGA (de -0,39 eV até -0,28 eV). Os meta-GGAs apresentam MSDs similares entre si, -0,04 eV para o M06-L e -0,06 eV para o M11-L. Entre os híbridos e meta-híbrido-GGAs, PBE0 e M06-2X fornecem MSDs de -0,05 eV, enquanto que B3LYP e M06-HF obtêm, respectivamente, MSDs de -0,11 eV e -0,10 eV. Por sua vez, os RSHs apresentam performances diversas. Portanto, enquanto que HSE-03, HSE-06, e CAM-B3LYP mostram alguma tendência para a subestimação dos valores das energias de

excitação (MSDs de -0,10 a -0,04 eV), os demais funcionais RSH superestimam sutilmente os resultados desta propriedade (MSDs entre 0,01 e 0,11 eV), exceto pelo CAM-QTP-00. Este último funcional mostra o pior resultado para MSD nesta família de funcionais (0,21 eV).

## 5.4 CONCLUSÃO

Nesta etapa, foram investigados os desempenhos comparativos de funcionais de troca-correlação (XC) da família QTP para afinidades protônicas, energias de ligações de hidrogênio e energias de transição verticais de espécies que realizam transferência de próton intramolecular no estado excitado. Além disso, quatro novos funcionais de troca-correlação foram parametrizados de maneira similar aos funcionais CAM-QTP-02 e LC-QTP. Estes funcionais XC propostos foram denominados como CAM-BPBE-QTP, LC-BPBE-QTP, CAM-PBE-QTP e LC-PBE-QTP, mostrando valores competitivos para potenciais de ionização partindo de energias dos orbitais moleculares.

Para afinidades protônicas (PAs), notou-se que funcionais que possuem o GGA LYP como funcional de correlação eletrônica tendem a fornecer valores inferiores do que aqueles que usam o funcional de correlação eletrônica PBE, por exemplo. Então, as melhores performances foram alcançadas por LC- $\omega$ PBE (MAD de 0,79 Kcal/mol), HSE-06 (MAD de 0,86 Kcal/mol), PBE0 (MAD de 0,89 Kcal/mol) e HSE-03 (MAD de 0,95 Kcal/mol). Os funcionais QTP prévios obtiveram performances intermediárias para PAs. No entanto, as novas parametrizações de funcionais QTP reduziram, aproximadamente pela metade os MADs se comparados a CAM-QTP-02 e LC-QTP. Dessa forma, os melhores desempenhos entre os funcionais da família QTP são aqueles do CAM-QTP-00 (MAD de 1,51 Kcal/mol), CAM-PBE-QTP (MAD de 1,64 Kcal/mol) e CAM-BPBE-QTP (MAD de 1,82 Kcal/mol).

Em seguida, também foi analisada a performance dos funcionais de densidade para energias de ligação de hidrogênio. Neste caso, os melhores resultados vieram de alguns dos funcionais QTP, os quais forneceram MADs de 0,45 Kcal/mol (CAM-QTP-00), 0,48 Kcal/mol (CAM-BPBE-QTP), 0,49 Kcal/mol (CAM-PBE-QTP) e 0,50 Kcal/mol (LC-BPBE-QTP e LC-PBE-QTP).

A última propriedade sob estudo foi a transferência de prótons intramolecular no estado excitado (ESIPT). Foi avaliado o desempenho dos funcionais XC na determinação das energias de transição verticais (absorção e emissão) entre as espécies tautoméricas de cada molécula relacionada ao mecanismo da ESIPT. As melhores performances são observadas entre os meta-híbrido-GGAs e RSHs, em que o menor MAD tem o valor de 0,17 eV (M06-HF). O segundo melhor resultado desta análise foi de um MAD de 0,21 eV, obtido por M06-2X, LC-BLYP, LC- $\omega$ PBE e LC-QTP. Entre os novos funcionais, LC-PBE-QTP teve mais sucesso, com MAD de 0,22 eV.



## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Funcionais de troca-correlação (XC) da família QTP, desenvolvidos sob os argumentos da teoria do orbital correlacionado (COT), foram avaliados através de cálculos envolvendo propriedades óticas de absorção eletrônica, *i.e.*, energias de excitação verticais para estados de transferência de carga (CT), Rydberg e valência, de várias pequenas moléculas orgânicas e inorgânicas. Além disso, também foi avaliado o desempenho destes funcionais na predição das energias de excitação de dez complexos metálicos. Por fim, outras propriedades, como afinidades protônicas, energias de ligações de hidrogênio e energias de excitação de espécies que sofrem transferência de próton intramolecular no estado excitado (ESIPT), também foram estudadas.

Os funcionais QTP mostraram-se capazes de descrever as excitações para estados CT e de Rydberg de forma acurada. No entanto, desempenhos intermediários foram obtidos para estados de valência em cálculos envolvendo a TDDFT tradicional combinada a estes funcionais. Porém, a descrição das energias de transições eletrônicas previstas por funcionais QTP, principalmente nos casos dos estados de valência, foi aprimorada através do uso da aproximação de Tamm-Dancoff e de relações simples que se baseiam nos autovalores de Kohn-Sham.

No caso dos complexos metálicos, os funcionais da família QTP demonstraram bons desempenhos na predição das correlações entre valores experimentais e teóricos das energias de excitação dos sistemas dos grupos *tetraoxo*, *haletos* e na análise geral. No entanto, há de se considerar que os resultados para *carbonilas* foram insatisfatórios, o que pode ter sido ocasionado por um caráter multi-configuracional mais elevado das suas estruturas eletrônicas.

Por fim, os funcionais tradicionais da família QTP obtiveram desempenhos medianos quando avaliados na obtenção de energias de afinidade protônica. No entanto, observou-se que os funcionais com correlação eletrônica descrita pelo funcional GGA PBE saíram-se melhores que aquelas que empregam o GGA de correlação LYP, ou seja, o funcional de correlação parece ter um papel mais relevante na descrição das afinidades protônicas. Essa afirmação foi reforçada pelo sucesso dos novos funcionais QTP, os quais foram obtidos através de reparametrizações do CAM-QTP-02 e do LC-QTP, mas empregando agora o termo GGA de correlação eletrônica PBE. Os melhores resultados na descrição das energias de ligação de hidrogênio foram todos obtidos por funcionais da família QTP. Para finalizar, meta-híbridos, juntamente com alguns RSHs (LC-QTP entre eles), forneceram valores mais acurados de energias de transição em cálculos de espécies que apresentam ESIPT.



## REFERÊNCIAS

ADAMO, C.; BARONE, V. Exchange functionals with improved long-range behavior and adiabatic connection methods without adjustable parameters: The mPW and mPW1PW models. **The Journal of chemical physics**, Melville, v. 108, n. 2, p. 664–675, 1998.

ADAMO, C.; BARONE, V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. **The Journal of chemical physics**, Melville, v. 110, n. 13, p. 6158–6170, 1999.

ADAMO, C.; BARONE, V. Inexpensive and accurate predictions of optical excitations in transition-metal complexes: the TDDFT/PBE0 route. **Theoretical Chemistry Accounts**, Heidelberg, v. 105, n. 2, p. 169–172, 2000.

ADAMO, C.; JACQUEMIN, D. The calculations of excited-state properties with Time-Dependent Density Functional Theory. **Chemical Society Reviews**, Cambridge, v. 42, n. 3, p. 845–856, 2013.

AMOR, N. B.; VILLAUME, S.; MAYNAU, D.; DANIEL, C. The electronic spectroscopy of transition metal carbonyls: The tough case of  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ . **Chemical physics letters**, Amsterdam, v. 421, n. 4-6, p. 378–382, 2006.

ATKINS, A. J.; TALOTTA, F.; FREITAG, L.; BOGGIO-PASQUA, M.; GONZÁLEZ, L. Assessing excited state energy gaps with time-dependent density functional theory on Ru(II) complexes. **Journal of chemical theory and computation**, Washington, v. 13, n. 9, p. 4123–4145, 2017.

BARTLETT, R. J. Towards an exact correlated orbital theory for electrons. **Chemical Physics Letters**, Amsterdam, v. 484, n. 1-3, p. 1–9, 2009.

BARTLETT, R. J. Adventures in DFT by a Wavefunction Theorist. **The Journal of chemical physics**, Melville, v. 151, n. 16, p. 160901, 2019.

BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Physical review A**, College Park, v. 38, n. 6, p. 3098, 1988.

BECKE, A. D. A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories. **The Journal of chemical physics**, Melville, v. 98, n. 2, p. 1372–1377, 1993.

BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. V. Systematic optimization of exchange-correlation functionals. **The Journal of chemical physics**, Melville, v. 107, n. 20, p. 8554–8560, 1997.

BECKE, A. D. Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics. **The Journal of chemical physics**, Melville, v. 140, n. 18, p. 18A301, 2014.

BERBIGIER, J. F.; DUARTE, L. G. T. A.; PEREZ, J. M.; MENDES, R. A.; ZAPP, E.; ATVARIS, T. D. Z.; DAL-BÓ, A. G.; RODEMBUSCH, F. S. Excited state intramolecular proton transfer process in benzazole fluorophores tailored by polymeric matrix: a combined theoretical and experimental study. **Journal of Molecular Liquids**, Amsterdam, v. 295, p. 111710, 2019.

- BOESE, A. D.; DOLTSINIS, N. L.; HANDY, N. C.; SPRIK, M. New generalized gradient approximation functionals. **The Journal of Chemical Physics**, Melville, v. 112, n. 4, p. 1670–1678, 2000.
- BOESE, A. D.; HANDY, N. C. New exchange-correlation density functionals: The role of the kinetic-energy density. **The Journal of chemical physics**, Melville, v. 116, n. 22, p. 9559–9569, 2002.
- BOESE, A. D.; MARTIN, J. M. Development of density functionals for thermochemical kinetics. **The Journal of chemical physics**, Melville, v. 121, n. 8, p. 3405–3416, 2004.
- BRORSEN, K. R.; YANG, Y.; HAMMES-SCHIFFER, S. Multicomponent density functional theory: Impact of nuclear quantum effects on proton affinities and geometries. **The journal of physical chemistry letters**, Washington, v. 8, n. 15, p. 3488–3493, 2017.
- CALDIN, E. F.; GOLD, V. **Proton-transfer reactions**. Heidelberg: Springer, 2013.
- CAMPBELL, S.; BEAUCHAMP, J.; REMPE, M.; LICHTENBERGER, D. L. Correlations of lone pair ionization energies with proton affinities of amino acids and related compounds. Site specificity of protonation. **International journal of mass spectrometry and ion processes**, Amsterdam, v. 117, p. 83–99, 1992.
- CANTERO-LÓPEZ, P.; PÁEZ-HERNÁNDEZ, D.; ARRATIA-PÉREZ, R. The origin of phosphorescence in Iridium(III) complexes. The role of relativistic effects. **Chemical Physics Letters**, Amsterdam, v. 685, p. 60–68, 2017.
- CAPELLE, K. A bird's-eye view of density-functional theory. **Brazilian journal of physics**, New York, v. 36, n. 4A, p. 1318–1343, 2006.
- CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. Ground state of the electron gas by a stochastic method. **Physical Review Letters**, College Park, v. 45, n. 7, p. 566, 1980.
- CHAI, J.-D.; HEAD-GORDON, M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v. 10, n. 44, p. 6615–6620, 2008.
- CHAI, J.-D.; HEAD-GORDON, M. Systematic optimization of long-range corrected hybrid density functionals. **The Journal of chemical physics**, Melville, v. 128, n. 8, p. 084106, 2008.
- COHEN, A. J.; MORI-SÁNCHEZ, P.; YANG, W. Challenges for density functional theory. **Chemical reviews**, Washington, v. 112, n. 1, p. 289–320, 2011.
- COMEAU, D. C.; BARTLETT, R. J. The equation-of-motion coupled-cluster method. Applications to open-and closed-shell reference states. **Chemical Physics Letters**, Amsterdam, v. 207, n. 4-6, p. 414–423, 1993.
- DESIRAJU, G. R.; STEINER, T. **The weak hydrogen bond: in structural chemistry and biology**. [s.l.]: International Union of Crystal, 2001. v. 9.
- DUARTE, L. G. T.; GERMINO, J. C.; MENDES, R. A.; BERBIGIER, J. F.; FALEIROS, M. M.; RODEMBUSCH, F. S.; ATVARIS, T. D. The role of a simple and effective salicylidene derivative. Spectral broadening and performance improvement of PFO-based all-solution processed OLEDs. **Dyes and Pigments**, Amsterdam, v. 171, p. 107671, 2019.

- DUNNING JUNIOR, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. **The Journal of chemical physics**, Melville, v. 90, n. 2, p. 1007–1023, 1989.
- FIGGEN, D.; PETERSON, K. A.; DOLG, M.; STOLL, H. Energy-consistent pseudopotentials and correlation consistent basis sets for the 5d elements Hf–Pt. **The Journal of chemical physics**, Melville, v. 130, n. 16, p. 164108, 2009.
- FOCK, V. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. **Zeitschrift für Physik**, Heidelberg, v. 61, n. 1-2, p. 126–148, 1930.
- FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; SCALMANI, G.; BARONE, V.; MENNUCCI, B.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; CARICATO, M.; LI, X.; HRATCHIAN, H. P.; IZMAYLOV, A. F.; BLOINO, J.; ZHENG, G.; SONNENBERG, J. L.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K.; FUKUDA, R.; HASEGAWA, J.; ISHIDA, M.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; KITAO, O.; NAKAI, H.; VREVEN, T.; MONTGOMERY Jr., J. A.; PERALTA, J. E.; OGLIARO, F.; BEARPARK, M.; HEYD, J. J.; BROTHERS, E.; KUDIN, K. N.; STAROVEROV, V. N.; KOBAYASHI, R.; NORMAND, J.; RAGHAVACHARI, K.; RENDELL, A.; BURANT, J. C.; IYENGAR, S. S.; TOMASI, J.; COSSI, M.; REGA, N.; MILLAM, J. M.; KLENE, M.; KNOX, J. E.; CROSS, J. B.; BAKKEN, V.; ADAMO, C.; JARAMILLO, J.; GOMPERS, R.; STRATMANN, R. E.; YAZYEV, O.; AUSTIN, A. J.; CAMMI, R.; POMELLI, C.; OCHTERSKI, J. W.; MARTIN, R. L.; MOROKUMA, K.; ZAKRZEWSKI, V. G.; VOTH, G. A.; SALVADOR, P.; DANNENBERG, J. J.; DAPPRICH, S.; DANIELS, A. D.; FARKAS, O.; FORESMAN, J. B.; ORTIZ, J. V.; CIOŚŁOWSKI, J.; FOX, D. J. Gaussian inc., wallingford ct. **Gaussian 09 revision D.01.**, 2009.
- FUJII, H.; KIMURA, M. The molecular structure of tin tetrachloride as determined by gas-electron diffraction. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, Tokyo, v. 43, n. 7, p. 1933–1939, 1970.
- GINER, E.; SCEMAMA, A.; TOULOUSE, J.; LOOS, P.-F. Chemically accurate excitation energies with small basis sets. **The Journal of chemical physics**, Melville, v. 151, n. 14, p. 144118, 2019.
- GRIMME, S. Density functional theory with London dispersion corrections. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, Hoboken, v. 1, n. 2, p. 211–228, 2011.
- HAI DUKE, R. L. A.; BARTLETT, R. J. Communication: Can excitation energies be obtained from orbital energies in a correlated orbital theory? **The Journal of chemical physics**, Melville, v. 149, n. 13, p. 131101, 2018.
- HAI DUKE, R. L. A.; BARTLETT, R. J. Non-empirical exchange-correlation parameterizations based on exact conditions from correlated orbital theory. **The Journal of chemical physics**, Melville, v. 148, n. 18, p. 184106, 2018.
- HANDY, N. C.; COHEN, A. J. Left-right correlation energy. **Molecular Physics**, Abingdon, v. 99, n. 5, p. 403–412, 2001.
- HARTREE, D. R. The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, Cambridge, v. 24, p. 89–110, 1928.

HERZBERG, G. Rydberg molecules. **Annual review of physical chemistry**, Palo Alto, v. 38, n. 1, p. 27–56, 1987.

HEYD, J.; SCUSERIA, G. E.; ERNZERHOF, M. Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. **The Journal of chemical physics**, Melville, v. 118, n. 18, p. 8207–8215, 2003.

HIRATA, S.; HEAD-GORDON, M. Time-dependent density functional theory within the tamm–dancoff approximation. **Chemical Physics Letters**, Amsterdam, v. 314, n. 3-4, p. 291–299, 1999.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical review**, College Park, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964.

HOLT, S. L.; BALLHAUSEN, C. Low temperature absorption spectra of  $\text{KMnO}_4$  in  $\text{KClO}_4$ . **Theoretica chimica acta**, Heidelberg, v. 7, n. 4, p. 313–320, 1967.

HUJO, W.; GRIMME, S. Comparison of the performance of dispersion-corrected density functional theory for weak hydrogen bonds. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v. 13, n. 31, p. 13942–13950, 2011.

III, G. D. P.; BARTLETT, R. J. A full coupled-cluster singles and doubles model: The inclusion of disconnected triples. **The Journal of Chemical Physics**, Melville, v. 76, n. 4, p. 1910–1918, 1982.

IHKURA, H.; TSUNEDA, T.; YANAI, T.; HIRAO, K. A long-range correction scheme for generalized-gradient-approximation exchange functionals. **The Journal of Chemical Physics**, Melville, v. 115, n. 8, p. 3540–3544, 2001.

ISEGAWA, M.; PEVERATI, R.; TRUHLAR, D. G. Performance of recent and high-performance approximate density functionals for time-dependent density functional theory calculations of valence and Rydberg electronic transition energies. **The Journal of chemical physics**, Melville, v. 137, n. 24, p. 244104, 2012.

IVERSON, A.; RUSSELL, B. Electronic spectra of  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{VCl}_4$  and  $\text{SnCl}_4$  in the vacuum ultraviolet. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy**, Amsterdam, v. 29, n. 4, p. 715–723, 1973.

JACQUEMIN, D.; PERPETE, E. A.; SCUSERIA, G. E.; CIOFINI, I.; ADAMO, C. TD-DFT performance for the visible absorption spectra of organic dyes: conventional versus long-range hybrids. **Journal of chemical theory and computation**, Washington, v. 4, n. 1, p. 123–135, 2008.

JACQUEMIN, D.; WATHELET, V.; PERPETE, E. A.; ADAMO, C. Extensive TD-DFT benchmark: singlet-excited states of organic molecules. **Journal of Chemical Theory and Computation**, Melville, v. 5, n. 9, p. 2420–2435, 2009.

JEFFREY, G. A. **An introduction to hydrogen bonding**. New York: Oxford university press, 1997. v. 12.

JIN, Y.; BARTLETT, R. J. The QTP family of consistent functionals and potentials in Kohn-Sham density functional theory. **The Journal of chemical physics**, Melville, v. 145, n. 3, p. 034107, 2016.

KENDALL, R. A.; DUNNING JUNIOR, T. H.; HARRISON, R. J. Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions. **The Journal of chemical physics**, Melville, v. 96, n. 9, p. 6796–6806, 1992.

KOHN, W. Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals. **Reviews of Modern Physics**, College Park, v. 71, n. 5, p. 1253, 1999.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical review**, College Park, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965.

KOZMA, B.; TAJTI, A.; DEMOULIN, B.; IZSÁK, R.; NOOIJEN, M.; SZALAY, P. G. A new benchmark set for excitation energy of charge transfer states: Systematic investigation of coupled cluster type methods. **Journal of chemical theory and computation**, Washington, v. 16, n. 7, p. 4213–4225, 2020.

KWON, J. E.; PARK, S. Y. Advanced organic optoelectronic materials: Harnessing excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT) process. **Advanced Materials**, Hoboken, v. 23, n. 32, p. 3615–3642, 2011.

LATOUCHE, C.; SKOUTERIS, D.; PALAZZETTI, F.; BARONE, V. TD-DFT benchmark on inorganic Pt(II) and Ir(III) complexes. **Journal of chemical theory and computation**, Washington, v. 11, n. 7, p. 3281–3289, 2015.

LAURENT, A. D.; JACQUEMIN, D. TD-DFT benchmarks: a review. **International Journal of Quantum Chemistry**, Hoboken, v. 113, n. 17, p. 2019–2039, 2013.

LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical review B**, College Park, v. 37, n. 2, p. 785, 1988.

LEFEBVRE-BRION, H. **Perturbations in the spectra of diatomic molecules**. Amsterdam: Elsevier, 2012.

LOOS, P.-F.; SCEMAMA, A.; BLONDEL, A.; GARNIRON, Y.; CAFFAREL, M.; JACQUEMIN, D. A mountaineering strategy to excited states: Highly accurate reference energies and benchmarks. **Journal of chemical theory and computation**, Washington, v. 14, n. 8, p. 4360–4379, 2018.

MENDES, R. A.; HAIDUKE, R. L.; BARTLETT, R. J. The Devil's Triangle of Kohn–Sham density functional theory and excited states. **The Journal of Chemical Physics**, Melville, v. 154, n. 7, p. 074106, 2021.

METZ, B.; STOLL, H.; DOLG, M. Small-core multiconfiguration-Dirac–Hartree–Fock-adjusted pseudopotentials for post-d main group elements: Application to PbH and PbO. **The Journal of Chemical Physics**, Melville, v. 113, n. 7, p. 2563–2569, 2000.

MÜLLER, A.; DIEMANN, E. Higher energy bands in the electronic absorption spectra of cro4<sup>2-</sup>, ruo4, oso4, ws4<sup>2-</sup>, mos4<sup>2-</sup>, wse4<sup>2-</sup> and mose4<sup>2-</sup>. a note on the assignment of the electronic spectra of closed shell tetroxo-, tetrathio- and tetraselenoanions. **Chemical Physics Letters**, Amsterdam, v. 9, n. 5, p. 369–374, 1971.

MULLIKEN, R. S. Structures of complexes formed by halogen molecules with aromatic and with oxygenated solvents1. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 72, n. 1, p. 600–608, 1950.

NAKAI, H.; MORITA, H.; TOMASELLO, P.; NAKATSUJI, H. Electronic structures of MoF<sub>6</sub> and MoOF<sub>4</sub> in the ground and excited states: A SAC-CI and frozen-orbital-analysis study. **The Journal of Physical Chemistry A**, Washington, v. 102, n. 11, p. 2033–2043, 1998.

NAKATSUJI, H.; EHARA, M.; PALMER, M. H.; GUEST, M. F. Theoretical study on the excited and ionized states of titanium tetrachloride. **The Journal of chemical physics**, Melville, v. 97, n. 4, p. 2561–2570, 1992.

PANG, X. F. Properties of proton transfer in hydrogen-bonded systems and its experimental evidences and applications in biology. **Progress in biophysics and molecular biology**, Amsterdam, v. 112, n. 1-2, p. 1–32, 2013.

PAPAJAK, E.; ZHENG, J.; XU, X.; LEVERENTZ, H. R.; TRUHLAR, D. G. Perspectives on basis sets beautiful: seasonal plantings of diffuse basis functions. **Journal of chemical theory and computation**, Washington, v. 7, n. 10, p. 3027–3034, 2011.

PEACH, M. J.; HELGAKER, T.; SAŁEK, P.; KEAL, T. W.; LUTNÆS, O. B.; TOZER, D. J.; HANDY, N. C. Assessment of a coulomb-attenuated exchange–correlation energy functional. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v. 8, n. 5, p. 558–562, 2006.

PERDEW, J. P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. **Physical Review B**, College Park, v. 33, n. 12, p. 8822, 1986.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical review letters**, College Park, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996.

PERDEW, J. P.; SCHMIDT, K. Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy. **AIP Conference Proceedings**, Melville, v. 577, n. 1, p. 1–20, 2001.

PETERSON, K. A.; FIGGEN, D.; DOLG, M.; STOLL, H. Energy-consistent relativistic pseudopotentials and correlation consistent basis sets for the 4d elements Y–Pd. **The Journal of chemical physics**, Melville, v. 126, n. 12, p. 124101, 2007.

PETERSON, K. A.; FIGGEN, D.; GOLL, E.; STOLL, H.; DOLG, M. Systematically convergent basis sets with relativistic pseudopotentials. II. Small-core pseudopotentials and correlation consistent basis sets for the post-d group 16–18 elements. **The Journal of chemical physics**, Melville, v. 119, n. 21, p. 11113–11123, 2003.

PETIT, L.; MALDIVI, P.; ADAMO, C. Predictions of optical excitations in transition-metal complexes with time dependent-density functional theory: influence of basis sets. **Journal of chemical theory and computation**, Washington, v. 1, n. 5, p. 953–962, 2005.

PEVERATI, R.; TRUHLAR, D. G. M11-L: A local density functional that provides improved accuracy for electronic structure calculations in chemistry and physics. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, Washington, v. 3, n. 1, p. 117–124, 2012.

PIERLOOT, K.; TSOKOS, E.; VANQUICKENBORNE, L. Optical spectra of Ni(CO)<sub>4</sub> and Cr(CO)<sub>6</sub> revisited. **The Journal of Physical Chemistry**, Washington, v. 100, n. 41, p. 16545–16550, 1996.

RAMAN, K.; MORTLAND, M. Proton transfer reactions at clay mineral surfaces. **Soil Science Society of America Journal**, Hoboken, v. 33, n. 2, p. 313–317, 1969.

- RANASINGHE, D. S.; MARGRAF, J. T.; PERERA, A.; BARTLETT, R. J. Vertical valence ionization potential benchmarks from equation-of-motion coupled cluster theory and QTP functionals. **The Journal of chemical physics**, Melville, v. 150, n. 7, p. 074108, 2019.
- RILEY, K. E.; PITONAK, M.; CERNY, J.; HOBZA, P. On the structure and geometry of biomolecular binding motifs (hydrogen-bonding, stacking,  $X-H \cdots \pi$ ): WFT and DFT calculations. **Journal of chemical theory and computation**, Washington, v. 6, n. 1, p. 66–80, 2010.
- ROSA, A.; BAERENDS, E. J.; GISBERGEN, S. J. van; LENTHE, E. van; GROENEVELD, J. A.; SNIJDERS, J. G. Electronic spectra of  $M(CO)_6$  ( $M = Cr, Mo, W$ ) revisited by a relativistic TDDFT approach. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 121, n. 44, p. 10356–10365, 1999.
- ROSEL, S.; QUANZ, H.; LOGEMANN, C.; BECKER, J.; MOSSOU, E.; CANADILLAS-DELGADO, L.; CALDEWEYHER, E.; GRIMME, S.; SCHREINER, P. R. London dispersion enables the shortest intermolecular hydrocarbon  $H \cdots H$  contact. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 139, n. 22, p. 7428–7431, 2017.
- ROZA, A. Otero-de-la; DILABIO, G. A. Improved basis-set incompleteness potentials for accurate density-functional theory calculations in large systems. **Journal of Chemical Theory and Computation**, Washington, v. 16, n. 7, p. 4176–4191, 2020.
- SCHRÖDINGER, E. Quantisierung als eigenwertproblem. **Annalen der physik**, Weinheim, v. 385, n. 13, p. 437–490, 1926.
- SEDGWICK, A. C.; WU, L.; HAN, H.-H.; BULL, S. D.; HE, X.-P.; JAMES, T. D.; SESSLER, J. L.; TANG, B. Z.; TIAN, H.; YOON, J. Excited-state intramolecular proton-transfer (ESIPT) based fluorescence sensors and imaging agents. **Chemical Society Reviews**, Cambridge, v. 47, n. 23, p. 8842–8880, 2018.
- SEKINO, H.; BARTLETT, R. J. A linear response, coupled-cluster theory for excitation energy. **International Journal of Quantum Chemistry**, Hoboken, v. 26, n. S18, p. 255–265, 1984.
- SILVA-JUNIOR, M. R.; SCHREIBER, M.; SAUER, S. P.; THIEL, W. Benchmarks for electronically excited states: Time-dependent density functional theory and density functional theory based multireference configuration interaction. **The Journal of chemical physics**, Melville, v. 129, n. 10, p. 104103, 2008.
- SLATER, J. C. Note on Hartree's method. **Physical Review**, College Park, v. 35, n. 2, p. 210, 1930.
- SLATER, J. C.; JOHNSON, K. H. Self-consistent-field  $X_\alpha$  cluster method for polyatomic molecules and solids. **Physical Review B**, College Park, v. 5, n. 3, p. 844, 1972.
- STANTON, J.; GAUSS, J.; PERERA, S.; YAU, A.; WATTS, J.; NOOIJEN, M.; OLIPHANT, N.; SZALAY, P.; LAUDERDALE, W.; GWALTNEY, S.; BECK, S.; BALKOVA, A.; NOOIJEN, M.; SEKINO, H.; HUBER, C.; BAECK, K. K.; BERNHOLDT, D. E.; ROZYCZKO, P.; PITTNER, J.; CENCEK, W.; TAYLOR, D.; BARTLETT, R. J. Aces II. Gainesville: University of Florida, Quantum Theory Project, 2005.
- STANTON, J. F.; BARTLETT, R. J. The equation of motion coupled-cluster method. A systematic biorthogonal approach to molecular excitation energies, transition probabilities, and excited state properties. **The Journal of chemical physics**, Melville, v. 98, n. 9, p. 7029–7039, 1993.

