

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

TESE DE DOUTORADO

**ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS,
ÓPTICAS E DE TRANSPORTE DE CARGAS EM
MOLÉCULAS DE TRIINDOL E DERIVADOS**

Ana Cláudia dos Santos Camilo

Orientador: Prof. Dr. Demétrio Antônio da Silva Filho

Brasília-DF, Brasil

Outubro - 2018

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS,
ÓPTICAS E DE TRANSPORTE DE CARGAS EM
MOLÉCULAS DE TRIINDOL E DERIVADOS**

Ana Cláudia dos Santos Camilo

Tese de Doutorado apresentada ao
Instituto de Física da Universidade
de Brasília como parte dos requisitos
necessários para a obtenção do título
de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Demétrio Antônio da Silva Filho

Brasília-DF, Brasil

Outubro - 2018

**“ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES
ELETRÔNICAS, ÓPTICAS E DE TRANSPORTE DE
CARGAS EM MOLÉCULAS DE TRIINDOL E
DERIVADOS.”**

Por

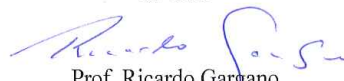
ANA CLÁUDIA DOS SANTOS CAMILO.

Tese submetida ao Instituto de Física da Universidade de Brasília como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Doutora em Física.

Aprovada por:


Prof. Demétrio Antônio da Silva Filho
IF/UnB


Prof. William Ferreira da Cunha
IF/UnB


Prof. Ricardo Gargano
IF/UnB


Prof. Luciano Almeida Leal
CMB/DF

Prof. Dr. Geraldo Magela e Silva
Coordenador de Pós-Graduação
Instituto de Física

Porque Dele e por Ele, e para Ele, são todas as coisas; Glória, pois, a Ele eternamente. Amém. Romanos 11 : 36

Agradecimentos

Agradeço primeiramente ao meu Deus por mais uma oportunidade de concluir mais uma etapa da minha vida.

Agradeço aos meus pais e familiares, em especial a minha irmã Cláudia pelo amor, compreensão, força e orações.

Aos meus amores Salatiel, Eliane e Ivone que tem sido um alento ao meu coração em dias escuros.

Ao meu orientador prof. Demétrio Antônio da Silva Filho pela orientação, paciência, apoio nos momentos difíceis durante tanto o Mestrado quanto no Doutorado. Deus te abençoe!

Aos meus amigos, Sara, Tamires, José, Neymar, Thiago, Dri, Mônica, Tati, Fernando, Leonardo, Neto, André, Igo, Rhuigo e Rodolpho, do Instituto de Física pela convivência, amizade e força durante essa jornada.

À professora Maria del Carmen Ruiz pela amizade, conselhos e por me receber de forma tão amável na Universidade de Malaga duante o estágio PDSE, possibilitando-me crescer como pesquisadora.

Às minhas queridas amigas Irene, Samara e Nadia que conheci na Universidade de Málaga.

Aos professores e funcionários do Instituto de Física na Universidade de Brasília pelo apoio e motivação.

À CAPES, pela bolsa de estudos concedida, como também pela oportunidade de estudar por um ano no exterior, pelo Programa de Doutorado Sanduíche no Exterior (PDSE).

Enfim, a todos que direta ou indiretamente contribuíram para que assim fosse.

Obrigada!

Ana Cláudia Camilo

Sumário

Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	viii
Resumo	ix
Abstract	x
1 Introdução	1
1.1 Cristais Líquidos	4
1.1.1 Cristais Líquidos Termotrópicos	5
1.1.2 Cristais Líquidos Discóticos	6
2 Metodologias	10
2.1 Descrição Quântica	10
2.2 A aproximação de Born-Oppenheimer	12
2.3 Orbitais e o Princípio de Exclusão de Pauli	14
2.4 Teoria do Funcional da Densidade	17
2.4.1 Equações de Kohn-Sham	19
2.4.2 Funcionais Híbridos	21
2.5 Mecânica Molecular	22
2.6 Dinâmica Molecular	23
2.7 Espectroscopia Raman	25
2.7.1 Efeito Raman	26

3	Transporte de Cargas em Semicondutores Orgânicos	30
3.1	A Energia de Reorganização	33
3.2	O Acoplamento Eletrônico via Método de Projeção	35
4	Resultados 1	36
4.1	Propriedades de Estrutura Eletrônica	36
4.2	A Energia de Reorganização	40
4.3	O Potencial Eletrostático	41
4.4	Organização Supramolecular e a Integral de Transferência	43
5	Resultados 2	46
5.1	Estrutura Eletrônica	47
5.1.1	Espectros de Absorção e Topologia dos Orbitais	47
5.2	Parâmetros para o Transporte de Cargas	51
5.2.1	A Energia de Reorganização	51
5.2.2	Acoplamento Eletrônico	52
5.3	Espectros Raman	53
5.4	Espectros de Emissão	55
5.4.1	Procedimentos computacionais	55
5.4.2	Resultados Preliminares para os Espectros de Emissão	56
5.4.3	Análise dos Modelos AH-FC e AH-FCHT para a Emissão	57
6	Conclusões e Considerações Finais	60
A	Autovetores teóricos para a representação das bandas no Triindol, Truxeno e Dizatruxeno	62
B	Modificação do comprimento de ligação sob oxidação	67

C Artigo 1 69

Referências Bibliográficas 77

Lista de Figuras

1.1	Estrutura química do Triindol.	3
1.2	Arranjo molecular dos cristais líquidos nas fases Nemática, Esméticas A e B, e Líquido Isotrópico.	5
1.3	Estrutura molecular do benzeno-hexa-n-alcanoatos.	6
1.4	Mesofase discótica do tipo Nemática (a), Colunar (b) e Colunar nemática (c).	7
1.5	Estrutura química dos compostos usados no estudo: Triindol de a-c substituídos periféricamente, Truxeno (d) e Diazatruxeno (e).	8
2.1	Sistema de coordenadas molecular utilizado para escrever o Hamiltoniano.	11
2.2	Diagrama dos níveis de energia onde mostra uma transição envolvendo espalhamento Rayleigh, Raman Stokes e anti-Stokes.	29
3.1	Ilustração dos processos envolvidos no funcionamento de dispositivos como OLEDs e OPVs, destacando o Transporte de Carga como uma etapa importante no funcionamento dos mesmos. Figura retirada da referência [38]	31
3.2	Superfícies de energia potencial do doador e aceitador em uma reação de transferência.	34
4.1	Estrutura química dos compostos 1, 2 e 3 usados neste estudo.	37
4.2	Orbitais moleculares de fronteira HOMO e LUMO dos compostos 1-3 à nível B3LYP/6-31G(d,p).	38
4.3	Energias do orbital molecular calculado à nível DFT// B3LYP/6-31G(d,p). As linhas pontilhadas são referentes as energias dos orbitais do Triindol não-substituído.	39

4.4	Eneregia de reorganização associada a transferência de buracos (λ_h para os sistemas 1-3 calculadas à nível DFT// B3LYP/6-31G(d,p). O valor da energia para o Triindol não-substituído está representado pela linha pontilhada em vermelho.	41
4.5	Potencial eletrostático mapeando a densidade total dos elétrons das configurações 1, 2 e 3 obtidas à nível B3LYP/6-31G(d,p). As regiões onde a densidade eletrônica é alta está representada em vermelho e a baixa em azul.	42
4.6	Ilustração dos parâmetros usados para a análise da flutuação: (I) distância entre as moléculas, (II) ângulo de rotação e deslocamento (III).	44
4.7	Distribuição da integral de transferência para buracos.	45
5.1	Estrutura química do Triindol (A), Truxeno (B) e Diazatruxeno (C).	47
5.2	Espectros de Absorção do Triindol, Truxeno e Diazatruxeno simulados à nível de excitação TD-DFT//B3LYP/6-31G(d,p). Os dados experimentais para os espectros de Absorção dos sistemas estão representados no gráfico menor.	48
5.3	Energias dos estados excitados calculadas à nível TD-DFT// B3LYP/6-31G(d,p), com as transições ativas (permitidas). As ligações marcadas em vermelho descrevem a mudança geométrica dos sistemas ao longo da transição $S_1 \rightarrow S_0$, ver anexo B	50
5.4	Energia do orbitais moleculares do Triindol(a), Truxeno (b) e Diazatruxeno (c) obtidos à nível B3LYP/6-31G(d,p).	50
5.5	Energia de Reorganização dos sistemas estudados obtidos à nível B3LYP/6-31G(d,p).	51
5.6	Integral de transferência referente à buracos do dímero da molécula Triindol e Diazatruxeno, mostrando a distância entre as moléculas.	52
5.7	Espectro Raman para os compostos Triindol, Truxeno e Diazatruxeno obtidos à nível B3LYP/6-31G(d,p), onde, os dados experimentais correspondentes estão entre parênteses. As frequências harmônicas foram escalonadas por um fator 0,96.	54

5.8	Espectro de Emissão calculados de acordo com o modelo PCM/AH-FCHT, com HWHM de 0,6 eV para o Diazatruxeno e 0,4 eV para o Triindol e o Truxeno.	57
5.9	Comparação entre os espectros de emissão com o uso do modelo AH-FC para o Triindol, Truxeno e Diazatruxeno.	58
5.10	Comparação entre os espectros de emissão com o uso do modelo AH-FCHT para o Triindol, Truxeno e Diazatruxeno.	59
A.1	Deslocamento dos vetores responsáveis pela banda calculada à 1609 cm^{-1} no Triindol.	62
A.2	Deslocamento dos vetores responsáveis pela banda calculada à 1595 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} e 1288 cm^{-1} no Triindol.	63
A.3	Deslocamento dos vetores responsáveis pela banda calculada à 1596 cm^{-1} , 1583 cm^{-1} , 1455 cm^{-1} e 1283 cm^{-1} no Truxeno.	64
A.4	Deslocamento dos vetores responsáveis pela banda calculada à 1606 cm^{-1} e 1596 cm^{-1} no Diazatruxeno.	65
A.5	Deslocamento dos vetores responsáveis pela banda calculada à 1577 cm^{-1} , 1565 cm^{-1} , 1453 cm^{-1} e 1283 cm^{-1} no Truxeno.	66
B.1	Valores da modificação (ΔX) dos comprimentos de ligação (\AA) do Triindol, indo do estado S_0 para o S_1 . Valores maiores que $0,010\text{\AA}$ estão em vermelhos..	67
B.2	Valores da modificação (ΔX) dos comprimentos de ligação (\AA) do Truxeno e Diazatruxeno, indo do estado S_0 para o S_1 . Valores maiores que $0,010\text{\AA}$ estão em vermelhos.	68

Lista de Tabelas

5.1 Orbitais moleculares.	49
-----------------------------------	----

Resumo

A mobilidade de cargas é um dos parâmetros por trás da eficiência dos dispositivos baseados em semicondutores orgânicos. Recentemente, uma mobilidade de carga tão alta quanto $1,4 \text{ cm}^{-1} \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ foi observada para o cristal líquido discótico Triindol. Desde então, muitas estratégias foram tentadas para melhorar a mobilidade de carga desses sistemas. Uma das abordagens exploradas tem sido o aumento da ordem intermolecular dentro das pilhas, distanciando os núcleos aromáticos centrais e as cadeias periféricas flexíveis por ligantes como alcino ou fenil. Nosso objetivo é entender ambas a estrutura eletrônica e os fatores microscópicos que afetam as propriedades de transporte de cargas em Triindoles em função de grupos espaçadores (fenil ou alcino) conectando o núcleo central com as cadeias alquílicas externas. Para alcançar este objetivo, nós combinamos cálculos de Mecânica Quântica e métodos de Dinâmica Molecular. Em conclusão, o estudo revela que a inserção do espaçador alcino e cadeias alquílicas flexíveis externas em Triindol é uma estratégia promissora para obter alta mobilidade em fases colunares. Outra estratégia usada em nosso estudo, foi a fusão entre a plataforma Triindol e Truxeno, que combina o caráter doador do Triindol e aceitador do Truxeno, para explorar também as propriedades eletrônicas, de transporte de carga e fotofísicas do Diazatruxeno, uma vez que já conhecemos o grande potencial do Triindol no que se refere ao transporte de buracos e a estabilidade química e térmica presente no Truxeno. Os resultados preliminares mostraram valor de *gap* menor para o Diazatruxeno em comparação com o Triindol e Truxeno, energia de reorganização igual ao Triindol, entretanto demonstrou valor de integral de transferência maior. As propriedades fotofísicas concordam com os resultados experimentais encontrados para o Triindol, Truxeno e Diazatruxeno.

Abstract

The charges mobility is one of the parameter behind the efficiency of the devices based on organic semiconductors. Recently, a charge mobility as high as $1,4 \text{ cm}^{-1} \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ were observed for discotic liquid-crystalline Triindole. Since then many strategy have been tried to enhance the charge mobility of these systems. One of the approaches explored has been the enhancement of the intermolecular order within the stacks by distancing the central aromatic cores and the flexible peripheral chains with linkers such as alkyne or phenyl. Our goal is to get a deeper understanding of both the molecular electronic structure and microscopic factors affecting the charge transport properties in triindoles as a function of the spacer group connecting the central cores with the external alkyl chains (i.e., alkyne or phenyl spacers groups). To achieve this goal, we combine Quantum Mechanical calculations and atomistic Molecular Dynamics methods. In conclusion, the study reveals that the insertion of alkynyl spacer and external flexible alkyl chains in Triindol would be a promising strategy to obtain high mobility in columnar phases. Another strategy used in our study was the fusion between the Triindol and Truxeno platform, that combines feature of the electron donor Triindol and electron acceptor Truxeno, to also explore the electronic, charge transport and photophysical properties of Diazatruxene, since we already know the great potential of Triindol in what refers to the transport of holes and the chemical and thermal stability present in the Truxeno. Preliminary results shows a smaller gap value for Diazatruxene compared to Triindol and Truxene, a reorganization energy equal to Triindol, but also indicated a larger transfer integral value. The Photophysical properties agree with the experimental results found for Triindol, Truxene and Diazatruxene.

1 Introdução

A eletrônica orgânica tem progredido de forma significativa nessas últimas décadas, principalmente no desenvolvimento de novos materiais semicondutores e na inovação de dispositivos tecnológicos à base de moléculas orgânicas. A motivação para tal estudo surge da ideia de combinar propriedades eletrônicas semicondutoras com as propriedades características dos plásticos. Essa combinação proporciona a fabricação de dispositivos leves, flexíveis, de fácil processamento, síntese química versátil e custo reduzido, principalmente na produção em larga escala.

Tais dispositivos poderão desempenhar funções que são tradicionalmente realizadas por aqueles cujos componentes são mais caros, como os que são à base de silício. Atraindo assim, a atenção de muitos pesquisadores em áreas que abrangem a Química, Física, Ciência de Materiais, Engenharias e Tecnologias. Tais estudos visam, principalmente, aplicações práticas em novas gerações de dispositivos como OLEDs (do inglês, *Organic Light-Emitting Diodes*), OFETs (do inglês, *organic field-effect transistors*) e OPVs (do inglês, *Organic Photovoltaics*). A produção de telas de televisão curvadas e de *displays* para smartphones, são alguns exemplos que marcam o avanço da eletrônica orgânica nos nossos dias.

Dentro dessa perspectiva, existe uma demanda muito grande em caracterizar novos sistemas aplicáveis em dispositivos e aprimorar parâmetros importantes que afetam o desempenho dos mesmos. Onde, no caso de semicondutores à base de sistemas π conjugados, tal desempenho está diretamente relacionado com a eficiência no processo de transporte de carga, que por sua vez é quantificado pela mobilidade dos portadores de carga [1–4].

Dentre os diversos candidatos estudados para a classe de semicondutores à base de compostos orgânicos, os cristais líquidos tem se destacado principalmente no que diz respeito a aplicações envolvendo o transporte de carga [5–8]. A anisotropia presente nestes sistemas permite mudanças em suas propriedades ópticas pelo uso de campos magnéticos ou elétricos, fazendo deles candidatos importantes para aplicação na tecnologia moderna.

Em particular, os cristais líquidos do tipo discóticos, geralmente formados por sistemas aromáticos em forma de disco e cadeias saturadas anexadas à sua estrutura, têm despertado interesse especial. A fluidez característica desses sistemas permite uma propriedade interessante que é a auto-correção de defeitos (do inglês, *self-healing*). Ou seja, se algum defeito estrutural surgir na estrutura no decorrer da utilização do dispositivo, o sistema pode se auto-corrigir, o que é algo particular desta classe de materiais e de grande importância tecnológica [6,8]. Essa habilidade de auto-correção de defeitos associada com a fluidez e a capacidade de organizar-se de forma ordenada em pilhas, favorecem a interação entre orbitais π promovendo melhora nas propriedades de transporte de carga. No entanto, essa mesma fluidez dificulta a mobilidade de portadores de carga dentro das pilhas. Dessa forma, a comunidade científica busca desenvolver estratégias que possam diminuir a fluidez e, conseqüentemente, melhorar as propriedades de transporte desses sistemas.

Aromáticos policíclicos têm surgido como um sistema promissor, devido a presença de propriedades optoeletrônicas em função da delocalização dos elétrons- π e da presença de planaridade em sua estrutura [9–12]. Além disso, suas propriedades eletrônicas podem ser alteradas pela introdução de grupos funcionais. Como exemplo, temos o Triindol, do inglês, Heptacyclic 10,15-dihydro-5H-diindolo[3,2-a:3',2'-c]carbazole(triindole) (Figura 1.1), que tem sido largamente usado para a construção de cristais líquidos discóticos. É uma molécula aromática que possui sua estrutura geométrica em forma de disco, sendo constituída por três unidades de carbazol que compartilham um anel aromático. Estudos experimentais demonstraram que o Triindol substituído perifericamente por cadeias de alquino, demonstrou uma mobilidade de $1,4 \text{ cm}^{-1} \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, como resultado da melhora na ordem dentro das colunas e redução da distancia entre as pilhas [5,13].

Diante de resultados favoráveis para essa plataforma, fizemos um estudo para compreender a estrutura eletrônica e fatores microscópicos que podem afetar as propriedades de transporte de carga de sistemas Triindol e derivados. Nosso estudo foi realizado com a combinação de cálculos de Mecânica Quântica e Dinâmica Molecular, além disso, estudamos também as propriedades eletrônicas, ópticas e de transporte de carga de dois sistemas muito similares ao Triindol: o Truxeno e o Diazatruxeno; que serão discutidos nas seções seguintes.

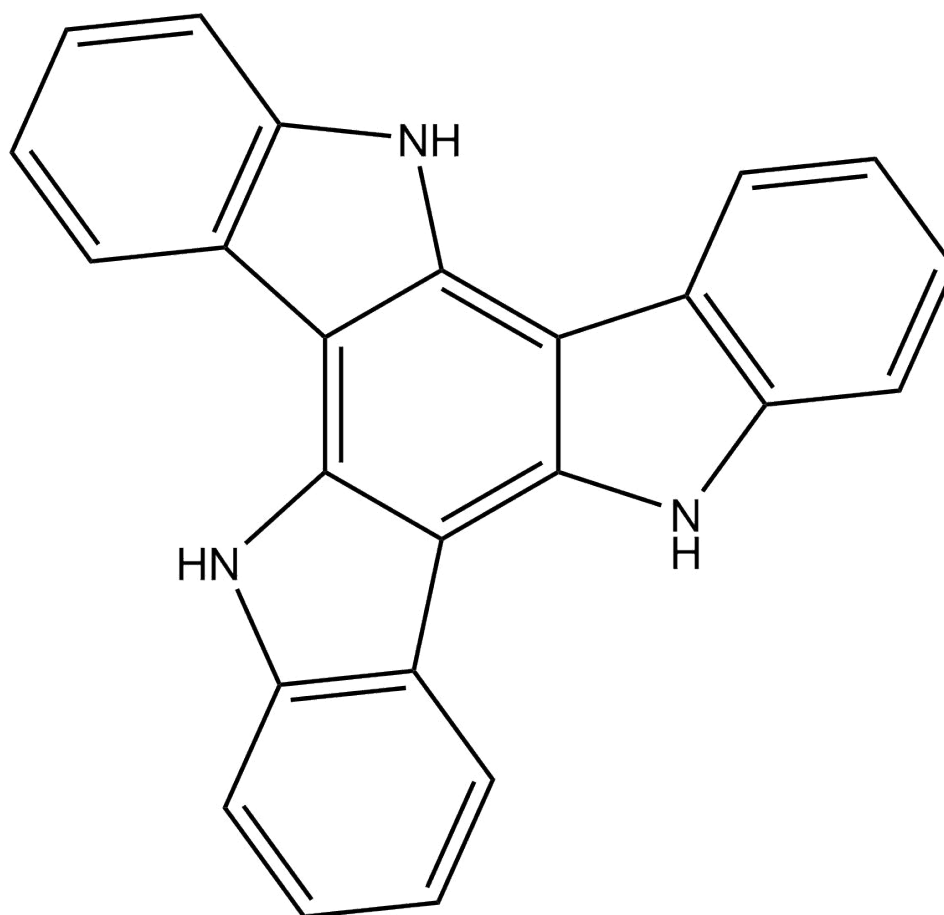


Figura 1.1: Estrutura química do Triindol.

Dessa forma, este projeto encontra-se dividido em seis capítulos. No primeiro capítulo temos a introdução do trabalho a ser desenvolvido. Nele, discutimos a motivação da pesquisa bem como sua aplicabilidade e os materiais usados para o desenvolvimento do estudo proposto. Ainda no primeiro capítulo, separamos uma seção onde iremos discutir, de forma introdutiva, os Cristais Líquidos, uma vez que nossos sistemas fazem parte de tal classe de compostos. No segundo capítulo, abordaremos as técnicas e ferramentas usadas para o embasamento teórico do estudo. Já no terceiro capítulo, discutimos como ocorre o Transporte de Carga em Semicondutores Orgânicos, bem como as propriedades envolvidas no processo. No quarto capítulo apresentamos os resultados alcançados com estudo da estrutura eletrônica e propriedades de transporte através da substituição periférica em compostos derivados do Triindol. O quinto capítulo é constituído pelos resultados obtidos com o estudo realizado em colaboração com o grupo de pesquisa da prof. Mari Carmem Ruiz Delgado durante o PDSE (Programa de Doutorado Sanduíche no Exterior). Nele,

além do estudo de propriedades de transporte de carga, estudamos também as propriedades ópticas de sistemas também derivados do Triindol. Por fim, abordaremos no sexto capítulo as considerações finais do estudo realizado.

1.1 Cristais Líquidos

O termo cristal líquido surgiu a partir da descoberta de um material que apresentava, simultaneamente, características de materiais sólidos e líquidos. Suas primeiras observações foram feitas pelo botânico Friedrich Reintzer em 1888. Através de microscopia óptica com luz polarizada, submetia o benzoato de colesterilo, um derivado do colesterol, às mudanças de temperaturas, em que foi observada a presença de dois pontos de fusão. No primeiro ponto, o material sólido, quando aquecido, transitava do estado sólido para um fluido espesso. No entanto, quando submetido a uma temperatura mais elevada transitava para um líquido transparente. Diante dessas descobertas, Reintzer enviou suas amostras ao físico alemão Otto Lehmann, que através de estudos sobre as propriedades ópticas, dos ditos cristais líquidos, comprovou a pureza dessas substâncias e observou a presença de birrefringência óptica, devido a anisotropia presente nesse material, que é uma propriedade típica dos sólidos cristalinos. Em 1922, o cristalógrafo Georges Friedel fez um estudo criterioso acerca das propriedades desses sistemas. Nesse estudo, Friedel concluiu que estavam diante de não apenas um novo material, mas sim de um novo estado da matéria, denominando assim o estado mesomórfico, um estado intermediário e macroscopicamente uniforme que apresenta simultaneamente características de sólido cristalino e propriedades mecânicas dos líquido isotrópico [14, 15].