- STAROVEROV, V. N.; SCUSERIA, G. E.; TAO, J.; PERDEW, J. P. Comparative assessment of a new nonempirical density functional: Molecules and hydrogen-bonded complexes. **The Journal of chemical physics**, Melville, v. 119, n. 23, p. 12129–12137, 2003.
- STÜCKL, A.; DAUL, C.; GÜDEL, H. Excited-state energies and distortions of d0 transition metal tetraoxo complexes: A density functional study. **The Journal of chemical physics**, Melville, v. 107, n. 12, p. 4606–4617, 1997.
- TAO, J.; PERDEW, J. P.; STAROVEROV, V. N.; SCUSERIA, G. E. Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids. **Physical Review Letters**, College Park, v. 91, n. 14, p. 146401, 2003.
- TAWADA, Y.; TSUNEDA, T.; YANAGISAWA, S.; YANAI, T.; HIRAO, K. A long-range-corrected time-dependent density functional theory. **The Journal of chemical physics**, Melville, v. 120, n. 18, p. 8425–8433, 2004.
- TONG, B.; SHAM, L. Application of a self-consistent scheme including exchange and correlation effects to atoms. **Physical Review**, College Park, v. 144, n. 1, p. 1, 1966.
- VALIEV, M.; BYLASKA, E. J.; GOVIND, N.; KOWALSKI, K.; STRAATSMA, T. P.; DAM, H. J. V.; WANG, D.; NIEPLOCHA, J.; APRA, E.; WINDUS, T. L. *et al.* NWChem: A comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations. **Computer Physics Communications**, Amsterdam, v. 181, n. 9, p. 1477–1489, 2010.
- van Mourik, T.; van Duijneveldt, F. Ab initio calculations on the CH $\cdots$ O hydrogen-bonded systems CH $_4\cdots$ H $_2$ O, CH $_3$ NH $_2\cdots$ H $_2$ O and CH $_3$ NH $_3^+\cdots$ H $_2$ O. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, Amsterdam, v. 341, n. 1-3, p. 63–73, 1995.
- VERMA, P.; BARTLETT, R. J. Increasing the applicability of density functional theory. IV. Consequences of ionization-potential improved exchange-correlation potentials. **The Journal of chemical physics**, Melville, v. 140, n. 18, p. 18A534, 2014.
- VERMA, P.; WANG, Y.; GHOSH, S.; HE, X.; TRUHLAR, D. G. Revised M11 exchange-correlation functional for electronic excitation energies and ground-state properties. **The Journal of Physical Chemistry A**, Washington, v. 123, n. 13, p. 2966–2990, 2019.
- VOORHIS, T. V.; SCUSERIA, G. E. A novel form for the exchange-correlation energy functional. **The Journal of chemical physics**, Melville, v. 109, n. 2, p. 400–410, 1998.
- VOSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. **Canadian Journal of physics**, Ottawa, v. 58, n. 8, p. 1200–1211, 1980.
- VYDROV, O. A.; SCUSERIA, G. E. Assessment of a long-range corrected hybrid functional. **The Journal of chemical physics**, Melville, v. 125, n. 23, p. 234109, 2006.
- WAGNER, J. P.; SCHREINER, P. R. London dispersion in molecular chemistry—reconsidering steric effects. **Angewandte Chemie International Edition**, Hoboken, v. 54, n. 42, p. 12274–12296, 2015.
- WATTS, J. D.; GAUSS, J.; BARTLETT, R. J. Coupled-cluster methods with noniterative triple excitations for restricted open-shell Hartree–Fock and other general single determinant reference functions. Energies and analytical gradients. **The Journal of chemical physics**, Melville, v. 98, n. 11, p. 8718–8733, 1993.

WOON, D. E.; DUNNING JUNIOR, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon. **The Journal of chemical physics**, Melville, v. 98, n. 2, p. 1358–1371, 1993.

WU, C.-H.; KARAS, L. J.; OTTOSSON, H.; JUDY, I.; WU, C. Excited-state proton transfer relieves antiaromaticity in molecules. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, Washington, v. 116, n. 41, p. 20303–20308, 2019.

YANAI, T.; TEW, D. P.; HANDY, N. C. A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). **Chemical Physics Letters**, Amsterdam, v. 393, n. 1-3, p. 51–57, 2004.

ZHAO, Y.; SCHULTZ, N. E.; TRUHLAR, D. G. Design of density functionals by combining the method of constraint satisfaction with parametrization for thermochemistry, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions. **Journal of chemical theory and computation**, Washington, v. 2, n. 2, p. 364–382, 2006.

ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. Density functional for spectroscopy: no long-range self-interaction error, good performance for Rydberg and charge-transfer states, and better performance on average than B3LYP for ground states. **The Journal of Physical Chemistry A**, Washington, v. 110, n. 49, p. 13126–13130, 2006.

ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions. **The Journal of chemical physics**, Melville, v. 125, n. 19, p. 194101, 2006.

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 functionals. **Theoretical Chemistry Accounts**, Heidelberg, v. 120, n. 1-3, p. 215–241, 2008.

ZHOU, J.; LAL, B.; WILSON, D. A.; LATERRA, J.; ZIJL, P. C. van. Amide proton transfer (APT) contrast for imaging of brain tumors. **Magnetic Resonance in Medicine: An Official Journal of the International Society for Magnetic Resonance in Medicine**, Hoboken, v. 50, n. 6, p. 1120–1126, 2003.

ZIEGLER, T.; RAUK, A.; BAERENDS, E. The electronic structures of tetrahedral oxo-complexes. The nature of the “charge transfer” transitions. **Chemical Physics**, Amsterdam, v. 16, n. 2, p. 209–217, 1976.



## **APÊNDICES**



## **APÊNDICE A – O TRIÂNGULO DO DIABO DA TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE DE KOHN-SHAM, E OS ESTADOS EXCITADOS**

**MAD** = Desvio médio absoluto

**MAX** = Desvio máximo absoluto

**MSD** = Desvio médio

Tabela S1 – Energias de excitação verticais (eV) para transferência de carga de longo alcance no dímero de  $\text{NH}_3 \cdots \text{HNO}_2$ , obtidas por cálculos TDDFT, RPA e CIS combinados ao conjunto de funções de base jul-cc-pVTZ.

$d$ (Å) <sup>a</sup>	RPA	CIS	PBE0	BMK	M06-2X	CAM-B3LYP	LC-BLYP	LC-PBEPBE	LC- $\omega$ PBE	$\omega$ B97X	CAM-QTP-00	CAM-QTP-01	CAM-QTP-02	LC-QTP	Ref. <sup>b</sup>
3.6772	6.7557	6.7885	3.9450	4.9955	5.6128	5.2348	7.1461	7.2227	6.7400	6.2447	7.1703	6.4884	6.8680	7.1780	7.10
6.1133	6.6347	6.6629	3.8989	5.1599	5.9295	5.7028	8.0744	8.1582	7.6875	7.1828	7.9675	7.4114	7.7921	8.1061	8.22
8.5632	10.0542	10.0621	3.9714	5.3302	6.1749	6.0150	8.5983	8.6820	8.2128	7.7090	8.4389	7.9366	8.6301	8.6344	8.75
11.0156	10.5889	10.5892	4.0292	5.4458	6.3332	6.2120	8.9170	9.0010	8.5323	8.0291	8.7269	8.2561	8.6373	8.9487	9.13
13.4708	10.8846	10.8846	4.0723	5.5266	6.4414	6.3452	9.1291	9.2132	8.7447	8.2418	8.9190	8.4685	8.8498	9.1608	9.35
15.9272	11.0802	11.0802	4.1047	5.5855	6.5196	6.4407	9.2798	9.3640	8.8956	8.3928	9.0559	8.6194	9.0007	9.3115	9.51
18.3868	11.2194	11.2194	4.1296	5.6302	6.5784	6.5123	9.3922	9.4765	9.0082	8.5055	9.1580	8.7319	9.1132	9.4239	9.62
23.3034	11.4043	11.4043	4.1650	5.6926	6.6603	6.6118	9.5478	9.6323	9.1640	8.6614	9.2995	8.8877	9.2691	9.5796	9.77
25.7630	11.4690	11.4690	4.1779	5.7153	6.6899	6.6478	9.6039	9.6884	9.2201	8.7175	9.3505	8.9439	9.3252	9.6357	9.83
<b>MAD</b>	<b>1.4078</b>	<b>1.4019</b>	<b>4.9762</b>	<b>3.5776</b>	<b>2.7044</b>	<b>2.8397</b>	<b>0.1871</b>	<b>0.1208</b>	<b>0.5639</b>	<b>1.0662</b>	<b>0.3705</b>	<b>0.8373</b>	<b>0.4216</b>	<b>0.1619</b>	
<b>MAX</b>	<b>1.6390</b>	<b>1.6390</b>	<b>5.6521</b>	<b>4.1147</b>	<b>3.1401</b>	<b>3.1822</b>	<b>0.2302</b>	<b>0.1460</b>	<b>0.6144</b>	<b>1.1172</b>	<b>0.4795</b>	<b>0.8906</b>	<b>0.5093</b>	<b>0.1985</b>	
<b>MSD</b>	<b>0.9790</b>	<b>0.9867</b>	<b>-4.9762</b>	<b>-3.5776</b>	<b>-2.7044</b>	<b>-2.8397</b>	<b>-0.1768</b>	<b>-0.0935</b>	<b>-0.5639</b>	<b>-1.0662</b>	<b>-0.3548</b>	<b>-0.8373</b>	<b>-0.4216</b>	<b>-0.1446</b>	

<sup>a</sup> O símbolo  $d$  refere-se a distância intermolecular entre as espécies constituintes do dímero.

<sup>b</sup> Dados de referência retirados de P. Verma, Y. Wang, S. Ghosh, X. He, and D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A*, **123**, 2966 (2019).

Tabela S2 – Energias de excitação verticais (eV) para estados de transferência de carga obtidos por cálculos TDDFT, RPA e CIS combinados ao conjunto de funções de base cc-pVDZ.

Sistema	Estado	RPA	CIS	PBE0	BMK	M06-2X	CAM-B3LYP	LC-BLYP	LC-PBEPBE	LC-wPBE	wB97X	CAM-QTP-00	CAM-QTP-01	CAM-QTP-02	LC-QTP	Ref. <sup>a</sup>
NH <sub>3</sub> -F <sub>2</sub>	<sup>1</sup> A <sub>1</sub>	8.2192	8.3001	5.2541	5.5782	5.7903	5.4712	6.0471	6.0323	5.7474	5.6490	6.5191	5.8529	6.0815	6.0670	6.62
	<sup>1</sup> A''	8.7212	8.7229	1.7579	2.8934	3.9495	2.8223	4.5698	4.5238	3.8916	3.5229	5.4702	4.0373	4.5863	4.6157	5.90
	<sup>1</sup> A <sub>2</sub>	7.3555	7.3682	2.1646	3.2786	4.2445	3.3444	5.2227	5.1851	4.5945	4.1730	5.2940	4.6443	4.9138	5.2679	6.46
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> -F <sub>2</sub>	<sup>1</sup> B <sub>2</sub>	9.2607	9.2623	2.6904	3.5920	4.3761	3.5562	5.0198	5.0827	4.6645	4.2603	5.9870	4.5447	5.1850	5.0475	6.33
	<sup>1</sup> A	8.9394	8.9430	3.9268	4.8168	5.4693	4.9101	6.4065	6.3948	5.9210	5.5499	6.6689	5.8857	6.2646	6.4382	6.42
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N-CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> (H-bonded)	<sup>1</sup> B <sub>1</sub>	6.7316	6.6946	2.7747	3.6275	4.1066	4.1561	5.8583	5.8643	5.6172	5.2288	5.5459	5.3865	5.6125	5.8752	5.27
	<sup>1</sup> A <sub>1</sub>	7.9560	7.9771	3.6334	4.5291	5.0282	5.0318	6.7727	6.7933	6.4911	6.1072	6.5269	6.2938	6.5398	6.7921	6.00
	<sup>1</sup> A <sub>1</sub>	7.7383	7.7345	3.6241	4.4496	4.8874	5.0374	6.7987	6.8279	6.5791	6.1872	6.5089	6.3231	6.5513	6.8172	6.17
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N-CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> (stacked)	<sup>1</sup> A''	5.9687	6.1927	3.7095	4.3183	4.6242	4.5793	5.6876	5.7056	5.5085	5.1886	5.4939	5.3255	5.4919	5.6996	5.48
	<sup>1</sup> A'	6.9853	7.0822	4.4037	4.9263	5.1288	5.2907	6.3614	6.3951	6.2030	5.8865	6.2279	6.0023	6.1719	6.3755	6.07
<b>MAD</b>		<b>1.7156</b>	<b>1.7558</b>	<b>2.6781</b>	<b>1.8710</b>	<b>1.3115</b>	<b>1.6521</b>	<b>0.6953</b>	<b>0.7108</b>	<b>0.8320</b>	<b>0.92154</b>	<b>0.3602</b>	<b>0.7551</b>	<b>0.6076</b>	<b>0.6900</b>	
<b>MAX</b>		<b>2.9307</b>	<b>2.9323</b>	<b>4.2954</b>	<b>3.1814</b>	<b>2.2155</b>	<b>3.1156</b>	<b>1.3302</b>	<b>1.3762</b>	<b>2.0084</b>	<b>2.3771</b>	<b>1.1660</b>	<b>1.8627</b>	<b>1.5462</b>	<b>1.2843</b>	
<b>MSD</b>		<b>1.7156</b>	<b>1.7558</b>	<b>-2.6781</b>	<b>-1.8710</b>	<b>-1.3115</b>	<b>-1.6521</b>	<b>-0.1975</b>	<b>-0.1915</b>	<b>-0.5502</b>	<b>-0.8967</b>	<b>-0.0477</b>	<b>-0.6424</b>	<b>-0.3321</b>	<b>-0.1724</b>	

<sup>a</sup>Dados de referência retirados de B. Kozma, A. Tajti, B. Demoulin, R. Izsák, M. Nooijen, and P. G. Szalay, J. Chem. Theory Comput. **16**, 7 (2020).

Tabela S3 – Energias de excitação verticais (eV) obtidas em cálculos TDDFT combinados ao conjunto de funções de base aug-cc-pVTZ.

Sistema	Estado <sup>a</sup>	SVWN5	BLYP	PBE	BP86	HCTH	OLYP	M06-L	TPSS	$\tau$ -HCTH	V5XC	Ref. <sup>b</sup>	
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	<sup>3</sup> A" (V)	3.5025	3.5336	3.4602	3.4885	3.6174	3.5797	3.9716	3.5846	3.6503	3.7711	3.97	
	<sup>1</sup> A" (V)	4.0535	4.1536	4.1344	4.1520	4.2185	4.2042	4.6029	4.3228	4.2519	4.4208	4.31	
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	<sup>3</sup> B <sub>2</sub> (V)	4.1260	3.8899	3.8284	3.8377	3.8059	3.8977	3.9692	3.7566	3.6719	3.7181	4.38	
	<sup>3</sup> B <sub>1</sub> (V)	5.7462	5.6402	5.6951	5.7200	5.8047	5.4316	5.9275	5.8660	5.8144	5.9606	6.45	
	<sup>1</sup> B <sub>1</sub> (V)	6.0525	5.6795	5.9006	6.0106	6.0218	5.4563	6.1208	6.0148	5.9996	6.1812	6.68	
NH <sub>3</sub>	<sup>1</sup> B <sub>2</sub> (V)	5.9107	5.9209	5.9727	6.0037	6.0167	5.9180	6.3054	6.1639	6.0090	6.1555	6.79	
	<sup>3</sup> A <sub>1</sub> (R)	5.4184	5.1304	5.2256	5.4228	5.4758	4.9837	5.8212	5.4672	5.3934	5.4809	6.31	
	<sup>1</sup> A <sub>1</sub> (R)	5.6262	5.3647	5.5220	5.6662	5.5779	5.1741	6.0578	5.7170	5.6657	5.8353	6.59	
	<sup>1</sup> E (R)	6.8377	6.4807	6.6896	6.7546	6.9368	6.2816	6.8872	6.8248	6.8834	7.0697	8.16	
	<sup>1</sup> A <sub>1</sub> (R)	8.2106	7.9490	8.0896	8.1908	8.1061	7.7538	8.6882	8.2299	8.2130	8.2798	9.33	
CH <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	<sup>1</sup> A <sub>1</sub> (R)	8.5944	8.3205	8.4921	8.5386	8.7309	8.2770	9.1267	8.6572	8.6916	8.7935	9.96	
	<sup>3</sup> A <sub>2</sub> (V)	2.6670	2.5396	2.5487	2.5575	2.5968	2.5817	2.8613	2.5808	2.5911	2.7192	2.79	
	<sup>1</sup> A <sub>2</sub> (V)	3.0485	2.9994	3.0437	3.0493	3.0344	3.0267	3.3467	3.1337	3.0401	3.2070	3.14	
	<sup>3</sup> A <sub>1</sub> (V)	4.1161	3.8531	3.8804	3.8914	3.8866	3.8678	4.0773	3.7578	3.8161	3.9470	4.05	
	<sup>3</sup> B <sub>1</sub> (R)	5.1007	4.6890	4.8355	5.0229	4.9468	4.4615	5.0518	4.9691	4.8728	5.0731	5.35	
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	<sup>1</sup> B <sub>1</sub> (R)	5.1831	4.7905	4.9791	5.1233	5.0416	4.5414	5.2854	5.0759	5.0891	5.2836	5.54	
	<sup>1</sup> A <sub>1</sub> (V)	5.7941	5.5457	5.6799	5.7562	5.7160	5.3975	5.9726	5.7600	5.7526	5.9205	5.90	
	<sup>3</sup> A <sub>1</sub> (R)	6.4788	6.2072	6.2253	6.2315	6.1651	5.9893	6.1162	6.1461	6.0093	6.1272	6.82	
	<sup>3</sup> B <sub>1u</sub> (V)	4.6813	4.3127	4.2468	4.2470	4.1365	4.2839	4.2950	4.0844	3.9965	4.1071	4.54	
	<sup>3</sup> B <sub>3u</sub> (R)	6.6301	6.1683	6.3669	6.5194	6.4704	5.9724	6.6041	6.4705	6.3501	6.5602	7.23	
	<sup>1</sup> B <sub>3u</sub> (R)	6.6906	6.2388	6.4831	6.5915	6.5244	6.0246	6.7390	6.5529	6.5151	6.7297	7.39	
	<sup>1</sup> B <sub>1u</sub> (V)	7.4719	7.2517	7.3918	7.4082	7.3790	7.2051	7.6015	7.4613	7.3467	7.5443	7.93	
	<sup>3</sup> B <sub>1g</sub> (R)	6.9864	6.7190	7.1078	7.0396	7.0258	6.5283	7.0973	7.0307	6.9083	7.1630	7.98	
	<sup>3</sup> A <sub>2</sub> (V)	3.0583	3.1130	3.0491	3.0945	3.2173	3.1645	3.6076	3.2264	3.2773	3.3245	3.58	
	<sup>1</sup> A <sub>2</sub> (V)	3.6731	3.8163	3.7930	3.8283	3.8715	3.8514	4.2833	4.0326	3.9306	4.0384	3.98	
CH <sub>2</sub> O	<sup>3</sup> A <sup>1</sup> (V)	6.1728	5.7413	5.7172	5.7259	5.5733	5.7066	5.7026	5.5311	5.4232	5.5433	6.06	
	<sup>3</sup> B <sub>2</sub> (R)	5.8711	5.5809	5.6627	5.8442	5.8696	5.3633	6.1007	5.9074	5.7620	5.9384	7.06	
	<sup>1</sup> B <sub>2</sub> (R)	5.9393	5.6765	5.8224	5.9443	5.9676	5.4391	6.3636	6.0322	6.0142	6.1574	7.23	
	<sup>3</sup> B <sup>2</sup> (R)	6.9432	6.6596	6.7515	6.9536	6.9830	6.3936	7.0809	7.0014	6.8884	7.2097	7.94	
	<sup>3</sup> A <sub>1</sub> (R)	6.7048	6.3793	6.4911	6.6041	6.5854	6.1955	6.6438	7.1105	6.4477	6.7522	8.10	
	<sup>1</sup> B <sub>2</sub> (R)	7.0178	6.7610	6.8920	7.0588	7.0975	6.4735	7.3206	6.7097	7.1096	7.3744	8.13	
	<sup>1</sup> A <sub>1</sub> (R)	6.7403	6.4312	6.6130	6.6609	6.8790	6.2406	7.0123	6.7950	6.8625	6.9474	8.23	
	<sup>3</sup> B <sub>1</sub> (R)	7.6968	7.6235	7.6043	7.6365	7.7721	7.7342	8.1134	7.7289	7.7663	7.8584	8.42	
	<sup>1</sup> A <sub>2</sub> (R)	7.5273	7.2429	7.3753	7.5230	7.6634	6.9190	7.6630	7.5664	7.6103	7.9226	8.67	
	<sup>1</sup> B <sub>1</sub> (R)	8.7282	8.7457	8.7900	8.8101	8.8716	8.8303	9.2577	8.9696	8.8640	9.0504	9.22	
CH <sub>3</sub> NO	<sup>1</sup> A <sub>1</sub> (V)	8.6863	8.4101	8.5831	9.2460	8.8282	8.2679	9.0289	8.7809	8.8212	8.9650	9.43	
	<sup>3</sup> A" (V)	4.8607	4.8609	4.8353	4.8632	4.9891	4.9402	5.3711	4.9905	5.0151	5.1627	5.38	
	<sup>1</sup> A" (V)	5.3235	5.3832	5.3930	5.4134	5.4709	5.4474	5.8749	5.5880	5.5034	5.6988	5.65	
	<sup>3</sup> A" (V)	5.2833	5.0051	5.0915	5.2558	5.1899	4.7563	5.4853	5.2448	5.1376	5.3417	5.81	
	<sup>1</sup> A' (R)	5.4601	5.1783	5.3089	5.4916	6.0155	4.9161	5.8230	5.4892	5.4450	5.7070	6.77	
	<sup>1</sup> A' (R)	6.0748	5.7789	5.9158	6.0619	6.6644	5.5284	6.4211	6.0921	6.0775	6.2835	7.38	
	<sup>1</sup> A' (R)	6.6402	6.2972	6.4510	6.5764	7.3585	6.0302	6.8089	6.5943	6.6485	6.8763	7.63	
	<sup>1</sup> II (CT)	7.1929	6.9043	7.1135	7.2129	7.1762	6.8283	7.7517	7.3525	7.2213	7.5029	7.84	
	H <sub>2</sub> S	<sup>3</sup> A <sub>2</sub> (R)	5.5720	5.2987	5.3711	5.3974	5.4630	5.3372	5.9361	5.4914	5.4597	5.6545	5.81
		<sup>3</sup> B <sub>1</sub> (R)	5.3425	5.0574	5.2140	5.3496	5.3663	4.9909	5.8982	5.4746	5.3448	5.4957	5.88
CH <sub>2</sub> CO	<sup>1</sup> A <sub>2</sub> (R)	5.9789	5.8002	5.9252	5.9491	5.9348	5.8189	6.3681	6.0997	5.9353	6.1851	6.18	
	<sup>1</sup> B <sub>1</sub> (R)	5.6090	5.3432	5.5458	5.6560	5.5687	5.2297	6.1196	5.7725	5.6375	5.8758	6.24	
	<sup>3</sup> A <sub>2</sub> (V)	3.5219	3.4258	3.4338	3.4466	3.4989	3.4817	3.8577	3.5196	3.5122	3.6867	3.77	
	<sup>1</sup> A <sub>2</sub> (V)	3.8465	3.8091	3.8531	3.8589	3.8788	3.8631	4.2159	3.9709	3.8857	4.0943	3.86	
	<sup>3</sup> A <sub>1</sub> (V)	5.5051	5.2532	5.2678	5.2766	5.3085	5.3022	5.5031	5.2298	5.2359	5.4106	5.61	
	<sup>3</sup> B <sub>1</sub> (R)	5.4419	5.0420	5.1986	5.3767	5.3392	4.8537	5.4891	5.3616	5.2871	5.4698	5.79	
	<sup>1</sup> B <sub>1</sub> (R)	5.5680	5.1816	5.3769	5.5211	5.4388	4.9630	5.6905	5.5038	5.4905	5.7014	6.01	
	<sup>3</sup> A <sub>2</sub> (R)	6.5262	6.0430	6.2521	6.3525	6.3610	5.8325	6.2773	6.3434	6.2422	6.5673	7.12	
	<sup>1</sup> A <sub>2</sub> (R)	6.5176	6.0481	6.2905	6.3639	6.5149	5.8332	6.4435	6.3682	6.4462	6.6362	7.18	
	<sup>3</sup> A" (V)	3.9513	4.0057	3.9578	3.9977	4.0986	4.0713	4.4884	4.1454	4.1381	4.2170	4.65	
CH <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	<sup>1</sup> A" (V)	4.7463	4.9063	4.9017	4.9285	4.9778	4.9586	5.3924	5.1618	5.0187	5.1525	5.23	
	<sup>3</sup> B <sub>2</sub> (V)	5.0665	4.9308	4.9363	4.9536	4.9806	4.9694	5.1610	4.9621	4.9702	5.0896	5.52	
CH <sub>2</sub> S	<sup>1</sup> B <sub>2</sub> (V)	7.3466	7.2678	7.3651	7.3750	7.4247	7.1427	7.6648	7.4967	7.4324	7.6063	7.13	
	<sup>3</sup> A <sub>2</sub> (V)	1.5433	1.5380	1.4984	1.5228	1.5718	1.5771	1.9021	1.6081	1.6024	1.6659	1.94	
	<sup>1</sup> A <sub>2</sub> (V)	2.0439	2.1226	2.1225	2.1347	2.1686	2.1637	2.4214	2.2949	2.1989	2.2850	2.22	
	<sup>3</sup> A <sub>1</sub> (V)	3.5334	3.1790	3.1190	3.1301	2.9261	3.1368	2.9529	2.9424	2.8158	2.9374	3.43	
	<sup>3</sup> B <sub>2</sub> (R)	5.0680	4.7514	4.9033	5.0570	5.0587	4.5788	5.3641	5.1093	5.0095	5.2037	5.72	
H <sub>2</sub> O	<sup>1</sup> B <sub>2</sub> (R)	5.1596	4.8524	5.0567	5.1872	5.1370	4.6572	5.4096	5.2458	5.1618	5.3739	5.96	
	<sup>1</sup> A <sub>1</sub> (V)	5.9615	5.5706	5.8440	5.9216	6.0286	5.4418	5.8623	6.0077	6.0015	6.1616	6.38	
	<sup>3</sup> B <sub>1</sub> (R)	6.3034	5.9584	6.0649	6.2699	6.3346	5.7885	6.6891	6.2926	6.2953	6.4021	7.25	
	<sup>1</sup> B <sub>1</sub> (R)	6.5721	6.2601	6.4069	6.5765	6.4824	6.0357	6.9881	6.5969	6.5687	6.7705	7.62	
	<sup>3</sup> A <sub>2</sub> (R)	7.8443	7.4223	7.5758	7.6932	7.7467	7.1995	7.8104	7.7260	7.6240	7.9773	9.24	
	<sup>1</sup> A <sub>2</sub> (R)	7.8899	7.4926	7.6840	7.7618	7.9432	7.2601	8.0239	7.8179	7.8894	8.1109	9.41	
	<sup>3</sup> A <sub>1</sub> (R)	8.2837	7.9825	8.1072	8.2961	8.4910	7.8862	8.8736	8.3565	8.4318	8.4910	9.54	
	<sup>1</sup> A <sub>1</sub> (R)	8.6456	8.3848	8.5593	8.7128	8.6829	8.2286	9.1989	8.7811	8.7339	8.9749	9.99	
	Geral <sup>b</sup>	MAD	0.6593	0.8737	0.7766	0.6882	0.6486	0.9764	0.4917	0.6566	0.6958	0.5436	
		MAX	1.5201	1.9174	1.7260	1.6482	1.5146	2.1499	1.4562	1.5921	1.6523	1.3478	
MSD		-0.6410	-0.8698	-0.7699	-0.6812	-0.6396	-0.9759	-0.4077	-0.6390	-0.6865	-0.5126		
Rydberg	MAD	0.9047	1.2227	1.0688	0.9494	0.8964	1.4012	0.6918	0.9085	0.9567	0.7595		
	MAX	1.5201	1.9174	1.7260	1.6482	1.5146	2.1499	1.4562	1.5921	1.6523	1.3478		
	MSD	-0.9047	-1.2227	-1.0688	-0.9494	-0.8964	-1.4012	-0.6739	-0.9085	-0.9567	-0.7593		
Valência	MAD	0.3759	0.4683	0.4405	0.3881	0.3615	0.4840	0.2729	0.3707	0.3967	0.3004		
	MAX	0.9898	1.3328	1.1790	1.0536	0.7733	1.5998	0.8211	1.0357	0.9815	0.7537		
	MSD	-0.3358	-0.4596	-0.4258	-0.3728	-0.3420	-0.4830	-0.1099	-0.3321	-0.3762	-0.2328		

<sup>a</sup> Excitações para estados de Rydberg (R), valência (V) e com transferência de carga (CT).