No estado mesomórfico as moléculas possuem um ordenamento intermediário entre a ordem orientacional e posicional de longo alcance dos sólidos cristalinos, e a desordem orientacional de longo alcance dos líquidos isotrópicos. De acordo com o arranjo dessas moléculas e de sua simetria, podemos classificar os cristais líquidos em termotrópicos, ou seja, aqueles cujos processos de transições de estados são realizados através de mudanças na temperatura, e Liotrópicos, cujos processos sofrem influência de solventes [16]. Em nosso trabalho, usamos um sistema que está dentro da classificação dos cristais líquidos do tipo termotrópicos, dessa forma, vamos nos limitar, em linhas gerais, a esta classificação.

1.1.1 Cristais Líquidos Termotrópicos

Nos cristais líquidos termotrópicos a temperatura é o principal processo responsável pela transição entre fases. Essas substâncias são, geralmente, formadas por moléculas orgânicas e anisométricas, podendo ser encontradas na forma de cilindro ou disco. Esses sistemas são classificados de acordo com o arranjo das moléculas. Sendo que, as mais conhecidas são as mesofases nemática, esmética e colunar. As fases esmética e nemática ocorrem preferencialmente em sistemas do tipo bastão. Em contrapartida, sistemas discóticos favorecem o surgimento da mesofase colunar [16–18].

Na fase nemática, Figura 1.2, as moléculas possuem um alto grau de ordem orientacional de longo alcance, ou seja, há uma direção preferencial dos eixos das moléculas, a qual segue a orientação de um vetor unitário \vec{n} , chamado de vetor diretor $\vec{n}(r)$. Além disso, é a mesofase que possui o menor grau de ordenamento e a que mais se aproxima do líquido isotrópico, apresentando assim, desordem posicional para os centros de massa das moléculas constituintes.

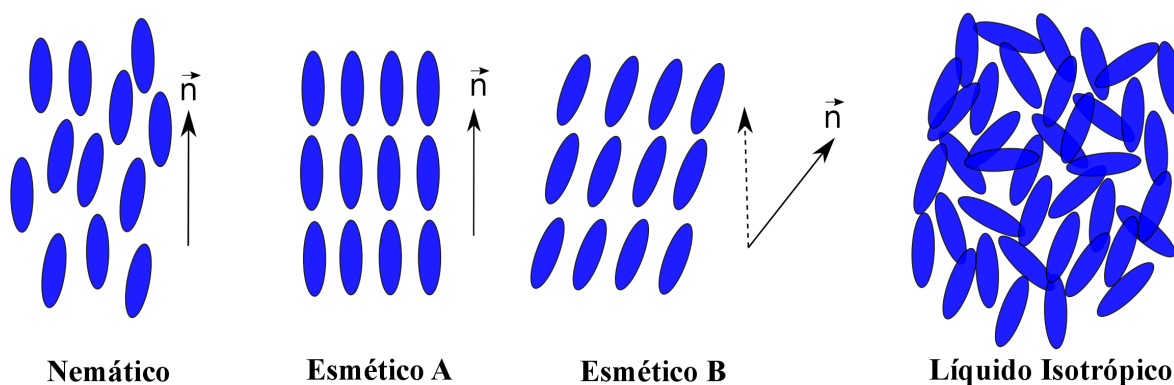


Figura 1.2: Arranjo molecular dos cristais líquidos nas fases Nemática, Esméticas A e B, e Líquido Isotrópico.

A mesofase Esmética é caracterizada por sua periodicidade ao longo de uma direção, e por possuir além da ordem orientacional também a ordem posicional de curto alcance, de forma que suas moléculas constituintes estão organizadas em camadas, como podemos observar na Figura 1.2. Já mesofase Esmética B, se diferencia pela inclinação do vetor diretor a um determinado ângulo. A mesofase Colunar é geralmente formada por moléculas discóticas, que será discutida na seção seguinte.

1.1.2 Cristais Líquidos Discóticos

Em 1977, Chandrasekhar [19, 20] fez as primeiras observações acerca do comportamento mesomórfico em um composto puro e que possui uma estrutura geométrica na forma de disco, o benzeno-hexa-*n*-alcanoatos, ver Figura 1.3. Seus estudos termodinâmicos, ópticos e de Raios-X demonstraram que são sistemas com forte potencial a se organizarem de forma ordenada em pilhas. Esse, portanto, foi o ponto de partida para o início dos estudos em sistemas discóticos.

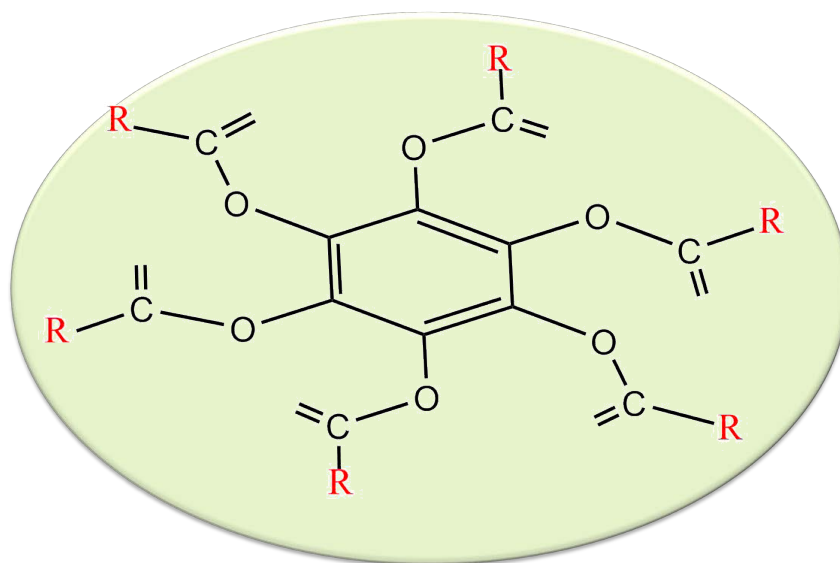


Figura 1.3: Estrutura molecular do benzeno-hexa-*n*-alcanoatos.

As classes de cristais líquidos do tipo discóticos mais conhecidos são os Colunares e os Nemáticos, como podemos ver na Figura 1.4. Os tipos Colunares são caracterizados por moléculas empilhadas aperiódicamente em colunas. Seus núcleos rígidos relativamente planos se sobrepõem de forma a favorecer as interações do tipo $\pi - \pi$, que podem ser interações dipolares ou de transferência de carga. Ainda de acordo com a forma do empilhamento, podemos classificá-los em ordenados e desordenados. Nos tipos ordenados, os núcleos aromáticos estão equidistantes, enquanto que nos desordenados ocorre o empilhamento irregular das moléculas discóticas. Já na fase nemática, as moléculas discóticas encontram-se ordenadas em direção a um eixo preferencial, mas sem qualquer ordenamento translacional de longo alcance [21].

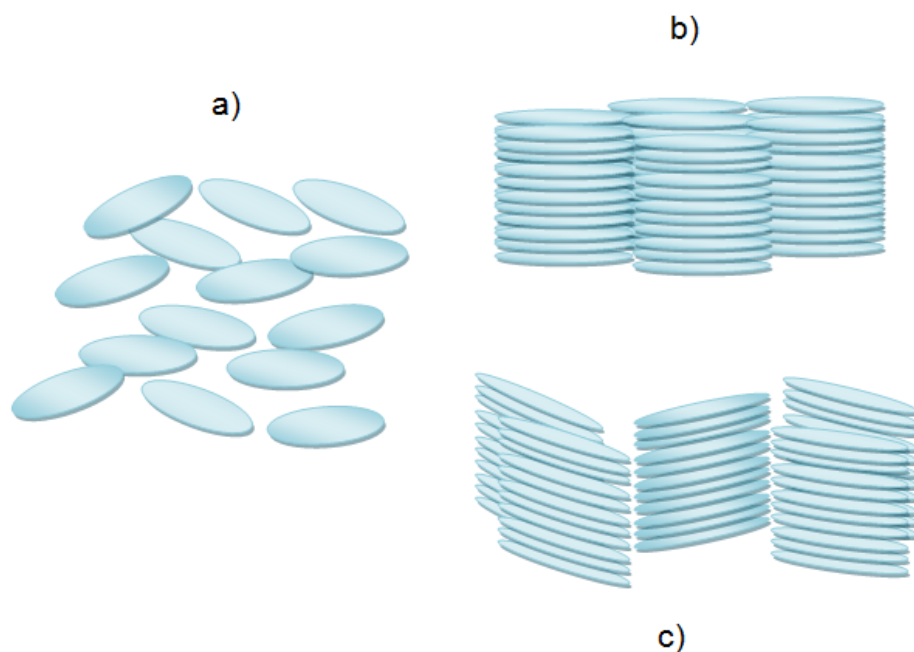


Figura 1.4: Mesofase discótica do tipo Nemática (a), Colunar (b) e Colunar nemática (c).

A grande vantagem desses sistemas mesógenos está na auto-correção de defeitos e de se auto-organizarem, facilitando assim, o empacotamento entre esses mesógenos e diminuindo a distância intermolecular. Essas propriedades facilitam a interação entre os orbitais moleculares e, conseqüentemente, na construção de mesógenos com excelente capacidade para transportar cargas. Dessa forma, a ciência tem avançado com sucesso no estudo e na caracterização de novos materiais, além da investigação sobre a relação estrutura-propriedade desses compostos, bem como sua aplicabilidade na eletrônica orgânica.

Neste trabalho, investigamos o Triindol e seus derivados, como podemos ver na Figura 1.5. Uma classe de sistemas do tipo discóticos e de simetria C_3 , ou seja, um sistema com três eixos de simetria. São sistemas aromáticos policíclicos que estão sendo estudados para construção de cristais líquidos discóticos. Sua plataforma rica em elétrons induz alta mobilidade de buracos [5, 7–9, 22–27], pois, sua propriedade de organizar-se de forma ordenada em pilhas favorece a diminuição da distância intermolecular melhorando assim, a mobilidade dos portadores de carga e, conseqüentemente, indicando que esses sistemas são excelentes candidatos para a eletrônica orgânica.

Abaixo, Figura 1.5, temos as estruturas usadas em nosso estudo. Os com-

postos, derivados do Triindol, foram gerados a partir de substituições periféricas. Um dos derivados do Triindol foi substituindo periféricamente apenas com longas cadeias alifáticas (a) e comparado com outros dois derivados. Em um dos derivados usamos o grupo espaçador fenil (b) para conectar o centro rígido da molécula com as longas cadeias. Já no segundo derivado, usamos o grupo espaçador alcino (c).

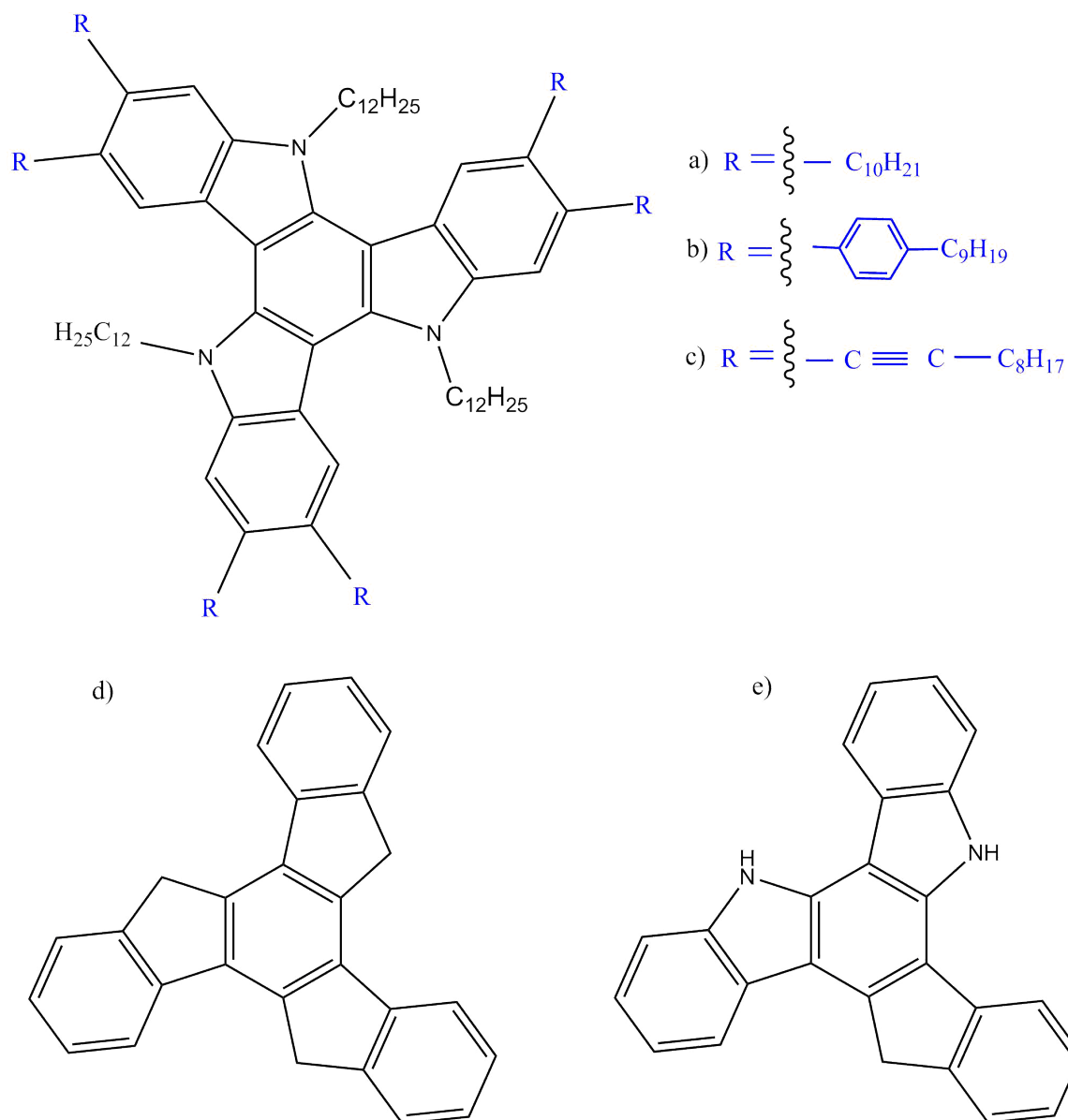


Figura 1.5: Estrutura química dos compostos usados no estudo: Triindol de a-c substituídos periféricamente, Truxeno (d) e Diazatruxeno (e).

Usamos ainda, outros dois sistemas também muito parecidos com o Triindol, o Truxeno e o Diazatruxeno: Figura 1.5 (d) e (e), respectivamente. Neles, estudamos,

além das propriedades de transporte, estudamos também as propriedades ópticas. Sua estrutura planar e a presença de elétrons π delocalizados sugere que esses sistemas também possuem propriedades optoeletrônicas interessantes, além de demonstrar boa fluorescência [28].

O Truxeno (d), do inglês, (10,15-dihydro-5H-diindeno[1,2-a:1',2'-c]fluorene), tem atraído grande interesse devido sua estrutura planar, capacidade auto-organização de sua arquitetura, alta estabilidade térmica e química além da facilidade de funcionalização. As aplicações envolvendo o Truxeno são principalmente obtidas por meio da funcionalização periférica, surgindo assim uma imensa variedade de derivados do Truxeno com aplicações em OLEDs, OFETs e células solares [10, 29].

O Diazatruxeno compartilha característica do Triindol e do Truxeno, uma vez que foi construído a partir da fusão entre esses dois compostos, com o objetivo de combinar o caráter doador do Triindol com o aceitador do Truxeno. As propriedades eletrônicas, ópticas e de transporte foram investigadas a partir da combinação de um estudo teórico e experimental com a finalidade de explorar o seu potencial para a aplicações na eletrônica orgânica.

2 Metodologias

Neste capítulo, apresentaremos os métodos utilizados em nosso estudo, bem como ideias e conceitos fundamentais para a compreensão de tais ferramentas. De forma geral, a Química Quântica busca soluções para a equação de Schrödinger na qual nos permitirá prever e explicar comportamentos microscópico da matéria à nível atômico e molecular, para tanto, fazemos uso de métodos aproximativos uma vez que a solução exata em geral não é factível. Além disso, abordaremos um pouco sobre a Mecânica Molecular e Dinâmica Molecular Clássica, tendo em vista que usamos esse método para simular uma estrutura mais realística do nosso problema. Por fim, discutiremos de forma resumida a Espectroscopia Raman, pois usamos esse método para tentar explicar teoricamente a eficiência da conjugação nos sistemas em estudo.

2.1 Descrição Quântica

Para entendermos as propriedades eletrônicas de um sistema com muitos elétrons, tal como os sistemas usados em nosso estudo, fazemos uso da Mecânica Quântica. Nesta seção e nas que se seguem, apresentaremos alguns dos métodos aproximativos usados para a descrição das propriedades eletrônicas de um sistema molecular.

Em 1925, Erwin Schrödinger propôs uma equação onde podemos obter todas as informações necessárias para descrever o estado de um sistema, que pode ser um átomo, uma molécula ou um sólido. Segundo seus estudos, um sistema de partículas pode ser melhor descrito se transformarmos as funções clássicas de energia cinética e potencial em operadores \hat{T} e \hat{V} , respectivamente, definindo assim, o operador \hat{H} , que representa a soma da energia cinética e potencial do sistema, sendo:

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad (2.1)$$

onde, (\hat{H}) é o operador Hamiltoniano molecular, já ψ é a autofunção de muitos elétrons que depende das coordenadas dos núcleos e dos elétrons, e E é a energia do sistema.

A Química Quântica lida com soluções para a equação de Schrödinger, determinando, assim, de forma precisa as propriedades eletrônicas de sistemas atômicos e moleculares [30, 31]. Aqui, em particular, buscamos encontrar soluções para estados estacionários da equação de Schrödinger desprezando qualquer efeito relativístico.

Consideremos um sistema molecular composto por M núcleos, de número atômico Z , e N elétrons descritos pelos vetores posição $\{\vec{R}_A\}$ e $\{\vec{r}_i\}$, respectivamente (ver Figura 2.1).

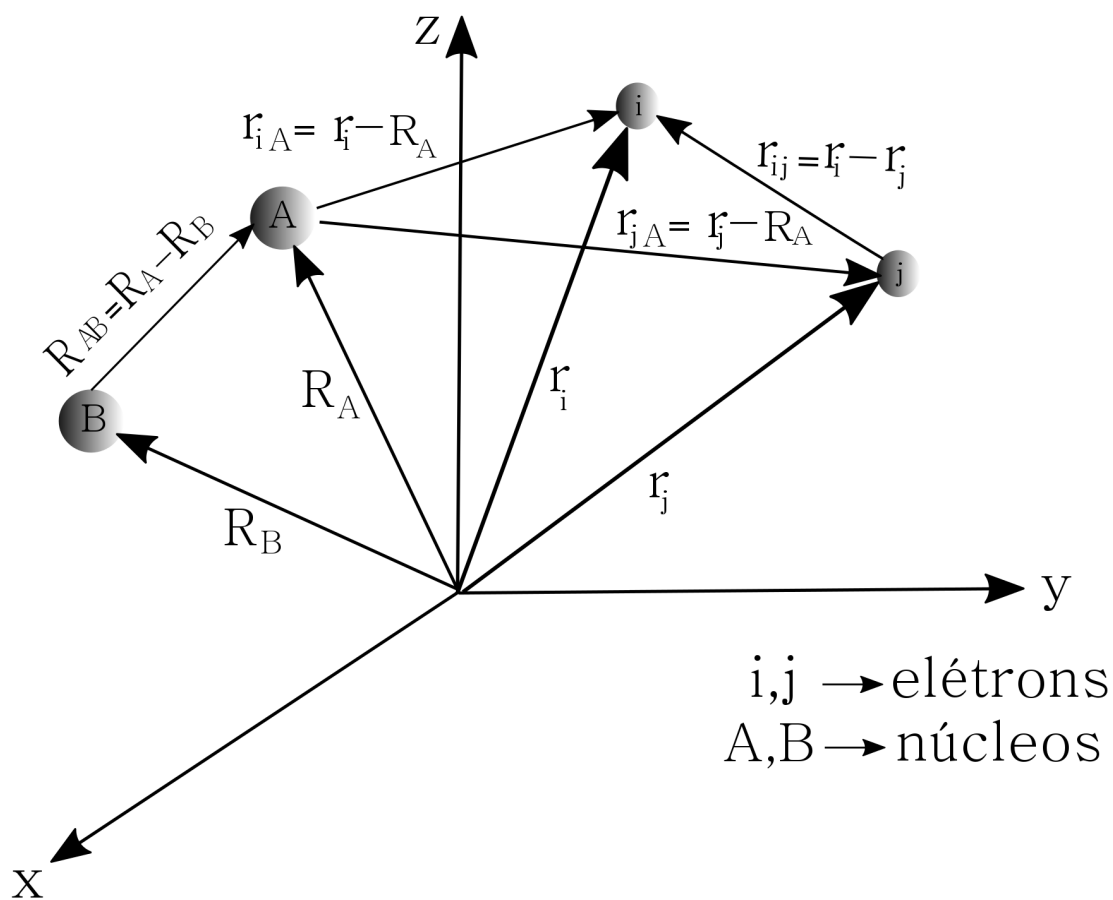


Figura 2.1: Sistema de coordenadas molecular utilizado para escrever o Hamiltoniano.

No sistema de coordenadas considerado, os termos: $r_{iA} = |\vec{r}_{iA}| = |\vec{r}_i - \vec{R}_A|$ é a distância entre i -ésimo elétron e o núcleo A , $r_{ij} = |\vec{r}_{ij}| = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ é a distância entre o elétron i e j , a distância entre os núcleos A e B é dada por $R_{AB} = |\vec{R}_{AB}| = |\vec{R}_A - \vec{R}_B|$.

Portanto, o operador Hamiltoniano, em unidade atômica, será na seguinte forma:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.2)$$

Onde, o primeiro e o segundo termo representam a energia cinética dos elétrons e dos núcleos, respectivamente. O terceiro termo é a energia de atração de Coulomb entre os núcleos e os elétrons. O quarto termo é a repulsão eletrostática devido à interação elétron-elétron e a repulsão em virtude da interação entre os núcleos é dada pelo quinto termo.

Como não há solução exata para a Equação de Schrödinger, usando o Hamiltoniano acima, faz-se necessário o uso de métodos aproximados. Dentre os diversos métodos usados, a aproximação de Born-Oppenheimer, ou aproximação adiabática, é a mais utilizada pela comunidade científica.

2.2 A aproximação de Born-Oppenheimer

A aproximação de Born-Oppenheimer é geralmente utilizada para tratar sistemas com um número significativo de elétrons e núcleos. O Hamiltoniano do sistema nesta aproximação será dividido em duas partes, que correspondem ao movimento nuclear e eletrônico. A hipótese básica dessa separação é que as massas dos núcleos são muito maiores que a massa dos elétrons, dessa forma, os elétrons se movimentam muito mais rapidamente se ajustando instantaneamente a qualquer movimento dos núcleos. Portanto, com o uso da aproximação de Born-Oppenheimer, nos concentramos nos movimentos eletrônicos e os núcleos são considerados fixos [32]. Dessa forma, o termo que representa a energia cinética dos núcleos é desprezado e o que correspondem à energia de repulsão devido a interação núcleo-núcleo é considerado constante. Portanto, \hat{H} , agora definido como Hamiltoniano eletrônico, torna-se

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2.3)$$

A equação de Schrödinger, agora com o Hamiltoniano eletrônico é:

$$\hat{H}_{el}\psi_{el} = E_{el}\psi_{el}, \quad (2.4)$$

sendo que a função de onda total se reduz a função de onda eletrônica:

$$\psi_{el} = \psi_{el}(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_A\}), \quad (2.5)$$

que descreve o movimento dos elétrons com dependência explícita das coordenadas eletrônicas, $\{\vec{r}_i\}$, porém com uma dependência paramétrica das coordenadas nucleares, $\{\vec{R}_A\}$. Portanto,

$$\hat{H}_{el}\psi_{el}(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_A\}) = E_{el}\psi_{el}(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_A\}). \quad (2.6)$$

Aqui, percebemos que a energia eletrônica tem uma dependência das coordenadas nucleares, com:

$$E_{el} = E_{el}(\{\vec{R}_A\}). \quad (2.7)$$

Essa dependência paramétrica significa que, para diferentes arranjos do núcleo, ψ_{el} é uma função diferente da coordenada eletrônica. Sendo que as coordenadas nucleares não aparecem explicitamente na ψ_{el} . A energia total para o núcleo fixo também deve incluir a constante de repulsão nuclear, portanto:

$$E_{tot} = E_{el} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (2.8)$$

Assim, as equações 2.3 e 2.7 correspondem ao problema eletrônico, sendo este o foco do nosso estudo. Usando as mesmas hipóteses usadas no problema eletrônico, podemos resolver a parte nuclear do sistema, tal solução que nos conduzirá aos modos de vibração e rotação do sistema. Como os elétrons se movem muito mais rapidamente que os núcleos, podemos considerar a troca das coordenadas eletrônicas pelo seu valor médio, obtido por meio da função de onda eletrônica. Dessa forma, produziremos um Hamiltoniano nuclear em um campo médio de elétrons, dado por:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{nucl} &= -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \left\langle -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right\rangle + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \\ &= -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_{el}(\{\vec{R}_A\}) + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \\ &= -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_{tot}(\{\vec{R}_A\}). \end{aligned} \quad (2.9)$$

A energia total $E_{tot}(\{\vec{R}_A\})$ fornece o potencial para o movimento nuclear. Os núcleos na aproximação de Born-Oppenheimer movem-se sobre uma superfície de energia potencial gerada a partir da solução do problema eletrônico [30–32]. As soluções da equação de Schrödinger nuclear, dado por:

$$\hat{H}_N\phi = E\phi, \quad (2.10)$$

descrevem as vibrações, rotações e translações do sistema e E , que corresponde à energia total na aproximação de Born-Oppenheimer, inclui a energia eletrônica, vibracional, rotacional e translacional. A aproximação que corresponde à função de onda total é:

$$\Phi(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_A\}) = \psi(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_A\})\phi(\{\vec{R}_A\}). \quad (2.11)$$

2.3 Orbitais e o Princípio de Exclusão de Pauli

A teoria do orbital molecular foi desenvolvida com o advento da mecânica quântica a partir das ideias de Bohr. Essa teoria afirma que existe uma função de estado para cada elétron e a composição desta forma a função de estado total dos N elétrons. Foi desenvolvida por Hartree, Roothaan, Löwdin e outros pesquisadores, onde culminou com o prêmio Nobel dado a Robert S. Mulliken em 1966 [33].

Na equação 2.3 podemos observar que o Hamiltoniano é dependente apenas das coordenadas espaciais dos elétrons. Contudo, para descrever completamente um elétron é necessário especificar a sua correspondente coordenada de *spin*. Isso é possível através da introdução de duas funções de *spin* $\alpha(\omega)$ a $\beta(\omega)$, que correspondem ao “*spin* para cima” (*up*) e “*spin* para baixo” (*down*), respectivamente. Essas funções, de uma variável de *spin* não especificada ω , formam um conjunto completo e ortonormal,

$$\int d\omega\alpha^*(\omega)\alpha(\omega) = \int d\omega\beta^*(\omega)\beta(\omega) = 1 \quad (2.12)$$

$$\int d\omega\alpha^*(\omega)\beta(\omega) = \int d\omega\beta^*(\omega)\alpha(\omega) = 0.$$

Dessa forma, o elétron é descrito tanto em função das coordenadas espaciais, \vec{r} , quanto pela coordenada de *spin*. Assim, denotaremos este conjunto de quatro coordenadas por \vec{x} ,

$$\vec{x} = \{\vec{r}, \omega\}. \quad (2.13)$$

A função de onda para um sistema de N -elétrons é uma função de $\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N$, sendo $\Phi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)$.

Notemos que o Hamiltoniano eletrônico não faz referência as coordenadas de *spin*, no entanto com o avanço da Teoria Quântica, descobriu-se que as funções de onda dos férmions apresentava um caráter anti-simétrico, o que não havia sido levado em conta por Hartree. Uma teoria satisfatória pode ser obtida se adotarmos um requerimento adicional, também conhecido como *princípio da anti-simetria*, para essas partículas de *spin* semi-inteiro. Esse requerimento consiste em afirmar que: “Uma função de onda de muitos elétrons deve ser anti-simétrica (mudança de sinal) com respeito à troca das coordenadas x de quaisquer dois elétrons”, ou seja:

$$\Phi(x_1, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_n) = -\Phi(x_1, \dots, x_j, \dots, x_i, \dots, x_n). \quad (2.14)$$

Esse princípio é a definição geral do familiar princípio de exclusão de Pauli. Sendo um postulado independente da Mecânica Quântica, a função de onda eletrônica deve satisfazer tanto a equação de Schrödinger como também o princípio da anti-simetria.

Uma vez entendido os requerimentos que a função de onda deva satisfazer, partimos, então, para a construção da mesma. Essa função de onda, agora, descreverá a distribuição espacial e seu *spin*. No que se refere ao problema atômico, o orbital diz respeito à parte espacial da função de onda eletrônica (*orbital atômico*). Como tratamos de problemas de estrutura eletrônica, preferimos usar o termo “orbital molecular” ao termo “orbital” [34]. Resta-nos, contudo, considerar o *spin*, que é feito através do produto entre a função de onda espacial e a função de *spin* $\alpha(\omega)$ ou $\beta(\omega)$ resultando, assim, no *spin-orbital*, $\chi(\vec{x})$,

$$\chi(\vec{x}) = \begin{cases} \psi(\vec{r})\alpha(\omega) \\ \text{ou} \\ \psi(\vec{r})\beta(\omega), \end{cases} \quad (2.15)$$

que descreve a função de onda para um único elétron de um sistema molecular.

Temos determinado anteriormente a função de onda para um único elétron em um sistema molecular, então nosso objetivo agora é encontrar a função de onda para um sistema de N -elétron. Antes disso, voltemos à Equação 2.3, e observemos que se ignoramos o termo referente à interação entre dois elétrons, terceiro termo à direita,

teremos um Hamiltoniano resumido em N equações de um elétron, dado por:

$$\hat{H} = \sum_i h(i), \quad (2.16)$$

onde $h(i)$ é um operador de um elétron que envolve os termos relativos ao elétron i nos dois primeiros somatórios da equação 2.3. Para cada elétron, teríamos então uma equação de autovalores do tipo:

$$h(i)\chi_j(x_i) = \epsilon_j\chi_j(x_i), \quad (2.17)$$

e para o sistema molecular a equação de Schrödinger seria dada por:

$$\hat{H}\Phi^{PH} = \sum_i h(i)\Phi^{PH} = \sum_i \epsilon_i\Phi^{PH}, \quad (2.18)$$

que é uma equação separável e Φ^{PH} pode ser escrito como:

$$\Phi^{PH}(x_1, x_2, \dots, x_N) = \chi_1(x_1)\chi_2(x_2)\dots\chi_k(x_N). \quad (2.19)$$

Sabe-se que a anti-simetria é uma característica dos determinantes, então uma forma conveniente de tratar a função de onda eletrônica é expandi-la num conjunto completo de funções determinantis, conhecidas como determinante de Slater [35]. Então, impondo a condição de anti-simetria para a função de onda, podemos construir uma combinação do produto de Hartree (Φ^{PH}), que é a solução exata do problema sem repulsão eletrônica e que satisfaz o princípio da exclusão de Pauli [31], assim, a função de onda de muitos elétrons é escrita como:

$$\Phi = \frac{1}{(N!)^{1/2}} \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) & \dots & \chi_k(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \chi_2(x_2) & \dots & \chi_k(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(x_N) & \chi_2(x_N) & \dots & \chi_k(x_N) \end{vmatrix}. \quad (2.20)$$

onde, os χ' s são as funções das coordenadas espaciais e *spin* de um único elétron, chamadas de spins-orbitais moleculares. Admitindo que os χ' s são ortonormais, o fator $(N!)^{1/2}$ é uma constante de normalização para Φ . Podemos perceber que a troca de duas partículas quaisquer implica na troca de duas linhas do determinante, mudando o sinal de Φ .

O modelo de Hartree-Fock pode ser muito bem aplicado para sistemas atômicos ou moleculares com poucos elétrons, porém para sistemas maiores este tipo de solução não é viável. Recomendamos ao leitor interessado em uma abordagem mais completa do assunto as Referências [30–33].

2.4 Teoria do Funcional da Densidade

Existem vários métodos na literatura para a resolução da equação de Schrödinger eletrônica. Quando estamos analisando um sistema de muitos elétrons, podemos usar de métodos aproximativos para que o sistema seja tratável. Embora existam vários métodos na literatura para tal finalidade, o método utilizado em nosso estudo foi o DFT (do inglês “Density Functional Theory”), devido os compostos usados serem sistemas com um número razoável de átomos e o ganho em termos de custo computacional.

Em 1964, Hohenberg e Kohn publicaram um artigo onde reformularam a Mecânica Quântica, antes baseada na função de onda, em função da densidade eletrônica. Seus estudos mostraram que a energia do estado fundamental e outras propriedades de um sistema eram unicamente definidas pela densidade eletrônica [32]. Essa densidade $\rho(\mathbf{r})$ mede a probabilidade de encontrarmos um elétron no ponto de coordenada \mathbf{r} do espaço. Hohenberg e Kohn provaram que todas as grandezas físicas que podemos medir num sistema, os observáveis, são determinadas por $\rho(\mathbf{r})$, ou seja, são funcionais da densidade.

O DFT surgiu como uma alternativa aos métodos *ab-initio* Hartree-Fock e pós-Hartree-Fock, por possibilitar, em alguns casos, resultados comparáveis em relação os dados experimentais disponíveis. Uma das vantagens desse método é que pode ser aplicado a sistemas com muitos átomos, com resultados precisos, tendo um baixo custo computacional. Esse método consiste em usar a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$, onde descreve a distribuição de cargas no sistema estudado, que depende apenas de três componentes ao invés de trabalhar com a posição e o momento de cada elétron [33].

Essa teoria está alicerçada em dois teoremas propostos por Hohenberg e Kohn [36,37], onde fornecem, então, os fundamentos do DFT:

Teorema 1: Este teorema estabelece que o potencial externo $v(\mathbf{r})$ é um funcional único de $\rho(\mathbf{r})$ além de uma constante aditiva, ou seja, a densidade eletrônica de um

sistema determina o potencial externo e o número de elétrons, N , e portanto, o Hamiltoniano do sistema. Dessa forma, como sabemos que a energia do sistema é determinada mediante a resolução equação de Schrödinger $\hat{H}_{BO}\psi = E\psi$, então a energia do sistema eletrônico será obtida por meio da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$, portanto:

$$E = E_v(\rho). \quad (2.21)$$

onde, v indica a dependência com o potencial externo.

Teorema 2: Diz que $E[\rho]$ é um funcional de $\rho(\mathbf{r})$, cujo valor mínimo é determinado por meio da densidade eletrônica do estado fundamental. Em outras palavras, a energia do estado fundamental $E_0[\rho]$ é mínima para a densidade $\rho(\mathbf{r})$ exata, sendo:

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V} + \hat{U} | \psi \rangle. \quad (2.22)$$

onde, \hat{T} é o operador energia cinética, o operador de repulsão elétron-elétron é \hat{V} , incluindo também a repulsão Coulombiana e todos os termos de troca e correlação, e \hat{U} é um potencial externo relacionado aos elétrons, que depende do sistema em estudo. Reescrevendo a equação acima, temos

$$\begin{aligned} E[\rho] &= \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle \\ &= F[\rho] + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle, \end{aligned} \quad (2.23)$$

onde, pode-se definir $F[\rho]$ como sendo um *funcional universal*, pois \hat{T} e \hat{V} aplicam-se universalmente a todos os sistemas eletrônicos.

Nestes teoremas, podemos observar que, ao invés de utilizarmos a função de onda de N -elétrons, podemos fazer o uso apenas da densidade eletrônica para determinar o estado fundamental de um sistema com um dado potencial externo. Sendo que este potencial externo depende do sistema em estudo, ou seja, para a grande maioria dos problemas químicos em que o cálculo de estrutura eletrônica é exigido, esse potencial pode ser obtido a partir do conhecimento do sistema químico. Portanto, nos resta obter a densidade eletrônica e as propriedades eletrônicas que podem ser encontradas a partir

dela. Para encontrarmos a densidade eletrônica, precisamos resolver as equações de Kohn-Sham, que podem ser vistas com mais detalhes nas referências [31, 33, 36, 37].

2.4.1 Equações de Kohn-Sham

As equações de Kohn-Sham, assim como as equações de Hartree-Fock, fornecem equações de um elétron e descrevem sistemas de muitos elétrons. Pode ser vista como sendo a equação de Schrödinger para um sistema fictício composto de elétrons não interagentes que possui a mesma densidade eletrônica do sistema de elétrons que interagem. Considerando que as interações de Coulomb são de longo alcance, é conveniente separar a parte clássica da parte quântica [33, 38],

$$F[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' + G[\rho], \quad (2.24)$$

tal que

$$E[\rho] = \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' + G[\rho]; \quad (2.25)$$

aqui $G[\rho]$ também é um funcional universal.

Em 1965, Kohn e Sham [37] foram os primeiros a apresentar uma estratégia para o cálculo de estrutura eletrônica de sistemas envolvendo muitas partículas com o uso de $E[\rho]$. A estratégia traçada por eles consistia em substituir o problema original de vários corpos interagentes, por um problema auxiliar com partículas independentes [38]. O funcional $G[\rho]$ pode ser escrito da forma:

$$G[\rho] \equiv T_0[\rho] + E_{ex}[\rho], \quad (2.26)$$

em que $T_0[\rho]$ é a energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes com densidade $\rho(\vec{r})$ e $E_{ex}[\rho]$ contém a energia de troca e energia de correlação de um sistema interagente com densidade $\rho(\vec{r})$. A parte que contém a correção da energia cinética desse sistema também está nesse funcional $E_{ex}[\rho]$. Lembrando que a fórmula funcional exata para $E_{ex}[\rho]$ não é conhecida e muito menos simples.

De acordo com o teorema variacional, tomando a variação de $E[\rho]$, com o vínculo que a carga eletrônica total seja fixa temos

$$\int \rho(\vec{r})d^3\vec{r} = N \Rightarrow \int \rho(\vec{r})d^3\vec{r} - N = 0 \quad (2.27)$$

Da condição de extremo incluindo o vínculo (equação 2.27), ou seja,

$$\delta \left(E[\rho] - \mu \left[\int \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} - N \right] \right) = 0 \quad (2.28)$$

obtemos

$$\int \delta\rho(\vec{r}) \left\{ \frac{\delta T_0}{\delta\rho} + v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' + v_{xc}[\rho] - \mu \right\} d^3\vec{r} = 0; \quad (2.29)$$

aqui μ é um multiplicador de Lagrange que representa o potencial químico do sistema e

v_{xc} é o potencial de troca-correlação, dado por:

$$v_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho}. \quad (2.30)$$

Escrevendo $T_0[\rho]$ como:

$$T_0[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i \int \psi_i^* \nabla^2 \psi_i d^3\vec{r} \quad (2.31)$$

e dada a densidade de carga auxiliar

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2, \quad (2.32)$$

a solução da equação 2.29 satisfazendo (2.27) e (2.32) pode ser obtida resolvendo a equação de Schrödinger de uma partícula. Esta equação ficou conhecida como equação de Kohn-Sham (KS) complementar, dada pela expressão:

$$\hat{h}^{KS} \psi_i(\vec{r}) = \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v^{KS}[\rho] \right) \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.33)$$

onde, os ϵ_i são os autovalores de energia do hamiltoniano de Kohn-Sham e $v^{KS}[\rho(\vec{r})]$ é o potencial efetivo de Kohn-Sham dado por

$$v^{KS} = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' + v_{xc}[\rho]. \quad (2.34)$$

Pode-se obter a energia total do sistema em função da soma dos autovalores do hamiltoniano de Kohn-Sham usando as equações 2.31, 2.32 e 2.33. Isso pode ser feito multiplicando-se a equação 2.33 pela esquerda por $\psi_i^*(\vec{r})$, integrando em todo espaço e somando sobre todos os orbitais ocupados temos:

$$\sum_{i=1}^N \epsilon_i = T_0[\rho] + \int v(\vec{r}) \rho d^3\vec{r} + \int \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' + \int v_{xc}[\rho] \rho(\vec{r}) d^3\vec{r}. \quad (2.35)$$

Quando comparado com o funcional da energia na equação 2.25, obtemos a expressão:

$$E[\rho] = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' + \int \rho(\vec{r})[\epsilon_{xc}[\rho] - v_{xc}[\rho]] d^3\vec{r} \quad (2.36)$$

que é a energia total escrita em função dos autovalores ϵ_i .

Resumidamente, o formalismo de Kohn-Sham expressa a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ em função de um conjunto de orbitais não interagentes, permitindo que a energia e a densidade eletrônica do estado fundamental sejam obtidas, desde que exista uma boa aproximação para a energia de troca-correlação $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$.

2.4.2 Funcionais Híbridos

Uma característica fundamental da teoria do funcional da densidade é a forma como os efeitos de correlação são incorporados, ou seja, é preciso fazer uma escolha *a priori* do funcional de troca-correlação. Existem várias aproximações para esse termo, sendo que a procura por melhores funcionais de troca-correlação baseia-se, normalmente na intuição física ou matemática, ou ainda, simplesmente por meio de tentativa e erro. Aqui vamos apresentar algumas ideias básicas para uma aproximação do termo de troca-correlação que usamos em nosso trabalho, o *B3LYP* [39, 40], que é um dos funcionais híbridos mais utilizados em cálculos DFT por apresentar resultados satisfatórios em cálculos *ab initio*.

A ideia básica dos funcionais híbridos é a mistura de uma fração do termo de troca-correlação Hartree-Fock com o funcional descrito pela aproximação do funcional da densidade (DFT). Esse procedimento é feito partindo de dados experimentais em sistemas conhecidos e com parâmetros ajustáveis, constituindo uma forma semi-empírica de tratar o problema [33]. Um exemplo é o funcional híbrido *B3LYP*, muito usado nos cálculos de Química Quântica e muito eficiente no que diz respeito à descrição das propriedades de muitos sistemas moleculares. Sua forma funcional é dada pela seguinte expressão:

$$E_{xc}^{B3LYP} = 0.2E_x^{HF} + 0.8E_x^{LDA} + 0.72\Delta E_x^{B88} + 0.81E_c^{LYP} + 0.19E_c^{VWN}, \quad (2.37)$$

onde E_x^{HF} representa o termo de energia de troca Hartree-Fock e os coeficientes foram ajustados de modo que os cálculos teóricos estejam em concordância com os dados experimentais.

2.5 Mecânica Molecular

A Mecânica Molecular, ou método de Campo de Força, nos permite realizar cálculos de estruturas moleculares com centenas de átomos e com precisão considerável, com uma vantagem de um tempo computacional consideravelmente menor quando comparada com o Método Quântico. Esse método se caracteriza por levar em conta o movimento nuclear e por considerar os elétrons indiretamente, diferente dos Métodos Quânticos que realiza cálculos de estrutura eletrônica considerando a posição nuclear fixa. Portanto, a Mecânica Molecular não nos fornece dados referentes às propriedades que dependam da distribuição eletrônica das moléculas de um sistema, uma vez que não há elétrons. Estes Campos de Força são caracterizados pelas funções de energia potencial das contribuições estruturais do sistema. Nele, temos todas as interações que ocorrem entre os átomos, tais como: o comprimento de ligação, ângulos de ligação, ângulos diedros e interações não-ligadas (Lennard-Jones e Coulomb). O conjunto destas funções permite criar uma expressão para a energia potencial em função das posições atômicas, $U(r)$ [41].

Nesse método, se analisam as contribuições para a energia potencial das moléculas devido às interações intra e intermoleculares. Tais contribuições são descritas por: potenciais ligados (comprimentos e ângulos de ligação, ângulos diedros) e não ligados (interações de van der Waals e de Coulomb), respectivamente, assim, temos então como potencial total na forma:

$$U(r) = \sum U_l + \sum U_\theta + \sum U_\phi + \sum U_{vdW} + \sum U_{elet.} \quad (2.38)$$

Onde U_l é a energia de estiramento da ligação, U_θ é a energia de deformação do ângulo de ligação, U_ϕ é a energia devido à torção em torno de uma ligação. O termo U_{vdW} equivale às energias das interações de van der Waals e $U_{elet.}$ representa as energias de atração ou repulsão eletrostática.

O pressuposto básico da Mecânica Molecular é que estes parâmetros e as constantes de força podem transferir-se de uma molécula para outra, a chamada transferibilidade do Campo de Força. É necessário que os parâmetros do Campo de Força sejam transferíveis de uma molécula para outra para que este seja útil e forneça resultados confiáveis. Os Campos de Força diferem principalmente quanto ao tipo de sistema e o número e tipo de funções de energia que compõe o Campo.

2.6 Dinâmica Molecular

A Dinâmica Molecular é uma técnica computacional em que se determinam os movimentos das partículas de um sistema molecular, no qual o potencial de interação entre essas partículas e as equações que governam seu movimento são conhecidos. Sua base teórica fundamenta-se nos princípios da Mecânica Clássica desenvolvida por Newton, Euler, Lagrange e Hamilton [42].

Usando-se de um potencial conhecido, as forças atuantes em cada átomo (representado na Dinâmica Molecular como uma partícula) são calculadas. Com isso, é possível obter posições e velocidades de todas as partículas em tempos seguintes, através da solução das equações de movimento de Newton para o sistema. O potencial U , é a interação que ocorre entre as partículas do sistema em questão, sendo a soma de vários termos de energia, incluindo os termos para átomos ligados e átomos não ligados, como já discutimos na seção anterior. Os potenciais de interação intra e intermoleculares determinam as forças que atuam em cada partícula, definindo assim como ocorrerá a evolução temporal do sistema para gerar as trajetórias para a análise [31, 43].

A energia potencial deve ser dividida em termos que dependem das coordenadas individuais de um único átomo, dois átomos, de três átomos, e assim sucessivamente. Esse potencial é dado por:

$$U = \sum_i v_1(\mathbf{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} v_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j>i} v_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \dots \quad (2.39)$$

O primeiro termo, $v_1(\mathbf{r}_i)$, refere-se ao efeito do campo externo no sistema. Os outros termos representam os diversos potenciais que descrevem as interações das partículas, sendo que, o termo $v_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ representa o potencial de pares que dependem da magnitude de separação $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$, onde, se observa uma característica típica de interações intermoleculares [44].