<sup>b</sup> Dados de referência retirados de P. F. Loos, A. Scemama, A. Blondel, Y. Garniron, M. Caffarel, and D. Jacquemin, *J. Chem. Theory Comput.* **14**, 4360 (2018).

Tabela S4 – Energias de excitação verticais (eV) obtidas em cálculos TDDFT combinados ao conjunto de funções de base aug-cc-pVTZ.

Sistema	Estado <sup>a</sup>	mPW1PW91	B3P86	B3LYP	PBE0	BMK	M06-2X	M05-2X	TPSSH	LC-BLYP	Ref. <sup>b</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	<sup>3</sup> A" (V)	3.5585	3.5792	3.5992	3.5469	3.6209	3.5573	3.5047	3.6098	3.6201	3.97
	<sup>1</sup> A" (V)	4.2918	4.2715	4.2672	4.2797	4.2213	4.0362	4.0632	4.3656	4.2934	4.31
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	<sup>3</sup> B <sub>2</sub> (V)	3.5412	3.6934	3.7568	3.5734	4.0685	4.3240	3.9786	3.6559	3.5044	4.38
	<sup>3</sup> B <sub>1</sub> (V)	5.9415	5.9364	5.9120	5.9352	6.1833	6.0262	6.0298	5.9493	6.1188	6.45
	<sup>1</sup> B <sub>1</sub> (V)	6.3422	6.4359	6.1474	6.3845	6.5874	6.3009	6.3969	6.2004	6.5917	6.68
NH <sub>3</sub>	<sup>1</sup> B <sub>2</sub> (V)	6.2545	6.2517	6.1506	6.2522	6.4416	6.3458	6.4034	6.2576	6.4130	6.79
	<sup>3</sup> A <sub>1</sub> (R)	5.8190	6.0206	5.6662	5.8392	6.4022	6.2073	6.6203	5.7019	6.3278	6.31
	<sup>1</sup> A <sub>1</sub> (R)	6.1568	6.3210	5.9419	6.1880	6.6530	6.4114	6.8455	5.9714	6.6778	6.59
	<sup>1</sup> E (R)	7.4242	7.6439	7.2017	7.4657	7.8674	7.6841	8.3702	7.1294	8.2351	8.16
CH <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	<sup>1</sup> A <sub>1</sub> (R)	8.7218	8.9338	8.5578	8.7704	9.2578	9.0426	9.5800	8.4901	9.4062	9.33
	<sup>1</sup> A <sub>1</sub> (R)	9.2464	9.3185	8.9688	9.2103	9.5999	9.5355	10.0648	8.9266	10.1309	9.96
	<sup>3</sup> A <sub>2</sub> (V)	2.4475	2.4989	2.4921	2.4579	2.5002	2.4293	2.3068	2.5435	2.3519	2.79
	<sup>1</sup> A <sub>2</sub> (V)	3.0280	3.0343	2.9973	3.0348	2.9338	2.7347	2.6755	3.1249	2.9265	3.14
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	<sup>3</sup> A <sub>1</sub> (R)	3.4166	3.5796	3.5637	3.4488	3.5559	3.5975	3.5086	3.5904	2.8014	4.05
	<sup>3</sup> B <sub>1</sub> (R)	5.1558	5.4551	5.0383	5.1904	5.4951	5.1841	5.6911	5.1044	5.5353	5.35
	<sup>3</sup> B <sub>1</sub> (R)	5.3159	5.5809	5.1566	5.3557	5.6023	5.2534	5.7925	5.2212	5.6842	5.54
	<sup>1</sup> A <sub>1</sub> (V)	5.8642	5.9824	5.7682	5.8980	5.9761	5.7946	5.9961	5.8434	5.8855	5.90
	<sup>3</sup> A <sub>1</sub> (R)	5.9371	6.0938	6.0924	5.9740	6.4145	6.6377	6.4412	6.0456	6.0669	6.82
	<sup>3</sup> B <sub>3u</sub> (R)	3.8033	3.9886	4.0714	3.8445	4.3513	4.5425	4.1116	3.9365	3.6892	4.54
	<sup>3</sup> B <sub>3u</sub> (R)	6.6964	6.9802	6.5455	6.7433	7.0962	6.9015	7.4039	6.6220	7.3188	7.23
	<sup>1</sup> B <sub>3u</sub> (R)	6.8260	7.0715	6.6271	6.8777	7.1701	6.9416	7.4642	6.7093	7.4441	7.39
	<sup>1</sup> B <sub>1u</sub> (V)	7.4898	7.5332	8.0656	7.5072	7.6031	7.4986	7.5298	8.1626	7.5631	7.93
	<sup>3</sup> B <sub>1g</sub> (R)	7.4694	7.4127	7.1416	7.4539	7.6668	7.6374	7.6450	7.1941	7.6070	7.98
CH <sub>2</sub> O	<sup>3</sup> A <sub>2</sub> (V)	3.1468	3.1810	3.1892	3.1279	3.2453	3.1690	3.1212	3.2424	3.1637	3.58
	<sup>1</sup> A <sub>2</sub> (V)	3.9448	3.9364	3.9175	3.9258	3.8935	3.6842	3.7140	4.0663	3.8954	3.98
	<sup>3</sup> A <sub>1</sub> (V)	5.1445	5.3684	5.3966	5.1808	5.6972	5.6467	5.3201	5.3322	5.3282	6.06
	<sup>3</sup> B <sub>2</sub> (R)	6.5322	6.7325	6.3626	6.5401	7.1692	7.0578	7.5478	6.2481	7.2334	7.06
	<sup>1</sup> B <sub>2</sub> (R)	6.7193	6.8770	6.4831	6.7344	7.3101	7.1653	7.7199	6.3856	7.4084	7.23
	<sup>3</sup> B <sub>2</sub> (R)	7.4787	7.7290	7.3429	7.5214	8.0247	7.8153	8.3758	7.2964	8.0192	7.94
	<sup>3</sup> A <sub>1</sub> (R)	7.4062	7.6213	7.2318	7.4171	7.9158	7.9069	8.3559	7.0720	8.2408	8.10
	<sup>1</sup> B <sub>2</sub> (R)	7.6513	7.8689	7.4710	7.6997	8.1830	7.9681	8.5903	7.4186	8.2510	8.13
	<sup>1</sup> A <sub>1</sub> (R)	7.5493	7.7108	7.3039	7.5649	8.0663	8.0480	8.6544	7.1659	8.3856	8.23
	<sup>3</sup> B <sub>1</sub> (R)	7.7839	7.8122	7.7975	7.7816	7.9878	7.9338	7.9068	7.7872	8.0433	8.42
CH <sub>3</sub> NO	<sup>1</sup> A <sub>2</sub> (R)	8.1767	8.4327	8.0093	8.2322	8.6548	8.4180	9.3148	7.8954	8.7659	8.67
	<sup>1</sup> B <sub>1</sub> (V)	9.0445	9.0169	8.9561	9.0424	9.0215	8.7899	8.8952	9.0557	9.1921	9.22
	<sup>1</sup> A <sub>1</sub> (V)	9.3148	9.4018	9.1774	9.3446	9.6100	9.3859	9.4753	9.1195	9.5294	9.43
	<sup>3</sup> A" (V)	4.9938	5.0002	4.9923	4.9863	5.1052	5.0057	5.0157	5.0377	5.0415	5.38
	<sup>1</sup> A" (V)	5.6095	5.5804	5.5502	5.6020	5.6152	5.4266	5.4989	5.6564	5.6130	5.65
	<sup>1</sup> A' (V)	5.1737	5.2499	5.2185	5.1832	5.4170	5.3272	5.4136	5.2324	5.2691	5.81
	<sup>1</sup> A' (R)	6.3589	6.5017	6.1011	6.3970	7.1135	7.0090	7.4995	5.9141	7.4256	6.77
	<sup>1</sup> A' (R)	6.9456	7.0961	6.6898	6.9739	7.6457	7.5655	8.0088	6.5015	7.8297	7.38
	<sup>1</sup> A' (V)	7.3864	7.6138	7.1766	7.4393	7.6457	7.7707	8.2716	6.9825	8.1528	7.63
	<sup>1</sup> Π (CT)	7.5731	7.6523	7.3295	7.5880	7.8882	7.5608	7.8196	7.5266	7.8521	7.84
H <sub>2</sub> S	<sup>3</sup> A <sub>2</sub> (R)	5.4606	5.5008	5.4164	5.4668	5.7466	5.5271	5.5344	5.5188	5.5316	5.81
	<sup>3</sup> B <sub>1</sub> (R)	5.5734	5.7084	5.3960	5.5819	6.0537	5.7156	5.9603	5.6047	5.8982	5.88
	<sup>1</sup> A <sub>2</sub> (R)	6.0885	6.0929	5.9590	6.0916	6.1927	5.8761	5.9482	6.1513	6.1134	6.18
	<sup>1</sup> B <sub>1</sub> (R)	5.9723	6.0994	5.7395	5.9870	6.3467	5.9796	6.2867	5.9327	6.3646	6.24
CH <sub>2</sub> CO	<sup>3</sup> A <sub>2</sub> (V)	3.4810	3.4923	3.4816	3.4848	3.5733	3.4447	3.4101	3.5332	3.4776	3.77
	<sup>1</sup> A <sub>2</sub> (V)	3.9300	3.9153	3.8767	3.9342	3.9090	3.6928	3.7259	3.9930	3.8830	3.86
	<sup>3</sup> A <sub>1</sub> (V)	5.0619	5.1631	5.1591	5.0902	5.3514	5.4197	5.3326	5.1576	4.8731	5.61
	<sup>3</sup> B <sub>1</sub> (R)	5.6036	5.8499	5.4533	5.6335	6.0198	5.7685	6.2412	5.5316	6.0368	5.79
	<sup>1</sup> B <sub>1</sub> (R)	5.8157	6.0381	5.6223	5.8521	6.1663	5.8755	6.3630	5.6869	6.2666	6.01
	<sup>3</sup> A <sub>2</sub> (R)	6.7534	7.0565	6.5830	6.7930	7.0076	6.8098	7.4784	6.5567	7.4333	7.12
CH <sub>3</sub> N	<sup>1</sup> A <sub>2</sub> (R)	6.7996	7.0714	6.5922	6.8385	7.0656	6.8468	7.5971	6.5839	7.4628	7.18
	<sup>3</sup> A" (V)	4.0924	4.1164	4.1192	4.0787	4.2584	4.2035	4.1352	4.1711	4.1873	4.65
	<sup>1</sup> A" (V)	5.1160	5.0907	5.0622	5.0999	5.1076	4.8898	4.9348	5.2200	5.1315	5.23
CH <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	<sup>3</sup> B <sub>2</sub> (V)	4.9210	4.9686	4.9537	4.9272	5.0918	5.0665	5.1522	4.9522	4.9509	5.52
	<sup>1</sup> B <sub>2</sub> (V)	7.5754	7.5478	7.4787	7.5752	7.6179	7.4887	7.6325	7.5675	7.5643	7.13
CH <sub>3</sub> S	<sup>3</sup> A <sub>2</sub> (V)	1.5455	1.5681	1.5839	1.5368	1.7027	1.6086	1.5216	1.6119	1.4946	1.94
	<sup>1</sup> A <sub>2</sub> (V)	2.2241	2.2058	2.1938	2.2153	2.1967	2.0114	2.0208	2.3171	2.1422	2.22
	<sup>3</sup> A <sub>1</sub> (V)	2.5489	2.7632	2.8396	2.5822	2.9675	3.1407	2.8121	2.7442	2.0678	3.43
	<sup>3</sup> B <sub>2</sub> (R)	5.4115	5.5863	5.2490	5.4273	5.9002	5.6312	5.9994	5.3087	5.9924	5.72
	<sup>1</sup> B <sub>2</sub> (R)	5.6225	5.8000	5.3942	5.6474	6.0546	5.7458	6.1915	5.4688	6.2987	5.96
H <sub>2</sub> O	<sup>1</sup> A <sub>1</sub> (R)	6.2753	6.2834	6.2075	6.2889	6.2948	6.2047	6.2133	6.2448	6.1399	6.38
	<sup>3</sup> B <sub>1</sub> (V)	6.7278	6.9148	6.5516	6.7535	7.3791	7.1217	7.5462	6.5608	7.0800	7.25
	<sup>1</sup> B <sub>1</sub> (R)	7.1430	7.3083	6.9206	7.1797	7.7385	7.4551	7.9159	6.8974	7.5450	7.62
	<sup>3</sup> A <sub>2</sub> (R)	8.4000	8.6387	8.2164	8.4492	8.9998	8.7689	9.3638	8.0777	9.0898	9.24
	<sup>1</sup> A <sub>2</sub> (R)	8.5643	8.7722	8.3341	8.6132	9.1501	8.9292	9.6149	8.1886	9.2841	9.41
	<sup>3</sup> A <sub>1</sub> (R)	8.7940	8.9618	8.6039	8.8202	9.5036	9.2444	9.7508	8.6276	9.1331	9.54
Geral <sup>b</sup>	<sup>1</sup> A <sub>1</sub> (R)	9.3321	9.4822	9.0806	9.3748	9.9282	9.6374	10.1355	9.0911	9.6571	9.99
	MAD	0.4329	0.3195	0.5184	0.4140	0.1956	0.2750	0.3377	0.5184	0.2948	
	MAX	0.9155	0.7262	1.0759	0.8792	0.4941	0.4862	0.7399	1.2214	1.3622	
Rydberg	MSD	-0.4181	-0.2969	-0.5041	-0.3992	-0.0997	-0.2485	-0.0146	-0.4884	-0.1264	
	MAD	0.4891	0.3217	0.6672	0.4619	0.1617	0.2465	0.3178	0.6741	0.2138	
	MAX	0.8829	0.7262	1.0759	0.8460	0.4322	0.4862	0.7295	1.2214	1.3622	
Valência	MSD	-0.4891	-0.3090	-0.6672	-0.4619	-0.0265	-0.2236	0.2241	-0.6741	0.0458	
	MAD	0.3731	0.3210	0.3466	0.3638	0.2395	0.3078	0.3706	0.3447	0.3973	
	MAX	0.9155	0.6916	0.6634	0.8792	0.4941	0.4828	0.7399	1.0357	1.3622	
MSD	-0.3406	-0.2863	-0.3153	-0.3313	-0.1889	-0.2764	-0.2903	-0.2791	-0.3298		

<sup>a</sup> Excitações para estados de Rydberg (R), valência (V) e com transferência de carga (CT).

<sup>b</sup> Dados de referência retirados de P. F. Loos, A. Scemama, A. Blondel, Y. Garniron, M. Caffarel, and D. Jacquemin, *J. Chem. Theory Comput.* **14**, 4360 (2018).

Tabela S5 – Energias de excitação verticais (eV) obtidas em cálculos TDDFT combinados ao conjunto de funções de base aug-cc-pVTZ.

Sistema	Estado <sup>a</sup>	CAM-B3LYP	LC- $\omega$ PBE	LC-PBEPBE	$\omega$ B97X	$\omega$ B97XD	CAM-QTP-00	CAM-QTP-01	CAM-QTP-02	LC-QTP	Ref. <sup>b</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	<sup>3</sup> A <sup>+</sup> (V)	3.6103	3.5429	3.5613	3.6984	3.6731	3.7632	3.6273	3.6427	3.6239	3.97
	<sup>1</sup> A <sup>+</sup> (V)	4.2878	4.2691	4.2795	4.3155	4.2951	4.5009	4.3103	4.3430	4.2981	4.31
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	<sup>3</sup> B <sub>2</sub> (V)	3.6560	3.4115	3.3909	3.7966	3.8479	3.2284	3.5835	3.4885	3.4934	4.38
	<sup>3</sup> B <sub>1</sub> (V)	5.9973	6.0496	6.1227	6.1402	6.0827	6.2889	6.0757	6.1240	6.1256	6.45
NH <sub>3</sub>	<sup>1</sup> B <sub>1</sub> (V)	6.4566	6.5947	6.6624	6.5550	6.4989	6.7875	6.5399	6.5989	6.5995	6.68
	<sup>1</sup> B <sub>2</sub> (V)	6.2669	6.4841	6.5233	6.4058	6.3293	6.4339	6.3408	6.3676	6.4171	6.79
	<sup>3</sup> A <sub>1</sub> (R)	5.8934	6.3069	6.5865	6.3324	6.0395	6.5176	6.0821	6.1865	6.3452	6.31
	<sup>1</sup> A <sub>1</sub> (R)	6.1987	6.6820	6.9896	6.5887	6.2900	6.8954	6.4099	6.5365	6.6965	6.59
	<sup>1</sup> E(R)	7.5985	8.1196	8.5032	8.0857	7.5708	8.4156	7.9110	8.0572	8.2552	8.16
	<sup>1</sup> A <sub>1</sub> (R)	8.8630	9.2857	9.6488	9.2327	8.8143	9.5878	9.1085	9.2517	9.4248	9.33
CH <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	<sup>1</sup> A <sub>1</sub> (R)	9.4043	9.9167	10.2838	9.7308	9.2957	10.2856	9.7850	9.9415	10.1520	9.96
	<sup>3</sup> A <sub>2</sub> (V)	2.4326	2.3549	2.3464	2.5090	2.5307	2.2736	2.3902	2.3530	2.3485	2.79
	<sup>1</sup> A <sub>2</sub> (V)	2.9716	2.9826	2.9707	2.9976	3.0070	2.9319	2.9528	2.9437	2.9254	3.14
	<sup>3</sup> A <sub>1</sub> (V)	3.2575	2.9143	2.7929	3.3204	3.4811	5.5066	3.0160	2.8580	2.7852	4.05
	<sup>3</sup> B <sub>1</sub> (R)	5.2119	5.6352	5.8481	5.6121	5.3660	5.5321	5.3400	5.3746	5.5456	5.35
	<sup>1</sup> B <sub>1</sub> (R)	5.3432	5.8049	6.0281	5.7344	5.4909	5.6873	5.4790	5.5238	5.6949	5.54
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	<sup>1</sup> A <sub>1</sub> (V)	5.8254	5.9648	6.0330	5.9567	5.9001	5.9863	5.8695	5.8881	5.8887	5.90
	<sup>3</sup> A <sub>1</sub> (R)	6.0482	6.0329	6.0397	6.2154	6.2145	7.1631	5.9978	5.8928	6.0578	6.82
	<sup>3</sup> B <sub>1u</sub> (V)	3.9162	3.5529	3.5385	4.0029	4.1207	4.3794	3.8121	3.6960	3.6748	4.54
	<sup>3</sup> B <sub>3u</sub> (R)	6.8337	7.4075	7.6386	7.3219	6.9478	7.1387	7.0431	7.0874	7.3277	7.23
	<sup>1</sup> B <sub>3u</sub> (R)	6.9332	7.5659	7.8070	7.4031	7.0386	7.2586	7.1560	7.2085	7.4533	7.39
	<sup>1</sup> B <sub>1u</sub> (V)	7.4623	7.6440	7.6891	7.5696	7.5218	7.5014	7.5112	7.5157	7.5638	7.93
CH <sub>2</sub> O	<sup>3</sup> B <sub>1g</sub> (R)	7.5377	8.1164	8.3626	7.6745	7.5342	7.8165	7.5869	7.6432	7.6161	7.98
	<sup>3</sup> A <sub>2</sub> (V)	3.1775	3.1236	3.1124	3.2937	3.2760	3.3080	3.1740	3.1794	3.1676	3.58
	<sup>1</sup> A <sub>2</sub> (V)	3.9140	3.9113	3.8915	3.9570	3.9465	4.1033	3.9149	3.9387	3.9001	3.98
	<sup>3</sup> A <sup>+</sup> (V)	5.3107	5.2428	5.2562	5.4303	5.4674	4.5547	5.2236	5.0828	5.3160	6.06
	<sup>3</sup> B <sub>2</sub> (R)	6.7470	7.1169	7.4324	7.1585	6.7913	7.6676	7.0419	7.1831	7.2541	7.06
	<sup>1</sup> B <sub>2</sub> (R)	6.8851	7.3132	7.6600	7.3250	6.9413	7.8680	7.1931	7.3553	7.4305	7.23
CH <sub>3</sub> NO	<sup>3</sup> B <sup>+</sup> (R)	7.5933	7.9197	8.2208	7.9696	7.6604	8.4586	7.8372	7.9698	8.0395	7.94
	<sup>3</sup> A <sub>1</sub> (R)	7.6820	8.0443	8.3899	7.9957	7.5765	8.7008	8.0404	8.1977	8.2623	8.10
	<sup>1</sup> B <sub>2</sub> (R)	7.7595	8.1610	8.4906	8.1918	7.8406	8.6956	8.0373	8.1930	8.2727	8.13
	<sup>1</sup> A <sub>1</sub> (R)	7.7766	8.2127	8.5925	8.2333	7.7624	8.8540	8.1554	8.3330	8.4085	8.23
	<sup>3</sup> B <sub>1</sub> (R)	7.8938	7.9368	8.0172	8.0747	7.9975	8.0798	7.9734	8.0013	8.0481	8.42
	<sup>1</sup> A <sub>2</sub> (R)	8.2920	8.5978	8.9900	8.7121	8.2727	9.3096	8.5587	8.7346	8.7893	8.67
	<sup>1</sup> B <sub>1</sub> (V)	9.0587	9.1778	9.2433	9.1573	9.0882	9.3164	9.1415	9.1898	9.1977	9.22
	<sup>1</sup> A <sub>1</sub> (V)	9.3282	9.5775	9.6784	9.4733	9.3922	9.3843	9.4138	9.4294	9.5319	9.43
	<sup>3</sup> A <sup>+</sup> (V)	5.0214	4.9769	5.0153	5.1283	5.0954	5.2704	5.0612	5.0945	5.0467	5.38
	<sup>1</sup> A <sup>+</sup> (V)	5.5911	5.5875	5.6261	5.6431	5.6157	5.9027	5.6397	5.6905	5.6190	5.65
	<sup>3</sup> A <sup>+</sup> (V)	5.2093	5.2302	5.2695	5.3477	5.3273	5.0801	5.2029	5.1745	5.2695	5.81
	<sup>1</sup> A <sup>+</sup> (R)	6.7488	7.3170	7.6412	7.2734	6.8632	7.7443	7.1815	7.3516	7.4455	6.77
HCl	<sup>1</sup> A <sup>+</sup> (R)	7.2839	7.7440	8.0065	7.7312	7.3410	8.1698	7.6720	7.8053	7.8453	7.38
	<sup>1</sup> A <sup>+</sup> (V)	7.6279	7.9759	8.3797	7.9472	7.6526	8.8538	7.9025	8.0758	8.1760	7.63
	<sup>1</sup> Π(CT)	7.5173	7.9628	8.1456	7.8734	7.6872	7.9682	7.6721	7.7521	7.8640	7.84
	<sup>3</sup> A <sub>2</sub> (R)	5.4546	5.5136	5.6053	5.6487	5.6288	5.5418	5.5021	5.5098	5.4668	5.81
	<sup>3</sup> B <sub>1</sub> (R)	5.5726	6.0201	6.1729	6.0159	5.8048	5.9018	5.7109	5.7606	5.5819	5.88
	<sup>1</sup> A <sub>2</sub> (R)	6.0137	6.1754	6.2539	6.1302	6.1046	6.1708	6.0655	6.0935	6.0916	6.18
CH <sub>2</sub> CO	<sup>1</sup> B <sub>1</sub> (R)	5.9657	6.5206	6.6994	6.3819	6.1249	6.3872	6.1382	6.2089	5.9872	6.24
	<sup>3</sup> A <sub>2</sub> (V)	3.4789	3.4484	3.4824	3.5607	3.5546	3.5611	3.4904	3.5001	3.4794	3.77
	<sup>1</sup> A <sub>2</sub> (V)	3.8807	3.9033	3.9292	3.9220	3.9152	3.9983	3.8953	3.9162	3.8855	3.86
	<sup>3</sup> A <sub>1</sub> (V)	5.0398	4.8595	4.8577	5.1722	5.2278	4.7995	4.9686	4.9083	4.8668	5.61
	<sup>3</sup> B <sub>1</sub> (R)	5.6592	6.1213	6.3496	6.0999	5.8388	6.0548	5.8160	5.8712	6.0489	5.79
	<sup>1</sup> B <sub>1</sub> (R)	5.8551	6.3688	6.6162	6.2494	5.9935	6.2992	6.0310	6.1003	6.2795	6.01
CH <sub>3</sub> N	<sup>3</sup> A <sub>2</sub> (R)	6.9103	7.4103	7.7211	7.3197	6.8920	7.4424	7.1686	7.2468	7.4294	7.12
	<sup>1</sup> A <sub>2</sub> (R)	6.9267	7.4402	7.7767	7.3981	6.9678	7.4770	7.1908	7.2756	7.4469	7.18
	<sup>3</sup> A <sup>+</sup> (V)	4.1541	4.1464	4.1435	4.3101	4.2653	4.3139	4.1840	4.1973	4.1912	4.65
	<sup>1</sup> A <sup>+</sup> (V)	5.1046	5.1572	5.1408	5.1847	5.1460	5.3507	5.1376	5.1738	5.1370	5.23
	<sup>3</sup> B <sub>2</sub> (V)	4.9374	4.8949	4.9367	5.0593	5.0447	5.0172	4.9460	4.9500	4.9537	5.52
	<sup>1</sup> B <sub>2</sub> (V)	7.5124	7.5714	7.6378	7.5779	7.5654	7.8325	7.5646	7.6202	7.5715	7.13
CH <sub>3</sub> S	<sup>3</sup> A <sub>2</sub> (V)	1.5561	1.4648	1.4514	1.6391	1.6532	1.6348	1.5471	1.5455	1.4958	1.94
	<sup>1</sup> A <sub>2</sub> (V)	2.1815	2.1687	2.1494	2.2075	2.2069	2.3232	2.1791	2.1975	2.1451	2.22
	<sup>3</sup> A <sub>1</sub> (V)	2.5556	1.9857	1.8768	2.5146	2.7623	1.7247	2.3426	2.1598	2.0444	3.43
	<sup>3</sup> B <sub>2</sub> (R)	5.5868	6.0251	6.1709	6.0806	5.7804	5.9924	5.8032	5.8566	6.0018	5.72
	<sup>1</sup> B <sub>2</sub> (R)	5.7847	6.3880	6.5974	6.2561	5.9203	6.3104	6.0448	6.1257	6.3116	5.96
	<sup>1</sup> A <sub>1</sub> (V)	6.1876	6.2245	6.2304	6.2005	6.2348	6.1136	6.1716	6.1546	6.1375	6.38
H <sub>2</sub> O	<sup>3</sup> B <sub>1</sub> (R)	6.7182	7.0329	7.3533	7.1204	6.9143	7.4220	6.8819	6.9980	7.0995	7.25
	<sup>1</sup> B <sub>1</sub> (R)	7.1271	7.4978	7.8559	7.4731	7.2479	7.9391	7.3204	7.4664	7.5664	7.62
	<sup>3</sup> A <sub>2</sub> (R)	8.5421	8.9196	9.3370	8.9149	8.5065	9.3895	8.8140	8.9633	9.1111	9.24
	<sup>1</sup> A <sub>2</sub> (R)	8.6919	9.1064	9.5537	9.1222	8.6676	9.6384	8.9892	9.1627	9.3073	9.41
	<sup>3</sup> A <sub>1</sub> (R)	8.7859	9.1079	9.4061	9.2924	9.0582	9.5309	8.9662	9.0855	9.1527	9.54
	<sup>1</sup> A <sub>1</sub> (R)	9.2810	9.6459	9.9872	9.6616	9.4309	10.1655	9.4786	9.6345	9.6791	9.99
Geral <sup>b</sup>	MAD	0.3671	0.3063	0.4016	0.2346	0.2900	0.3818	0.2844	0.2806	0.3059	
	MAX	0.8744	1.4443	1.5532	0.9154	0.7424	1.7053	1.0874	1.2702	1.3856	
	MSD	-0.3556	-0.1413	0.0174	-0.1022	-0.2691	0.0675	-0.2352	-0.1835	-0.1302	
Rydberg	MAD	0.3818	0.2221	0.3825	0.1921	0.3091	0.3245	0.2155	0.1895	0.2331	
	MAX	0.7718	0.7871	0.8712	0.6046	0.7424	0.9743	0.8222	0.9272	0.7622	
	MSD	-0.3818	0.0271	0.3001	0.0063	-0.2973	0.2697	-0.1627	-0.0633	0.0378	
Valência	MAD	0.3515	0.4094	0.4267	0.2900	0.2722	0.4559	0.3677	0.3920	0.3989	
	MAX	0.8744	1.4443	1.5532	0.9154	0.6677	1.7053	1.0874	1.2702	1.3856	
	MSD	-0.3263	-0.3443	-0.3185	-0.2317	-0.2401	-0.1683	-0.3212	-0.3254	-0.3292	

<sup>a</sup> Excitações para estados de Rydberg (R), valência (V) e com transferência de carga (CT).