Na Dinâmica Molecular existem sucessivas mudanças na configuração uma vez que as partículas se movimentam continuamente. Esses movimentos são produzidos pela integração das equações de movimento de Newton que resultam na trajetória do sistema. Na Dinâmica Molecular Clássica, as equações de movimento podem ser escritas de várias formas, inclusive na formulação de Lagrange [34, 45, 46]. Nela, é possível obter a trajetória

de um sistema de partículas, cuja equação principal é:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_k} \right) - \frac{\partial T}{\partial q_k} = Q_k, \quad k = 1, \dots, n. \quad (2.40)$$

Essa designação é permitida, pois as forças aplicadas derivam de um potencial, onde Q_k é a força generalizada dada por:

$$Q_k = \sum_i^n \mathbf{F}_i \cdot \frac{\partial \mathbf{r}_i}{\partial q_k}. \quad (2.41)$$

Quando as forças \mathbf{F}_i derivam de um potencial escalar $V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n, t)$, neste caso,

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_i V = - \left(\frac{\partial V}{\partial x_i} \hat{\mathbf{i}} + \frac{\partial V}{\partial y_i} \hat{\mathbf{j}} + \frac{\partial V}{\partial z_i} \hat{\mathbf{k}} \right), \quad (2.42)$$

podemos escrever as forças generalizadas como obtemos o potencial V em função apenas das coordenadas generalizadas e independentes das velocidades, onde, usando a regra da cadeia da diferenciação, temos portanto a força igual a:

$$Q_k = \sum_{i=1}^n \mathbf{F}_i \cdot \frac{\partial \mathbf{r}_i}{\partial q_k} = - \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial V}{\partial x_i} \frac{\partial x_i}{\partial q_k} + \frac{\partial V}{\partial y_i} \frac{\partial y_i}{\partial q_k} + \frac{\partial V}{\partial z_i} \frac{\partial z_i}{\partial q_k} \right) = - \frac{\partial V}{\partial q_k}. \quad (2.43)$$

Sabendo que o vetor posição de cada partícula é definido em cada instante pelos valores dos q 's, sendo

$$\mathbf{r}_i = r_i(q_1, \dots, q_n), \quad i = 1, \dots, n. \quad (2.44)$$

Assim, com a utilização da Eq. (2.44), o potencial V exprime-se como função dos q 's, sendo independente das velocidades generalizadas. Inserindo a Eq. (2.43) na Eq. (2.40), resulta em:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_k} \right) - \frac{\partial}{\partial q_k} (T - V) = 0. \quad (2.45)$$

Dado que $\frac{\partial V}{\partial \dot{q}_k} = 0$, então a Eq. (2.45) equivale a

$$\frac{d}{dt} \left[\left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_k} - \frac{\partial V}{\partial \dot{q}_k} \right) \right] - \frac{\partial T}{\partial q_k} + \frac{\partial V}{\partial q_k} = \frac{d}{dt} \left[\frac{\partial}{\partial \dot{q}_k} (T - V) \right] - \frac{\partial}{\partial q_k} (T - V) = 0, \quad (2.46)$$

sabendo que a função $L(q_k, \dot{q}_k)$ é chamada função de Lagrange, sendo definida em termos da energia cinética e potencial, ou seja,

$$L = T - V. \quad (2.47)$$

Sendo:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{n=1} m \dot{r}_n^2,$$

a anergia cinética com a Lagrangeana em função das coordenadas generalizadas q_k e de suas derivadas temporais \dot{q}_k .

Logo, a equação de movimento do sistema, Eq. (2.45) pode agora ser escrita na seguinte forma:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_k} = 0. \quad (2.48)$$

Através da resolução de um sistema de $3N$ equações diferenciais de segunda ordem, onde N é o número de partículas do sistema, é possível encontrar as trajetórias das partículas. A solução desse conjunto de equações é convenientemente obtida por métodos de diferenças finitas. Existem vários métodos apropriados a cada classe de sistema. Para resolver essas equações diferenciais alguns algoritmos podem ser utilizados, como por exemplo, o algoritmo de Verlet, Leap-frog e Verlet-velocidade [32, 47]. Estabelecidas as condições iniciais de posição e as respectivas velocidades moleculares num tempo t , o algoritmo a ser escolhido determina as posições e velocidades subsequentes [31].

Portanto, a Dinâmica Molecular fundamenta-se nos princípios das equações de movimento da Mecânica Clássica, onde determinaremos as possíveis configurações de um sistema molecular com o passar do tempo.

2.7 Espectroscopia Raman

No presente trabalho, realizamos um estudo sobre a conjugação via Espectroscopia Raman. Devido ao fato de essa técnica já ter sido usada para explicar a eficiência da conjugação nesta plataforma. Portanto, iremos discorrer de forma resumida os fundamentos teóricos da Espectroscopia Raman.

Espectroscopia Raman é governada pelo processo de espalhamento de luz pela matéria. Esse espalhamento pode ser elástico ou inelástico. No caso elástico, sua energia incidente se conserva. Já no espalhamento inelástico, ocorre uma variação na frequência da energia espalhada, podendo ser maior ou menor que a energia incidente. As duas técnicas diferem no sentido de que, para que um modo vibracional seja ativo no Infravermelho,

é necessário que, durante a vibração, haja uma variação no momento de dipolo. Já na técnica Raman, existirá uma variação no dipolo induzido por um campo elétrico da radiação no qual a molécula foi exposta.

Na Espectroscopia Raman ocorre o processo de espalhamento (mudança de direção de um feixe de luz, por exemplo) inelástico de uma radiação monocromática incidente numa molécula. O resultado dessa interação é a mudança de um estado vibracional para outro [48].

Quando uma molécula absorve uma radiação de um fóton, podemos observar que esta pode retornar ao estado fundamental de energia sem variação no valor da frequência desse fóton, chamamos esse processo de Efeito Rayleigh. Porém, podemos também observar que após a absorção há a possibilidade desse fóton ser reemitido com o valor da sua frequência modificada, originando assim um espalhamento inelástico. Nesse processo, houve uma perda de energia decorrente da excitação dos modos vibracionais da molécula, denominamos esse processo de Efeito Raman.

Esse espalhamento inelástico foi proposto primeiramente por Smekal em 1923 e demonstrado experimentalmente pelo físico Sir Chandrasekhara Venkata Raman, em 1928. Em 1930, por sua descoberta, Raman foi premiado com o Nobel em Física. Raman observou que, quando um feixe de luz monocromático passa por um material há a existência de uma luz espalhada com uma frequência diferente da incidente. Onde, as frequências da radiação espalhada estão fortemente relacionadas às características do material como seu arranjo atômico, interações das moléculas, simetria cristalina, etc.

2.7.1 Efeito Raman

O efeito Raman origina-se no processo de espalhamento da luz. Como já sabemos, na Espectroscopia Raman consideramos o dipolo induzido por uma radiação eletromagnética. Portanto, pela teoria clássica, se sujeitamos uma molécula a um dado campo elétrico \mathbf{E} com frequência ν_0 e amplitude \mathbf{E}_0

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t), \quad (2.49)$$

o momento de dipolo considerado é induzido e é proporcional ao tensor polarizabilidade da molécula e ao campo elétrico \mathbf{E} , sendo dado por:

$$\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E} \quad (2.50)$$

onde α é a constante de proporcionalidade, sendo chamada de *polarizabilidade*. De forma geral, o tensor polarizabilidade será em função das coordenadas nucleares e, portanto, das frequências vibracionais [51]. Substituindo a Eq. (2.49) em (2.50), temos:

$$\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t). \quad (2.51)$$

O tensor polarizabilidade dependerá da geometria da molécula, portanto, devido a vibração nuclear, haverá uma mudança na polarizabilidade, gerando assim, atividade Raman. Dessa forma, se uma molécula vibra com um frequência ν_v , o deslocamento nuclear q pode ser escrito na forma [49, 50]:

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu_v t), \quad (2.52)$$

onde, q_0 é a amplitude da vibração e ν_v é a frequência vibracional. Nessa teoria, consideremos um sistema onde a molécula é livre para vibrar, mas não para rotacionar, dessa forma, a molécula está fixa no espaço em uma configuração de equilíbrio, apenas o núcleo vibra em torno da sua posição de equilíbrio [51]. Assim, para pequenas amplitudes de vibração, α é uma função linear de q . Portanto, podemos expandir α em série de Taylor em função da coordenada normal q . Assim, temos:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q. \quad (2.53)$$

Onde α_0 é a polarizabilidade na posição de equilíbrio representando a mudança da polarização em relação ao comprimento de ligação. Usamos apenas a primeira derivada representando a taxa de variação com relação à variação da coordenada normal q na posição de equilíbrio, os termos de ordem mais alta podem ser desprezados para pequena variação da coordenada. Se combinarmos as Eq. (2.50 - 2.53), temos:

$$\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (2.54)$$

$$\mathbf{P} = \left[\alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q \right] \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (2.55)$$

$$\mathbf{P} = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \cos(2\pi\nu_v t) \quad (2.56)$$

Utilizando a relação: $\cos(a) \cos(b) = \frac{1}{2} [\cos(a+b) + \cos(a-b)]$, temos portanto:

$$\mathbf{P} = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 \mathbf{E}_0 \{ \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_v)t] + \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_v)t] \}. \quad (2.57)$$

Na Eq. (2.57), o primeiro termo representa o espalhamento Rayleigh (espalhamento elástico) e os termos seguintes representam as radiações espalhadas após a interação, com frequência $\nu_0 + \nu_v$ (espalhamento Raman anti-Stokes) e $\nu_0 - \nu_v$ (espalhamento Raman Stokes). Para a atividade Raman, é necessário que $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 \neq 0$, ou seja, deve haver variação da polarizabilidade em relação ao deslocamento da coordenada q .

Este processo de espalhamento Raman é inelástico, ou seja, além de mudar de direção de propagação, o fóton espalhado apresenta uma variação no valor da sua energia para maior ($\nu_0 + \nu_v$) ou menor ($\nu_0 - \nu_v$), em comparação com a frequência do fóton incidente (ν_0). Os termos ($\nu_0 + \nu_v$) e ($\nu_0 - \nu_v$) são chamados de espalhamento anti-Stokes e Stokes, respectivamente, onde são demonstrados na Figura 2.2.

A Figura 2.2 define os tipos de espalhamentos da luz, onde vamos supor que um sistema molecular possui dois níveis vibracionais de energia, o fundamental ($n=0$) e o excitado ($n=1$). Aqui observamos que, quando uma luz de frequência ν_0 incide em uma molécula, há a transferência de um nível vibracional para outro. No caso do espalhamento Rayleigh, a molécula começa e termina com o mesmo nível de energia vibracional. No espalhamento Raman Stokes a molécula passa do nível fundamental para o nível excitado de energia vibracional. Enquanto que no espalhamento Raman anti-Stokes há uma transição inversa, ou seja, a molécula sai de alto nível de energia vibracional para o mais baixo nível de energia. De acordo com a lei de distribuição de Boltzmann, o sinal Raman Stokes será mais intenso que o anti-Stokes. Isso acontece porque, em temperatura ambiente, a maioria das vibrações acontecem no estado fundamental de energia.

A intensidade do espalhamento Raman, é dada por:

$$I_{RA} \propto \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)^2 \quad (2.58)$$

Na equação acima, vemos que a intensidade do espalhamento Raman é proporcional ao quadrado da variação da polarizabilidade α em relação à coordenada normal q [52].

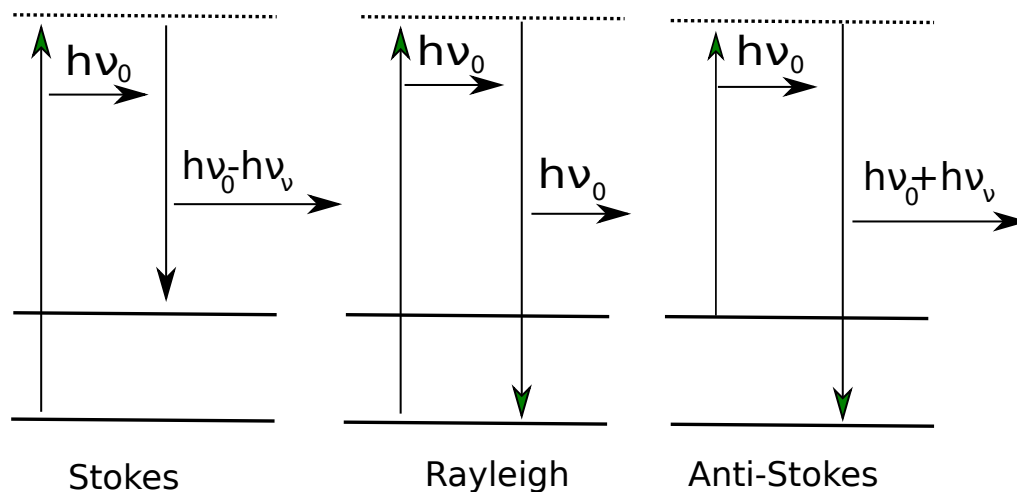


Figura 2.2: Diagrama dos níveis de energia onde mostra uma transição envolvendo espalhamento Rayleigh, Raman Stokes e anti-Stokes.

Há um desacordo em relação às frequências harmônicas computadas pela química quântica e as frequências observadas experimentalmente. Tal desacordo está relacionado com os efeitos de anamorticidade que são negligenciados pelo tratamento teórico [53]. Assim, fatores de escala para frequências vibracionais foram determinados por comparação entre as frequências harmônicas computadas teoricamente com a sua frequência correspondente observada experimentalmente. Desenvolvendo assim, fatores de escala adequados ao nível de cálculo teórico proposto. No nosso estudo, usamos o fator de escala 0,96 para os espectros Raman teóricos, pois é o valor que mais reproduz os resultados experimentais de um modo geral.

3 Transporte de Cargas em Semicondutores Orgânicos

Neste capítulo, abordaremos um pouco sobre o transporte de carga em semicondutores orgânicos, em particular, os derivados do Triindol, que podem ser classificadas como moléculas orgânicas por possuírem o carbono em sua composição química. Discutiremos também neste capítulo, os parâmetros envolvidos no processo de transporte de carga, tais como as integrais de transferência e a energia de reorganização.

O grande interesse no campo dos semicondutores orgânicos é impulsionado pela possibilidade de combinar propriedades mecânicas de sistemas leves, que será muito útil para materiais produzidos em massa, e a habilidade de controlar ambas as propriedades eletrônicas e de auto-organização inerente em certos materiais semicondutores. No entanto, a falta de estabilidade e a baixa mobilidade de portadores de carga são algumas limitações para a aplicação desses sistemas, uma vez que o transporte de cargas é uma etapa essencial para o bom funcionamento dos dispositivos à base de semicondutores orgânicos. Na Figura 3.1 temos, de forma resumida, os processos envolvidos no funcionamento de dispositivos semicondutores orgânicos, onde os processos vão desde a injeção de carga e emissão de luz, que ocorrem em dispositivos OLEDs. No caso dos OPVs, o processo de funcionamento vai desde a absorção de luz à coleta de cargas. Dentre estes processos, vemos o transporte de carga, em ambos dispositivos, é uma etapa importante, onde, pesquisas indicam que a otimização desta etapa beneficia a eficiência dos dispositivos [1, 2, 54].

Os semicondutores orgânicos podem ser classificados em duas categorias, nas quais temos: (i) oligômeros (moléculas pequenas) e (ii) polímeros (macromoléculas formadas a partir de unidades de pequenas moléculas). A aplicação de polímeros conjugados na eletrônica orgânica tem crescido bastante, principalmente após a descoberta de condutividade elétrica desses materiais. Como já citamos, algumas características desses materiais que incentivam o estudo são a flexibilidade, baixo peso e custo efetivo que conduzem à aplicação na optoeletrônica [55]. A desvantagem do uso de polímeros está relacionada

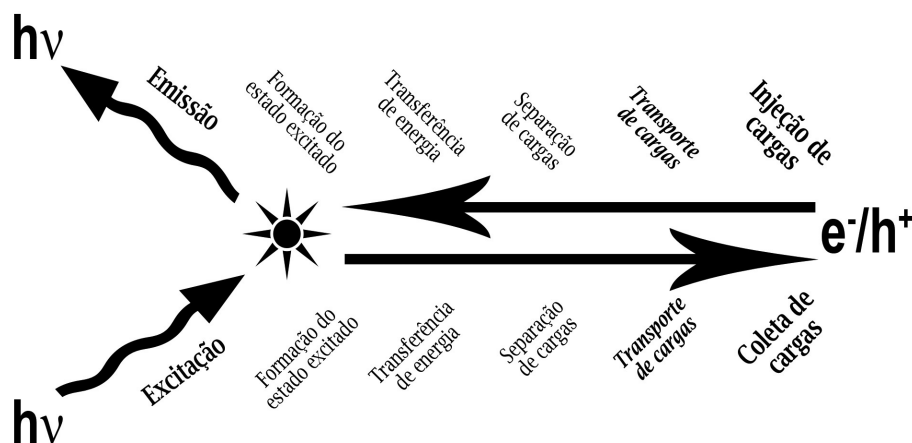


Figura 3.1: Ilustração dos processos envolvidos no funcionamento de dispositivos como OLEDs e OPVs, destacando o Transporte de Carga como uma etapa importante no funcionamento dos mesmos. Figura retirada da referência [38]

com a variação do peso molecular e polidispersividade no que se refere à reprodutibilidade. Nesse sentido, oligômeros conjugados têm atraído a atenção de pesquisadores, sendo uma estrutura química bem definida, uma das características desses compostos [56].

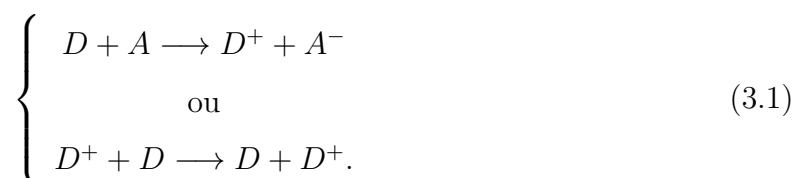
Derivados do Triindole, ver Figura 1.1, aparecem como bons candidatos devido sua característica discótica, que induz uma capacidade de se auto-organizar em pilhas, favorecendo a ordem e conseqüentemente uma maior mobilidade dos portadores de carga [9]. É uma molécula plana e rica em elétrons, formada por três unidades de indoles, que se mostra um candidato promissor ao transporte de carga, devido sua tipologia discótica e facilidade de funcionalização, onde estudos já demonstraram que esse sistema possui alta mobilidade de buracos [5, 13]. Estas características favorecem o transporte tornando possível a obtenção de um bom semicondutor orgânico. Pela estrutura, podemos observar que a relação deste sistema aromático (Triindole) com o conhecido transportador de buracos (carbazol), juntamente com sua estrutura π estendida, permitem aos Triindoles serem candidatos importantes para a eletrônica orgânica [7].

A quantidade que caracteriza o transporte de carga é a mobilidade dos portadores de carga. Para que o transporte de carga seja eficiente, é necessário que as cargas não sejam presas ou espalhadas, mas que tenham liberdade de se moverem de uma molécula para outra. Nesse contexto, muitos fatores podem influenciar nessa capacidade de mo-

vimento, dentre quais podemos citar: (i) empacotamento molecular, (ii) desordem, (iii) presença de impurezas, (iv) temperatura, (v) campo elétrico, (vi) densidade de portadores de cargas e etc [2].

De acordo com a literatura, o transporte de carga em compostos orgânicos pode ser abordado de duas formas [3]: (i) o modelo de teoria de Bandas e (ii) o modelo de *Hopping*. O tipo de abordagem depende do tipo de sistema que se pretende investigar. No regime de baixas temperaturas e para cristais perfeitos, o transporte de carga em sistemas ordenados (cristais), por exemplo, é estudado pelo modelo de teoria de Bandas. Nele, a função de onda é totalmente delocalizada, sendo o tipo de transporte que ocorre, por exemplo, em sistemas à base de silício e está associado à maiores mobilidades.

O modelo de *Hopping* é geralmente usado para sistemas desordenados. Se pensarmos na produção de um semicondutor, que pode ser feito por deposição ou evaporação, dificilmente se pode obter um arranjo cristalino periódico perfeito, então na maioria dos casos, onde há a presença de desordem estrutural, flutuação dinâmica e/ou impurezas o modelo de *Hopping* é geralmente o mais utilizado para explicar o transporte de carga. Nesse modelo, as cargas se movimentam em estados localizados. Então, a diferença entre esses modelos consiste no fato de que, na teoria de bandas, temos portadores de cargas delocalizados em todo o cristal, enquanto que no modelo de *Hopping* esses portadores se encontram localizados nas moléculas, ou seja, temos portadores de cargas saltando de uma molécula a outra. Portanto, o transporte de carga para sistemas desordenados pode ser então descritos como uma reação de transferência de elétrons de um oligômero carregado para outro oligômero neutro. Essa reação de transferência pode ser representada pela transferência de um elétron de um grupo doador para um grupo aceitador, sendo



O estado inicial $D + A$ do sistema torna-se $D^+ + A^-$ após a interação de transferência eletrônica. Se considerarmos um sistema onde as moléculas não são distintas, então, o estado inicial $D^+ + D$ do sistema torna-se $D + D^+$ após a interação.

A nível microscópico, o modelo de *Hopping* pode ser entendido como reações de transferência eletrônica, onde a carga salta de um oligômero ionizado para um oligômero

neutro adjacente. Assim, a mobilidade dos portadores de carga é função direta da taxa de transferência de carga, pois essa taxa mede quantos eventos de transferência de carga ocorre em um determinado tempo. Essa taxa de transferência de carga é geralmente explicada pela teoria semiclássica de Marcus [57–59], que é definida como:

$$K_{ET} = \frac{4\pi}{h} V_{if}^2 \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_b T}} \exp \left[-\frac{(\lambda + \Delta G^0)^2}{4\lambda k_b T} \right]. \quad (3.2)$$

Onde, K_{ET} é a taxa de transferência de elétrons, o termo V_{if}^2 representa a integral de transferência, ou acoplamento eletrônico, λ é a energia de reorganização do sistema que descreve a força de interação elétron-fónon (vibração), k_b é a constante de Boltzmann e T é a temperatura.

A taxa de transferência é principalmente determinada por dois parâmetros: (i) o acoplamento eletrônico entre as unidades adjacentes, V_{if} , e (ii) a energia de reorganização, λ . Notamos que, a energia de reorganização (λ) precisa ser mínima possível e o acoplamento eletrônico (V_{if}) deve ser o máximo possível para refletir numa alta transferência de carga e conseqüentemente, na mobilidade do sistema. Nas seções seguintes faremos um breve resumo desses dois importantes parâmetros.

3.1 A Energia de Reorganização

Como enfatizado na teoria de Marcus, representada pela equação 3.2, a energia de reorganização é uma das principais quantidades que controlam a taxa de transferência eletrônica. Entendemos que a energia de reorganização de um sistema é a soma da energia de reorganização interna λ_i e a energia de reorganização externa λ_e , sendo

$$\lambda = \lambda_i + \lambda_e. \quad (3.3)$$

A energia de reorganização intramolecular surge da mudança da geometria de equilíbrio do doador e do aceitador, diante do ganho ou perda da carga eletrônica devido à reação de transferência. Enquanto que a energia de reorganização externa, por sua vez, depende da polarização/relaxação nuclear ou eletrônica influenciada pelo ambiente. O formalismo utilizado para estimar a energia externa envolve processos de transferência em soluções. Inicialmente, nossa pesquisa está sendo realizada em moléculas isoladas, dessa forma, nos restringiremos apenas a energia de reorganização intramolecular.

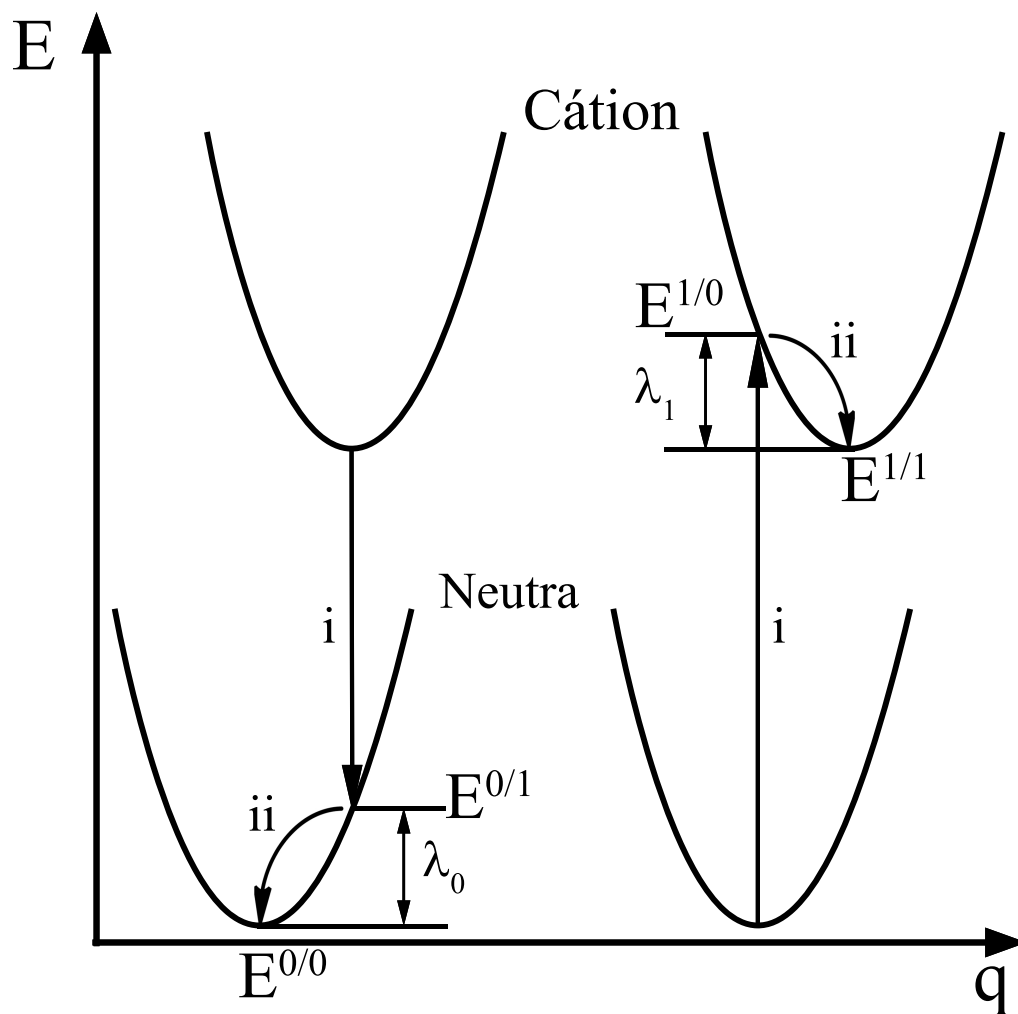


Figura 3.2: Superfícies de energia potencial do doador e aceitador em uma reação de transferência.

A energia de reorganização interna pode ser encontrada utilizando-se de uma combinação das energias de relaxação da molécula doadora (λ_0) e da molécula aceitadora (λ_1) através da transferência eletrônica (ver Figura 3.2), onde nos mostra basicamente a superfície de energia potencial dos estados neutro e cátion, assumindo que o doador e o aceitador é a mesma espécie molecular, onde $\lambda_i = \lambda_0 + \lambda_1 = (E^{0/1} - E^{0/0}) + (E^{1/0} - E^{1/1})$.

Neste estudo, analisamos a energia de reorganização interna associada com o transporte de buracos, essa energia está associada com a mudança geométrica que o sistema sofre, após uma interação, para acomodar a carga. Tal mudança é entendida como uma condição para que o transporte seja eficiente. Assim, podemos encontrar tal energia a partir das energias de relação do estado neutro e carregado do sistema isolado.

3.2 O Acoplamento Eletrônico via Método de Projeção

Em linhas gerais, o transporte de carga depende fortemente da extensão do acoplamento eletrônico, como vimos na teoria de Marcus, onde a magnitude dessa interação é definida como sendo:

$$t_{ab} = \langle \Phi_a | H | \Phi_b \rangle. \quad (3.4)$$

Sendo H o hamiltoniano do sistema e Φ_a e Φ_b as funções de muitos elétrons da molécula a e b . Se dissermos que as funções de onda de muitos elétrons é descrita por um único determinante de Slater e que os orbitais do sistema ionizado são idênticos aos do sistema neutro, por meio da aproximação dos orbitais congelados, então as funções de onda ψ_a e ψ_b irão diferir somente por um único orbital molecular. Então no caso do transporte de buracos, as funções de onda irão diferir somente pelo HOMO. Então, se consideramos as regras de Slater, a equação anterior pode ser reescrita como

$$t_{ab} = \langle \phi_{HOMO^a} | F | \phi_{HOMO^b} \rangle. \quad (3.5)$$

Onde F é a matriz Fock e ϕ_{HOMO^a} e ϕ_{HOMO^b} representa os HOMOs das moléculas a e b , respectivamente. A ideia é calcular o acoplamento eletrônico considerando dois determinantes de Slater que diferem apenas de um orbital molecular. Então para resolver a eq. 3.5, podemos usar o teorema espectral para diagonalizar a matriz, onde projetamos os orbitais moleculares do dímero num conjunto de base definido pelos orbitais individuais das moléculas e resolver t_{ab} a partir da nova matriz Fock. Portanto, a integral de transferência é lida a partir dos elementos fora da diagonal [54,60].

4 Resultados 1: Estudo das Propriedades Eletrônicas e de Transporte de Cargas em Triindol Funcionalizado

Uma vez entendida, de forma resumida, a base no qual a pesquisa proposta está fundamentada, partiremos para os resultados obtidos com o estudo da substituição periférica em compostos derivados do Triindol. De acordo com estudos realizados a fim de melhorar a mobilidade de carga nestes sistemas, a funcionalização química tem sido uma das estratégias mais usadas. Assim, cálculos de Química Quântica foram realizados para investigar a estrutura eletrônica e determinar parâmetros importantes para o transporte de carga, como a energia de reorganização interna e a integral de transferência, mais conhecida como acoplamento eletrônico. Neste capítulo, portanto, iremos discutir os resultados sobre as propriedades eletrônicas e de transporte de carga em moléculas de triindole funcionalizados, bem como os detalhes computacionais envolvidos nos cálculos.

4.1 Propriedades de Estrutura Eletrônica

A funcionalização química da plataforma Triindol tem sido uma das estratégias mais usadas a fim de melhorar a mobilidade dos portadores de carga. Como podemos observar nos estudos feitos por García-Frutos e colaboradores, onde comprovaram, experimentalmente, que triindoles funcionalizados resultam em boa mobilidade para portadores de buracos [5, 7, 8, 22, 23, 25–27, 61].

Neste trabalho, investigamos a estrutura eletrônica e os fatores microscópicos que influenciam nas propriedades de transporte de carga da plataforma Triindol (ver Figura 4.1) em função da junção entre o núcleo aromático e cadeias flexíveis de alceno através de grupos espaçadores. Nossos compostos foram construídos a partir da funcionalização do esqueleto original com as longas cadeias periféricas (1) e comparados com mais dois tipos de funcionalização com o uso de dois grupos espaçadores, o fenil (2) e o

alcino (3).

Devido ao custo computacional, as longas cadeias anexadas aos átomos de nitrogênio e na periferia desses compostos foram substituídas por grupos metil (CH_3), uma vez que não influenciam de forma significativa nas propriedades eletrônicas [56]. As geometrias do estado neutro e cátion dos compostos de 1-3 foram calculadas à nível DFT com o uso do funcional B3LYP [39, 40] e o conjunto de base 6-31G(d,p) [62–64], implementado no pacote computacional Gaussian-09 [65].

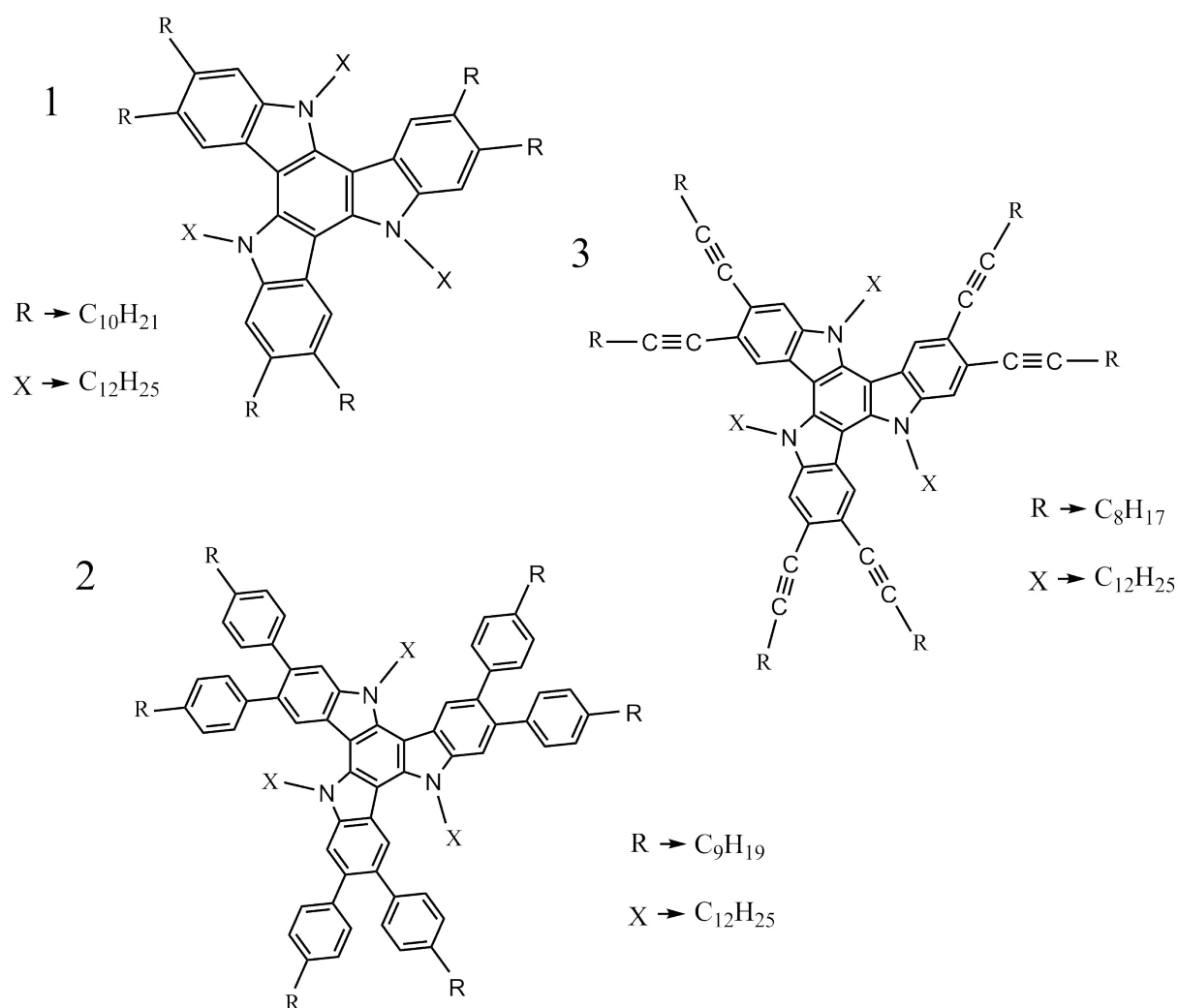


Figura 4.1: Estrutura química dos compostos 1, 2 e 3 usados neste estudo.

A Figura 4.2 apresenta os orbitais moleculares de fronteira, onde temos as distribuições das funções de onda HOMO e LUMO para o Triindol funcionalizado 1-3. A diferença entre as funções de onda dos orbitais sob substituição periférica deve influenciar também nas propriedades de transporte de carga, além de nos fornecer informações sobre

as propriedades eletrônicas desses sistemas.

Podemos observar que os HOMOs estão distribuídos principalmente sobre o esqueleto do triindole. Já nos LUMOs temos a distribuição na parte central do triindole e uma pequena parte distribuída sobre os grupos espaçadores fenil e alcino. Isso sugere que a ionização não resultou numa mudança geométrica significativa, que poderá refletir na energia de reorganização intramolecular desses sistemas.

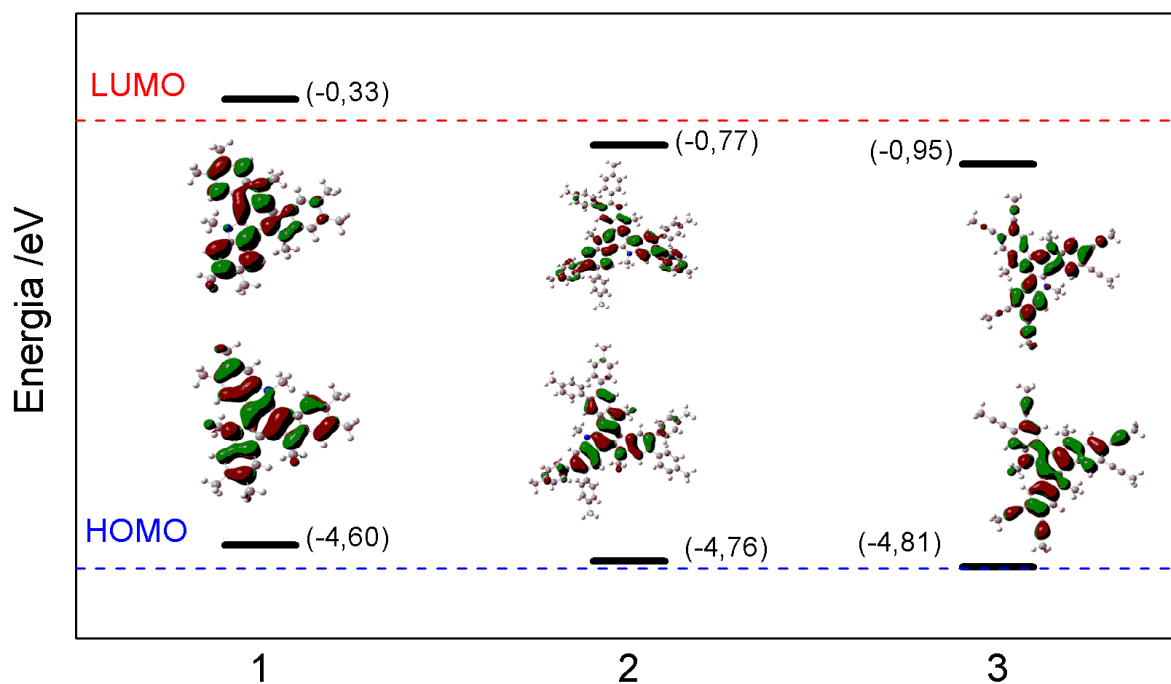


Figura 4.2: Orbitais moleculares de fronteira HOMO e LUMO dos compostos 1-3 à nível B3LYP/6-31G(d,p).

Na Figura 4.3 temos as energias dos orbitais moleculares. Onde, percebemos que os orbitais HOMO e LUMO são duplamente degenerados, como consequência da simetria C_3 desses sistemas. Também podemos observar que tanto a energia dos orbitais quanto o valor do *gap* HOMO \rightarrow LUMO são alterados conforme os substituintes vão sendo adicionados ao núcleo do Triindol. No qual o menor valor obtido para o *gap* foi de 3,86 eV para o triindole funcionalizados com o grupo espaçador alcino. Para o triindole funcionalizado com o grupo espaçador fenil obtivemos valor de *gap* 3,99 eV. O *gap* para o composto substituído apenas com grupo metil foi de 4,27 eV. Comparamos esses valores com o triindole não funcionalizado onde sua energia de *gap* encontrada foi de 4,30 eV. Note que a energia do *gap* HOMO \rightarrow LUMO diminui com a inserção de substituintes,

com efeito mais pronunciado no composto com o grupo espaçador alcino. Sugerindo que a inserção de grupos de alcino contribui positivamente nas funções de onda dos orbitais moleculares de fronteira HOMO e LUMO.

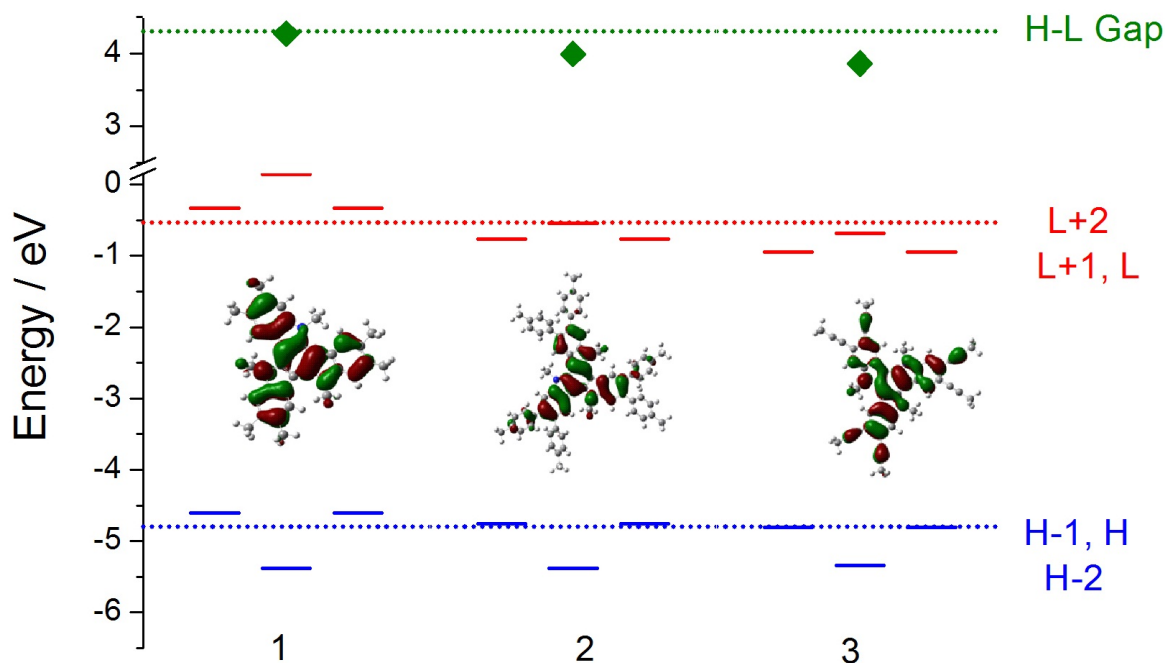


Figura 4.3: Energias do orbital molecular calculado à nível DFT// B3LYP/6-31G(d,p). As linhas pontilhadas são referentes as energias dos orbitais do Triindol não-substituído.

Observamos que o valor das energias dos HOMOs são levemente afetados pela funcionalização quando comparados com o não-substituído triindole, sendo $-4,60$ eV, $-4,75$ eV e $-4,81$ eV para o composto 1, 2 e 3, respectivamente. Já no LUMO temos uma moderada desestabilização quando inserimos grupos espaçadores entre o núcleo central e as cadeias, atingindo com mais efeito o composto 3. É interessante notar que para todos os sistemas estudados, o nível de HOMO estimado concorda muito bem com a função trabalho encontrada para um filme fino de ouro policristalino $W(Au) = 5,1$ eV [66]. A função trabalho (W) representa a barreira de energia que impede um elétron de escapar de um sólido e é um parâmetro de suma importância para qualquer material eletrônico. Portanto, nossos valores de HOMO sugerem que a injeção de buracos pode ocorrer sem uma barreira significativa.

4.2 A Energia de Reorganização

A energia de reorganização intramolecular calculada está associada com a transferência de buracos ou elétrons segundo a equação de Marcus. Tal energia reflete a mudança geométrica necessária para acomodar a carga como uma condição para um transporte eficiente. Ela é um dos parâmetros importantes no processo de transferência eletrônica, sendo, portanto, de grande relevância para o entendimento do transporte de cargas o estudo de tal parâmetro. Usamos o programa Gaussian 09 e o GaussView para a realização dos cálculos.

Sabemos que a energia de reorganização precisa, necessariamente, ser minimizada para que a taxa de transferência de elétrons seja maximizada, de acordo com a equação semiclássica de Marcus (ver Equação 3.2). Pensando nisso, fizemos cálculos de energia de reorganização intramolecular utilizando cálculos a nível DFT com o funcional B3LYP e conjunto de base 6-31G com duas funções de polarização (d,p).

Como já dissemos anteriormente, uma forma de encontrarmos a energia de reorganização interna (λ) é por meio de cálculos de otimização da geometria da molécula, para assim, encontrarmos as energias de relaxação (λ_0 e λ_1). Para tanto, precisamos encontrar $E(0/0)$, $E(0/1)$, $E(1/1)$ e $E(1/0)$, que são cálculos de otimização de geometria para a molécula no seu estado neutro e carregado, obtendo assim, os resultados descritos na Figura 4.4.

Os resultados para a energia de reorganização intramolecular para sistemas isolados 1-3, são apresentados na Figura 4.4. Estão compreendidos entre os valores 169-229 meV, que são na mesma ordem que os valores de energias calculadas para o rubreno (159 meV) [67], conhecido por ser um transportador de buraco. Podemos observar que a energia de reorganização interna, nas três configurações consideradas para a plataforma Triindol, foram afetadas de forma que o composto 1 apresentou um valor de 229 meV para a sua energia, muito próximo do valor do triindole não-substituído (232 meV). No entanto a inserção do grupo conector fenil e alcino entre o esqueleto da plataforma às cadeias, forneceu valores menores, sendo 191 meV para a configuração com o grupo espaçador fenil (2) e 169 meV para configuração com o grupo espaçador alcino (3).