<sup>b</sup> Dados de referência retirados de P. F. Loos, A. Scemama, A. Blondel, Y. Garniron, M. Caffarel, and D. Jacquemin, J. Chem. Theory Comput. **14**, 4360 (2018).

Tabela S6 – Potenciais de ionização verticais (eV) obtidos de energias orbitais em cálculos com BMK/cc-pVTZ.

Espécies	Simetria	BMK (eV)	Exp (eV) <sup>a</sup>
SF <sub>6</sub>	1t <sub>1g</sub>	13.75	15.70
	5t <sub>1u</sub>	15.00	17.00
	1t <sub>2u</sub>	15.00	17.00
	1e <sub>g</sub>	16.20	18.60
	1t <sub>2g</sub>	17.65	19.80
	4t <sub>1u</sub>	20.39	22.60
	5a <sub>1g</sub>	24.52	26.85
C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	3b <sub>3u</sub>	8.37	10.69
	4b <sub>3g</sub>	13.94	15.90
	6a <sub>g</sub>	14.17	16.60
	4b <sub>2u</sub>	14.49	16.60
	1a <sub>u</sub>	14.65	16.60
	1b <sub>1g</sub>	14.84	16.60
	5b <sub>1u</sub>	15.47	17.60
	1b <sub>2g</sub>	16.24	18.20
	1b <sub>3u</sub>	17.44	19.40
	3b <sub>3g</sub>	17.49	19.40
	3b <sub>2u</sub>	18.77	21.00
	5a <sub>g</sub>	19.08	21.00
CF <sub>4</sub>	1t <sub>1</sub>	13.97	16.20
	4t <sub>2</sub>	15.11	17.40
	1e	16.02	18.50
	3t <sub>2</sub>	19.68	22.10
	4a <sub>1</sub>	22.29	25.10
SiF <sub>4</sub>	1t <sub>1</sub>	14.07	16.40
	5t <sub>2</sub>	15.04	17.50
	1e	15.36	18.10
	4t <sub>2</sub>	16.83	19.50
	5a <sub>1</sub>	18.85	21.55
CCl <sub>4</sub>	2t <sub>1</sub>	9.91	11.69
	7t <sub>2</sub>	10.79	12.44
	2e	11.69	13.37
	6t <sub>2</sub>	15.08	16.60
	6a <sub>1</sub>	18.80	19.90
CFCl <sub>3</sub>	2a <sub>2</sub>	9.97	11.73
	10e	10.38	12.13
	9e	11.22	12.97
	11a <sub>1</sub>	11.57	13.45
	8e	13.32	15.05
	7e	16.67	18.00
	10a <sub>1</sub>	16.82	18.40
	9a <sub>1</sub>	20.08	21.50
CClF <sub>3</sub>	7e	10.99	13.08
	10a <sub>1</sub>	13.06	15.20
	1a <sub>2</sub>	13.85	15.80
	6e	14.55	16.72
	5e	15.59	17.71
	9a <sub>1</sub>	18.14	20.20
	4e	19.12	21.20
	8a <sub>1</sub>	21.63	23.80
CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	8b <sub>2</sub>	10.30	12.26
	6b <sub>1</sub>	10.68	12.53
	3a <sub>2</sub>	11.18	13.11
	12a <sub>1</sub>	11.55	13.45
	7b <sub>2</sub>	12.41	14.36
	5b <sub>1</sub>	14.22	15.90
	5a <sub>2</sub>	14.39	16.30
	11a <sub>1</sub>	15.02	16.90
	6b <sub>2</sub>	17.48	19.30
	10a <sub>1</sub>	17.56	19.30
	4b <sub>1</sub>	18.51	20.40
	9a <sub>1</sub>	20.93	22.40
CBrF <sub>3</sub>	10e	10.03	12.08
	13a <sub>1</sub>	12.25	14.28
	1a <sub>2</sub>	13.84	15.86
	9e	14.51	16.55
	8e	15.52	17.57

Espécies	Simetria	BMK (eV)	Exp (eV) <sup>a</sup>
	12a <sub>1</sub>	17.86	19.80
	7e	19.00	20.90
	11a <sub>1</sub>	21.47	23.70
CCl <sub>2</sub> CF <sub>2</sub>	4b <sub>1</sub>	8.14	9.82
	11b <sub>2</sub>	10.27	12.13
	3a <sub>2</sub>	10.74	12.54
	14a <sub>1</sub>	11.07	12.92
	3b <sub>1</sub>	12.83	14.46
	10b <sub>2</sub>	13.81	15.54
	13a <sub>1</sub>	14.51	16.26
	9b <sub>2</sub>	14.60	16.26
	2a <sub>2</sub>	14.86	16.26
	12a <sub>1</sub>	16.55	18.18
	2b <sub>1</sub>	17.14	18.18
	8b <sub>2</sub>	18.40	20.10
HCN	1p	11.18	13.61
	5s	12.00	14.01
	4s	18.30	19.86
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1p <sub>u</sub>	9.09	11.49
	3s <sub>g</sub>	14.98	16.70
	2s <sub>u</sub>	17.13	18.70
	2s <sub>g</sub>	22.36	23.50
HCCF	2p	9.06	11.50
	1p	16.17	18.00
	7s	16.09	18.00
	6s	19.15	21.20
	5s	22.90	24.30
HCCCN	2p	9.68	11.75
	7s	12.20	13.54
	1p	12.42	14.18
	8s	16.87	18.30
	7s	20.30	21.30
	6s	24.12	25.00
NNO	2p	10.63	12.89
	7s	14.85	16.38
	1p	17.09	18.23
	6s	18.30	20.11
NC <sub>4</sub> N	2p <sub>u</sub>	10.13	11.99
	7s <sub>g</sub>	12.89	13.91
	6s <sub>u</sub>	12.94	14.00
	1p <sub>g</sub>	12.47	14.16
	1p <sub>u</sub>	13.70	15.00
	6s <sub>g</sub>	19.70	20.80
	5s <sub>u</sub>	22.20	23.00
C <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	1p <sub>g</sub>	11.36	13.51
	5s <sub>g</sub>	13.07	14.49
	4s <sub>u</sub>	13.45	14.86
	1p <sub>u</sub>	13.78	15.60
	4s <sub>g</sub>	22.20	22.80
CO	5s	11.73	14.01
	1p	14.47	16.91
	4s	17.52	19.72
CO <sub>2</sub>	1p <sub>g</sub>	11.63	13.79
	1p <sub>u</sub>	15.88	17.60
	3s <sub>u</sub>	15.89	18.08
	4s <sub>g</sub>	17.25	19.40
C <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	2p <sub>u</sub>	9.09	10.80
	1p <sub>g</sub>	14.21	15.00
	1p <sub>u</sub>	14.99	16.00
	5s <sub>u</sub>	16.12	17.30
	6s <sub>g</sub>	16.36	17.80
	4s <sub>u</sub>	20.95	21.90
	5s <sub>g</sub>	24.54	25.60
OCS	2p	9.35	11.24
	1p	14.66	15.53
	4s	14.29	16.04
	3s	16.83	17.96
FCN	2p	11.05	13.65

Espécies	Simetria	BMK (eV)	Exp (eV) <sup>a</sup>
	7s	12.49	14.56
	1p	17.52	19.30
	6s	20.74	22.60
N <sub>2</sub>	3s <sub>g</sub>	13.30	15.58
	1p <sub>u</sub>	13.99	16.93
	2s <sub>u</sub>	16.89	18.75
HC <sub>4</sub> H	1p <sub>g</sub>	8.28	10.30
	1p <sub>u</sub>	11.05	12.71
	5s <sub>g</sub>	15.55	17.00
	4s <sub>u</sub>	16.27	17.50
	4s <sub>g</sub>	18.89	20.00
	3s <sub>u</sub>	22.23	23.30
	3s <sub>g</sub>	23.92	25.00
HCl	2p	10.29	12.77
	5s	14.09	16.60
	4s	25.04	25.80
HF	1p	12.91	16.19
	3s	16.49	19.90
F <sub>2</sub>	1p <sub>g</sub>	13.15	15.87
	1p <sub>u</sub>	16.81	18.80
	3s <sub>g</sub>	17.82	21.10
SiO	7s	9.51	11.61
	2p	10.19	12.19
	6s	13.31	14.80
CS	7s	9.72	11.34
	2p	10.72	12.90
	6s	15.75	18.03
P <sub>2</sub>	2p <sub>u</sub>	8.62	10.65
	5s <sub>g</sub>	8.97	10.84
HC <sub>5</sub> N	3p	8.90	10.57
	2p	11.29	12.70
	13s	12.22	13.28
	1p	12.77	13.96
H <sub>2</sub> CO	2b <sub>2</sub>	8.73	10.90
	1b <sub>1</sub>	12.27	14.50
	5a <sub>1</sub>	13.83	16.10
	1b <sub>2</sub>	15.18	17.00
	4a <sub>1</sub>	19.23	21.40
H <sub>2</sub> O	1b <sub>1</sub>	9.92	12.62
	3a <sub>1</sub>	12.00	14.74
	1b <sub>2</sub>	15.76	18.55
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1b <sub>3u</sub>	8.53	10.68
	1b <sub>3g</sub>	10.89	12.80
	3a <sub>g</sub>	12.65	14.80
	1b <sub>2u</sub>	14.22	16.00
	2b <sub>1u</sub>	17.46	19.10
	2a <sub>g</sub>	22.65	23.60
H <sub>2</sub> CS	3b <sub>2</sub>	7.43	9.38
	2b <sub>1</sub>	9.78	11.76
	7a <sub>1</sub>	11.99	13.85
	2b <sub>2</sub>	14.13	15.20
	6a <sub>1</sub>	18.12	19.90
HCONH <sub>2</sub>	10a <sub>1</sub>	8.51	10.40
	2a <sup>''</sup>	8.83	10.70
	1a <sup>''</sup>	12.65	14.10
	9a <sub>1</sub>	12.84	14.80
	8a <sub>1</sub>	14.71	16.30
	7a <sub>1</sub>	16.82	18.80
	6a <sub>1</sub>	18.89	20.70
Furan	1a <sub>2</sub>	7.25	9.00
	2b <sub>1</sub>	8.78	10.40
	9a <sub>1</sub>	11.47	13.00
	8a <sub>1</sub>	12.09	13.80
	6b <sub>2</sub>	12.40	14.40
	1b <sub>1</sub>	13.41	15.25
	5b <sub>2</sub>	13.85	15.60
	7a <sub>1</sub>	16.42	17.50
	6a <sub>1</sub>	17.12	18.80

Espécies	Simetria	BMK (eV)	Exp (eV) <sup>a</sup>
	4b <sub>2</sub>	17.88	19.70
	3b <sub>2</sub>	22.13	23.00
Thiophene	1a <sub>2</sub>	7.06	8.87
	3b <sub>1</sub>	8.09	9.52
	11a <sub>1</sub>	10.70	12.10
	2b <sub>1</sub>	11.56	12.70
	7b <sub>2</sub>	11.77	13.30
	6b <sub>2</sub>	11.91	13.90
	10a <sub>1</sub>	12.10	14.30
	9a <sub>1</sub>	15.60	16.60
	8a <sub>1</sub>	16.62	17.60
	5b <sub>2</sub>	16.78	18.30
Acrolein	13a'	8.50	10.10
	2a''	9.22	11.00
	12a'	12.13	13.80
	1a''	12.41	13.80
	11a'	12.94	14.80
	10a'	14.55	16.20
	9a'	14.64	16.20
	8a'	17.46	18.80
	7a'	19.56	20.90
	6a'	24.05	24.60
HCOOH	10a'	9.52	11.50
	2a''	10.59	12.60
	9a'	12.77	14.80
	1a''	14.06	15.80
	8a'	15.24	17.10
	7a'	15.95	17.80
	6a'	20.08	22.00
NSF	13a'	9.82	11.82
	12a'	11.66	13.50
	3a''	11.74	13.87
	11a'	14.00	15.62
	2a''	14.67	16.47
	10a'	15.21	17.20
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3b <sub>1</sub>	8.28	9.99
	8b <sub>2</sub>	9.85	11.69
	2a <sub>2</sub>	10.39	12.20
	11a <sub>1</sub>	10.69	12.54
	7b <sub>2</sub>	12.26	13.80
	2b <sub>1</sub>	12.69	14.22
	10a <sub>1</sub>	14.32	15.93
	6b <sub>2</sub>	14.99	16.25
	9a <sub>1</sub>	17.19	18.51
Pyridine	11a <sub>1</sub>	8.19	9.60
	1a <sub>2</sub>	8.38	9.75
	2b <sub>1</sub>	8.81	10.51
	7b <sub>2</sub>	11.06	12.61
	1b <sub>1</sub>	12.17	13.10
	10a <sub>1</sub>	12.29	13.80
	6b <sub>2</sub>	13.22	14.50
	5b <sub>2</sub>	14.31	15.90
	9a <sub>1</sub>	14.48	15.90
	8a <sub>1</sub>	16.02	17.40
	4b <sub>2</sub>	18.72	19.80
	7a <sub>1</sub>	18.99	20.60
	3b <sub>2</sub>	22.89	23.40
	6a <sub>1</sub>	23.86	24.50
	5a <sub>1</sub>	27.75	28.00
Tetrazine	3b <sub>1g</sub>	8.15	9.72
	1b <sub>3g</sub>	10.54	12.05
	5b <sub>2u</sub>	10.77	12.05
	6a <sub>g</sub>	11.14	12.78
	4b <sub>3u</sub>	11.77	13.36
	1b <sub>2g</sub>	11.86	13.50
	1b <sub>1u</sub>	15.05	15.85
	4b <sub>2u</sub>	15.58	16.90
	5A <sub>g</sub>	16.59	17.60

Espécies	Simetria	BMK (eV)	Exp (eV) <sup>a</sup>
O <sub>3</sub>	6a <sub>1</sub>	10.91	12.73
	4b <sub>2</sub>	11.08	13.00
	1a <sub>2</sub>	11.14	13.54
	1b <sub>1</sub>	17.81	16.50
CHF <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	4a''	8.36	10.62
	16a'	12.61	14.70
	15a'	13.94	16.00
	3a''	14.53	16.50
	14a'	14.62	16.80
	2a''	14.79	16.80
	13a'	15.99	18.00
	1a''	16.79	18.70
	12a'	17.72	20.10
	11a'	18.23	20.10
10a'	19.87	21.90	
9a'	23.83	25.80	
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	2b <sub>1</sub>	8.52	10.70
	5b <sub>2</sub>	12.95	14.90
	8a <sub>1</sub>	13.53	15.80
	4b <sub>2</sub>	13.94	16.10
	1a <sub>2</sub>	14.21	16.10
	7a <sub>1</sub>	16.17	18.20
	1b <sub>1</sub>	16.38	18.20
	3b <sub>2</sub>	17.76	19.70
	6a <sub>1</sub>	19.55	21.50
	5a <sub>1</sub>	23.55	25.20
cis-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	2b <sub>1</sub>	8.32	10.62
	7a <sub>1</sub>	11.89	14.00
	6b <sub>2</sub>	12.88	14.90
	1a <sub>2</sub>	14.27	16.20
	5b <sub>2</sub>	15.00	17.10
	1b <sub>1</sub>	15.10	17.10
	6a <sub>1</sub>	16.57	18.80
	5a <sub>1</sub>	17.02	18.80
	4b <sub>2</sub>	18.93	20.90
4a <sub>1</sub>	23.40	25.20	
HCCCHO	12a'	9.20	10.80
	2a''	9.62	11.60
	11a'	9.64	11.70
	1a''	12.90	14.40
	10a'	14.19	15.90
	9a'	15.77	17.20
	8a'	16.89	18.40
	7a'	20.33	21.80
6a'	23.50	24.00	
Acetone	5b <sub>2</sub>	8.09	9.80
	2b <sub>1</sub>	10.83	12.60
	4b <sub>2</sub>	11.63	13.40
	8a <sub>1</sub>	12.12	14.10
	1a <sub>2</sub>	12.31	14.40
	7a <sub>1</sub>	13.81	15.70
	3b <sub>2</sub>	14.05	15.70
	1b <sub>1</sub>	14.05	16.00
	6a <sub>1</sub>	16.13	18.00
1b <sub>2</sub>	21.33	24.60	
NH <sub>3</sub>	3a <sub>1</sub>	8.46	10.80
	1e	13.76	16.00
CH <sub>4</sub>	1t <sub>2</sub>	11.89	13.60
	2a <sub>1</sub>	20.75	22.90
CH <sub>3</sub> CCH	2e	8.35	10.54
	8a <sub>1</sub>	8.35	14.60
	7a <sub>1</sub>	13.16	15.40
	6a <sub>1</sub>	13.16	17.40
	5a <sub>1</sub>	13.48	22.40
4a <sub>1</sub>	15.82	23.90	
CH <sub>3</sub> CN	2e	10.21	12.46
	7a <sub>1</sub>	11.35	13.17
	1e	14.12	15.70

Espécies	Simetria	BMK (eV)	Exp (eV) <sup>a</sup>
	6a <sub>1</sub>	15.56	17.40
	5a <sub>1</sub>	23.18	24.90
CH <sub>3</sub> NC	7a <sub>1</sub>	9.63	11.32
	2e	10.46	12.50
	1e	14.47	16.10
	6a <sub>1</sub>	16.61	18.20
	5a <sub>1</sub>	22.89	25.00
CH <sub>3</sub> F	2e	10.85	13.10
	5a <sub>1</sub>	14.71	17.00
	1e	14.74	17.00
	4a <sub>1</sub>	20.99	23.40
CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	2b <sub>1</sub>	10.98	13.30
	4b <sub>2</sub>	12.80	15.40
	6a <sub>1</sub>	12.99	15.40
	1a <sub>2</sub>	13.48	15.80
	3b <sub>2</sub>	16.53	19.10
	5a <sub>1</sub>	16.72	19.10
	1b <sub>1</sub>	16.87	19.10
	4a <sub>1</sub>	21.35	24.00
CF <sub>3</sub> CN	6e	11.97	14.30
	10a <sub>1</sub>	12.72	14.30
	1a <sub>2</sub>	14.25	16.30
	9a <sub>1</sub>	14.73	16.50
	5e	14.93	17.00
	4e	15.97	18.10
	3e	19.48	21.60
	8a <sub>1</sub>	20.55	22.60
	7a <sub>1</sub>	23.79	25.80
CH <sub>3</sub> C <sub>3</sub> N	3e	9.01	10.95
	11a <sub>1</sub>	11.80	13.06
	2e	11.88	13.52
	1e	14.08	15.20
	10a <sub>1</sub>	14.89	16.50
	9a <sub>1</sub>	19.31	20.50
	8a <sub>1</sub>	22.52	23.70
CHF <sub>3</sub>	6a <sub>1</sub>	12.51	14.80
	1a <sub>2</sub>	13.22	15.50
	5e	13.82	16.20
	4e	14.86	17.20
	3e	18.19	20.70
	5a <sub>1</sub>	18.68	20.70
	4a <sub>1</sub>	21.84	24.40
NSF <sub>3</sub>	7e	10.48	12.50
	10a <sub>1</sub>	12.52	14.15
	1a <sub>2</sub>	14.95	16.65
	6e	15.32	16.65
	5e	16.70	18.35
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1e <sub>g</sub>	10.44	12.00
	3a <sub>1g</sub>	11.09	12.70
	1e <sub>u</sub>	13.15	15.00
	2b <sub>u</sub>	18.42	20.40
	2a <sub>1g</sub>	22.43	23.90
CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub>	13a'	8.25	10.00
	3a''	8.62	10.40
	2a''	11.28	13.00
	12a'	12.38	14.10
	11a'	12.42	14.50
	1a''	13.60	15.40
	10a'	14.46	16.00
	9a'	16.31	18.00
	8a'	17.64	19.40
	7a'	22.20	23.90
	<b>MAD (eV)<sup>b</sup></b>	<b>1.87</b>	
	<b>MAX (eV)<sup>b</sup></b>	<b>8.92</b>	

<sup>a</sup> Dados de referência e geometrias retirados de D.S. Ranasinghe, J.T. Margraf, A. Perera, and R.J. Bartlett, J. Chem. Phys. 150, 074108 (2019);

<sup>b</sup> Desvio médio absoluto (MAD) e desvio máximo absoluto (MAX).

**APÊNDICE B – PERFORMANCE DE NOVOS FUNCIONAIS DE  
TROCA-CORRELAÇÃO NO FORNECIMENTO DE ENERGIAS DE EXCITAÇÃO  
VERTICAIS DE COMPLEXOS METÁLICOS**

**$R^2$**  = Coeficiente de determinação

$\alpha$  = Coeficiente angular

$\beta$  = Intercepto

**Erro( $\alpha$ )** = Erro do coeficiente angular

Tabela S1 – Energias de excitação verticais (eV) obtidas em cálculos TDDFT combinados ao conjunto de funções de base aDZ.

Complexos metálicos	Estado	HF	SVWN5	BLYP	BP86	M06-L	TPSS	$\tau$ -HCTH	Exp
<i>MnO</i> <sub>4</sub> <sup>-</sup>	a <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	2.21	2.77	2.72	2.76	2.85	2.78	2.69	2.27
	b <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	3.32	3.84	3.77	3.83	3.99	3.88	3.75	3.47
	c <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	4.06	4.57	4.35	4.50	4.61	4.49	4.45	3.99
	d <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	5.43	5.06	4.72	4.87	5.90	5.73	5.59	5.45
<i>CrO</i> <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	a <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	5.48	2.82	2.39	2.67	3.08	3.97	3.77	3.32
	b <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	5.89	4.15	3.85	4.01	3.75	5.63	5.02	4.53
	c <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	6.12	6.03	5.53	5.70	3.93	5.71	5.44	4.86
RuO <sub>4</sub>	a <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	3.18	3.65	3.52	3.58	3.62	3.59	3.52	3.22
	b <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	4.32	4.44	4.35	4.40	4.53	4.45	4.35	4.09
Ni(CO) <sub>4</sub>	c <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	6.95	5.63	5.50	5.57	5.69	5.60	5.52	5.02
	a <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	4.67	4.75	4.67	4.73	4.75	4.70	4.78	4.6
	b <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	5.72	5.31	5.23	5.30	4.91	4.82	5.33	5.4
Cr(CO) <sub>6</sub>	c <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	6.16	5.77	5.66	5.73	5.52	5.41	5.77	6.0
	a <sup>1</sup> T <sub>1u</sub>	6.27	4.11	4.05	4.12	4.36	4.23	4.16	4.43
Mo(CO) <sub>6</sub>	b <sup>1</sup> T <sub>1u</sub>	7.66	5.66	5.61	5.67	5.94	5.79	5.67	5.41
	a <sup>1</sup> T <sub>1u</sub>	5.41	3.80	3.74	3.81	4.01	3.91	3.86	4.33
MoF <sub>6</sub>	b <sup>1</sup> T <sub>1u</sub>	7.08	5.64	5.57	5.64	5.87	5.75	5.65	5.45
	a <sup>1</sup> T <sub>1u</sub>	7.66	5.84	5.72	5.76	5.97	5.88	5.72	5.90
TiCl <sub>4</sub>	b <sup>1</sup> T <sub>1u</sub>	9.32	7.10	6.93	6.99	7.16	7.10	6.93	6.54
	c <sup>1</sup> T <sub>1u</sub>	9.68	10.25	10.00	10.11	10.40	10.32	10.05	7.12
	a <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	6.64	3.81	3.81	3.85	4.18	3.96	3.75	4.43
	b <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	7.83	4.89	4.83	4.89	5.22	4.99	4.79	5.38
	c <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	8.59	5.60	5.53	5.58	7.57	5.40	5.23	7.07
	d <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	9.20	7.23	7.16	7.24	8.89	7.34	7.20	7.39
	e <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	10.38	8.59	8.22	8.58	9.07	8.63	8.64	9.35
WF <sub>6</sub>	f <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	11.71	9.17	9.63	9.30	10.49	9.38	9.72	10.04
	T <sub>2g</sub>	9.29	6.78	6.71	6.74	7.11	6.91	6.70	7.23
	T <sub>2g</sub>	10.95	8.05	7.92	7.98	8.29	8.12	7.92	8.05
	T <sub>2g</sub>	11.30	10.94	10.56	10.98	11.32	10.94	10.99	8.60
SnCl <sub>4</sub>	a <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	7.58	4.68	4.70	4.77	5.45	5.01	4.74	6.23
	b <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	9.31	6.77	6.74	6.83	7.52	7.04	6.80	7.80
	c <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	10.44	7.36	7.45	7.51	8.32	7.74	7.58	8.67
	d <sup>1</sup> T <sub>1</sub>	10.78	7.63	7.69	7.76	8.55	7.97	7.81	9.37
	e <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	11.22	8.33	8.12	8.5	8.96	8.53	8.37	9.81
	f <sup>1</sup> E	11.53	8.45	8.39	8.57	9.14	8.71	8.55	10.28
	g <sup>1</sup> T <sub>1u</sub>	11.59	8.90	8.93	9.3	9.21	9.28	9.24	10.50
<b>Tetraoxo</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>0.67</b>	<b>0.76</b>	<b>0.69</b>	<b>0.74</b>	<b>0.67</b>	<b>0.94</b>	<b>0.98</b>	
	<b><math>\alpha</math></b>	<b>0.53</b>	<b>0.78</b>	<b>0.78</b>	<b>0.80</b>	<b>0.79</b>	<b>0.90</b>	<b>0.98</b>	
	<b><math>\beta</math></b>	<b>1.54</b>	<b>0.67</b>	<b>0.87</b>	<b>0.65</b>	<b>0.71</b>	<b>-0.12</b>	<b>-0.31</b>	
	<b>Error(<math>\alpha</math>)</b>	<b>0.47</b>	<b>0.22</b>	<b>0.22</b>	<b>0.20</b>	<b>0.21</b>	<b>0.10</b>	<b>0.02</b>	
<b>Carbonil</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>0.25</b>	<b>0.89</b>	<b>0.88</b>	<b>0.88</b>	<b>0.69</b>	<b>0.69</b>	<b>0.89</b>	
	<b><math>\alpha</math></b>	<b>0.31</b>	<b>0.75</b>	<b>0.75</b>	<b>0.75</b>	<b>0.70</b>	<b>0.72</b>	<b>0.77</b>	
	<b><math>\beta</math></b>	<b>3.17</b>	<b>1.35</b>	<b>1.38</b>	<b>1.32</b>	<b>1.54</b>	<b>1.54</b>	<b>1.22</b>	
	<b>Error(<math>\alpha</math>)</b>	<b>0.69</b>	<b>0.25</b>	<b>0.25</b>	<b>0.25</b>	<b>0.30</b>	<b>0.28</b>	<b>0.23</b>	
<b>Haleto</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>0.89</b>	<b>0.54</b>	<b>0.58</b>	<b>0.59</b>	<b>0.61</b>	<b>0.58</b>	<b>0.60</b>	
	<b><math>\alpha</math></b>	<b>1.07</b>	<b>0.69</b>	<b>0.72</b>	<b>0.71</b>	<b>0.73</b>	<b>0.71</b>	<b>0.69</b>	
	<b><math>\beta</math></b>	<b>-2.51</b>	<b>2.81</b>	<b>2.58</b>	<b>2.63</b>	<b>2.04</b>	<b>2.54</b>	<b>2.77</b>	
	<b>Error(<math>\alpha</math>)</b>	<b>0.07</b>	<b>0.31</b>	<b>0.28</b>	<b>0.29</b>	<b>0.27</b>	<b>0.29</b>	<b>0.31</b>	
<b>Geral</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>0.90</b>	<b>0.78</b>	<b>0.81</b>	<b>0.81</b>	<b>0.84</b>	<b>0.80</b>	<b>0.80</b>	
	<b><math>\alpha</math></b>	<b>0.79</b>	<b>0.96</b>	<b>0.96</b>	<b>0.95</b>	<b>0.88</b>	<b>0.97</b>	<b>0.97</b>	
	<b><math>\beta</math></b>	<b>0.25</b>	<b>0.46</b>	<b>0.53</b>	<b>0.50</b>	<b>0.62</b>	<b>0.22</b>	<b>0.33</b>	
	<b>Error(<math>\alpha</math>)</b>	<b>0.21</b>	<b>0.04</b>	<b>0.04</b>	<b>0.05</b>	<b>0.12</b>	<b>0.03</b>	<b>0.03</b>	

Tabela S2 – Energias de excitação verticais (eV) obtidas em cálculos TDDFT combinados ao conjunto de funções de base aDZ.

Complexo Metálico	Estado	B3LYP	B3P86	mPW1PW91	PBE0	BMK	M06-HF	M06-2X	Exp
$MnO_4^-$	a <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	2.77	2.78	2.80	2.81	2.93	3.09	2.88	2.27
	b <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	3.85	3.89	3.90	3.91	3.91	3.65	3.62	3.47
	c <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	4.37	4.44	4.40	4.42	4.35	4.55	4.06	3.99
	d <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	6.00	5.95	5.68	5.68	5.42	6.06	5.09	5.45
$CrO_4^{2-}$	a <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	3.38	3.18	2.93	3.49	3.40	4.71	3.57	3.32
	b <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	3.64	3.58	3.59	4.74	3.98	4.92	4.22	4.53
	c <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	3.93	3.84	4.71	5.09	4.54	5.79	5.07	4.86
RuO <sub>4</sub>	a <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	3.50	3.55	3.53	3.55	3.64	3.68	3.29	3.22
	b <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	4.46	4.50	4.53	4.54	4.72	4.32	4.42	4.09
Ni(CO) <sub>4</sub>	c <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	5.42	5.48	5.46	5.49	5.64	6.51	5.14	5.02
	a <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	4.70	4.76	4.77	4.78	4.66	4.20	4.42	4.6
	b <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	4.89	4.94	4.98	4.98	4.95	5.03	4.80	5.4
Cr(CO) <sub>6</sub>	c <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	6.06	6.12	6.23	6.24	5.72	5.51	5.49	6.0
	a <sup>1</sup> T <sub>1u</sub>	4.51	4.56	4.68	4.68	4.92	5.74	5.00	4.43
Mo(CO) <sub>6</sub>	b <sup>1</sup> T <sub>1u</sub>	6.02	6.08	6.18	6.18	6.41	7.08	6.41	5.41
	a <sup>1</sup> T <sub>1u</sub>	4.11	4.17	4.25	4.26	4.45	4.98	4.43	4.33
MoF <sub>6</sub>	b <sup>1</sup> T <sub>1u</sub>	5.90	5.96	6.03	6.03	6.23	6.58	6.08	5.45
	a <sup>1</sup> T <sub>1u</sub>	5.74	5.76	5.87	5.88	6.44	6.54	6.11	5.90
	b <sup>1</sup> T <sub>1u</sub>	6.17	6.21	6.34	6.35	7.12	8.41	7.04	6.54
TiCl <sub>4</sub>	c <sup>1</sup> T <sub>1u</sub>	7.32	7.36	7.45	7.46	8.03	8.85	7.83	7.12
	a <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	4.28	4.30	4.45	4.46	4.95	5.84	5.03	4.43
	b <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	5.19	5.23	5.34	5.36	5.78	6.83	5.41	5.38
	c <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	6.62	6.67	6.79	6.81	7.08	7.23	7.00	7.07
	d <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	7.49	7.57	7.64	7.66	7.92	7.48	7.75	7.39
	e <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	8.91	9.36	9.13	9.20	9.57	8.08	9.24	9.35
	f <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	9.78	10.13	10.05	10.12	10.61	9.15	10.24	10.04
WF <sub>6</sub>	T <sub>2g</sub>	6.89	6.89	7.04	7.04	7.67	7.96	7.49	7.23
	T <sub>2g</sub>	7.31	7.33	7.50	7.50	8.35	9.85	8.43	8.05
	T <sub>2g</sub>	8.45	8.49	8.61	8.62	9.28	10.30	9.21	8.60
SnCl <sub>4</sub>	a <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	5.35	5.41	5.60	5.62	6.12	6.28	6.30	6.23
	b <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	7.37	7.45	7.62	7.64	8.13	7.93	8.12	7.80
	c <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	8.18	8.25	8.42	8.43	9.12	9.15	9.10	8.67
	d <sup>1</sup> T <sub>1</sub>	8.41	8.48	8.64	8.64	9.30	9.25	9.13	9.37
	e <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	8.88	9.25	9.10	9.19	9.79	9.88	9.83	9.81
	f <sup>1</sup> E	9.14	9.34	9.37	9.39	9.98	10.22	10.01	10.28
	g <sup>1</sup> T <sub>1u</sub>	9.74	10.20	9.91	10.03	10.51	10.33	10.22	10.50
<b>Tetraoxo</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>0.70</b>	<b>0.66</b>	<b>0.77</b>	<b>0.98</b>	<b>0.81</b>	<b>0.84</b>	<b>0.93</b>	
	<b>α</b>	<b>0.84</b>	<b>0.80</b>	<b>0.87</b>	<b>1.04</b>	<b>1.02</b>	<b>0.80</b>	<b>1.18</b>	
	<b>β</b>	<b>0.56</b>	<b>0.74</b>	<b>0.40</b>	<b>-0.52</b>	<b>-0.32</b>	<b>0.26</b>	<b>-0.84</b>	
	<b>Error(α)</b>	<b>0.16</b>	<b>0.20</b>	<b>0.13</b>	<b>0.04</b>	<b>0.02</b>	<b>0.20</b>	<b>0.18</b>	
<b>Carbonil</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>0.79</b>	<b>0.79</b>	<b>0.78</b>	<b>0.78</b>	<b>0.54</b>	<b>0.19</b>	<b>0.42</b>	
	<b>α</b>	<b>0.70</b>	<b>0.70</b>	<b>0.68</b>	<b>0.68</b>	<b>0.59</b>	<b>0.28</b>	<b>0.52</b>	
	<b>β</b>	<b>1.48</b>	<b>1.45</b>	<b>1.47</b>	<b>1.46</b>	<b>1.92</b>	<b>3.53</b>	<b>2.35</b>	
	<b>Error(α)</b>	<b>0.30</b>	<b>0.30</b>	<b>0.32</b>	<b>0.32</b>	<b>0.41</b>	<b>0.72</b>	<b>0.48</b>	
<b>Haleto</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>0.96</b>	<b>0.96</b>	<b>0.97</b>	<b>0.97</b>	<b>0.97</b>	<b>0.72</b>	<b>0.97</b>	
	<b>α</b>	<b>1.08</b>	<b>1.01</b>	<b>1.07</b>	<b>1.06</b>	<b>1.05</b>	<b>1.04</b>	<b>1.07</b>	
	<b>β</b>	<b>-0.15</b>	<b>0.26</b>	<b>-0.28</b>	<b>-0.21</b>	<b>-0.71</b>	<b>-0.86</b>	<b>-0.73</b>	
	<b>Error(α)</b>	<b>0.08</b>	<b>0.01</b>	<b>0.07</b>	<b>0.06</b>	<b>0.05</b>	<b>0.04</b>	<b>0.07</b>	
<b>Geral</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>0.96</b>	<b>0.96</b>	<b>0.97</b>	<b>0.98</b>	<b>0.97</b>	<b>0.87</b>	<b>0.97</b>	
	<b>α</b>	<b>1.11</b>	<b>1.06</b>	<b>1.08</b>	<b>1.11</b>	<b>0.99</b>	<b>0.99</b>	<b>1.00</b>	
	<b>β</b>	<b>-0.49</b>	<b>-0.25</b>	<b>-0.45</b>	<b>-0.74</b>	<b>-0.22</b>	<b>-0.52</b>	<b>-0.16</b>	
	<b>Error(α)</b>	<b>0.11</b>	<b>0.06</b>	<b>0.08</b>	<b>0.11</b>	<b>0.01</b>	<b>0.01</b>	<b>0.00</b>	

Tabela S3 – Energias de excitação verticais (eV) obtidas em cálculos TDDFT combinados ao conjunto de funções de base aDZ.

Complexo Metálico	Estado	CAM-B3LYP	LC-PBEPBE	LC- $\omega$ PBE	$\omega$ B97X	$\omega$ B97XD	CAM-QTP-00	CAM-QTP-01	CAM-QTP-02	LC-QTP	Exp
$MnO_4^-$	$a^1T_2$	2.70	2.68	2.66	2.76	2.74	2.88	2.69	2.71	2.62	2.27
	$b^1T_2$	3.84	3.84	3.85	3.94	3.88	3.59	3.81	3.78	3.77	3.47
	$c^1T_2$	4.24	4.21	4.23	4.29	4.31	3.97	4.15	4.10	4.09	3.99
$CrO_4^{2-}$	$d^1T_2$	5.68	5.82	5.86	5.79	5.72	5.09	5.63	5.53	5.71	5.45
	$a^1T_2$	3.57	3.81	3.66	3.69	3.53	4.21	3.76	3.86	3.74	3.32
	$b^1T_2$	4.22	4.78	4.27	4.23	4.22	4.85	4.32	4.51	4.69	4.53
RuO <sub>4</sub>	$c^1T_2$	4.97	5.41	5.15	4.33	5.02	5.46	5.15	5.25	5.29	4.86
	$a^1T_2$	3.48	3.58	3.53	3.41	3.50	3.34	3.46	3.45	3.5	3.22
	$b^1T_2$	4.53	4.69	4.61	4.56	4.54	4.56	4.58	4.59	4.62	4.09
Ni(CO) <sub>4</sub>	$c^1T_2$	5.34	5.39	5.39	5.36	5.41	5.11	5.27	5.23	5.28	5.02
	$a^1T_2$	4.95	5.42	5.30	5.10	4.90	4.94	5.10	5.12	5.35	4.6
	$b^1T_2$	5.23	5.82	5.66	5.45	5.18	5.47	5.47	5.54	5.76	5.4
Cr(CO) <sub>6</sub>	$c^1T_2$	5.91	6.40	6.25	6.07	5.87	6.09	6.10	6.15	6.33	6.0
	$a^1T_{1u}$	4.79	5.22	4.99	4.90	4.76	5.48	5.03	5.16	5.16	4.43
	$b^1T_{1u}$	6.28	6.65	6.45	6.37	6.26	6.91	6.50	6.59	6.59	5.41
Mo(CO) <sub>6</sub>	$a^1T_{1u}$	4.33	4.71	4.53	4.41	4.29	4.85	4.52	4.64	4.64	4.33
	$b^1T_{1u}$	6.10	6.41	6.25	6.16	6.07	6.57	6.27	6.37	6.34	5.45
	$a^1T_{1u}$	5.97	6.34	6.07	5.98	5.90	6.65	6.19	6.34	6.33	5.90
MoF <sub>6</sub>	$b^1T_{1u}$	6.49	7.06	6.66	6.54	6.40	7.62	6.82	7.06	7.03	6.54
	$c^1T_{1u}$	7.55	7.99	7.68	7.59	7.50	8.32	7.79	7.96	7.94	7.12
	$a^1T_2$	4.58	5.06	4.82	4.74	4.58	5.45	4.87	5.05	5.02	4.43
TiCl <sub>4</sub>	$b^1T_2$	5.48	5.64	5.72	5.65	5.48	6.33	5.76	5.90	5.55	5.38
	$c^1T_2$	6.91	7.34	7.17	7.09	6.93	7.57	7.17	7.31	7.25	7.07
	$d^1T_2$	7.73	8.12	7.96	7.88	7.76	8.31	7.95	8.07	8.02	7.39
WF <sub>6</sub>	$e^1T_2$	9.31	10.22	9.90	9.80	9.42	10.02	9.60	9.72	9.89	9.35
	$f^1T_2$	10.38	11.49	10.83	10.68	10.54	11.26	10.50	10.65	10.82	10.04
	$T_{2g}$	7.21	7.66	7.36	7.28	7.14	8.08	7.49	7.68	7.68	7.23
SnCl <sub>4</sub>	$T_{2g}$	7.72	8.39	7.96	7.83	7.64	9.04	8.11	8.40	8.39	8.05
	$T_{2g}$	8.77	9.31	8.97	8.87	8.73	9.74	9.09	9.30	9.29	8.60
	$a^1T_2$	5.93	6.66	6.52	6.32	6.00	6.70	6.32	6.47	6.55	6.23
Tetraoxo	$b^1T_2$	7.89	8.62	8.45	8.25	7.98	8.60	8.24	8.38	8.47	7.80
	$c^1T_2$	8.92	9.82	9.79	9.55	8.98	9.88	9.45	9.59	9.75	8.67
	$d^1T_1$	9.05	10.09	10.31	10.06	9.12	9.93	9.99	9.61	9.78	9.37
	$e^1T_2$	9.46	10.59	10.39	10.18	9.62	10.60	10.16	10.20	10.43	9.81
	$f^1E$	9.76	10.64	10.98	10.94	9.83	11.13	10.68	10.32	10.47	10.28
	$g^1T_{1u}$	10.31	11.32	11.09	10.95	10.46	11.23	10.78	10.82	11.01	10.50
	$R^2$	<b>0.95</b>	<b>0.98</b>	<b>0.95</b>	<b>0.87</b>	<b>0.95</b>	<b>0.86</b>	<b>0.96</b>	<b>0.97</b>	<b>0.98</b>	
$\alpha$	<b>1.04</b>	<b>0.99</b>	<b>0.99</b>	<b>1.03</b>	<b>1.02</b>	<b>1.06</b>	<b>1.05</b>	<b>1.07</b>	<b>1.01</b>		
$\beta$	<b>-0.42</b>	<b>-0.35</b>	<b>-0.24</b>	<b>-0.33</b>	<b>-0.37</b>	<b>-0.53</b>	<b>-0.49</b>	<b>-0.59</b>	<b>-0.33</b>		
$Error(\alpha)$	<b>0.04</b>	<b>0.01</b>	<b>0.01</b>	<b>0.03</b>	<b>0.02</b>	<b>0.06</b>	<b>0.05</b>	<b>0.07</b>	<b>0.01</b>		
Carbonil	$R^2$	<b>0.72</b>	<b>0.79</b>	<b>0.80</b>	<b>0.77</b>	<b>0.71</b>	<b>0.51</b>	<b>0.72</b>	<b>0.70</b>	<b>0.79</b>	
	$\alpha$	<b>0.73</b>	<b>0.78</b>	<b>0.78</b>	<b>0.76</b>	<b>0.72</b>	<b>0.57</b>	<b>0.73</b>	<b>0.73</b>	<b>0.78</b>	
	$\beta$	<b>1.17</b>	<b>0.55</b>	<b>0.68</b>	<b>0.94</b>	<b>1.25</b>	<b>1.79</b>	<b>1.01</b>	<b>0.98</b>	<b>0.61</b>	
	$Error(\alpha)$	<b>0.27</b>	<b>0.22</b>	<b>0.22</b>	<b>0.24</b>	<b>0.28</b>	<b>0.43</b>	<b>0.27</b>	<b>0.27</b>	<b>0.22</b>	
Haleto	$R^2$	<b>0.98</b>	<b>0.98</b>	<b>0.98</b>	<b>0.98</b>	<b>0.98</b>	<b>0.98</b>	<b>0.99</b>	<b>0.98</b>	<b>0.98</b>	
	$\alpha$	<b>1.03</b>	<b>0.90</b>	<b>0.90</b>	<b>0.91</b>	<b>0.99</b>	<b>0.98</b>	<b>0.97</b>	<b>1.02</b>	<b>0.96</b>	
	$\beta$	<b>-0.19</b>	<b>0.17</b>	<b>0.40</b>	<b>0.42</b>	<b>0.03</b>	<b>-0.75</b>	<b>-0.14</b>	<b>-0.61</b>	<b>-0.16</b>	
	$Error(\alpha)$	<b>0.03</b>	<b>0.10</b>	<b>0.10</b>	<b>0.09</b>	<b>0.01</b>	<b>0.02</b>	<b>0.03</b>	<b>0.02</b>	<b>0.04</b>	
Geral	$R^2$	<b>0.98</b>	<b>0.99</b>	<b>0.99</b>	<b>0.98</b>	<b>0.98</b>	<b>0.97</b>	<b>0.99</b>	<b>0.99</b>	<b>0.99</b>	
	$\alpha$	<b>1.05</b>	<b>0.93</b>	<b>0.94</b>	<b>0.95</b>	<b>1.04</b>	<b>0.91</b>	<b>0.98</b>	<b>0.98</b>	<b>0.96</b>	
	$\beta$	<b>-0.45</b>	<b>-0.14</b>	<b>-0.05</b>	<b>0.00</b>	<b>-0.37</b>	<b>-0.02</b>	<b>-0.21</b>	<b>-0.30</b>	<b>-0.22</b>	
	$Error(\alpha)$	<b>0.05</b>	<b>0.07</b>	<b>0.06</b>	<b>0.05</b>	<b>0.04</b>	<b>0.09</b>	<b>0.02</b>	<b>0.02</b>	<b>0.04</b>	

Tabela S4 – Energias de excitação verticais (eV) obtidas em cálculos TDDFT combinados ao conjunto de funções de base aTZ.

Complexo	Estado	HF	SVWN5	BLYP	BP86	M06-L	TPSS	$\tau$ -HCTH	Exp
$MnO_4^-$	$a^1T_2$	2.47	2.82	2.77	2.81	2.91	2.84	2.75	2.27
	$b^1T_2$	3.46	3.89	3.83	3.88	4.05	3.94	3.81	3.47
	$c^1T_2$	4.17	4.62	4.39	4.53	4.66	4.54	4.51	3.99
	$d^1T_2$	5.49	5.08	4.72	4.84	5.96	5.77	5.64	5.45
$CrO_4^{2-}$	$a^1T_2$	5.40	2.71	2.27	2.55	3.85	3.76	3.97	3.32
	$b^1T_2$	5.79	5.60	3.65	3.89	4.92	5.58	5.57	4.53
	$c^1T_2$	6.00	5.91	5.67	5.26	5.70	5.82	5.88	4.86
$RuO_4$	$a^1T_2$	3.29	3.67	3.54	3.60	3.67	3.61	3.54	3.22
	$b^1T_2$	4.39	4.46	4.37	4.41	4.56	4.47	4.37	4.09
$Ni(CO)_4$	$c^1T_2$	6.99	5.66	5.53	5.60	5.76	5.64	5.56	5.02
	$a^1T_2$	4.67	4.77	4.69	4.75	4.75	4.71	4.67	4.6
	$b^1T_2$	5.73	5.32	5.25	5.31	4.92	4.84	4.80	5.4
$Cr(CO)_6$	$d^1T_2$	6.15	5.79	5.68	5.75	5.53	5.43	5.35	6.0
	$a^1T_{1u}$	6.27	4.13	4.07	4.14	4.37	4.26	4.17	4.43
	$b^1T_{1u}$	7.66	5.66	5.61	6.50	5.94	5.80	5.68	5.41
$Mo(CO)_6$	$a^1T_{1u}$	5.40	3.80	3.75	3.81	4.01	3.92	3.86	4.33
	$b^1T_{1u}$	7.06	5.64	5.58	5.64	5.85	5.76	5.66	5.45
$MoF_6$	$a^1T_{1u}$	7.76	5.84	5.74	5.78	6.01	5.90	5.73	5.90
	$b^1T_{1u}$	9.48	7.12	6.97	7.02	7.18	7.13	6.96	6.54
	$c^1T_{1u}$	9.84	10.33	10.08	10.19	10.50	10.40	10.12	7.12
$TiCl_4$	$a^1T_2$	6.80	3.82	3.85	3.88	4.25	4.01	3.80	4.43
	$b^1T_2$	8.01	4.91	4.86	4.92	5.27	5.03	4.83	5.38
	$c^1T_2$	8.72	5.61	5.54	5.60	7.54	5.40	5.46	7.07
	$d^1T_2$	9.30	7.20	7.13	7.22	8.79	7.33	7.19	7.39
	$e^1T_2$	10.36	8.60	8.22	8.54	9.02	8.64	8.65	9.35
	$f^1T_2$	11.62	9.11	9.55	9.87	10.41	9.98	9.32	10.04
	$T_{2g}$	9.38	6.79	6.74	6.76	7.15	6.93	6.72	7.23
$WF_6$	$T_{2g}$	11.09	8.08	7.96	8.01	8.31	8.16	7.95	8.05
	$T_{2g}$	11.45	10.90	10.55	10.92	11.18	10.91	10.97	8.60
	$a^1T_2$	7.72	4.75	4.78	4.85	5.58	5.09	4.83	6.23
$SnCl_4$	$b^1T_2$	9.35	6.76	6.73	6.82	7.56	7.04	6.80	7.80
	$c^1T_2$	10.35	7.39	7.48	7.54	8.34	7.79	7.64	8.67
	$d^1T_1$	10.74	7.64	7.71	7.77	8.55	8.00	7.84	9.37
	$e^1T_2$	11.11	8.27	8.05	8.41	8.88	8.47	8.34	9.81
	$f^1E$	11.43	8.42	8.37	8.51	9.13	8.71	8.55	10.28
	$g^1T_{1u}$	11.51	8.89	8.88	9.20	9.17	9.24	9.20	10.50
	<b>Tetraoxo</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>0.69</b>	<b>0.78</b>	<b>0.63</b>	<b>0.71</b>	<b>0.98</b>	<b>0.95</b>	<b>0.93</b>
	<b><math>\alpha</math></b>	<b>0.57</b>	<b>0.75</b>	<b>0.71</b>	<b>0.83</b>	<b>0.96</b>	<b>0.89</b>	<b>0.88</b>	
	<b><math>\beta</math></b>	<b>1.32</b>	<b>0.71</b>	<b>1.13</b>	<b>0.60</b>	<b>-0.39</b>	<b>-0.08</b>	<b>0.01</b>	
	<b>Error(<math>\alpha</math>)</b>	<b>0.43</b>	<b>0.25</b>	<b>0.29</b>	<b>0.17</b>	<b>0.04</b>	<b>0.11</b>	<b>0.12</b>	
<b>Carbonil</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>0.25</b>	<b>0.89</b>	<b>0.88</b>	<b>0.73</b>	<b>0.70</b>	<b>0.70</b>	<b>0.71</b>	
	<b><math>\alpha</math></b>	<b>0.31</b>	<b>0.75</b>	<b>0.75</b>	<b>0.57</b>	<b>0.71</b>	<b>0.72</b>	<b>0.75</b>	
	<b><math>\beta</math></b>	<b>3.17</b>	<b>1.33</b>	<b>1.36</b>	<b>2.17</b>	<b>1.50</b>	<b>1.51</b>	<b>1.44</b>	
	<b>Error(<math>\alpha</math>)</b>	<b>0.69</b>	<b>0.25</b>	<b>0.25</b>	<b>0.43</b>	<b>0.29</b>	<b>0.28</b>	<b>0.25</b>	
<b>Haleto</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>0.86</b>	<b>0.53</b>	<b>0.57</b>	<b>0.58</b>	<b>0.61</b>	<b>0.58</b>	<b>0.59</b>	
	<b><math>\alpha</math></b>	<b>1.10</b>	<b>0.68</b>	<b>0.72</b>	<b>0.70</b>	<b>0.74</b>	<b>0.70</b>	<b>0.70</b>	
	<b><math>\beta</math></b>	<b>-2.90</b>	<b>2.82</b>	<b>2.58</b>	<b>2.65</b>	<b>1.93</b>	<b>2.57</b>	<b>2.66</b>	
	<b>Error(<math>\alpha</math>)</b>	<b>0.10</b>	<b>0.32</b>	<b>0.28</b>	<b>0.30</b>	<b>0.26</b>	<b>0.30</b>	<b>0.30</b>	
<b>Geral</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>0.90</b>	<b>0.77</b>	<b>0.80</b>	<b>0.80</b>	<b>0.84</b>	<b>0.80</b>	<b>0.79</b>	
	<b><math>\alpha</math></b>	<b>0.79</b>	<b>0.96</b>	<b>0.96</b>	<b>0.94</b>	<b>0.93</b>	<b>0.96</b>	<b>0.98</b>	
	<b><math>\beta</math></b>	<b>0.18</b>	<b>0.38</b>	<b>0.55</b>	<b>0.56</b>	<b>0.19</b>	<b>0.26</b>	<b>0.27</b>	
	<b>Error(<math>\alpha</math>)</b>	<b>0.21</b>	<b>0.04</b>	<b>0.04</b>	<b>0.06</b>	<b>0.07</b>	<b>0.04</b>	<b>0.02</b>	

Tabela S5 – Energias de excitação verticais (eV) obtidas em cálculos TDDFT combinados ao conjunto de funções de base aTZ.