A baixa energia de reorganização (λ_h) encontrada para a configuração 3, pode

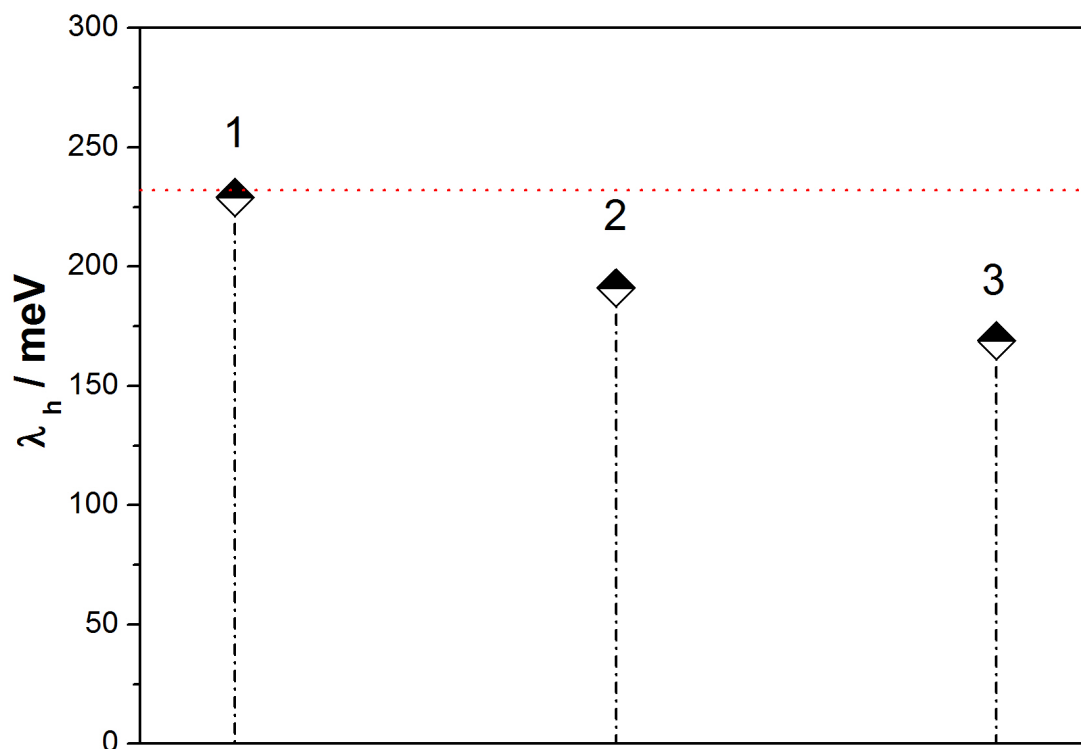


Figura 4.4: Energia de reorganização associada a transferência de buracos (λ_h para os sistemas 1-3 calculadas à nível DFT// B3LYP/6-31G(d,p). O valor da energia para o Triindol não-substituído está representado pela linha pontilhada em vermelho.

ser explicada se observamos a topologia dos orbitais moleculares de fronteira HOMO, ver Figura 4.2, onde podemos observar que os HOMOs se encontram espalhados tanto sobre todo o esqueleto do Triindol como na parte funcionalizada, isso sugere que a ionização não resulta em uma mudança muito grande na geometria do sistema, refletindo numa energia de reorganização intramolecular pequena em comparação com às configurações 1 e 2.

4.3 O Potencial Eletrostático

O cálculo da superfície de potencial eletrostático tem sido muito usado como uma excelente metodologia para o estudo e interpretação de interações intermoleculares, ou não-covalentes [68–70]. No nosso estudo, buscamos entender como as moléculas se arranjam uma com respeito à outra, dentro da coluna em um agregado, e qual o impacto da substituição periférica nesses arranjos.

Derivados do triindole já demonstraram, experimentalmente, preferência em arranjar-se de forma ordenada em pilhas, onde suas moléculas estão rotacionadas com um ângulo de 60° com relação a molécula vizinha ao longo da coluna [22, 71, 72]. Assim, analisamos teoricamente o impacto da substituição periférica no potencial eletrostático das configurações estudadas, como ilustrado na Figura 4.5.

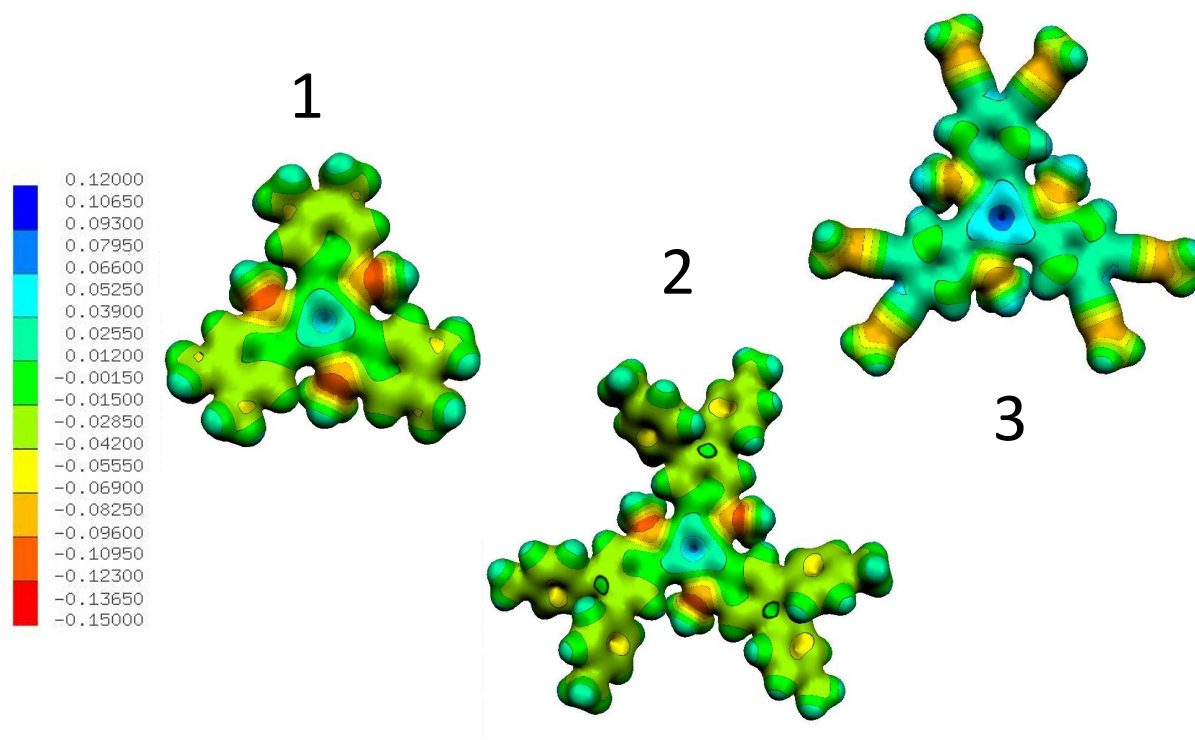


Figura 4.5: Potencial eletrostático mapeando a densidade total dos elétrons das configurações 1, 2 e 3 obtidas à nível B3LYP/6-31G(d,p). As regiões onde a densidade eletrônica é alta está representada em vermelho e a baixa em azul.

A Figura 4.5 nos mostra o potencial eletrostático dos sistemas de 1-3. Onde, podemos observar que os anéis de fenil externo, de todos os sistemas, demonstraram superfícies mais negativas, enquanto que a região dos núcleos dos três triindoles demonstrou deficiência de elétrons, representado pelas regiões positivas. Esse fenômeno pode ser devido ao efeito de retirada de elétrons, que é exercido por um substituinte, no caso os nitrogênios, que retira elétrons de um centro de reação. Quando este centro é um rico em elétrons, o substituinte reage como estabilizador. Isso pode provavelmente favorecer ao arranjo, onde há a preferência à conformação cafacial de 60° desta plataforma, minimizando, assim, a repulsão eletrostática entre as moléculas constituintes.

4.4 Organização Supramolecular e a Integral de Transferência

Nesta seção, pretendemos comentar sobre o estudo que fizemos em colaboração com o grupo de Pesquisa do professor Methieu Linares, da Universidade de Linköping na Suécia [73].

Investigamos como esses sistemas se organizam de forma agregada, por meio da Dinâmica Molecular e análise conformacional. A Dinâmica Molecular nos permite visualizar o sistema de forma realística, fornecendo informações estruturais a nível microscópico sobre as colunas como distância entre as pilhas e ordem intermolecular.

Neste estudo, 16 pilhas, de 20 moléculas cada, foram construídos para a aplicação da Dinâmica. No qual, foi utilizado o pacote computacional GROMACS [74–78] e algumas condições internas como o *ensemble* usado. Aqui, usamos o *ensemble* NPT, nele, o número de moléculas, pressão e temperatura são mantido fixos, sendo o *ensemble* NVT para equilibrar o sistema, onde o volume é mantido fixo. A temperatura tem sido mantida em 300 K e o campo de força usado foi o OPLS (do inglês, *Optimized Potentials for Liquid Simulation*) [79, 80].

Os resultados obtidos com a Dinâmica Molecular sugerem que a substituição periférica desempenha um papel muito importante no que se refere a organização supramolecular. Onde, pôde-se notar que as configurações 1 e 3 apresentaram mais ordenamento na sua estrutura. Enquanto que na configuração 2 os grupos de fenil, inseridos entre os núcleos e as cadeias, impactaram de forma significativa na organização desse sistema, que refletirá na integral de transferência.

A flutuação nas pilhas foi estudada pela análise de três parâmetros escolhidos: o angulo de rotação (I), a distância de uma molécula a outra (II) e o deslocamento (III) como podemos ver na Figura 4.6.

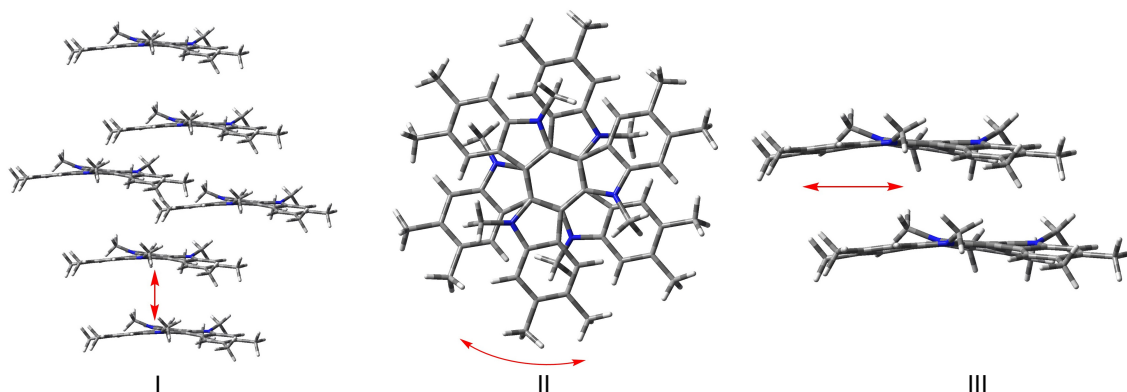


Figura 4.6: Ilustração dos parâmetros usados para a análise da flutuação: (I) distância entre as moléculas, (II) ângulo de rotação e deslocamento (III).

A distância entre os centros dos núcleos das moléculas na direção das pilhas (I) foi analisada pelo centróide envolvendo as ligações C-N. O parâmetro II é o ângulo de rotação entre os vetores das moléculas adjacentes e a distribuição do deslocamento dos núcleos das moléculas na caixa é representado pelo parâmetro III. Os resultados, que podem ser vistos no artigo em Anexo, nos mostram que os sistemas 1 e 2 apresentam, de acordo com a análise dos parâmetros I, II e III, mais defeitos, com mais irregularidade para os ângulos e deslocamento nas pilhas. Enquanto que o sistema 3 demonstrou mais regularidade em todos os valores e, portanto, mais ordenamento para sua estrutura.

Os resultados dos parâmetros, para o estudo da flutuação dentro das pilhas, nos mostraram que a substituição periférica com o uso do grupo espaçador alcino conectando o núcleo da plataforma Triindol às cadeias flexíveis (configuração 3), influenciou no ordenamento desse sistema. Esse resultado foi refletido nos valores para a integral de transferência, como podemos ver na Figura 4.7.

Assim, o estudo da integral de transferência em conjunto com os parâmetros de deformação, concorda com os resultados experimentais [5] que demonstraram boa mobilidade para essa configuração. Sugerindo que o uso do grupo espaçador alcino entre o núcleo da plataforma Triindol e cadeias de alceno possibilitam a construção de cristais líquidos com alta mobilidade de buracos.

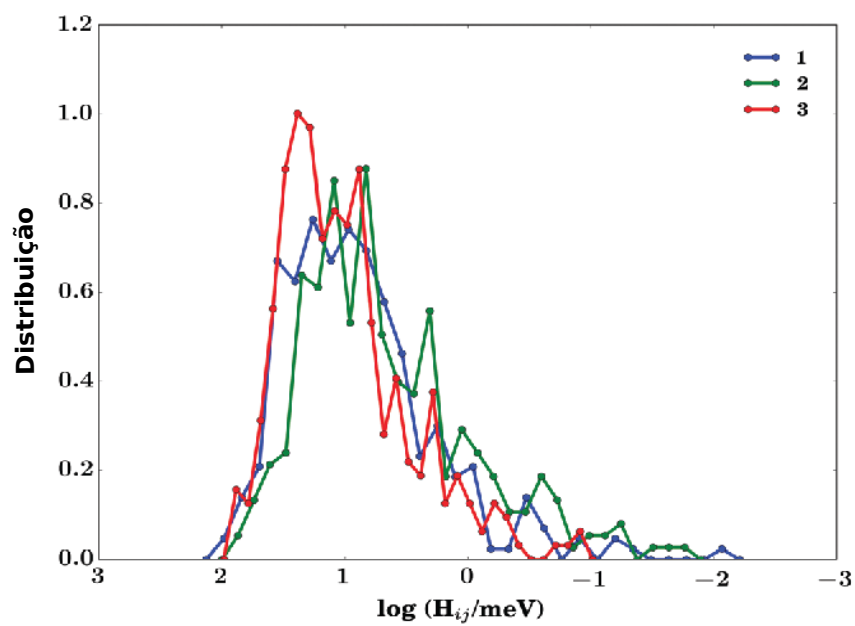


Figura 4.7: Distribuição da integral de transferência para buracos.

5 Resultados 2: Propriedades Eletrônicas, Ópticas e de Transporte de Cargas do Triindol, Truxeno e Diazatruxeno

A eletrônica orgânica tem crescido no desenvolvimento de materiais π conjugados com características específicas, dependendo da aplicação que se deseja pode-se explorar o potencial do sistema investigado. Como por exemplo, no desenvolvimento de sistemas moleculares do tipo-p (condutores de buracos), que são aplicáveis em OPVs, requerem não somente boa mobilidade, mas também boa absorção da luz no visível e regiões próximas ao infravermelho, alta estabilidade química e térmica, valor de *gap* pequeno além da auto-organização, pois como já estudado, contribui significativamente para um transporte eficiente [81].

Podemos citar também o desenvolvimento de materiais emissores de luz azul, por exemplo, para aplicação em OLEDs, que tem sido um desafio devido ao curto tempo de vida com relação aos emissores de luz verde e vermelho. Assim, a comunidade científica segue com a busca por moléculas que apresentam mais estabilidade térmica e química. Então, uma estratégia sugerida pelos estudiosos é a junção de grupos doadores e aceitadores [82]. Dentro dessa perspectiva, sabendo do potencial da plataforma Triindol, no que se refere ao transporte de buracos, e a alta estabilidade química e térmica do Truxeno, foi-se realizado um estudo teórico e comparativo entre as propriedades eletrônicas, ópticas e de transporte de cargas do Triindol, do Truxeno e do Diazatruxeno, que é basicamente a combinação das duas plataformas, ver Figura 5.1. Portanto, nosso estudo visa, à priori, estudar o impacto dessa fusão nas propriedades eletrônicas, de transporte de carga e ópticas do Diazatruxeno.

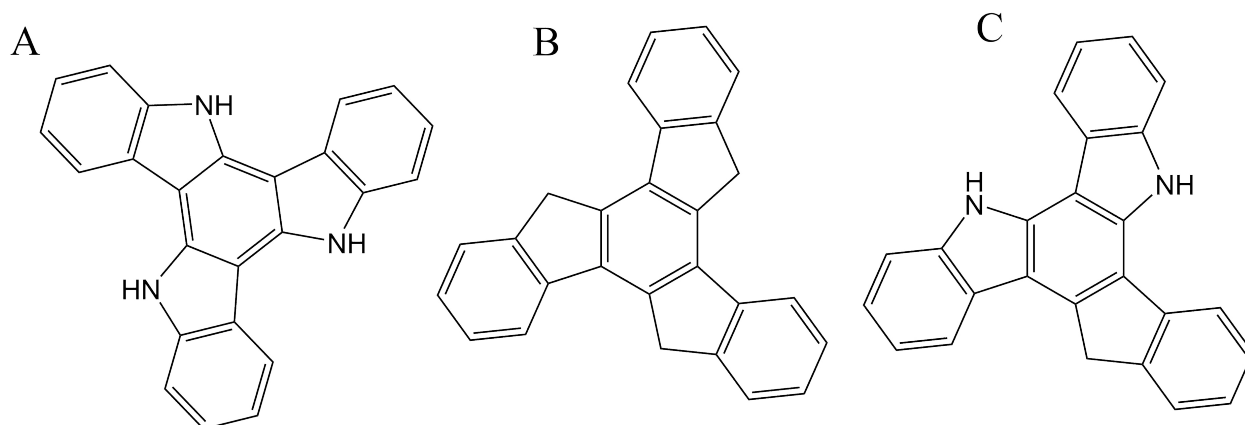


Figura 5.1: Estrutura química do Triindol (A), Truxeno (B) e Diazatruxeno (C).

5.1 Estrutura Eletrônica

Nesta seção, discutiremos os resultados preliminares obtidos com o estudo realizado durante o estágio na Universidade de Málaga, no grupo de pesquisa da professora Maria del Carmen, por meio do PDSE (Programa de Doutorado Sanduíche no Exterior). Nossa contribuição teórica foi a análise das propriedades eletrônicas, ópticas de transporte de carga, em particular os parâmetros que impactam a mobilidade da carga a nível molecular como a integral de transferência e energia de reorganização intramolecular.

5.1.1 Espectros de Absorção e Topologia dos Orbitais

As propriedades eletrônicas desses sistemas foram investigadas por absorção de UV-Vis juntamente com cálculos para estados excitados a nível TD-DFT (do inglês, *Time-Dependent Density Functional Theory*), muito usado para assinalar estados eletronicamente excitados, e mais especificamente, propriedades diretamente relacionadas aos espectros ópticos, tais como absorção e emissão [83]. Os resultados dos espectros obtidos para o Triindol, Truxeno e Diazatruxeno estão ilustrados na Figura 5.2.

Na Figura 5.2 temos as bandas de absorção correspondente dos sistemas estudados. Essas bandas correspondem ao valor do comprimento de onda em que ocorre a máxima absorção, que por sua vez está relacionada à energia necessária para a ocorrência da transição eletrônica. Nossos resultados para o espectro de absorção nos mostram que, para o Triindol, a máxima absorção ocorre a 296 nm. No Truxeno a forte banda cor-

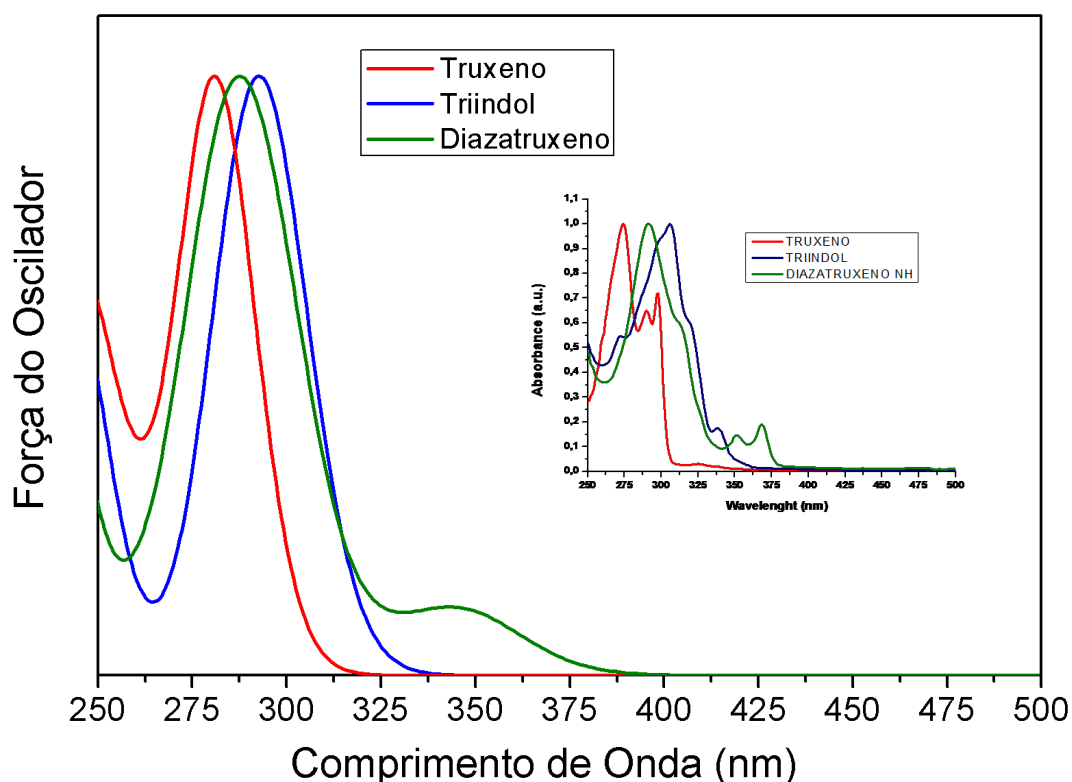


Figura 5.2: Espectros de Absorção do Triindol, Truxeno e Diazatruxeno simulados à nível de excitação TD-DFT//B3LYP/6-31G(d,p). Os dados experimentais para os espectros de Absorção dos sistemas estão representados no gráfico menor.

respondente a absorção foi calculada à 281 nm. Enquanto que para o Diazatruxeno, a banda correspondente à transição eletrônica encontra-se à 346 nm, podendo ser resultado da quebra de simetria C_3 do sistema. Na Tabela 5.1, temos a contribuição dos orbitais moleculares nessas transições eletrônicas.

Como podemos observar, a forte banda que aparece para o Triindol e para o Truxeno, corresponde às transições eletrônicas degeneradas $S_0 \rightarrow S_3$ e $S_0 \rightarrow S_4$, calculada à 296 nm e 281 nm, respectivamente. Essas bandas estão associadas a combinação de excitação à um elétron dos orbitais HOMO \rightarrow LUMO, HOMO-1 \rightarrow LUMO, HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 e HOMO \rightarrow LUMO+1. Curiosamente, para o Diazatruxeno, a banda calculada à 346 nm correspondente a transição eletrônica $S_0 \rightarrow S_1$ e está associada a transição HOMO \rightarrow LUMO (79%), enquanto que a banda calculada à 296 nm está associada a

transição $S_0 \rightarrow S_3$.

Orbitais Moleculares	Triindol		Truxeno		Diazatruxeno
	$S_0 \rightarrow S_3$	$S_0 \rightarrow S_4$	$S_0 \rightarrow S_3$	$S_0 \rightarrow S_4$	$S_0 \rightarrow S_1$
HOMO \rightarrow LUMO	8%	33%	33%	14%	79%
HOMO-1 \rightarrow LUMO	33%	8%	14%	33%	5%
HOMO-1 \rightarrow LUMO+1	8%	33%	33%	14%	10%
HOMO \rightarrow LUMO+1	33%	8%	14%	33%	4%

Tabela 5.1: Orbitais moleculares.

A análise dos estados excitados, ver Figura 5.3, destes compostos indicam que os simétricos Triindol e Truxeno, apresentaram a transição $S_0 \rightarrow S_1$ proibidas por simetria, com respeito a regra de seleção relacionadas para a simetria dos orbitais que está ligada à estrutura desses simétricos- C_3 [56, 84, 85]. Enquanto que no sistema assimétrico, Diazatruxeno, a transição $S_0 \rightarrow S_1$ torna-se permitida, sendo calculada à 346 nm ($f = 0,094$), tal fenômeno pode influenciar na fluorescência do assimétrico Diazatruxeno com respeito ao simétricos, Triindol e o Truxeno [56].

Na Figura 5.4, temos os orbitais moleculares dos compostos estudados. Para o Triindol e Truxeno, os orbitais de fronteira HOMO e LUMO são duplamente degenerados, apresentando mesma energia para o HOMO e HOMO-1, LUMO e LUMO+1, sendo uma característica típica desses simétricos- C_3 . De posse dos valores dos orbitais, podemos analisar o gap de energia HOMO-LUMO para estes sistemas. Note que o LUMO do Diazatruxeno é moderadamente estabilizado ($\sim 0,3$ eV) com relação ao Triindol e levemente desestabilizado ($\sim 0,07$ eV) em comparação com o Truxeno.

Observamos também que o HOMO do Diazatruxeno é largamente desestabilizado ($\sim 0,60$ eV) com relação ao composto Truxeno e levemente em relação ao Triindol, alterando, assim, o valor do *gap* HOMO-LUMO para os compostos. Onde, encontramos um *gap* de 4,44 eV para o Triindol, 4,70 eV para o Truxeno e 4,14 eV para o Diazatruxeno. A tendência na diminuição do *gap* HOM-LUMO, quando comparamos sistemas simétricos e assimétricos foram também encontradas para o assimétrico análogo ao Triindol [56].

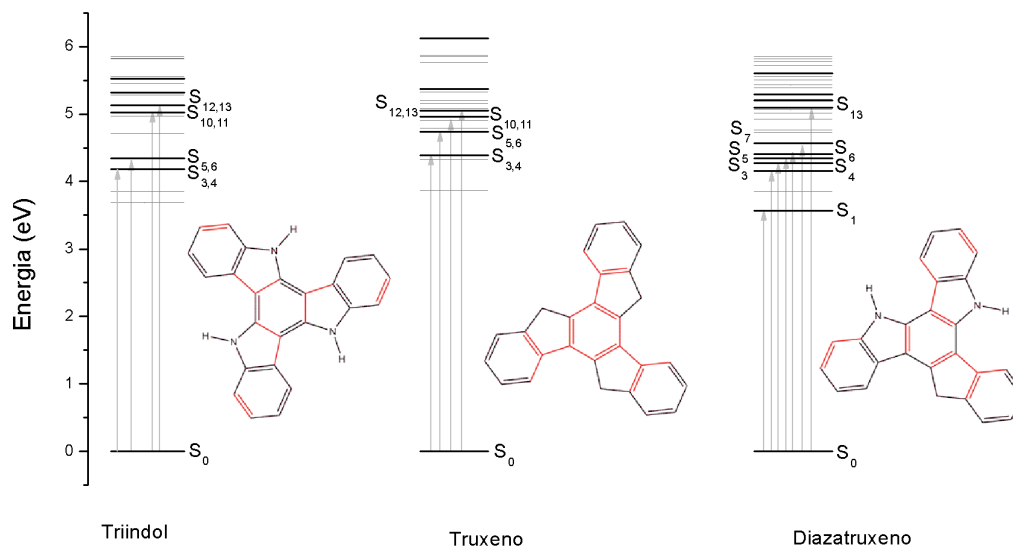


Figura 5.3: Energias dos estados excitados calculadas à nível TD-DFT// B3LYP/6-31G(d,p), com as transições ativas (permitidas). As ligações marcadas em vermelho descrevem a mudança geométrica dos sistemas ao longo da transição $S_1 \rightarrow S_0$, ver anexo B.

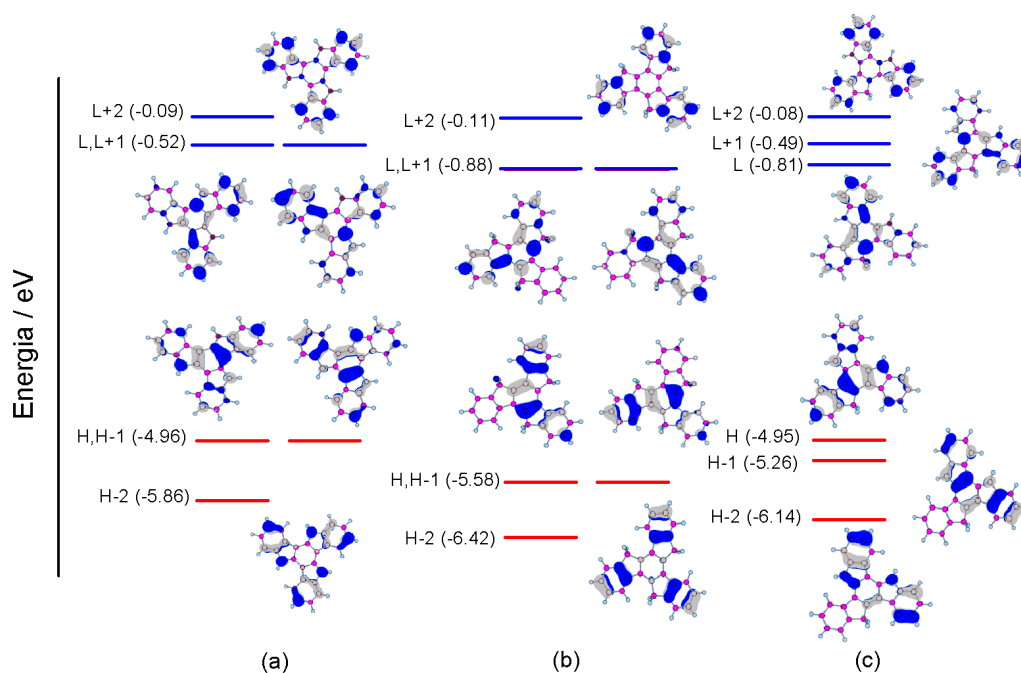


Figura 5.4: Energia do orbitais moleculares do Triindol(a), Truxeno (b) e Diazatruxeno (c) obtidos à nível B3LYP/6-31G(d,p).

5.2 Parâmetros para o Transporte de Cargas

Nesta seção apresentaremos os resultados preliminares sobre os estudos das propriedades de transporte de carga, em especial, a energia de reorganização e o acoplamento eletrônico.

5.2.1 A Energia de Reorganização

A energia de reorganização intramolecular associada com a transferência de buracos, que reflete a reorganização estrutural necessária para acomodar a carga, foi também encontrada para os três sistemas. A energia encontrada para o Diazatruxeno foi de 183,5 meV, semelhante ao Triindol (183,6 meV). Já o Truxeno apresentou energia de 180 meV. Estes valores de energia também se encontram na mesma ordem daqueles conhecidos por serem materiais transportadores de buracos, como o rubreno (159 meV) [67].

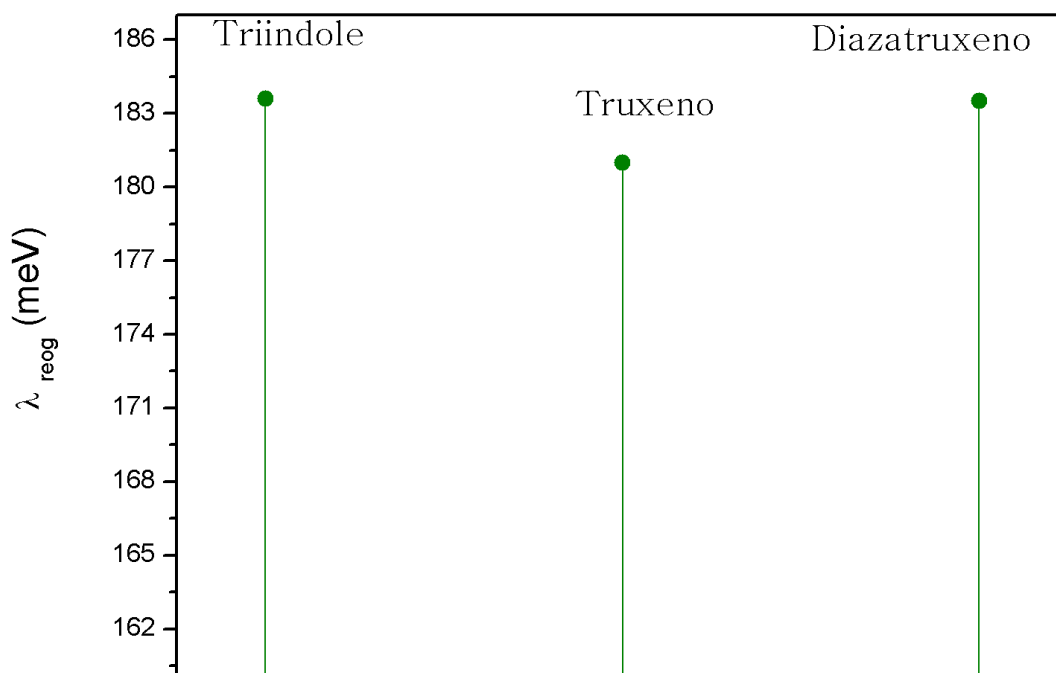


Figura 5.5: Energia de Reorganização dos sistemas estudados obtidos à nível B3LYP/6-31G(d,p).

Nossos resultados preliminares sugerem que, como as energias de reorganização do Triindol e do Diazatruxeno são iguais, é esperado que o acoplamento eletrônico também seja muito parecido, e como tal pode ser um indicativo de um sistema promissor no que se refere à obtenção de alta mobilidade de carga.

5.2.2 Acoplamento Eletrônico

O acoplamento eletrônico, ou integral de transferência, foi calculado pelo método de projeção [54, 60]. A integral de transferência para buracos foi calculada entre dois dímeros diferentes para o Triindol e o Diazatruxeno: dímero12 e dímero13, com distância intermolecular de 3,38 Å, como podemos ver na Figura 5.6.

Como observado, o valor da integral de transferência para buracos obtida para o Diazatruxeno foi de 99 meV, enquanto para o Triindol obtivemos 75 meV. Então é esperado que o Diazatruxeno, embora sua energia de reorganização seja igual ao obtido para o Triindol, demonstre valor de mobilidade melhor.

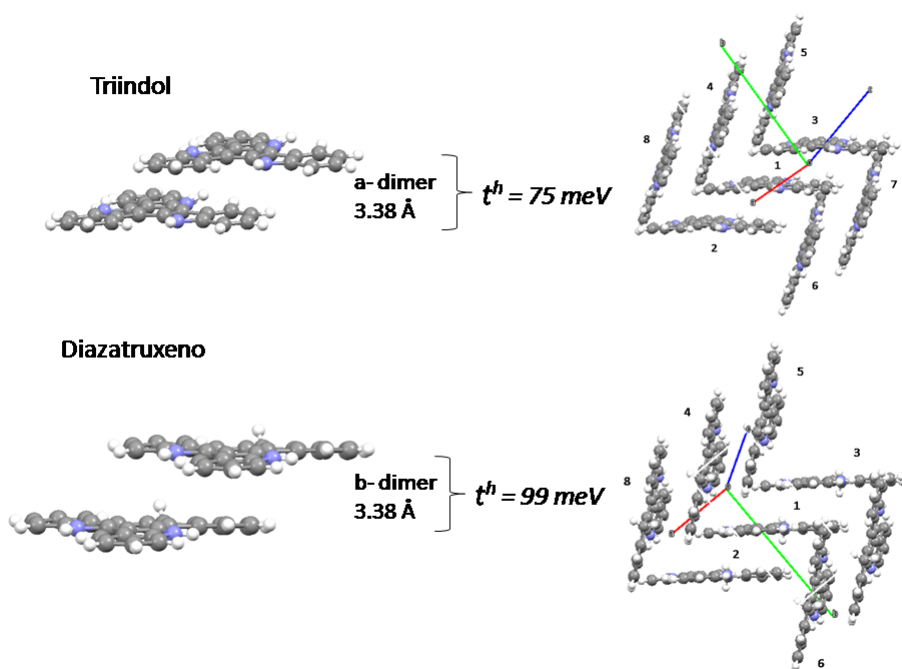


Figura 5.6: Integral de transferência referente à buracos do dímero da molécula Triindol e Diazatruxeno, mostrando a distância entre as moléculas.

5.3 Espectros Raman

Sabemos que moléculas aromáticas possuem forte potencial fluorescente, devido à conjugação presente em sua estrutura. Estruturas moleculares relativamente planas e rígidas, como nossos sistemas de interesse, também favorecem a fluorescência, pois aumenta a interação entre as partes ricas em elétrons π . Assim, usamos a espectroscopia Raman para analisar as propriedades π -conjugacionais do Triindol, Truxeno e Diazatruxeno. Tal estimativa já foi usada para analisar derivados de triindole com cadeias de alceno anexadas ao seu esqueleto rígido, onde, pode-se notar que o grau de conjugação dos sistemas pode ser estimado por meio da relação entre as intensidades das bandas $I_{1607}/\sim I_{1568}$ [86, 87].

Os espectros Raman, ver Figura 5.7, de todos os compostos foram calculados com o funcional B3LYP e o conjunto de base 6-31G(d,p). O deslocamento dos vetores que descrevem os estiramentos e deformações vibracionais são apresentados no anexo A. A fim de melhorar a comparação entre os dados teóricos e experimentais obtidos, as frequências harmônicas foram escalonadas por um fator de 0,96 [53].

Nossos resultados preliminares mostram que, para o Triindol, as bandas calculadas em 1609 cm^{-1} e 1595 cm^{-1} surge da vibração de estiramento $\nu(C=C)$ localizado principalmente no benzeno central com influência dos anéis externos. No Truxeno, ocorrem vibrações muito semelhantes, onde a banda calculada em 1596 cm^{-1} envolve o estiramento, $\nu(C=C)$, exclusivamente dos benzenos externos, já a banda encontrada em 1583 cm^{-1} envolve principalmente o anel central.

No Diazatruxeno observamos a presença de mais modos de vibração na referida região de análise que os demais compostos, onde identificamos a presença de quatro bandas, sendo que, as bandas calculadas em 1606 cm^{-1} e 1595 cm^{-1} envolve a combinação de quatro modos de vibração de estiramento $\nu(C=C)$ localizada somente em um benzeno externo por vez. Já a banda calculada em 1577 cm^{-1} envolve principalmente o anel central da molécula e a banda observada em 1577 cm^{-1} é referente ao estiramento $\nu(C=C)$ envolvendo um benzeno externo somente. De forma resumida, as bandas que surgem à $\sim 1600 - 1576$ é devido as vibrações $\nu(C=C)$ envolvendo fenilos externos unidos ao indole, na sua grande maioria, no entanto, as bandas localizadas $\sim 1595 - 1577$ possuem uma maior contribuição do fenilo interno. As demais bandas assinaladas nos espectros

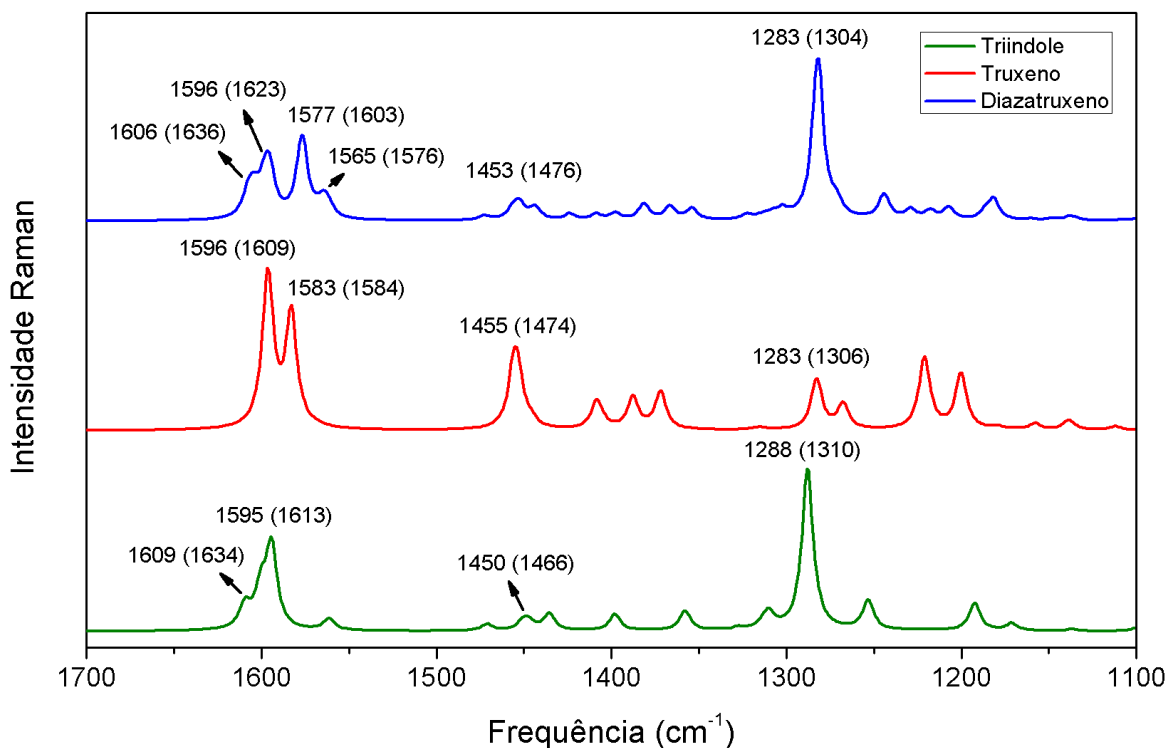


Figura 5.7: Espectro Raman para os compostos Triindol, Truxeno e Diazatruxeno obtidos à nível B3LYP/6-31G(d,p), onde, os dados experimentais correspondentes estão entre parênteses. As frequências harmônicas foram escalonadas por um fator 0,96.

dizem respeito à vibração de dobramento $C - H$.

Nossos resultados preliminares mostraram que, em termos de intensidade, $I_{1607} / \sim I_{1568}$, o Triindol e o Diazatruxeno demonstraram menos intenso nessa região, acompanhada com o aumento da intensidade das bandas localizadas à 12088 cm^{-1} e 1283 cm^{-1} , respectivamente. Notemos também que, no espectro do Diazatruxeno aparecem mais modos de vibração que os demais, possivelmente devido à mudança de simetria. Essas duas observações poderão, possivelmente, explicar se houve aumento na eficiência, em termos de conjugação π , do Diazatruxeno em relação aos demais compostos, podendo refletir na sua fluorescência.

5.4 Espectros de Emissão

Os espectros de emissão teórico do Triindol, Truxeno e Diazatruxeno foram calculados em solução, através do modelo de polarização contínua (do inglês, *Polarized Continuum Model - PCM*) com o uso do programa FCClasses. O solvente usado no presente trabalho foi o diclorometano, tendo em vista o mesmo solvente usado nos cálculos experimentais.

5.4.1 Procedimentos computacionais

Para tratar estados eletronicamente excitados, que usualmente resultam da interação de luz com a matéria, usamos a teoria do funcional da densidade dependente do tempo (do inglês, *Time-Dependent Density Functional Theory - TD-DFT*) que é a solução da equação de Schrödinger dependente do tempo. No presente trabalho, usamos cálculos de TD-DFT para calcular os espectros de emissão em solução, com o uso do programa FCClasses. Esse programa nos permite calcular espectros de emissão e absorção vibronicamente resolvido em uma aproximação harmônica. Usamos o modelo adiabático, que considera a rotação dos modos normais sob transição eletrônica, o efeito *Dunchinsky*. Então usamos dois modelos para o estudo dos espectros de emissão, o chamado *Adiabatic Hessian* (AH) usando a aproximação de Condon e outro usando o efeito chamado Herzberg-Teller (HT) [88, 89].

A matrix Dunchinsky pode ser entendida se considerarmos a aproximação harmônica, onde dizemos \mathbf{Q}' e \mathbf{Q} são vetores colunas das N coordenadas normais dos dois estados eletrônicos, o fundamental e o excitado, e que estes podem estar relacionados por uma transformação linear, sendo

$$\mathbf{Q}' = \mathbf{J}\mathbf{Q} + \mathbf{K}, \quad (5.1)$$

onde \mathbf{J} é a matrix Dunchinsky e \mathbf{K} é o vetor coluna referente ao deslocamento. O momento de dipolo da transição eletrônico $\mu_{e',e}$ é dependente das coordenadas nucleares e podem, portanto ser expandido como:

$$\mu_{e',e} = \mu_0 + \sum_k \mu_k Q_k + \sum_{k,l} \mu_{k,l} Q_k Q_l + \dots \quad (5.2)$$

Para transições fortemente permitidas, o espectro é dominado pelo termo de ordem zero da expansão, que é geralmente descrito pela aproximação de Franck-Condon (FC), enquanto que para transições proibidas ou fracamente permitidas devem-se considerar os termos de primeira ordem na expansão, que leva à aproximação de Herzberg-Teller (HT).

5.4.2 Resultados Preliminares para os Espectros de Emissão

Os espectros de emissão teóricos estão apresentados na Figura 5.8. Neste cálculo, as estruturas de equilíbrio e os modos normais de vibração de S_0 foram obtidos por DFT, sendo que, o estado excitado S_1 e seus modos vibracionais foram obtidos do cálculo de TD-DFT. Em todos os cálculos usamos o funcional de troca-correlação B3LYP e o conjunto de base 6-31G(d,p) como implementado no Gaussian-09.

Como podemos observar, os resultados teóricos de todos os compostos reproduzem satisfatoriamente os espectros experimentais. Nestes resultados vemos que, para o Triindol e o Diazatruxeno, a emissão máxima foi calculada à 379 nm, enquanto que no Truxeno foi calculado à 358 nm. Ainda não podemos afirmar que a banda calculada a 398 nm no Diazatruxeno influencia na sua fluorescência, pois ainda seguimos com a análise dos resultados tanto teóricos quanto experimentais. O que podemos afirmar de acordo com estudos realizados na plataforma Triindol, é que o fato da transição $S_0 \rightarrow S_1$ tornar-se permitida nos sistemas assimétricos, sendo proibidas nos simétricos, pode influenciar na fluorescência do sistema [56].

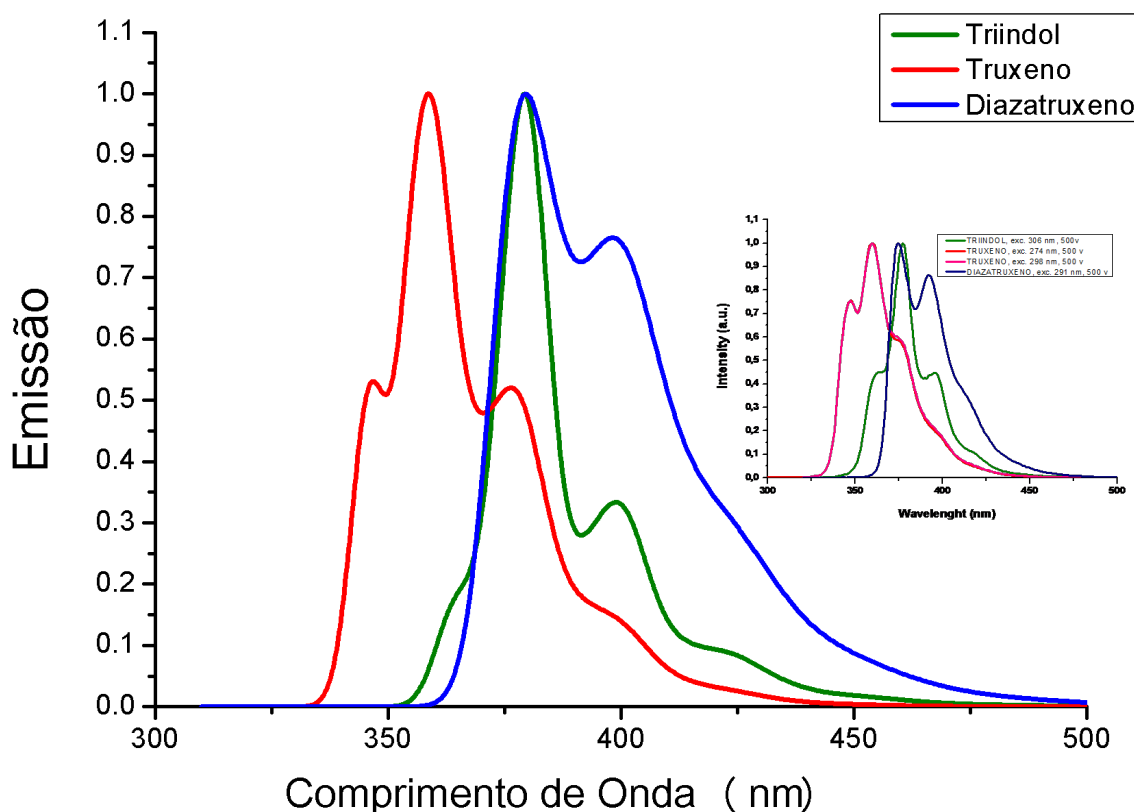


Figura 5.8: Espectro de Emissão calculados de acordo com o modelo PCM/AH-FCHT, com HWHM de 0,6 eV para o Diazatruxeno e 0,4 eV para o Triindol e o Truxeno.