Complexo	Estado	B3LYP	B3P86	mPW1PW91	PBE0	BMK	M06-HF	M06-2X	Exp	
<i>MnO<sub>4</sub><sup>-</sup></i>	a <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	2.82	2.85	2.87	2.88	3.01	3.29	3.01	2.27	
	b <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	3.91	3.96	3.97	3.99	4.00	3.91	3.72	3.47	
	c <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	4.42	4.50	4.46	4.48	4.39	4.85	4.13	3.99	
	d <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	6.03	6.10	5.70	5.70	5.46	6.09	5.15	5.45	
<i>CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup></i>	a <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	3.26	3.54	2.92	3.52	3.89	4.83	3.65	3.32	
	b <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	3.52	3.92	3.51	4.65	3.97	5.05	4.18	4.53	
	c <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	3.88	4.79	4.59	5.04	4.28	5.96	5.38	4.86	
RuO <sub>4</sub>	a <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	3.53	3.57	3.56	3.58	3.71	3.68	3.34	3.22	
	b <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	4.49	4.53	4.55	4.57	4.78	4.33	4.45	4.09	
	c <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	5.46	5.52	5.51	5.53	5.70	6.50	5.18	5.02	
Ni(CO) <sub>4</sub>	a <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	4.71	4.77	4.78	4.78	4.69	4.42	4.46	4.6	
	b <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	4.91	4.97	5.01	5.00	4.99	5.11	4.83	5.4	
	c <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	6.08	6.14	6.25	6.26	5.75	5.60	5.52	6.0	
Cr(CO) <sub>6</sub>	a <sup>1</sup> T <sub>1u</sub>	4.52	4.58	4.69	4.69	4.96	5.84	5.03	4.43	
	b <sup>1</sup> T <sub>1u</sub>	6.02	6.08	6.18	6.18	6.43	7.22	6.44	5.41	
Mo(CO) <sub>6</sub>	a <sup>1</sup> T <sub>1u</sub>	4.11	4.17	4.26	4.26	4.47	5.04	4.45	4.33	
	b <sup>1</sup> T <sub>1u</sub>	5.90	5.96	6.03	6.03	6.24	6.69	6.10	5.45	
MoF <sub>6</sub>	a <sup>1</sup> T <sub>1u</sub>	5.78	5.80	5.91	5.91	6.48	6.53	6.15	5.90	
	b <sup>1</sup> T <sub>1u</sub>	6.24	6.26	6.41	6.41	7.23	8.54	7.15	6.54	
	c <sup>1</sup> T <sub>1u</sub>	7.37	7.41	7.51	7.52	8.11	8.97	7.93	7.12	
TiCl <sub>4</sub>	a <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	4.34	4.36	4.52	4.53	5.04	5.96	5.14	4.43	
	b <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	5.24	5.28	5.40	5.42	5.58	6.97	5.51	5.38	
	c <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	6.61	6.67	6.80	6.81	7.10	7.36	7.03	7.07	
	d <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	7.48	7.56	7.65	7.66	7.92	7.50	7.77	7.39	
	e <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	8.91	9.33	9.19	9.20	9.61	8.11	9.30	9.35	
	f <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	9.73	10.07	10.54	10.06	10.56	9.25	10.27	10.04	
	T <sub>2g</sub>	6.92	6.93	7.07	7.07	7.76	7.95	7.52	7.23	
SnCl <sub>4</sub>	T <sub>2g</sub>	7.38	7.38	7.56	7.57	8.52	9.96	8.53	8.05	
	T <sub>2g</sub>	8.50	8.54	8.67	8.67	9.40	10.39	9.31	8.60	
	a <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	5.44	5.50	5.70	5.72	6.23	6.37	6.38	6.23	
	b <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	7.37	7.46	7.63	7.65	8.13	7.94	8.12	7.80	
	c <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	8.22	8.29	8.48	8.48	9.13	9.16	9.13	8.67	
	d <sup>1</sup> T <sub>1</sub>	8.43	8.50	8.67	8.67	9.32	9.31	9.48	9.37	
	e <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	8.81	9.20	9.08	9.11	9.68	9.87	9.81	9.81	
<b>Tetraoxo</b>	f <sup>1</sup> E	9.13	9.27	9.38	9.39	9.96	10.23	10.06	10.28	
	g <sup>1</sup> T <sub>1u</sub>	9.68	9.84	9.91	9.97	10.46	10.37	10.20	10.50	
	R <sup>2</sup>	<b>0.65</b>	<b>0.85</b>	<b>0.73</b>	<b>0.97</b>	<b>0.74</b>	<b>0.83</b>	<b>0.89</b>		
	α	<b>0.79</b>	<b>0.92</b>	<b>0.85</b>	<b>1.06</b>	<b>1.03</b>	<b>0.82</b>	<b>1.12</b>		
	β	<b>0.75</b>	<b>0.03</b>	<b>0.50</b>	<b>-0.62</b>	<b>-0.42</b>	<b>0.04</b>	<b>-0.72</b>		
	Error(α)	<b>0.21</b>	<b>0.08</b>	<b>0.15</b>	<b>0.06</b>	<b>0.03</b>	<b>0.18</b>	<b>0.12</b>		
	<b>Carbonil</b>	R <sup>2</sup>	<b>0.80</b>	<b>0.80</b>	<b>0.79</b>	<b>0.79</b>	<b>0.54</b>	<b>0.19</b>	<b>0.42</b>	
		α	<b>0.70</b>	<b>0.70</b>	<b>0.69</b>	<b>0.69</b>	<b>0.60</b>	<b>0.28</b>	<b>0.53</b>	
		β	<b>1.45</b>	<b>1.41</b>	<b>1.43</b>	<b>1.44</b>	<b>1.87</b>	<b>3.49</b>	<b>2.33</b>	
		Error(α)	<b>0.30</b>	<b>0.30</b>	<b>0.31</b>	<b>0.31</b>	<b>0.40</b>	<b>0.72</b>	<b>0.47</b>	
<b>Haleto</b>	R <sup>2</sup>	<b>0.96</b>	<b>0.96</b>	<b>0.95</b>	<b>0.97</b>	<b>0.96</b>	<b>0.71</b>	<b>0.97</b>		
	α	<b>1.10</b>	<b>1.05</b>	<b>1.05</b>	<b>1.08</b>	<b>1.05</b>	<b>1.04</b>	<b>1.07</b>		
	β	<b>-0.34</b>	<b>-0.02</b>	<b>-0.16</b>	<b>-0.41</b>	<b>-0.78</b>	<b>-0.88</b>	<b>-0.84</b>		
	Error(α)	<b>0.10</b>	<b>0.05</b>	<b>0.05</b>	<b>0.08</b>	<b>0.05</b>	<b>0.04</b>	<b>0.07</b>		
<b>Geral</b>	R <sup>2</sup>	<b>0.96</b>	<b>0.97</b>	<b>0.96</b>	<b>0.98</b>	<b>0.96</b>	<b>0.87</b>	<b>0.97</b>		
	α	<b>1.11</b>	<b>1.11</b>	<b>1.06</b>	<b>1.12</b>	<b>1.00</b>	<b>1.01</b>	<b>1.00</b>		
	β	<b>-0.51</b>	<b>-0.64</b>	<b>-0.37</b>	<b>-0.82</b>	<b>-0.30</b>	<b>-0.69</b>	<b>-0.23</b>		
	Error(α)	<b>0.11</b>	<b>0.11</b>	<b>0.06</b>	<b>0.12</b>	<b>0.00</b>	<b>0.01</b>	<b>0.00</b>		

Tabela S6 – Energias de excitação verticais (eV) obtidas em cálculos TDDFT combinados ao conjunto de funções de base aTZ.

Complexo Metálico	Estado	CAM-B3LYP	LC-PBEPBE	LC- $\omega$ PBE	$\omega$ B97X	$\omega$ B97XD	CAM-QTP-00	CAM-QTP-01	CAM-QTP-02	LC-QTP	Exp
$MnO_4^-$	$a^1T_2$	2.78	2.77	2.74	2.68	2.82	2.99	2.77	2.80	2.71	2.27
	$b^1T_2$	3.92	3.95	3.94	3.85	3.96	3.72	3.90	3.88	3.87	3.47
	$c^1T_2$	4.30	4.27	4.30	4.23	4.37	4.05	4.21	4.17	4.15	3.99
$CrO_4^{2-}$	$d^1T_2$	5.71	5.86	5.90	5.75	5.75	5.16	5.66	5.57	5.75	5.45
	$a^1T_2$	3.53	3.86	3.70	3.73	3.46	4.28	3.80	3.91	3.79	3.32
	$b^1T_2$	4.12	4.71	4.20	4.14	4.10	4.80	4.27	4.46	4.64	4.53
RuO <sub>4</sub>	$c^1T_2$	4.91	5.30	5.09	4.66	4.91	5.36	5.11	5.20	5.20	4.86
	$a^1T_2$	3.51	3.61	3.57	3.52	3.54	3.40	3.50	3.49	3.54	3.22
	$b^1T_2$	4.55	4.71	4.64	4.59	4.57	4.6	4.60	4.62	4.65	4.09
Ni(CO) <sub>4</sub>	$c^1T_2$	5.39	5.46	5.45	5.41	5.46	5.19	5.33	5.29	5.34	5.02
	$a^1T_2$	4.96	5.43	5.31	5.09	4.91	4.96	5.11	5.14	5.37	4.6
	$b^1T$	5.26	5.85	5.69	5.43	5.21	5.50	5.50	5.57	5.79	5.4
Cr(CO) <sub>6</sub>	$c^1T_2$	5.94	6.44	6.27	6.06	5.89	6.10	6.12	6.17	6.36	6.0
	$a^1T_{1u}$	4.80	5.24	5.01	4.91	4.77	5.49	5.05	5.18	5.18	4.43
	$b^1T_{1u}$	6.28	6.66	6.46	6.37	6.27	6.91	6.50	6.59	6.59	5.41
Mo(CO) <sub>6</sub>	$a^1T_{1u}$	4.33	4.70	4.53	4.41	4.28	4.85	4.52	4.63	4.64	4.33
	$b^1T_{1u}$	6.10	6.41	6.25	6.15	6.07	6.56	6.26	6.36	6.34	5.45
	$a^1T_{1u}$	6.01	6.38	6.11	6.03	5.93	6.71	6.23	6.38	6.37	5.90
MoF <sub>6</sub>	$b^1T_{1u}$	6.57	7.14	6.74	6.62	6.47	7.74	6.90	7.15	7.13	6.54
	$c^1T_{1u}$	7.62	8.06	7.75	7.65	7.56	8.42	7.87	8.04	8.01	7.12
	$a^1T_2$	4.66	5.16	4.91	4.83	4.66	5.56	4.96	5.15	5.11	4.43
TiCl <sub>4</sub>	$b^1T_2$	5.54	5.75	5.80	5.73	5.55	6.01	5.54	6.06	5.65	5.38
	$c^1T_2$	6.92	7.37	7.19	7.10	6.94	7.63	7.19	7.33	7.27	7.07
	$d^1T_2$	7.73	8.14	7.98	7.89	7.76	8.35	7.96	8.09	8.04	7.39
e <sup>1</sup> T <sub>2</sub>		9.31	10.24	9.90	9.74	9.38	10.00	9.58	9.71	9.89	9.35
	f <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	10.11	11.46	10.78	10.54	10.45	11.21	10.43	10.57	10.75	10.04
	T <sub>2g</sub>	7.24	7.69	7.39	7.31	7.17	8.13	7.52	7.71	7.70	7.23
WF <sub>6</sub>	T <sub>2g</sub>	7.79	8.47	8.03	7.90	7.70	9.15	8.20	8.49	8.48	8.05
	T <sub>2g</sub>	8.84	9.38	9.03	8.93	8.78	9.83	9.16	9.37	9.36	8.60
	a <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	6.02	6.76	6.62	6.42	6.10	6.81	6.41	6.57	6.65	6.23
SnCl <sub>4</sub>	b <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	7.90	8.62	8.47	8.26	7.99	8.61	8.25	8.39	8.48	7.80
	c <sup>1</sup> T <sub>2</sub>	8.94	9.82	9.77	9.52	8.99	9.86	9.43	9.57	9.73	8.67
	d <sup>1</sup> T <sub>1</sub>	9.05	10.07	10.32	10.00	9.12	9.90	9.98	9.59	9.77	9.37
e <sup>1</sup> T <sub>2</sub>		9.41	10.59	10.36	10.13	9.54	10.49	10.13	10.20	10.42	9.81
	f <sup>1</sup> E	9.74	10.64	10.90	10.80	9.80	10.57	10.61	10.29	10.46	10.28
	g <sup>1</sup> T <sub>1u</sub>	10.24	11.25	11.03	10.84	10.30	11.05	10.73	10.76	10.95	10.50
<b>Tetraoxo</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>0.93</b>	<b>0.98</b>	<b>0.93</b>	<b>0.91</b>	<b>0.91</b>	<b>0.88</b>	<b>0.95</b>	<b>0.96</b>	<b>0.98</b>	
	<b><math>\alpha</math></b>	<b>1.04</b>	<b>1.02</b>	<b>0.99</b>	<b>1.03</b>	<b>1.01</b>	<b>1.13</b>	<b>1.07</b>	<b>1.10</b>	<b>1.04</b>	
	<b><math>\beta</math></b>	<b>-0.41</b>	<b>-0.52</b>	<b>-0.30</b>	<b>-0.36</b>	<b>-0.33</b>	<b>-0.89</b>	<b>-0.60</b>	<b>-0.75</b>	<b>-0.51</b>	
	<b>Error(<math>\alpha</math>)</b>	<b>0.04</b>	<b>0.02</b>	<b>0.01</b>	<b>0.03</b>	<b>0.01</b>	<b>0.13</b>	<b>0.07</b>	<b>0.10</b>	<b>0.04</b>	
<b>Carbonil</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>0.73</b>	<b>0.80</b>	<b>0.81</b>	<b>0.76</b>	<b>0.72</b>	<b>0.52</b>	<b>0.73</b>	<b>0.71</b>	<b>0.80</b>	
	<b><math>\alpha</math></b>	<b>0.74</b>	<b>0.78</b>	<b>0.78</b>	<b>0.76</b>	<b>0.72</b>	<b>0.58</b>	<b>0.74</b>	<b>0.73</b>	<b>0.78</b>	
	<b><math>\beta</math></b>	<b>1.13</b>	<b>0.55</b>	<b>0.67</b>	<b>0.94</b>	<b>1.24</b>	<b>1.73</b>	<b>0.96</b>	<b>0.93</b>	<b>0.58</b>	
	<b>Error(<math>\alpha</math>)</b>	<b>0.26</b>	<b>0.22</b>	<b>0.22</b>	<b>0.24</b>	<b>0.28</b>	<b>0.42</b>	<b>0.26</b>	<b>0.27</b>	<b>0.22</b>	
<b>Haleto</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>0.98</b>	<b>0.98</b>	<b>0.98</b>	<b>0.99</b>	<b>0.98</b>	<b>0.97</b>	<b>0.99</b>	<b>0.98</b>	<b>0.98</b>	
	<b><math>\alpha</math></b>	<b>1.06</b>	<b>0.92</b>	<b>0.92</b>	<b>0.94</b>	<b>1.03</b>	<b>1.02</b>	<b>0.98</b>	<b>1.05</b>	<b>0.98</b>	
	<b><math>\beta</math></b>	<b>-0.48</b>	<b>-0.03</b>	<b>0.20</b>	<b>0.14</b>	<b>-0.23</b>	<b>-1.00</b>	<b>-0.24</b>	<b>-0.90</b>	<b>-0.39</b>	
	<b>Error(<math>\alpha</math>)</b>	<b>0.06</b>	<b>0.08</b>	<b>0.08</b>	<b>0.06</b>	<b>0.03</b>	<b>0.02</b>	<b>0.02</b>	<b>0.05</b>	<b>0.02</b>	
<b>Geral</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>0.98</b>	<b>0.99</b>	<b>0.99</b>	<b>0.99</b>	<b>0.98</b>	<b>0.97</b>	<b>0.99</b>	<b>0.98</b>	<b>0.99</b>	
	<b><math>\alpha</math></b>	<b>1.07</b>	<b>0.94</b>	<b>0.95</b>	<b>0.97</b>	<b>1.05</b>	<b>0.93</b>	<b>0.98</b>	<b>0.99</b>	<b>0.97</b>	
	<b><math>\beta</math></b>	<b>-0.54</b>	<b>-0.21</b>	<b>-0.13</b>	<b>-0.10</b>	<b>-0.44</b>	<b>-0.16</b>	<b>-0.28</b>	<b>-0.39</b>	<b>-0.31</b>	
	<b>Error(<math>\alpha</math>)</b>	<b>0.07</b>	<b>0.06</b>	<b>0.05</b>	<b>0.03</b>	<b>0.05</b>	<b>0.07</b>	<b>0.02</b>	<b>0.01</b>	<b>0.03</b>	

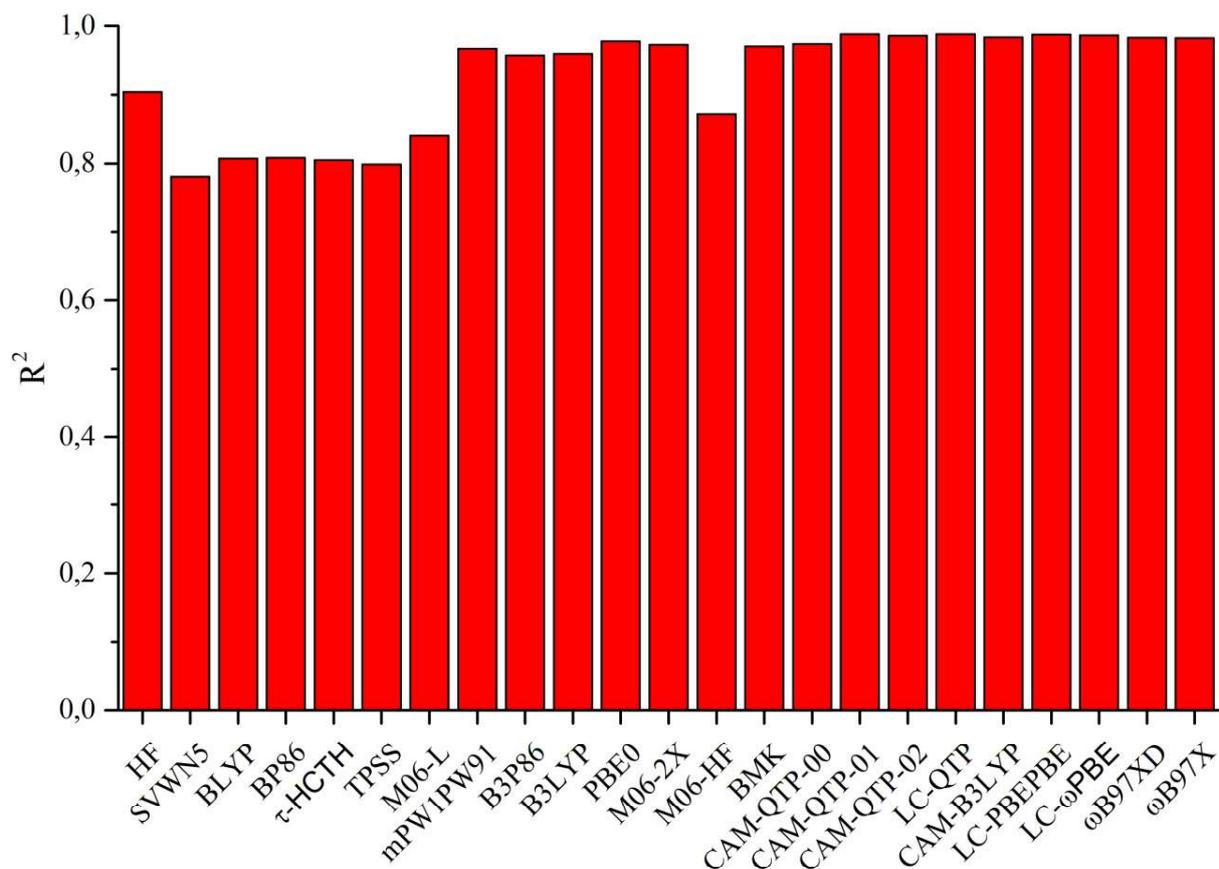


Figura S1. Coeficientes de determinação ( $R^2$ ) obtidos com o conjunto de funções de base aDZ para todos os complexos metálicos.

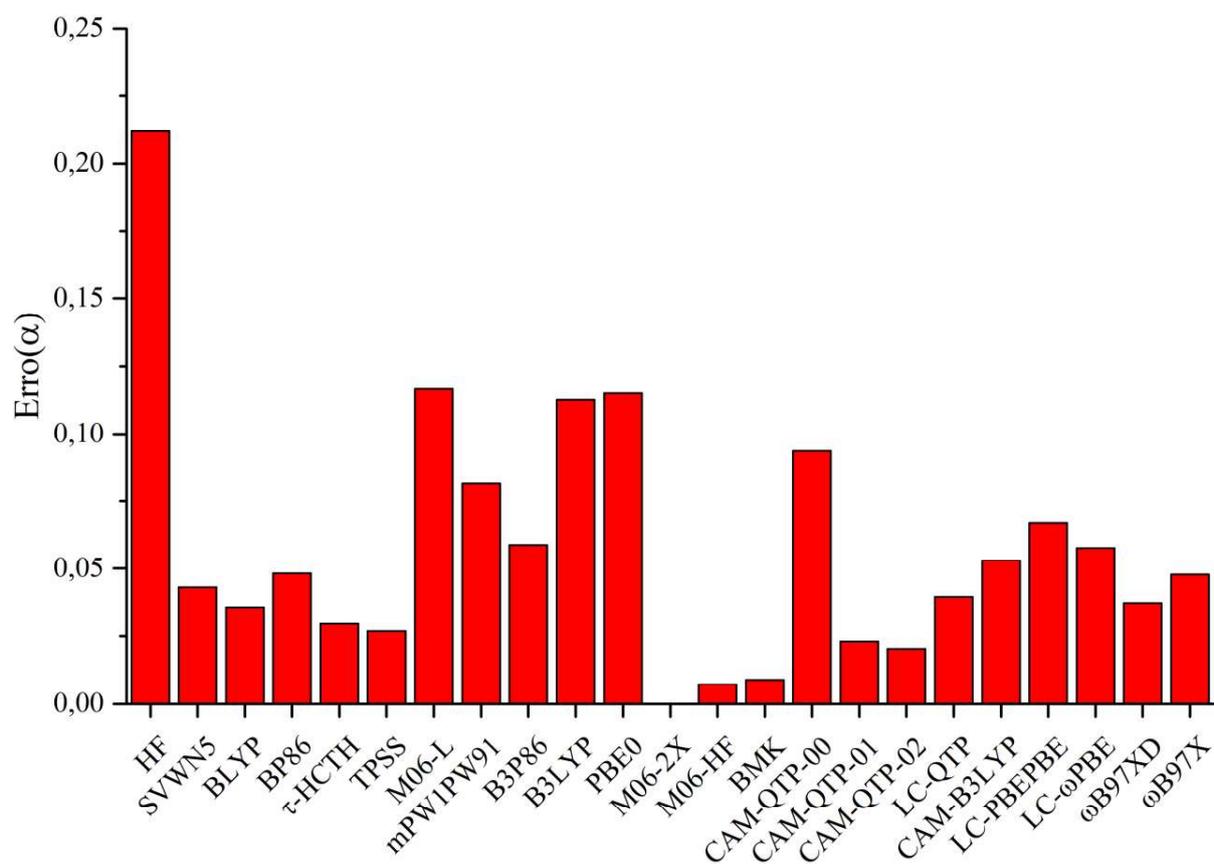


Figura S2. Valores de Erro( $\alpha$ ) calculados com o conjunto de funções de base aDZ para todos os complexos metálicos.

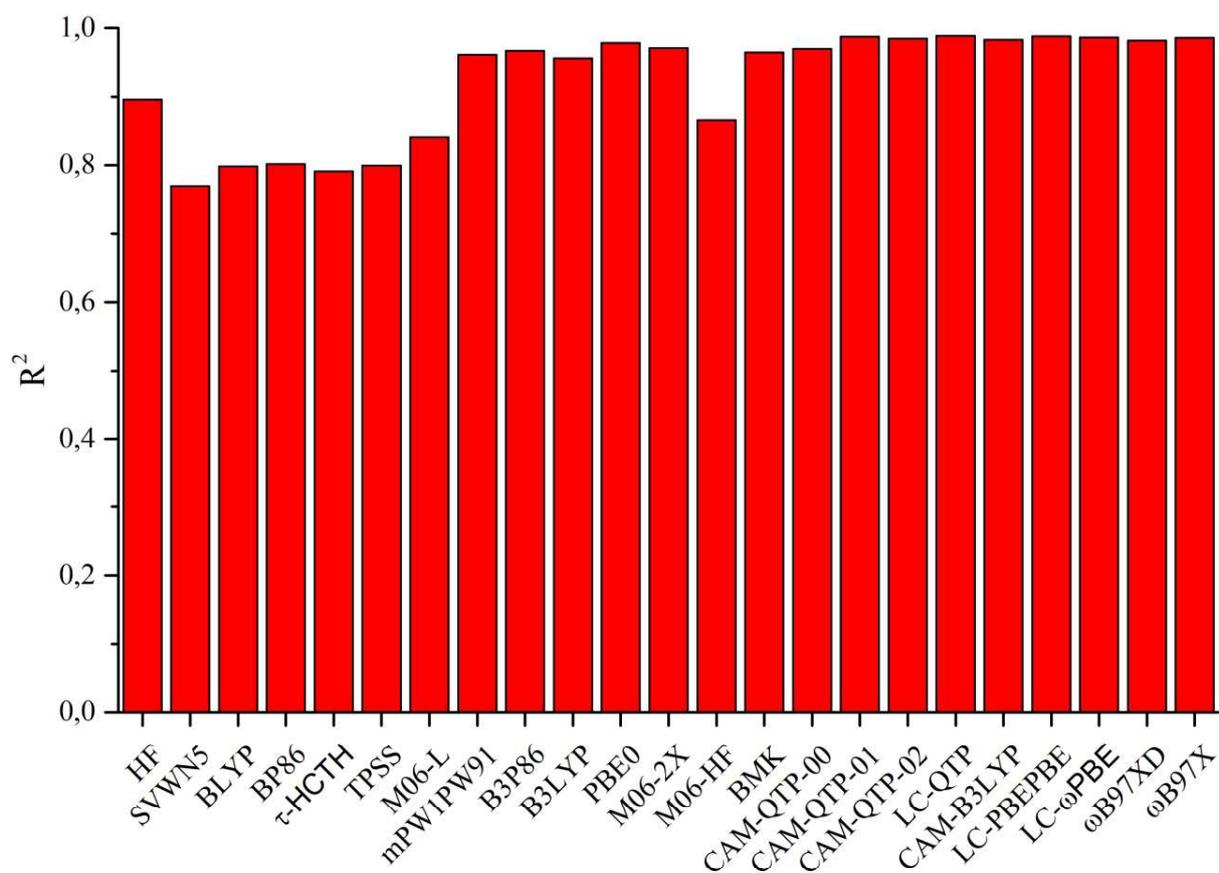


Figura S3. Coeficientes de determinação ( $R^2$ ) obtidos com o conjunto de funções de base aTZ para todos os complexos metálicos.

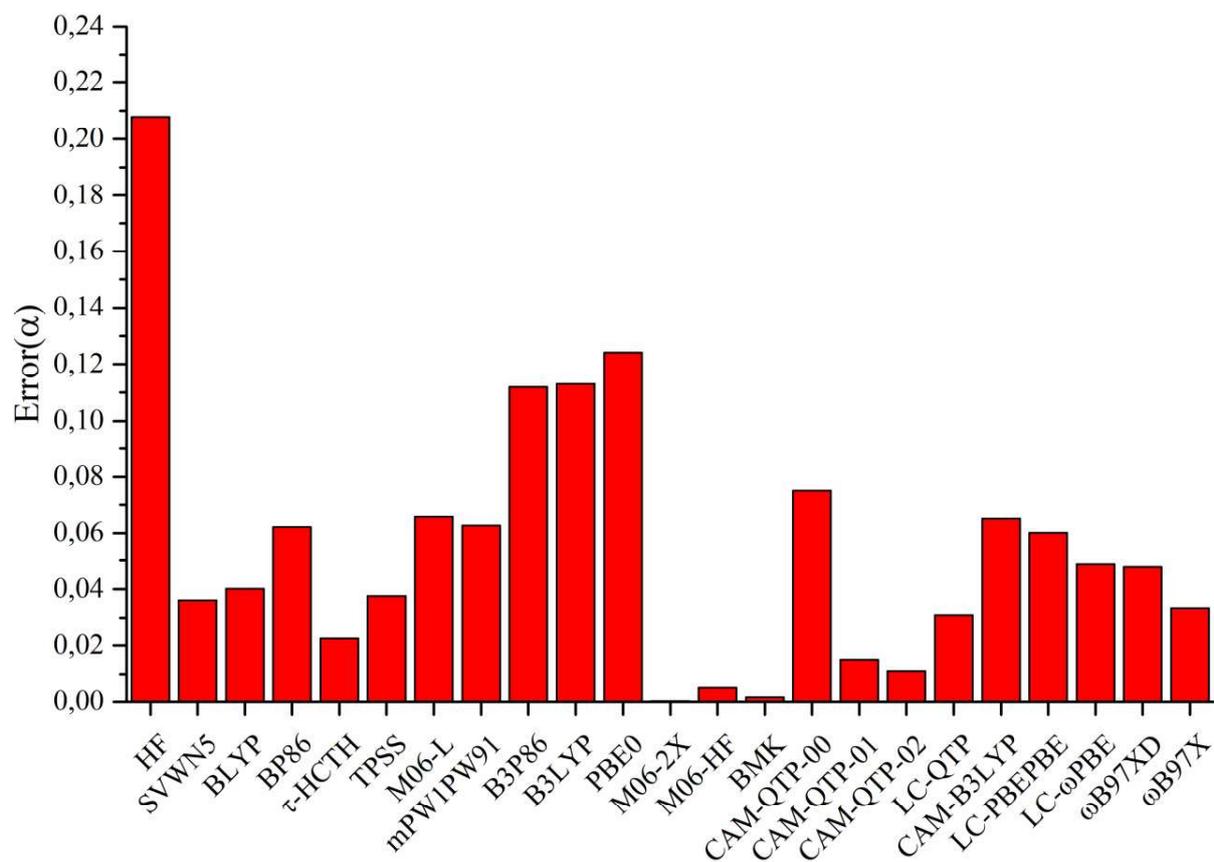


Figura S4. Valores de Erro( $\alpha$ ) calculados com o conjunto de funções de base aTZ para todos os complexos metálicos.



**APÊNDICE C – AVALIAÇÃO DE FUNCIONAIS DE TROCA-CORRELAÇÃO QTP  
NA OBTENÇÃO DE ENERGIAS DE AFINIDADE PROTÔNICA, LIGAÇÃO DE  
HIDROGÊNIO E TRANSFERÊNCIA DE PRÓTON INTRAMOLECULAR NO  
ESTADO EXCITADO**

**MAD** = Desvio médio absoluto

**MAX** = Desvio máximo absoluto

**MSD** = Desvio médio

Tabela S1 – Afinidades protônicas (Kcal/mol) obtidas através de cálculos DFT e CCSD(T), combinados ao conjunto de funções de base aug-cc-pVTZ.

	SVWN5	BLYP	PBE	BP86	HCTH	M06-L	M11-L	B3LYP	PBE0	CCSD(T)
NH <sub>3</sub>	206,55	209,31	210,6328	212,49	214,66	213,68	213,06	211,17	212,92	212,44
H <sub>2</sub> O	167,91	169,00	170,5818	172,21	174,12	173,59	176,50	170,84	172,77	172,18
PH <sub>3</sub>	182,45	190,83	189,7356	192,11	195,06	194,14	191,17	192,59	192,30	193,06
H <sub>2</sub> S	167,73	174,17	174,1884	176,14	178,11	177,57	176,27	174,35	174,69	175,79
HCl	133,66	138,04	138,7855	140,45	141,99	140,91	140,85	137,69	138,56	139,70
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	153,23	157,33	159,1728	160,81	163,20	163,50	163,49	158,66	160,97	158,77
H <sub>2</sub>	103,53	104,72	106,6699	107,77	108,93	106,71	105,07	104,93	106,83	106,12
CH <sub>2</sub> O	171,12	175,08	175,6886	177,42	179,68	177,11	180,02	177,25	178,52	178,21
HCN	97,59	106,23	105,4873	107,42	108,46	108,01	109,82	105,62	105,23	102,61
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	161,57	164,10	165,4035	167,02	168,98	168,85	172,31	165,68	167,39	167,14
CH <sub>3</sub> Cl	153,07	159,89	159,6345	161,53	163,29	161,24	160,62	159,48	159,49	160,41
CH <sub>3</sub> OH	180,41	185,28	185,2955	187,18	189,16	187,70	187,97	186,76	187,32	187,79
H <sub>2</sub> NO	179,42	182,59	183,7629	185,49	187,55	186,89	188,52	183,88	185,49	186,19
H <sub>2</sub> CS	181,05	188,56	188,2381	190,23	192,42	192,07	191,15	189,21	189,35	189,55
<b>MAD</b>	<b>6,48</b>	<b>2,29</b>	<b>1,74</b>	<b>1,05</b>	<b>2,55</b>	<b>1,74</b>	<b>2,34</b>	<b>1,28</b>	<b>0,89</b>	
<b>MAX</b>	<b>10,61</b>	<b>3,62</b>	<b>3,33</b>	<b>4,80</b>	<b>5,85</b>	<b>5,40</b>	<b>7,21</b>	<b>3,00</b>	<b>2,62</b>	
<b>MSD</b>	<b>-6,48</b>	<b>-1,77</b>	<b>-1,19</b>	<b>0,59</b>	<b>2,55</b>	<b>1,57</b>	<b>1,92</b>	<b>-0,85</b>	<b>0,13</b>	

Tabela S2 – Afinidades protônicas (Kcal/mol) obtidas através de cálculos DFT e CCSD(T), combinados ao conjunto de funções de base aug-cc-pVTZ.

	M06-2X	M06-HF	CAM-B3LYP	LC-BLYP	LC-PBE0	LC- $\omega$ PBE	HSE-03	HSE-06	CCSD(T)
NH <sub>3</sub>	209,47	208,76	210,08	206,15	211,35	212,39	213,33	213,27	212,44
H <sub>2</sub> O	170,69	170,44	169,93	166,62	171,74	172,06	173,04	172,98	172,18
PH <sub>3</sub>	190,92	194,89	191,82	187,23	190,31	192,98	192,75	193,09	193,06
H <sub>2</sub> S	171,90	171,31	172,60	168,75	171,78	174,81	175,64	175,29	175,79
HCl	135,50	134,15	135,91	132,86	135,87	138,85	139,48	139,00	139,70
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	157,83	154,10	157,62	154,07	159,45	161,05	161,41	161,35	158,77
H <sub>2</sub>	109,90	107,16	103,64	101,42	105,17	106,80	107,38	106,99	106,12
CH <sub>2</sub> O	176,69	177,53	176,49	172,43	177,22	177,81	178,83	178,91	178,21
HCN	99,86	94,79	103,08	98,02	100,74	104,23	106,81	105,99	102,61
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	165,01	164,61	164,53	160,82	165,82	166,49	167,86	167,69	167,14
CH <sub>3</sub> Cl	156,68	156,22	157,27	153,21	155,80	159,19	160,75	160,13	160,41
CH <sub>3</sub> OH	185,55	186,47	185,60	181,56	185,30	186,77	187,90	187,81	187,79
H <sub>2</sub> NO	182,62	180,74	182,78	179,33	183,83	185,32	185,96	185,85	186,19
H <sub>2</sub> CS	186,08	183,13	187,69	183,36	186,57	189,37	190,21	190,02	189,55
<b>MAD</b>	<b>1,74</b>	<b>3,67</b>	<b>2,27</b>	<b>6,01</b>	<b>2,17</b>	<b>0,79</b>	<b>0,95</b>	<b>0,86</b>	
<b>MAX</b>	<b>4,20</b>	<b>7,82</b>	<b>3,80</b>	<b>7,20</b>	<b>4,61</b>	<b>2,28</b>	<b>4,20</b>	<b>3,38</b>	
<b>MSD</b>	<b>-3,26</b>	<b>-2,23</b>	<b>-2,21</b>	<b>-6,01</b>	<b>-2,07</b>	<b>-0,13</b>	<b>0,81</b>	<b>0,60</b>	

Tabela S3 – Afinidades protônicas (Kcal/mol) obtidas através de cálculos DFT e CCSD(T), combinados ao conjunto de funções de base aug-cc-pVTZ.

	CAM-QTP-00	CAM-QTP-01	CAM-QTP-02	LC-QTP	CAM-BPBE-QTP	LC-BPBE-QTP	CAM-PBE-QTP	LC-PBE-QTP	CCSD(T)
NH <sub>3</sub>	212,76	209,25	209,18	208,48	211,83	210,88	212,18	210,91	212,44
H <sub>2</sub> O	172,42	169,37	169,36	168,51	172,21	171,17	172,53	171,16	172,18
PH <sub>3</sub>	194,92	190,71	190,65	191,00	191,06	191,15	191,13	191,23	193,06
H <sub>2</sub> S	173,42	170,96	170,50	170,12	172,08	171,54	172,27	171,55	175,79
HCl	135,78	134,32	133,76	133,28	136,00	135,44	136,17	135,41	139,70
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	159,88	156,76	156,65	155,91	159,89	159,01	160,18	159,04	158,77
H <sub>2</sub>	103,87	102,65	102,29	101,98	105,29	104,89	105,46	104,90	106,12
CH <sub>2</sub> O	180,09	175,89	176,02	175,06	177,87	176,70	178,24	176,71	178,21
HCN	105,01	100,86	100,48	98,29	101,08	98,91	101,59	98,77	102,61
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	167,10	163,74	163,69	162,32	166,25	164,75	166,67	164,73	167,14
CH <sub>3</sub> Cl	157,53	155,28	154,70	153,81	156,04	155,05	156,30	154,99	160,41
CH <sub>3</sub> OH	188,00	184,57	184,47	183,61	185,85	184,83	186,14	184,79	187,79
H <sub>2</sub> NO	184,50	181,83	181,63	180,94	184,26	183,39	184,50	183,37	186,19
H <sub>2</sub> CS	189,55	186,20	185,91	185,37	187,05	186,34	187,29	186,35	189,55
<b>MAD</b>	<b>1,51</b>	<b>3,40</b>	<b>3,62</b>	<b>4,38</b>	<b>1,82</b>	<b>2,60</b>	<b>1,64</b>	<b>2,61</b>	
<b>MAX</b>	<b>3,93</b>	<b>5,38</b>	<b>5,94</b>	<b>6,60</b>	<b>4,37</b>	<b>5,36</b>	<b>4,11</b>	<b>5,43</b>	
<b>MSD</b>	<b>-0,37</b>	<b>-3,40</b>	<b>-3,62</b>	<b>-4,38</b>	<b>-1,66</b>	<b>-2,57</b>	<b>-1,38</b>	<b>-2,57</b>	

Tabela S4 – Energias de ligação de hidrogênio (Kcal/mol) obtidas através de cálculos DFT e CCSD(T), combinados ao conjunto de funções de base aug-cc-pVTZ.

	SVWN5	BLYP	PBE	BP86	HCTH	M06-L	M11-L	B3LYP	PBE0	CCSD(T)
H <sub>2</sub> O...H <sub>2</sub> O	-7,99	-4,12	-5,04	-3,53	-2,34	-4,73	-4,27	-4,56	-4,97	-5,69
NH <sub>3</sub> ...NH <sub>3</sub>	-5,24	-2,14	-3,12	-1,77	-0,93	-2,84	-2,66	-2,45	-2,97	-3,65
H <sub>2</sub> O...NH <sub>3</sub>	-10,16	-5,72	-6,90	-5,36	-3,91	-6,30	-5,53	-6,06	-6,66	-7,10
H <sub>2</sub> CO...H <sub>2</sub> CO	-8,03	-2,40	-3,90	-1,61	0,01	-4,67	-4,06	-3,14	-3,91	-5,18
HF...HF	-7,57	-4,10	-4,78	-3,28	-2,19	-4,53	-3,75	-4,48	-4,69	-5,21
HCl...HCl	-4,12	-0,93	-2,06	-0,66	0,11	-1,97	-1,97	-1,20	-1,78	-2,90
HF...HCl	-5,78	-2,51	-3,47	-2,05	-1,05	-3,08	-2,48	-2,72	-3,14	-3,82
H <sub>2</sub> O...HF	-13,55	-8,33	-9,37	-7,73	-5,99	-8,80	-7,77	-8,82	-9,25	-9,45
H <sub>2</sub> O...H <sub>2</sub> CO	-8,18	-3,57	-4,64	-2,73	-1,38	-4,80	-3,98	-4,36	-4,87	-5,97
HCN...HCN	-6,66	-3,72	-4,42	-3,20	-2,56	-4,73	-4,87	-4,58	-4,98	-7,11
<b>MAD</b>	<b>2,21</b>	<b>1,85</b>	<b>0,84</b>	<b>2,42</b>	<b>3,59</b>	<b>0,96</b>	<b>1,47</b>	<b>1,37</b>	<b>0,89</b>	
<b>MAX</b>	<b>4,10</b>	<b>3,39</b>	<b>2,69</b>	<b>3,92</b>	<b>5,19</b>	<b>2,38</b>	<b>2,24</b>	<b>2,53</b>	<b>2,13</b>	
<b>MSD</b>	<b>-2,12</b>	<b>1,85</b>	<b>0,84</b>	<b>2,42</b>	<b>3,59</b>	<b>0,96</b>	<b>1,47</b>	<b>1,37</b>	<b>0,89</b>	

Tabela S5 – Energias de ligação de hidrogênio (Kcal/mol) obtidas através de cálculos DFT e CCSD(T), combinados ao conjunto de funções de base aug-cc-pVTZ.

	M06-2X	M06-HF	CAM-B3LYP	LC-BLYP	LC-PBE0	LC- $\omega$ PBE	HSE-03	HSE-06	CCSD(T)
H <sub>2</sub> O...H <sub>2</sub> O	-5,17	-5,21	-5,27	-6,72	-5,88	-4,40	-4,73	-4,53	-5,69
NH <sub>3</sub> ...NH <sub>3</sub>	-2,96	-2,71	-2,91	-3,97	-3,45	-2,45	-2,86	-2,62	-3,65
H <sub>2</sub> O...NH <sub>3</sub>	-6,53	-6,71	-6,71	-8,28	-7,61	-6,07	-6,42	-6,15	-7,10
H <sub>2</sub> CO...H <sub>2</sub> CO	-5,50	-5,49	-4,22	-6,16	-5,31	-3,01	-3,58	-3,22	-5,18
HF...HF	-4,99	-4,75	-5,19	-6,62	-5,52	-4,13	-4,46	-4,28	-5,21
HCl...HCl	-1,77	-1,26	-1,57	-2,54	-2,12	-1,19	-1,73	-1,44	-2,90
HF...HCl	-3,18	-2,94	-3,18	-4,37	-3,63	-2,62	-3,03	-2,76	-3,82
H <sub>2</sub> O...HF	-9,27	-9,65	-9,75	-11,75	-10,71	-8,65	-8,83	-8,65	-9,45
H <sub>2</sub> O...H <sub>2</sub> CO	-5,80	-6,11	-5,43	-7,23	-6,21	-4,28	-4,47	-4,30	-5,97
HCN...HCN	-5,06	-5,32	-5,32	-6,14	-5,82	-4,34	-4,71	-4,65	-7,11
<b>MAD</b>	<b>0,65</b>	<b>0,72</b>	<b>0,72</b>	<b>1,03</b>	<b>0,51</b>	<b>1,50</b>	<b>1,13</b>	<b>1,35</b>	
<b>MAX</b>	<b>2,06</b>	<b>1,80</b>	<b>1,79</b>	<b>2,30</b>	<b>1,30</b>	<b>2,77</b>	<b>2,41</b>	<b>2,47</b>	
<b>MSD</b>	<b>0,59</b>	<b>0,60</b>	<b>0,65</b>	<b>-0,77</b>	<b>-0,01</b>	<b>1,50</b>	<b>1,13</b>	<b>1,35</b>	

Tabela S6 – Energias de ligação de hidrogênio (Kcal/mol) obtidas através de cálculos DFT e CCSD(T), combinados ao conjunto de funções de base aug-cc-pVTZ.

	CAM-QTP-00	CAM-QTP-01	CAM-QTP-02	LC-QTP	CAM-BPBE-QTP	LC-BPBE-QTP	CAM-PBE-QTP	LC-PBE-QTP	CCSD(T)
H <sub>2</sub> O··H <sub>2</sub> O	-5,72	-6,21	-6,44	-6,29	-5,78	-5,66	-5,84	-5,63	-5,69
NH <sub>3</sub> ··NH <sub>3</sub>	-3,23	-3,60	-3,76	-3,59	-3,36	-3,21	-3,42	-3,19	-3,65
H <sub>2</sub> O··NH <sub>3</sub>	-7,01	-7,65	-7,85	-7,69	-7,48	-7,34	-7,53	-7,30	-7,10
H <sub>2</sub> CO··H <sub>2</sub> CO	-5,48	-5,73	-6,16	-5,88	-5,22	-4,94	-5,36	-4,92	-5,18
HF··HF	-5,61	-6,09	-6,32	-6,19	-5,42	-5,31	-5,47	-5,29	-5,21
HCl··HCl	-1,90	-2,17	-2,34	-2,16	-2,03	-1,86	-2,10	-1,85	-2,90
HF··HCl	-3,37	-3,87	-4,01	-3,88	-3,51	-3,39	-3,57	-3,37	-3,82
H <sub>2</sub> O··HF	-10,20	-10,97	-11,25	-11,16	-10,58	-10,53	-10,60	-10,49	-9,45
H <sub>2</sub> O··H <sub>2</sub> CO	-6,34	-6,74	-7,09	-6,93	-6,13	-6,00	-6,20	-5,97	-5,97
HCN··HCN	-6,41	-6,21	-6,50	-6,37	-5,85	-5,71	-5,93	-5,71	-7,11
<b>MAD</b>	<b>0,45</b>	<b>0,65</b>	<b>0,80</b>	<b>0,71</b>	<b>0,48</b>	<b>0,50</b>	<b>0,49</b>	<b>0,50</b>	
<b>MAX</b>	<b>1,00</b>	<b>1,52</b>	<b>1,80</b>	<b>1,71</b>	<b>1,26</b>	<b>1,40</b>	<b>1,18</b>	<b>1,40</b>	
<b>MSD</b>	<b>0,08</b>	<b>-0,31</b>	<b>-0,56</b>	<b>-0,40</b>	<b>0,07</b>	<b>0,22</b>	<b>0,01</b>	<b>0,24</b>	

Tabela S7 – Energias de transição verticais (eV) de espécies tautoméricas que realizam ESIPT, obtidas com DFT e EOM-CCSD, ambos combinados com o conjunto de funções de base cc-pVDZ.

	Tautômero	Estado	SVWN5	BLYP	PBE	BP86	HCTH	M06-L	M11-L	EOM-CCSD
Molécula 1	(E → E*)	1A'	4,91	4,89	4,92	4,92	4,95	5,15	5,09	5,35
	(K* → K)	1A'	4,45	4,41	4,44	4,44	4,46	4,62	4,54	4,19
	(K → K*)	1A'	4,84	4,80	4,84	4,84	4,85	5,04	4,99	4,76
Molécula 2	(E → E*)	1A'	4,12	4,24	5,56	4,26	4,34	5,84	5,80	5,95
	(K* → K)	1A'	4,97	4,91	4,95	4,95	4,97	5,16	5,13	4,78
	(K → K*)	1A'	5,49	5,45	5,50	5,51	5,54	5,78	5,78	5,67
Molécula 3	(E → E*)	1A'	5,28	5,26	5,29	5,29	5,32	5,56	5,52	5,76
	(K* → K)	1A'	4,67	4,64	4,67	4,67	4,69	4,91	4,88	5,57
	(K → K*)	1A'	4,92	4,89	4,93	4,93	4,94	5,18	5,15	4,90
Molécula 4	(E → E*)	1A'	4,37	4,37	4,38	4,39	4,44	4,65	4,68	5,16
	(K* → K)	1A'	3,98	3,96	3,98	3,98	4,01	4,17	4,15	3,89
	(K → K*)	1A'	4,34	4,33	4,34	4,35	4,39	4,57	4,58	4,46
Molécula 5	(E → E*)	1A'	3,72	3,75	3,76	3,76	3,81	4,03	4,08	4,65
	(K* → K)	1A'	3,46	3,46	3,47	3,48	3,51	3,68	3,67	3,66
	(K → K*)	1A'	3,79	3,80	3,81	3,82	3,85	4,06	4,07	4,20
		<b>MAD</b>	<b>0,46</b>	<b>0,45</b>	<b>0,36</b>	<b>0,44</b>	<b>0,42</b>	<b>0,29</b>	<b>0,28</b>	
		<b>MAX</b>	<b>1,84</b>	<b>1,71</b>	<b>0,90</b>	<b>1,69</b>	<b>1,62</b>	<b>0,66</b>	<b>0,70</b>	
		<b>MSD</b>	<b>-0,38</b>	<b>-0,39</b>	<b>-0,28</b>	<b>-0,36</b>	<b>-0,33</b>	<b>-0,04</b>	<b>-0,06</b>	

Tabela S8 – Energias de transição verticais (eV) de espécies tautoméricas que realizam ESIPT, obtidas com DFT e EOM-CCSD, ambos combinados com o conjunto de funções de base cc-pVDZ.

	Tautômero	Estado	B3LYP	PBE0	M06-2X	M06-HF	CAM-B3LYP	LC-BLYP	LC-PBE0	EOM-CCSD
Molécula 1	(E → E*)	1A'	5,05	5,12	5,15	5,18	5,15	5,27	5,26	5,35
	(K* → K)	1A'	4,47	4,51	4,40	4,22	4,47	4,47	4,51	4,19
	(K → K*)	1A'	4,91	4,96	4,87	4,75	4,93	4,98	5,00	4,76
Molécula 2	(E → E*)	1A'	5,74	5,83	5,87	5,89	5,84	5,98	6,00	5,95
	(K* → K)	1A'	5,04	5,12	5,05	4,97	5,09	5,14	5,19	4,78
	(K → K*)	1A'	5,68	5,77	5,77	5,76	5,78	5,90	5,92	5,67
Molécula 3	(E → E*)	1A'	5,44	5,52	5,54	5,52	5,54	5,65	5,66	5,76
	(K* → K)	1A'	4,74	4,80	4,70	4,50	4,76	4,80	4,84	5,57
	(K → K*)	1A'	5,02	5,08	4,99	4,83	5,05	5,11	5,14	4,90
Molécula 4	(E → E*)	1A'	4,67	4,74	4,88	4,78	4,82	5,01	4,97	5,16
	(K* → K)	1A'	4,10	4,14	4,08	3,96	4,11	4,12	4,16	3,89
	(K → K*)	1A'	4,52	4,57	4,55	4,50	4,57	4,63	4,65	4,46
Molécula 5	(E → E*)	1A'	4,12	4,20	4,40	4,64	4,32	4,55	4,49	4,65
	(K* → K)	1A'	3,68	3,73	3,74	3,70	3,74	3,80	3,81	3,66
	(K → K*)	1A'	4,08	4,15	4,21	4,24	4,19	4,31	4,29	4,20
		<b>MAD</b>	<b>0,26</b>	<b>0,26</b>	<b>0,21</b>	<b>0,17</b>	<b>0,23</b>	<b>0,21</b>	<b>0,23</b>	
		<b>MAX</b>	<b>0,83</b>	<b>0,77</b>	<b>0,88</b>	<b>1,07</b>	<b>0,81</b>	<b>0,77</b>	<b>0,74</b>	
		<b>MSD</b>	<b>-0,11</b>	<b>-0,05</b>	<b>-0,05</b>	<b>-0,10</b>	<b>-0,04</b>	<b>0,05</b>	<b>0,06</b>	

Tabela S9 – Energias de transição verticais (eV) de espécies tautoméricas que realizam ESIPT, obtidas com DFT e EOM-CCSD, ambos combinados com o conjunto de funções de base cc-pVDZ.

	Tautômero	State	LC- $\omega$ PBE	HSE-03	HSE-06	CAM-QTP-00	CAM-QTP-01	CAM-QTP-02	LC-QTP	EOM-CCSD
Molécula 1	(E → E*)	1A'	5,23	5,07	5,12	5,39	5,23	5,28	5,28	5,35
	(K* → K)	1A'	4,47	4,51	4,51	4,59	4,48	4,50	4,48	4,19
	(K → K*)	1A'	4,96	4,94	4,96	5,11	4,97	5,00	4,98	4,76
Molécula 2	(E → E*)	1A'	5,94	5,76	5,82	6,15	5,94	6,00	5,99	5,95
	(K* → K)	1A'	5,12	5,08	5,11	5,33	5,14	5,18	5,15	4,78
	(K → K*)	1A'	5,85	5,70	5,76	6,11	5,87	5,93	5,90	5,67
Molécula 3	(E → E*)	1A'	5,62	5,46	5,51	5,78	5,62	5,67	5,66	5,76
	(K* → K)	1A'	4,78	4,78	4,80	4,95	4,80	4,83	4,80	5,57
	(K → K*)	1A'	5,08	5,05	5,08	5,27	5,10	5,14	5,11	4,90
Molécula 4	(E → E*)	1A'	4,93	4,65	4,74	5,19	4,95	5,03	5,02	5,16
	(K* → K)	1A'	4,09	4,13	4,14	4,28	4,14	4,16	4,12	3,89
	(K → K*)	1A'	4,59	4,54	4,57	4,81	4,63	4,67	4,64	4,46
Molécula 5	(E → E*)	1A'	4,46	4,08	4,20	4,73	4,48	4,56	4,56	4,65
	(K* → K)	1A'	3,76	3,68	3,73	3,95	3,79	3,83	3,80	3,66
	(K → K*)	1A'	4,25	4,07	4,14	4,48	4,28	4,33	4,31	4,20
		<b>MAD</b>	<b>0,21</b>	<b>0,27</b>	<b>0,26</b>	<b>0,29</b>	<b>0,22</b>	<b>0,23</b>	<b>0,21</b>	
		<b>MAX</b>	<b>0,79</b>	<b>0,79</b>	<b>0,77</b>	<b>0,62</b>	<b>0,78</b>	<b>0,74</b>	<b>0,77</b>	
		<b>MSD</b>	<b>0,01</b>	<b>-0,10</b>	<b>-0,05</b>	<b>0,21</b>	<b>0,03</b>	<b>0,08</b>	<b>0,05</b>	

Tabela S10 – Energias de transição verticais (eV) de espécies tautoméricas que realizam ESIPT, obtidas com DFT e EOM-CCSD, ambos combinados com o conjunto de funções de base cc-pVDZ.

	Tautomer	State	CAM-BPBE-QTP	LC-BPBE-QTP	CAM-PBE-QTP	LC-PBE-QTP	EOM-CCSD
Molecule 1	(E → E*)	1A'	5,29	5,28	5,30	5,29	5,35
	(K* → K)	1A'	4,52	4,49	4,54	4,50	4,19
	(K → K*)	1A'	5,02	4,99	5,04	5,00	4,76
Molecule 2	(E → E*)	1A'	6,00	6,04	6,05	6,02	5,95
	(K* → K)	1A'	5,17	5,22	5,24	5,18	4,78
	(K → K*)	1A'	5,92	5,96	5,98	5,93	5,67
Molecule 3	(E → E*)	1A'	5,69	5,67	5,70	5,68	5,76
	(K* → K)	1A'	4,86	4,82	4,88	4,83	5,57
	(K → K*)	1A'	5,16	5,12	5,18	5,13	4,90
Molecule 4	(E → E*)	1A'	5,02	5,00	5,03	5,01	5,16
	(K* → K)	1A'	4,17	4,12	4,20	4,13	3,89
	(K → K*)	1A'	4,67	4,63	4,69	4,64	4,46
Molecule 5	(E → E*)	1A'	4,54	4,53	4,56	4,55	4,65
	(K* → K)	1A'	3,83	3,79	3,85	3,80	3,66
	(K → K*)	1A'	4,33	4,30	4,35	4,31	4,20
		<b>MAD</b>	<b>0,23</b>	<b>0,23</b>	<b>0,24</b>	<b>0,22</b>	
		<b>MAX</b>	<b>0,72</b>	<b>0,76</b>	<b>0,70</b>	<b>0,75</b>	
		<b>MSD</b>	<b>0,08</b>	<b>0,06</b>	<b>0,11</b>	<b>0,07</b>	

Tabela S11 – Desvio médio absoluto (MAD) e desvio máximo absoluto (MAX) dos potenciais de ionização verticais (eV) obtidos através das energias orbitais. O conjunto de funções de base utilizado foi cc-pVTZ.

Espécie	Simetria	CAM-BPBE-QTP	LC-BPBE-QTP	CAM-PBE-QTP	LC-PBE-QTP	Exp <sup>a</sup>
SF <sub>6</sub>	1t <sub>1g</sub>	15,78	15,73	15,80	15,79	15,70
	5t <sub>1u</sub>	17,04	17,07	17,04	17,13	17,00
	1t <sub>2u</sub>	17,04	17,01	17,06	17,08	17,00
	1e <sub>g</sub>	18,23	18,32	18,21	18,37	18,60
	1t <sub>2g</sub>	19,77	19,82	19,77	19,89	19,80
	4t <sub>1u</sub>	22,58	22,62	22,58	22,69	22,60
	5a <sub>1g</sub>	26,79	26,66	26,83	26,74	26,85
C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	3b <sub>3u</sub>	10,42	10,61	10,34	10,64	10,69
	4b <sub>3g</sub>	15,99	15,96	16,00	16,02	15,90
	6a <sub>g</sub>	16,23	16,26	16,22	16,32	16,60
	4b <sub>2u</sub>	16,56	16,56	16,56	16,62	16,60
	1a <sub>u</sub>	16,71	16,68	16,72	16,75	16,60
	1b <sub>1g</sub>	16,92	16,90	16,93	16,97	16,60
	5b <sub>1u</sub>	17,56	17,56	17,57	17,63	17,60
	1b <sub>2g</sub>	18,35	18,38	18,34	18,45	18,20
	1b <sub>3u</sub>	19,64	19,80	19,61	19,87	19,40
	3b <sub>3g</sub>	19,61	19,69	19,60	19,75	19,40
	3b <sub>2u</sub>	20,98	21,04	20,97	21,11	21,00
	5a <sub>g</sub>	21,27	21,35	21,26	21,42	21,00
CF <sub>4</sub>	1t <sub>1</sub>	15,99	15,96	16,01	16,03	16,20
	4t <sub>2</sub>	17,15	17,19	17,14	17,25	17,40
	1e	18,09	18,09	18,10	18,16	18,50
	3t <sub>2</sub>	21,84	21,90	21,83	21,97	22,10
	4a <sub>1</sub>	24,51	24,39	24,55	24,47	25,10
SiF <sub>4</sub>	1t <sub>1</sub>	16,13	16,15	16,13	16,21	16,40
	5t <sub>2</sub>	17,12	17,17	17,11	17,23	17,50
	1e	17,49	17,55	17,47	17,62	18,10
	4t <sub>2</sub>	19,01	19,08	18,99	19,15	19,50
	5a <sub>1</sub>	21,08	21,12	21,07	21,19	21,55
CCl <sub>4</sub>	2t <sub>1</sub>	12,04	12,29	11,96	12,33	11,69
	7t <sub>2</sub>	12,95	13,18	12,86	13,22	12,44
	2e	13,93	14,19	13,84	14,24	13,37
	6t <sub>2</sub>	17,38	17,62	17,30	17,67	16,60
	6a <sub>1</sub>	21,17	21,32	21,13	21,38	19,90
CFCl <sub>3</sub>	2a <sub>2</sub>	12,10	12,35	12,02	12,38	11,73
	10e	12,52	12,76	12,44	12,80	12,13

	9e	13,39	13,61	13,31	13,65	12,97
	11a <sub>1</sub>	13,78	14,04	13,69	14,07	13,45
	8e	15,48	15,60	15,44	15,65	15,05
	7e	18,90	19,04	18,87	19,10	18,00
	10a <sub>1</sub>	19,08	19,04	19,02	19,31	18,40
	9a <sub>1</sub>	22,38	19,26	22,37	22,51	21,50
CClF <sub>3</sub>	7e	13,13	13,36	13,05	13,40	13,08
	10a <sub>1</sub>	15,14	15,25	15,10	15,29	15,20
	1a <sub>2</sub>	15,90	15,87	15,92	15,93	15,80
	6e	16,62	16,64	16,62	16,70	16,72
	5e	17,68	17,69	17,68	17,76	17,71
	9a <sub>1</sub>	20,35	20,48	20,32	20,54	20,20
	4e	21,31	21,38	21,29	21,45	21,20
	8a <sub>1</sub>	23,88	23,83	23,91	23,91	23,80
CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	8b <sub>2</sub>	12,42	12,67	12,34	12,70	12,26
	6b <sub>1</sub>	13,34	13,58	13,26	13,62	12,53
	3a <sub>2</sub>	12,83	13,06	12,75	13,10	13,11
	12a <sub>1</sub>	13,75	14,00	13,66	14,04	13,45
	7b <sub>2</sub>	14,50	14,60	14,46	14,64	14,36
	5b <sub>1</sub>	16,30	16,32	16,30	16,37	15,90
	5a <sub>2</sub>	17,12	17,13	17,13	17,19	16,30
	11a <sub>1</sub>	16,52	16,61	16,50	16,67	16,90
	6b <sub>2</sub>	19,70	19,83	19,67	19,90	19,30
	10a <sub>1</sub>	19,78	19,91	19,75	19,98	19,30
	4b <sub>1</sub>	20,71	20,80	20,69	20,87	20,40
	9a <sub>1</sub>	23,21	23,21	23,22	23,28	22,40
CBrF <sub>3</sub>	10e	12,14	12,38	12,05	12,41	12,08
	13a <sub>1</sub>	14,30	14,42	14,25	14,45	14,28
	1a <sub>2</sub>	15,92	15,89	15,94	15,95	15,86
	9e	16,60	16,61	16,61	16,67	16,55
	8e	17,64	17,65	17,64	17,72	17,57
	12a <sub>1</sub>	20,08	20,22	20,05	20,29	19,80
	7e	21,22	21,28	21,20	21,35	20,90
	11a <sub>1</sub>	23,78	23,76	23,79	23,83	23,70
CCl <sub>2</sub> CF <sub>2</sub>	4b <sub>1</sub>	10,16	10,38	10,08	10,41	9,82
	11b <sub>2</sub>	12,41	12,64	12,32	12,68	12,13
	3a <sub>2</sub>	12,89	13,14	12,81	13,18	12,54
	14a <sub>1</sub>	13,24	13,47	13,15	13,51	12,92
	3b <sub>1</sub>	15,09	15,36	15,00	15,40	14,46
	10b <sub>2</sub>	15,97	16,06	15,93	16,11	15,54
	13a <sub>1</sub>	16,66	16,73	16,64	16,79	16,26
	9b <sub>2</sub>	16,77	16,88	16,74	16,93	16,26
	2a <sub>2</sub>	16,98	16,98	16,99	17,04	16,26
	12a <sub>1</sub>	18,83	18,97	18,78	19,03	18,18
	2b <sub>1</sub>	19,37	19,52	19,34	19,59	18,18
	8b <sub>2</sub>	20,64	20,72	20,62	20,78	20,10
HCN	1p	13,39	13,72	13,28	13,75	13,61
	5s	14,21	14,35	14,17	14,40	14,01
	4s	20,48	20,67	20,42	20,73	19,86
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1p <sub>u</sub>	11,27	11,58	11,16	11,61	11,49
	3s <sub>g</sub>	17,14	17,31	17,08	17,36	16,70
	2s <sub>u</sub>	19,32	19,51	19,27	19,57	18,70
	2s <sub>g</sub>	24,91	24,98	24,92	25,07	23,50
HCCF	2p	11,22	11,49	11,13	11,52	11,50
	1p	18,31	18,35	18,30	18,42	18,00
	7s	18,22	18,39	18,16	18,45	18,00
	6s	21,35	21,37	21,35	21,44	21,20
	5s	25,44	25,46	25,45	25,55	24,30
HCCCN	2p	11,75	12,03	11,65	12,07	11,75
	7s	14,43	14,56	14,39	14,61	13,54
	1p	14,73	15,07	14,61	15,11	14,18
	8s	19,06	19,22	19,01	19,27	18,30
	7s	22,67	22,78	22,65	22,84	21,30
	6s	26,69	26,74	26,70	26,83	25,00
NNO	2p	12,67	12,85	12,61	12,89	12,89
	7s	16,95	17,06	16,92	17,12	16,38
	1p	19,46	19,79	19,37	19,86	18,23
	6s	20,43	20,38	20,45	20,44	20,11
NC <sub>4</sub> N	2p <sub>u</sub>	12,12	12,40	12,03	12,43	11,99

	7s <sub>g</sub>	15,12	15,24	15,08	15,29	13,91
	6s <sub>u</sub>	15,16	15,28	15,13	15,33	14,00
	1p <sub>g</sub>	14,68	15,00	14,58	15,04	14,16
	1p <sub>u</sub>	16,06	16,42	15,94	16,46	15,00
	6s <sub>g</sub>	22,05	22,13	22,03	22,19	20,80
	5s <sub>u</sub>	24,64	24,74	24,62	24,80	23,00
C <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	1p <sub>g</sub>	13,45	13,75	13,35	13,79	13,51
	5s <sub>g</sub>	15,29	15,42	15,24	15,47	14,49
	4s <sub>u</sub>	15,67	15,78	15,64	15,83	14,86
	1p <sub>u</sub>	16,09	16,44	15,97	16,49	15,60
CO	4s <sub>g</sub>	24,59	24,69	24,56	24,76	22,80
	5s	13,92	14,17	13,83	14,21	14,01
	1p	16,66	16,96	16,57	17,01	16,91
	4s	19,70	19,71	19,70	19,78	19,72
CO <sub>2</sub>	1p <sub>g</sub>	13,71	13,87	13,65	13,91	13,79
	1p <sub>u</sub>	18,14	18,45	18,05	18,51	17,60
	3s <sub>u</sub>	18,11	18,17	18,10	18,23	18,08
	4s <sub>g</sub>	19,43	19,41	19,45	19,48	19,40
C <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	2p <sub>u</sub>	11,01	11,18	10,95	11,21	10,80
	1p <sub>g</sub>	16,45	16,72	16,37	16,77	15,00
	1p <sub>u</sub>	17,33	17,66	17,23	17,72	16,00
	5s <sub>u</sub>	18,38	18,42	18,37	18,49	17,30
	6s <sub>g</sub>	18,61	18,64	18,61	18,71	17,80
	4s <sub>u</sub>	23,30	23,32	23,30	23,39	21,90
	5s <sub>g</sub>	27,10	27,13	27,11	27,22	25,60
OCS	2p	11,36	11,56	11,28	11,59	11,24
	1p	16,97	17,29	16,88	17,35	15,53
	4s	16,37	16,56	16,31	16,61	16,04
	3s	19,07	19,11	19,06	19,18	17,96
FCN	2p	13,22	13,49	13,13	13,53	13,65
	7s	14,66	14,78	14,62	14,84	14,56
	1p	19,66	19,72	19,65	19,79	19,30
	6s	22,93	22,93	22,94	23,00	22,60
N <sub>2</sub>	3s <sub>g</sub>	15,46	15,64	15,40	15,70	15,58
	1p <sub>u</sub>	16,26	16,61	16,16	16,66	16,93
	2s <sub>u</sub>	19,00	19,05	18,99	19,11	18,75
HC <sub>4</sub> H	1p <sub>g</sub>	10,31	10,59	10,22	10,61	10,30
	1p <sub>u</sub>	13,37	13,69	13,25	13,73	12,71
	5s <sub>g</sub>	17,75	17,90	17,70	17,95	17,00
	4s <sub>u</sub>	18,46	18,63	18,41	18,68	17,50
	4s <sub>g</sub>	21,24	21,36	21,21	21,42	20,00
	3s <sub>u</sub>	24,78	24,82	24,79	24,90	23,30
	3s <sub>g</sub>	26,52	26,61	26,53	26,70	25,00
HCl	2p	12,46	12,72	12,38	12,76	12,77
	5s	16,26	16,47	16,19	16,51	16,60
	4s	27,44	27,58	27,44	27,68	25,80
HF	1p	14,94	14,95	14,95	15,01	16,19
	3s	18,56	18,61	18,55	18,68	19,90
F <sub>2</sub>	1p <sub>g</sub>	15,17	15,10	15,20	15,16	15,87
	1p <sub>u</sub>	18,84	18,77	18,88	18,84	18,80
	3s <sub>g</sub>	19,94	20,23	19,85	20,28	21,10
SiO	7s	11,59	11,77	11,52	11,80	11,61
	2p	12,35	12,59	12,27	12,63	12,19
	6s	15,50	15,66	15,44	15,71	14,80
CS	7s	11,93	12,17	11,84	12,20	11,34
	2p	12,82	13,09	12,72	13,11	12,90
	6s	17,89	18,11	17,82	18,16	18,03
P <sub>2</sub>	2p <sub>u</sub>	10,54	10,73	10,46	10,75	10,65
	5s <sub>g</sub>	11,03	11,25	10,95	11,28	10,84
HC <sub>5</sub> N	3p	10,87	11,13	10,78	11,16	10,57
	2p	13,50	13,80	13,39	13,84	12,70
	13s	14,46	14,59	14,42	14,64	13,28
	1p	15,13	15,49	15,01	15,53	13,96
H <sub>2</sub> CO	2b <sub>2</sub>	10,80	10,92	10,75	10,96	10,90
	1b <sub>1</sub>	14,43	14,78	14,32	14,82	14,50
	5a <sub>1</sub>	16,06	16,15	16,03	16,21	16,10
	1b <sub>2</sub>	17,39	17,62	17,32	17,68	17,00
	4a <sub>1</sub>	21,48	21,62	21,44	21,68	21,40
H <sub>2</sub> O	1b <sub>1</sub>	12,07	12,23	12,02	12,29	12,62

	3a <sub>1</sub>	14,12	14,24	14,08	14,30	14,74	
	1b <sub>2</sub>	17,93	18,12	17,87	18,18	18,55	
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1b <sub>3u</sub>	10,65	10,96	10,53	10,98	10,68	
	1b <sub>3g</sub>	12,92	13,13	12,85	13,16	12,80	
	3a <sub>g</sub>	14,87	15,07	14,80	15,12	14,80	
	1b <sub>2u</sub>	16,46	16,71	16,38	16,77	16,00	
	2b <sub>1u</sub>	19,75	19,94	19,69	20,01	19,10	
	2a <sub>g</sub>	25,17	25,31	25,16	25,40	23,60	
H <sub>2</sub> CS	3b <sub>2</sub>	9,48	9,73	9,39	9,76	9,38	
	2b <sub>1</sub>	11,82	12,08	11,71	12,10	11,76	
	7a <sub>1</sub>	14,12	14,34	14,05	14,38	13,85	
	2b <sub>2</sub>	16,36	16,60	16,28	16,65	15,20	
	6a <sub>1</sub>	20,44	20,65	20,38	20,71	19,90	
HCONH <sub>2</sub>	10a <sub>1</sub>	10,59	10,73	10,54	10,77	10,40	
	2a <sup>''</sup>	10,94	11,18	10,86	11,21	10,70	
	1a <sup>''</sup>	14,90	15,25	14,79	15,30	14,10	
	9a <sub>1</sub>	15,02	15,14	14,99	15,20	14,80	
	8a <sub>1</sub>	16,90	17,07	16,85	17,13	16,30	
	7a <sub>1</sub>	19,07	19,28	19,01	19,34	18,80	
	6a <sub>1</sub>	21,19	21,34	21,15	21,40	20,70	
Furan	1a <sub>2</sub>	9,27	9,55	9,16	9,57	9,00	
	2b <sub>1</sub>	10,88	11,12	10,78	11,15	10,40	
	9a <sub>1</sub>	13,66	13,81	13,61	13,86	13,00	
	8a <sub>1</sub>	14,27	14,46	14,21	14,51	13,80	
	6b <sub>2</sub>	14,57	14,76	14,51	14,81	14,40	
	1b <sub>1</sub>	16,21	16,52	16,12	16,57	15,25	
	5b <sub>2</sub>	15,55	15,75	15,49	15,80	15,60	
	7a <sub>1</sub>	18,71	16,52	18,65	18,99	17,50	
	6a <sub>1</sub>	19,44	18,93	19,40	19,67	18,80	
	4b <sub>2</sub>	20,27	19,61	20,23	20,51	19,70	
	3b <sub>2</sub>	24,69	20,44	24,67	24,90	23,00	
	Thiophene	1a <sub>2</sub>	9,03	9,28	8,94	9,30	8,87
		3b <sub>1</sub>	10,04	10,27	9,95	10,29	9,52
11a <sub>1</sub>		12,88	13,11	12,80	13,14	12,10	
2b <sub>1</sub>		14,15	14,51	14,03	14,55	12,70	
7b <sub>2</sub>		13,72	13,91	13,65	13,95	13,30	
6b <sub>2</sub>		14,10	14,30	14,03	14,34	13,90	
10a <sub>1</sub>		14,29	14,48	14,23	14,53	14,30	
9a <sub>1</sub>		17,90	18,15	17,82	18,21	16,60	
8a <sub>1</sub>		19,14	19,33	19,09	19,39	17,60	
5b <sub>2</sub>		18,99	19,18	18,93	19,24	18,30	
Acrolein		13a <sup>'</sup>	10,59	10,73	10,54	10,77	10,10
	2a <sup>''</sup>	11,24	11,52	11,13	11,55	11,00	
	12a <sup>'</sup>	14,21	14,40	14,14	14,44	13,80	
	1a <sup>''</sup>	14,63	14,99	14,51	15,03	13,80	
	11a <sup>'</sup>	15,14	15,29	15,09	15,34	14,80	
	10a <sup>'</sup>	16,81	16,96	16,77	17,01	16,20	
	9a <sup>'</sup>	16,89	17,12	16,82	17,17	16,20	
	8a <sup>'</sup>	19,75	19,97	19,69	20,04	18,80	
	7a <sup>'</sup>	21,90	22,03	21,88	22,10	20,90	
	6a <sup>'</sup>	26,57	26,69	26,57	26,78	24,60	
HCOOH	10a <sup>'</sup>	11,60	11,75	11,55	11,79	11,50	
	2a <sup>''</sup>	12,68	12,89	12,62	12,93	12,60	
	9a <sup>'</sup>	14,91	15,03	14,87	15,08	14,80	
	1a <sup>''</sup>	16,29	16,59	16,20	16,65	15,80	
	8a <sup>'</sup>	17,45	17,49	17,44	17,56	17,10	
	7a <sup>'</sup>	18,18	18,40	18,12	18,46	17,80	
	6a <sup>'</sup>	22,37	22,52	22,33	22,59	22,00	
NSF	13a <sup>'</sup>	11,91	12,10	11,84	12,14	11,82	
	12a <sup>'</sup>	13,82	13,96	13,77	14,01	13,50	
	3a <sup>''</sup>	13,81	14,01	13,73	14,04	13,87	
	11a <sup>'</sup>	16,14	16,21	16,13	16,26	15,62	
	2a <sup>''</sup>	16,84	17,01	16,79	17,06	16,47	
	10a <sup>'</sup>	17,40	17,60	17,35	17,65	17,20	
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3b <sub>1</sub>	10,32	10,59	10,23	10,61	9,99	
	8b <sub>2</sub>	11,99	12,23	11,90	12,26	11,69	
	2a <sub>2</sub>	12,55	12,80	12,47	12,84	12,20	
	11a <sub>1</sub>	12,88	13,12	12,80	13,15	12,54	
	7b <sub>2</sub>	14,37	14,58	14,30	14,62	13,80	

	2b <sub>1</sub>	15,00	15,32	14,89	15,36	14,22
	10a <sub>1</sub>	16,58	16,80	16,50	16,84	15,93
	6b <sub>2</sub>	17,28	17,52	17,20	17,57	16,25
	9a <sub>1</sub>	19,51	19,68	19,45	19,74	18,51
Pyridine	11a <sub>1</sub>	10,36	10,52	10,30	10,56	9,60
	1a <sub>2</sub>	10,31	10,57	10,21	10,59	9,75
	2b <sub>1</sub>	10,80	11,06	10,70	11,08	10,51
	7b <sub>2</sub>	13,19	13,38	13,12	13,42	12,61
	1b <sub>1</sub>	14,67	15,05	14,54	15,09	13,10
	10a <sub>1</sub>	14,37	14,57	14,30	14,62	13,80
	6b <sub>2</sub>	15,42	15,64	15,35	15,69	14,50
	5b <sub>2</sub>	16,87	17,07	16,81	17,12	15,90
	9a <sub>1</sub>	16,48	16,66	16,42	16,71	15,90
	8a <sub>1</sub>	18,38	18,64	18,31	18,70	17,40
	4b <sub>2</sub>	21,17	21,33	21,14	21,40	19,80
	7a <sub>1</sub>	21,41	21,55	21,38	21,62	20,60
	3b <sub>2</sub>	25,45	25,56	25,44	25,65	23,40
	6a <sub>1</sub>	26,41	26,48	26,41	26,58	24,50
5a <sub>1</sub>	30,30	30,29	30,35	30,40	28,00	
Tetrazine	3b <sub>1g</sub>	10,31	12,77	12,37	12,79	9,72
	1b <sub>3g</sub>	12,48	10,49	10,25	10,53	12,05
	5b <sub>2u</sub>	13,03	13,17	12,98	13,22	12,05
	6a <sub>g</sub>	13,28	13,47	13,22	13,51	12,78
	4b <sub>3u</sub>	14,01	17,87	17,31	17,92	13,36
	1b <sub>2g</sub>	13,91	14,22	13,81	14,26	13,50
	1b <sub>1u</sub>	14,01	14,22	13,95	14,27	15,85
	4b <sub>2u</sub>	17,45	17,91	17,31	17,96	16,90
	5A <sub>g</sub>	18,95	19,19	17,65	19,26	17,60
O <sub>3</sub>	6a <sub>1</sub>	13,02	13,12	12,99	13,17	12,73
	4b <sub>2</sub>	13,23	13,31	13,21	13,37	13,00
	1a <sub>2</sub>	13,05	13,27	12,97	13,30	13,54
	1b <sub>1</sub>	20,36	20,06	20,26	20,79	16,50
CHFClF <sub>2</sub>	4a''	10,42	10,63	10,34	10,66	10,62
	16a'	14,65	14,70	14,64	14,75	14,70
	15a'	16,01	16,00	16,02	16,06	16,00
	3a''	16,62	16,61	16,63	16,67	16,50
	14a'	16,73	16,74	16,73	16,80	16,80
	2a''	16,90	16,93	16,90	16,99	16,80
	13a'	18,10	18,23	18,07	18,29	18,00
	1a''	18,98	19,11	18,95	19,18	18,70
	12a'	19,91	20,01	19,90	20,08	20,10
	11a'	20,44	20,53	20,42	20,60	20,10
	10a'	22,12	22,13	22,12	22,21	21,90
9a'	26,25	26,24	26,27	26,33	25,80	
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	2b <sub>1</sub>	10,60	10,85	10,51	10,88	10,70
	5b <sub>2</sub>	15,01	15,12	14,97	15,17	14,90
	8a <sub>1</sub>	15,65	15,73	15,62	15,78	15,80
	4b <sub>2</sub>	16,04	16,14	16,02	16,19	16,10
	1a <sub>2</sub>	16,31	16,31	16,32	16,37	16,10
	7a <sub>1</sub>	18,34	18,46	18,31	18,52	18,20
	1b <sub>1</sub>	18,57	18,69	18,55	18,76	18,20
	3b <sub>2</sub>	19,99	20,07	19,97	20,14	19,70
	6a <sub>1</sub>	21,82	21,85	21,81	21,92	21,50
	5a <sub>1</sub>	26,01	26,05	26,02	26,14	25,20
	cis-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	2b <sub>1</sub>	10,41	10,63	10,32	10,66
7a <sub>1</sub>		13,96	14,03	13,94	14,08	14,00
6b <sub>2</sub>		14,94	14,97	14,94	15,03	14,90
1a <sub>2</sub>		16,37	16,39	16,37	16,45	16,20
5b <sub>2</sub>		17,09	17,21	17,06	17,27	17,10
1b <sub>1</sub>		17,28	17,39	17,25	17,46	17,10
6a <sub>1</sub>		18,78	18,87	18,75	18,94	18,80
5a <sub>1</sub>		19,25	19,42	19,20	19,48	18,80
4b <sub>2</sub>		21,19	21,25	21,18	21,32	20,90
4a <sub>1</sub>		25,85	25,88	25,86	25,97	25,20
HCCCHO	12a'	11,31	11,43	11,27	11,48	10,80
	2a''	11,71	11,99	11,61	12,02	11,60
	11a'	11,79	12,08	11,69	12,12	11,70
	1a''	15,14	15,49	15,02	15,54	14,40
	10a'	16,46	16,55	16,43	16,61	15,90
	9a'	18,01	18,21	17,95	18,26	17,20

	8a'	19,10	19,29	19,05	19,34	18,40
	7a'	22,70	22,80	22,68	22,87	21,80
	6a'	26,05	26,12	26,06	26,21	24,00
Acetone	5b <sub>2</sub>	10,19	10,34	10,14	10,38	9,80
	2b <sub>1</sub>	12,88	13,16	12,79	13,20	12,60
	4b <sub>2</sub>	13,71	13,94	13,64	13,98	13,40
	8a <sub>1</sub>	14,27	14,47	14,20	14,51	14,10
	1a <sub>2</sub>	14,41	14,65	14,33	14,69	14,40
	7a <sub>1</sub>	16,05	16,23	16,00	16,28	15,70
	3b <sub>2</sub>	16,32	16,56	16,25	16,61	15,70
	1b <sub>1</sub>	16,30	16,60	16,19	16,65	16,00
	6a <sub>1</sub>	18,40	18,55	18,36	18,60	18,00
	1b <sub>2</sub>	23,78	23,97	23,75	24,06	24,60
NH <sub>3</sub>	3a <sub>1</sub>	10,65	10,88	10,57	10,93	10,80
	1e	15,92	16,15	15,85	16,20	16,00
CH <sub>4</sub>	1t <sub>2</sub>	14,02	14,27	13,94	14,31	13,60
	2a <sub>1</sub>	23,17	23,38	23,13	23,46	22,90
CH <sub>3</sub> CCH	2e	10,49	10,78	10,39	10,81	10,54
	8a <sub>1</sub>	15,35	15,61	15,26	15,66	14,60
	7a <sub>1</sub>	15,69	15,89	15,63	15,94	15,40
	6a <sub>1</sub>	18,03	18,21	17,98	18,27	17,40
	5a <sub>1</sub>	23,32	23,42	23,31	23,50	22,40
	4a <sub>1</sub>	25,75	25,89	25,74	25,98	23,90
CH <sub>3</sub> CN	2e	12,36	12,67	12,26	12,70	12,46
	7a <sub>1</sub>	13,58	13,72	13,53	13,77	13,17
	1e	16,33	16,60	16,24	16,65	15,70
	6a <sub>1</sub>	17,79	17,98	17,72	18,03	17,40
	5a <sub>1</sub>	25,66	25,80	25,64	25,89	24,90
CH <sub>3</sub> NC	7a <sub>1</sub>	11,82	12,05	11,73	12,09	11,32
	2e	12,59	12,87	12,49	12,91	12,50
	1e	16,71	16,99	16,62	17,04	16,10
	6a <sub>1</sub>	18,86	19,03	18,80	19,09	18,20
	5a <sub>1</sub>	25,42	25,52	25,41	25,60	25,00
CH <sub>3</sub> F	2e	12,91	13,00	12,87	13,05	13,10
	5a <sub>1</sub>	16,86	17,01	16,81	17,07	17,00
	1e	16,91	17,07	16,87	17,13	17,00
	4a <sub>1</sub>	23,35	23,46	23,33	23,54	23,40
CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	2b <sub>1</sub>	12,99	13,08	12,96	13,13	13,30
	4b <sub>2</sub>	14,87	14,87	14,87	14,93	15,40
	6a <sub>1</sub>	15,05	15,13	15,03	15,18	15,40
	1a <sub>2</sub>	15,57	15,55	15,58	15,61	15,80
	3b <sub>2</sub>	18,70	18,79	18,68	18,86	19,10
	5a <sub>1</sub>	18,90	19,04	18,86	19,11	19,10
	1b <sub>1</sub>	19,04	19,21	19,01	19,28	19,10
	4a <sub>1</sub>	23,66	23,68	23,66	23,76	24,00
CF <sub>3</sub> CN	6e	14,13	14,44	14,03	14,48	14,30
	10a <sub>1</sub>	14,89	15,02	14,85	15,07	14,30
	1a <sub>2</sub>	16,30	16,27	16,31	16,33	16,30
	9a <sub>1</sub>	16,79	16,83	16,78	16,89	16,50
	5e	16,99	17,02	16,99	17,08	17,00
	4e	18,06	18,07	18,06	18,14	18,10
	3e	21,66	21,74	21,65	21,81	21,60
	8a <sub>1</sub>	22,77	22,87	22,76	22,94	22,60
	7a <sub>1</sub>	26,11	26,09	26,13	26,17	25,80
CH <sub>3</sub> C <sub>3</sub> N	3e	11,04	11,32	10,95	11,35	10,95
	11a <sub>1</sub>	14,04	14,17	13,99	14,22	13,06
	2e	14,16	14,49	14,05	14,54	13,52
	1e	16,29	16,56	16,20	16,60	15,20
	10a <sub>1</sub>	17,12	17,31	17,06	17,36	16,50
	9a <sub>1</sub>	21,70	21,79	21,68	21,85	20,50
	8a <sub>1</sub>	25,02	25,13	25,01	25,21	23,70
CHF <sub>3</sub>	6a <sub>1</sub>	14,51	14,60	14,48	14,65	14,80
	1a <sub>2</sub>	15,27	15,25	15,28	15,31	15,50
	5e	15,87	15,88	15,87	15,94	16,20
	4e	16,95	16,97	16,95	17,03	17,20
	3e	20,36	20,43	20,35	20,50	20,70
	5a <sub>1</sub>	20,84	21,00	20,81	21,07	20,70
	4a <sub>1</sub>	24,10	24,06	24,12	24,13	24,40
NSF <sub>3</sub>	7e	12,64	12,87	12,56	12,91	12,50

	10a <sub>1</sub>	14,66	14,77	14,62	14,81	14,15
	1a <sub>2</sub>	16,99	16,97	17,00	17,03	16,65
	6e	17,36	17,39	17,37	17,45	16,65
	5e	18,78	18,82	18,78	18,89	18,35
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1e <sub>g</sub>	12,48	12,70	12,40	12,74	12,00
	3a <sub>1g</sub>	13,30	13,55	13,21	13,59	12,70
	1e <sub>u</sub>	15,36	15,63	15,27	15,68	15,00
	2b <sub>u</sub>	20,80	21,00	20,75	21,07	20,40
	2a <sub>1g</sub>	24,93	25,13	24,90	25,22	23,90
CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub>	13a'	10,35	10,50	10,30	10,54	10,00
	3a''	10,74	10,97	10,65	11,01	10,40
	2a''	13,39	13,66	13,30	13,70	13,00
	12a'	14,49	14,71	14,42	14,76	14,10
	11a'	14,62	14,78	14,58	14,83	14,50
	1a''	15,86	16,18	15,75	16,23	15,40
	10a'	16,71	16,89	16,65	16,94	16,00
	9a'	18,54	18,74	18,48	18,80	18,00
	8a'	19,97	20,12	19,93	20,18	19,40
	7a'	24,65	24,82	24,62	24,90	23,90
	<b>MAD</b>	<b>0,51</b>	<b>0,64</b>	<b>0,50</b>	<b>0,68</b>	
<b>MAX</b>	<b>3,86</b>	<b>4,51</b>	<b>3,95</b>	<b>4,56</b>		

<sup>a</sup> Valores de referência e geometrias retirados de D. S. Ranasinghe, J. T. Margraf, A. Perera, and R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. 150, 074108 (2019).