5.4.3 Análise dos Modelos AH-FC e AH-FCHT para a Emissão

No presente trabalho, também fizemos um estudo comparativo em fase-gás, na aproximação harmônica adiabática, entre os modelos AH-FC e AH-FCHT, implementados no programa FCClasses. Nosso estudo consistiu em comparar os espectros de emissão aplicando os dois modelos. Os resultados estão descritos nas Figuras 5.9 e 5.10.

Nossa avaliação preliminar acerca desses resultados diz respeito a forma que os espectros se apresentam se comparamos com os espectros experimentais. Então, observamos que o modelo que mais reproduz o espectro experimental é o AH-FCHT, em especial no espectro dos simétricos Triindol e Truxeno, uma vez que há a presença de bandas que não aparecem no modelo AH-FC. Já no Diazatruxeno podemos observar que os dois modelos conseguem descrever o espectro experimental de forma satisfatória.

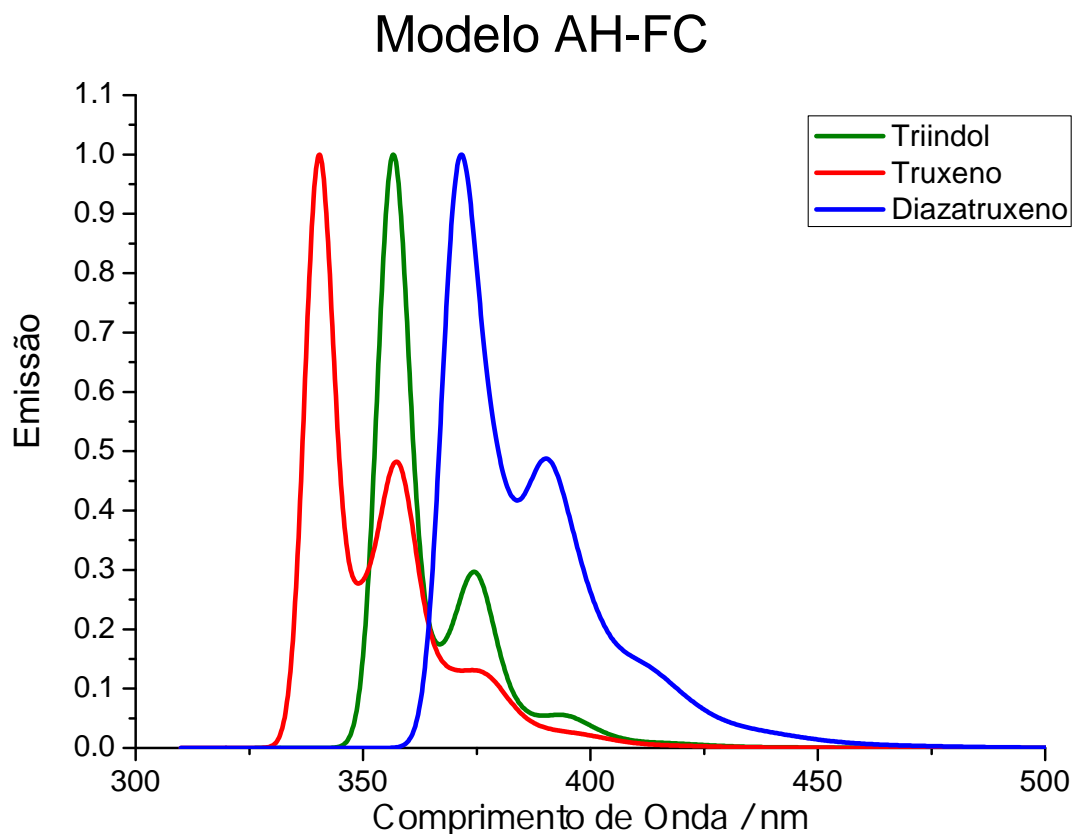


Figura 5.9: Comparação entre os espectros de emissão com o uso do modelo AH-FC para o Triindol, Truxeno e Diazatruxeno.

A explicação para a diferença na descrição dos espectros é que no modelo AH-FC há somente a contribuição Franck-Condon (FC). Tal aproximação é geralmente usada para transições fortes, com grandes forças de oscilador, o que não acontece em nossos sistemas, por isso que os espectros representados no modelo AH-FC não consegue reproduzir bem o experimental. Então, para transições fracamente permitidas ou proibidas deve-se levar em consideração o efeito Herzberg-Teller (HT). A contribuição desses efeitos na fluorescência dos sistemas ainda está sendo avaliada.

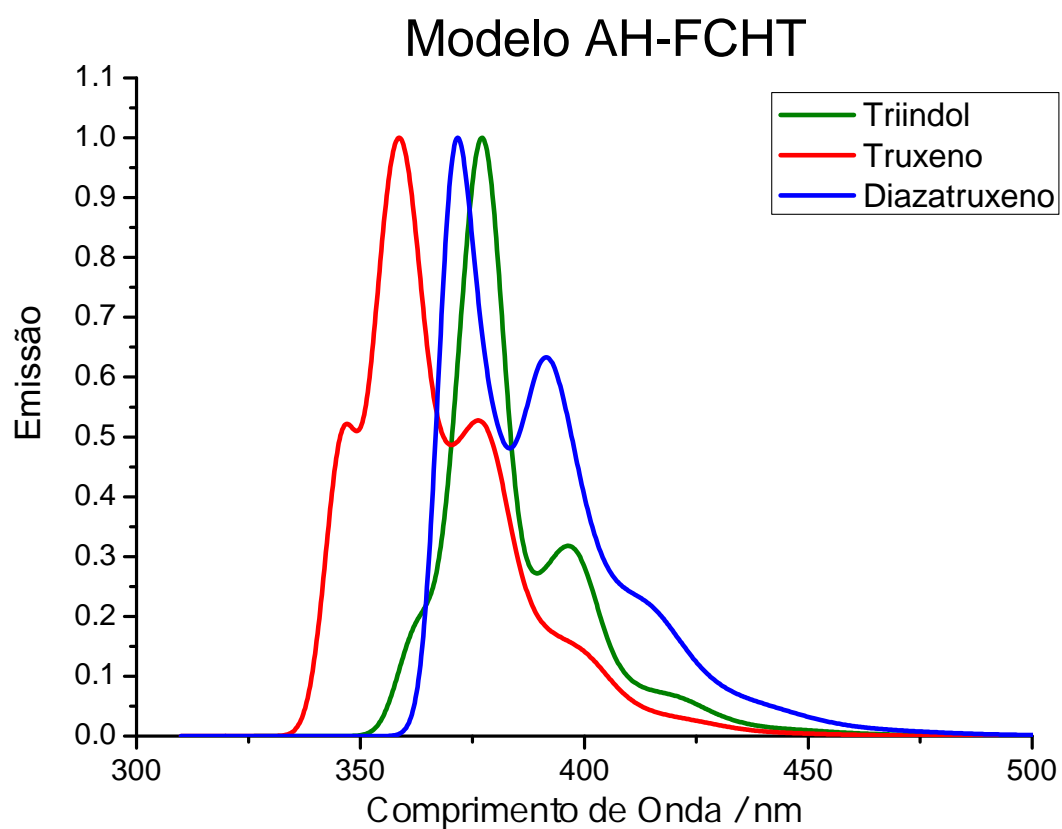


Figura 5.10: Comparação entre os espectros de emissão com o uso do modelo AH-FCHT para o Triindol, Truxeno e Diazatruxeno.

6 Conclusões e Considerações Finais

Nesta tese apresentamos um estudo teórico na plataforma Triindol e derivados, onde, inicialmente, investigamos as propriedades eletrônicas e de transporte de carga em derivados de Triindol por meio da substituição periférica. Onde, anexamos cadeias flexíveis ao esqueleto da molécula de triindole com o uso de grupos espaçadores. Essa plataforma já tem demonstrado, através de uma série de estudo, boa mobilidade para um semicondutor orgânico. Nossos estudos têm demonstrado que o uso de grupos espaçadores influencia nas propriedades eletrônicas e de transporte. Onde vimos que, o uso do espaçador alcino (composto 3) não resultou numa mudança geométrica significativa, que foi refletida na energia de reorganização obtida em valor menor que os sistemas 1 e 2.

Percebemos também que os orbitais HOMO e LUMO desta plataforma são duplamente degenerados, como consequência da simetria C_3 desses sistemas. Curiosamente, Também observamos que tanto a energia dos orbitais quanto o valor do gap HOMO \rightarrow LUMO são alterados conforme os substituintes vão sendo adicionados ao núcleo da plataforma Triindol, onde o menor valor de *gap* de energia obtido foi novamente para o composto 3. Comprovamos também que há uma preferência dessa plataforma a configurar-se numa conformação de 60° com relação a unidade adjacente concordando com os dados experimentais já estudados.

A investigação dos parâmetros, para o estudo da flutuação destes sistemas, nos mostraram que a substituição periférica com o uso do grupo espaçador alcino conectando o núcleo influenciou no ordenamento desse sistema. Tal resultado foi refletido na integral de transferência. Concordando assim, com os resultados experimentais que demonstraram boa mobilidade para essa configuração.

Além dos estudos acima citados, fizemos um estudo comparativo entre a plataforma Triindol e Truxeno, no qual analisamos as propriedades eletrônicas, de transporte de carga e ópticas do Diazatruxeno, que foi construído a partir da junção da plataforma Triindol e Truxeno. Onde, os resultados preliminares para a absorção de UV-Vis demonstraram que forte banda que aparece para o Triindol e para o Truxeno, corresponde às

transições eletrônicas degeneradas $S_0 \rightarrow S_3$ e $S_0 \rightarrow S_4$, calculada à 296 nm e 281 nm, respectivamente. Essas bandas estão associadas a combinação de excitação à um elétron dos orbitais HOMO \rightarrow LUMO, HOMO-1 \rightarrow LUMO, HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 e HOMO \rightarrow LUMO+1. Curiosamente, para o Diazatruxeno, a banda calculada à 346 nm correspondente a transição eletrônica $S_0 \rightarrow S_1$ e está associada a transição HOMO \rightarrow LUMO (79%). Aqui vemos que, há um ganho em termos de absorção para o Diazatruxeno, sendo que a transição proibida nos simétricos torna-se permitida neste sistema.

Nossos resultados preliminares também mostram uma diminuição no *gap* de energia para o Diazatruxeno (4,14 eV) comparados com o do Triindol (4,44 eV) e Truxeno (4,70 eV). A energia de reorganização intramolecular associada com a transferência de buracos encontrada para os três sistemas foi de 183,5 meV para o Diazatruxeno e Triindol, e 183,6 meV para o Truxeno, sendo estes valores da mesma ordem que os conhecidos transportadores de buracos. Além disso, foi encontrado valor de acoplamento de 99 meV para o Diazatruxeno e 75 meV para o Triindol.

Os resultados preliminares sobre o estudo das propriedades de emissão do Diazatruxeno sugerem que este pode demonstrar boa fluorescência devido sua mudança de simetria, no qual, sistemas similares demonstraram um avanço na fluorescência com as mesmas características do Diazatruxeno.

A Autovetores teóricos para a representação das bandas no Triindol, Truxeno e Dizatruxeno

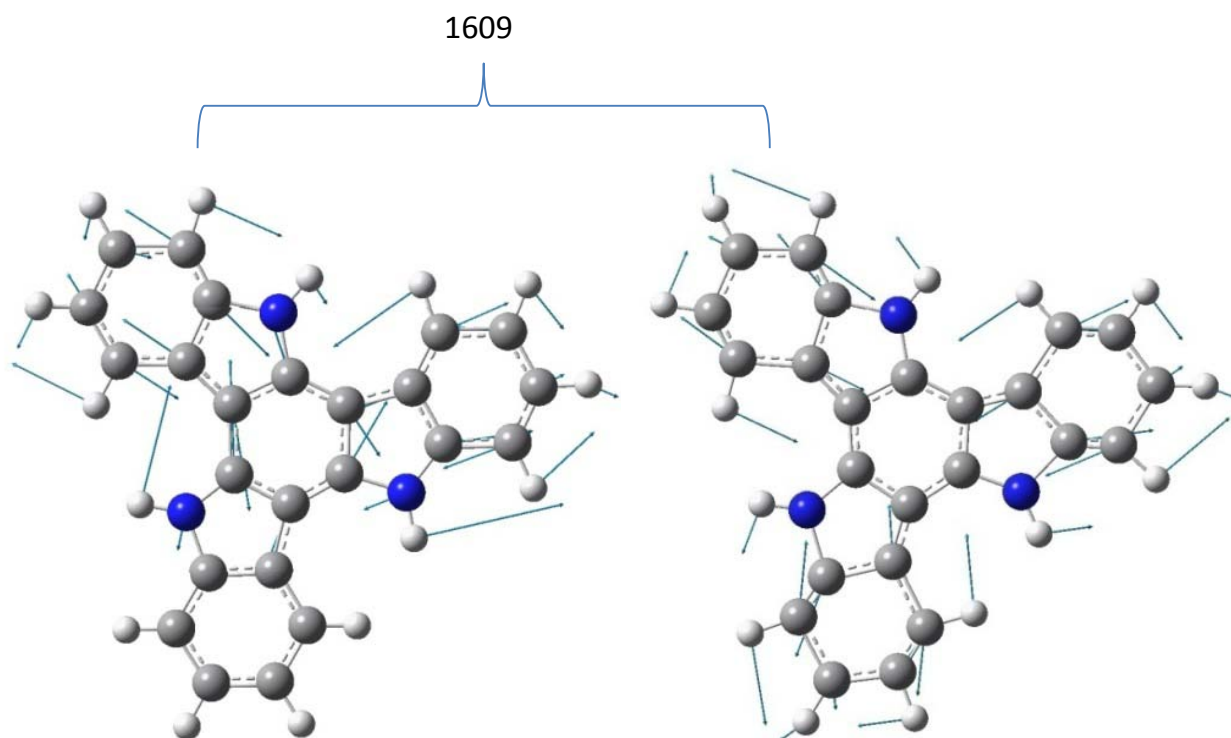


Figura A.1: Deslocamento dos vetores responsáveis pela banda calculada à 1609 cm^{-1} no Triindol.

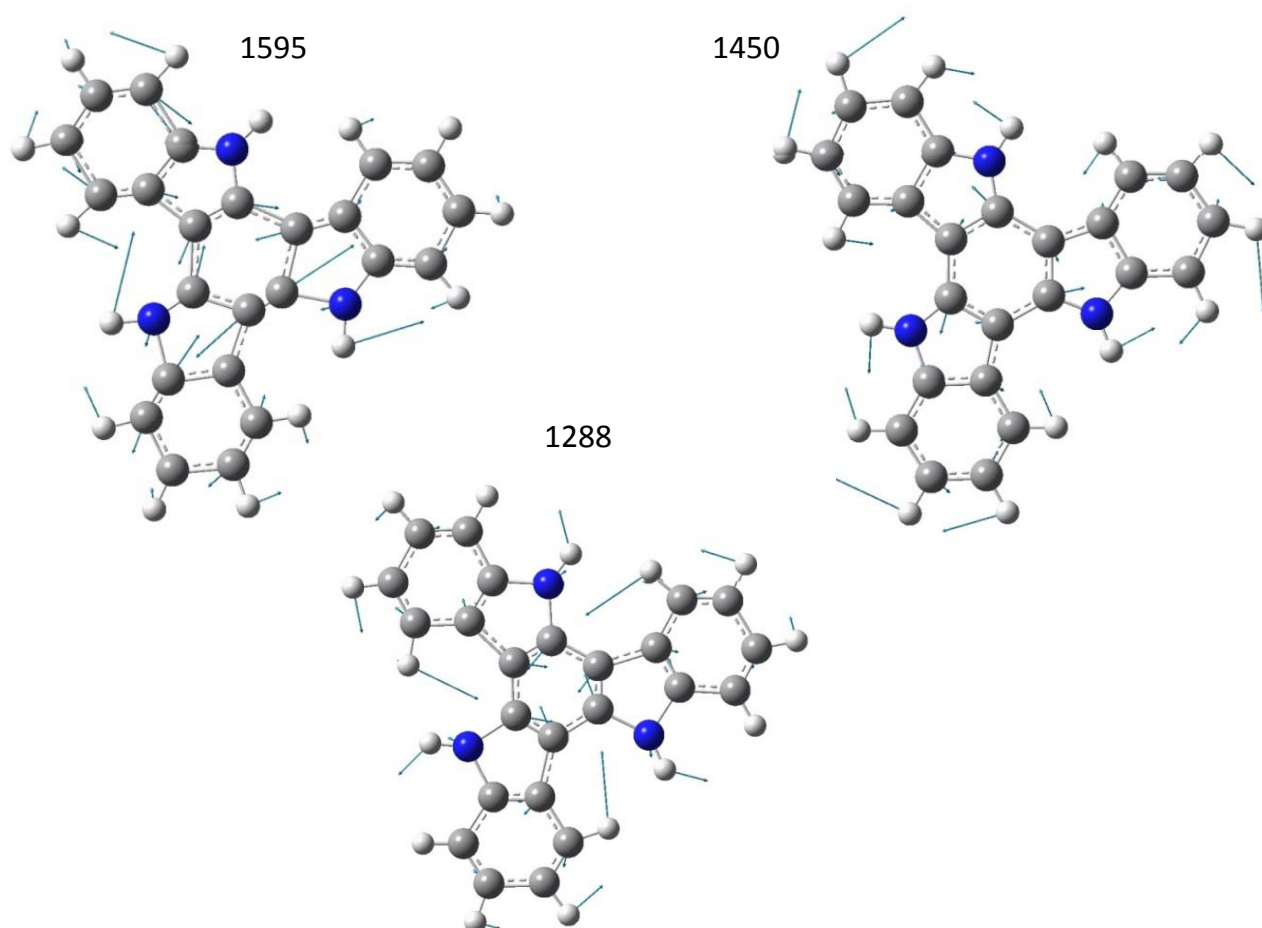


Figura A.2: Deslocamento dos vetores responsáveis pela banda calculada à 1595 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} e 1288 cm^{-1} no Triindol.

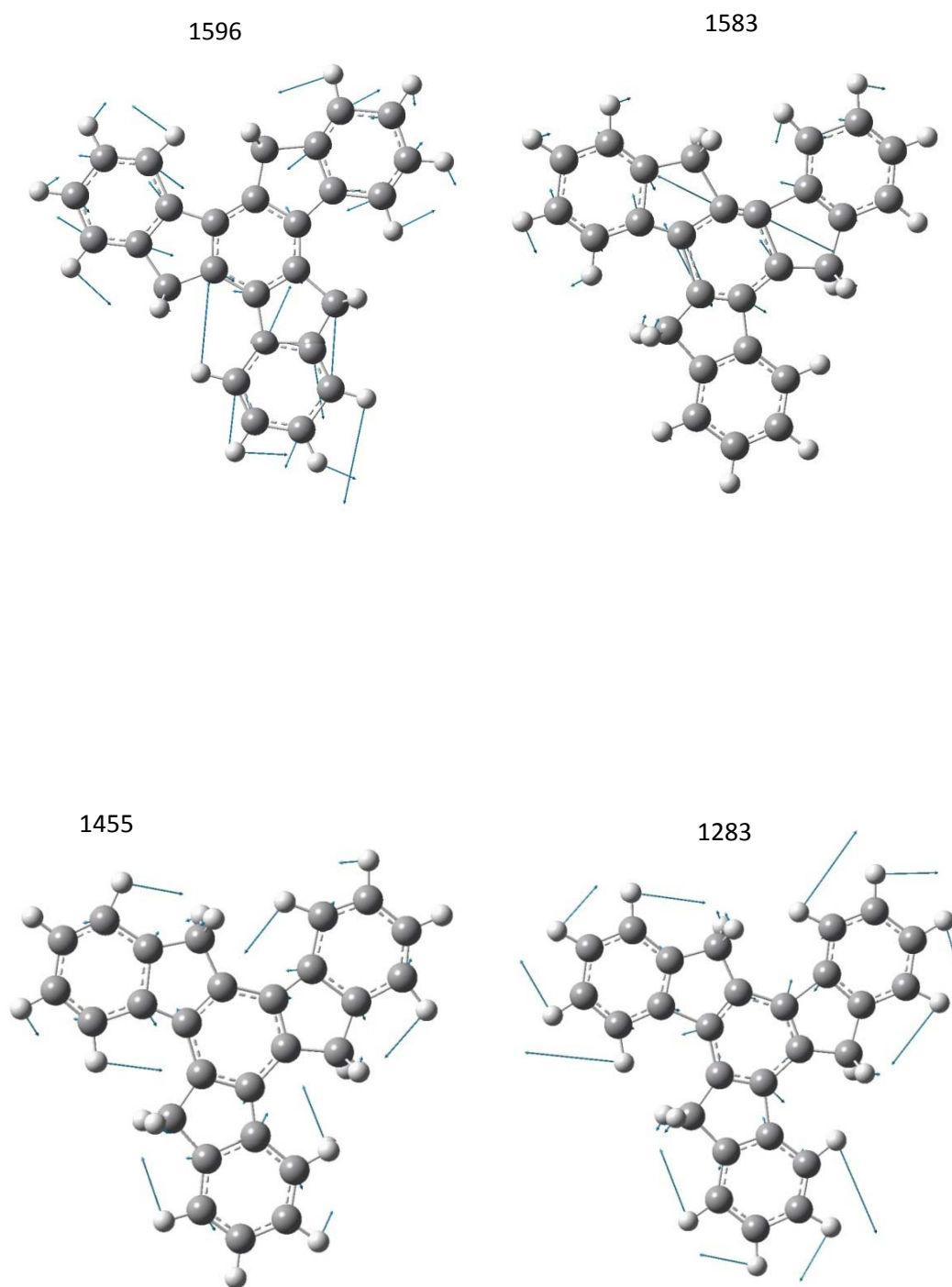


Figura A.3: Deslocamento dos vetores responsáveis pela banda calculada à 1596 cm^{-1} , 1583 cm^{-1} , 1455 cm^{-1} e 1283 cm^{-1} no Truxeno.

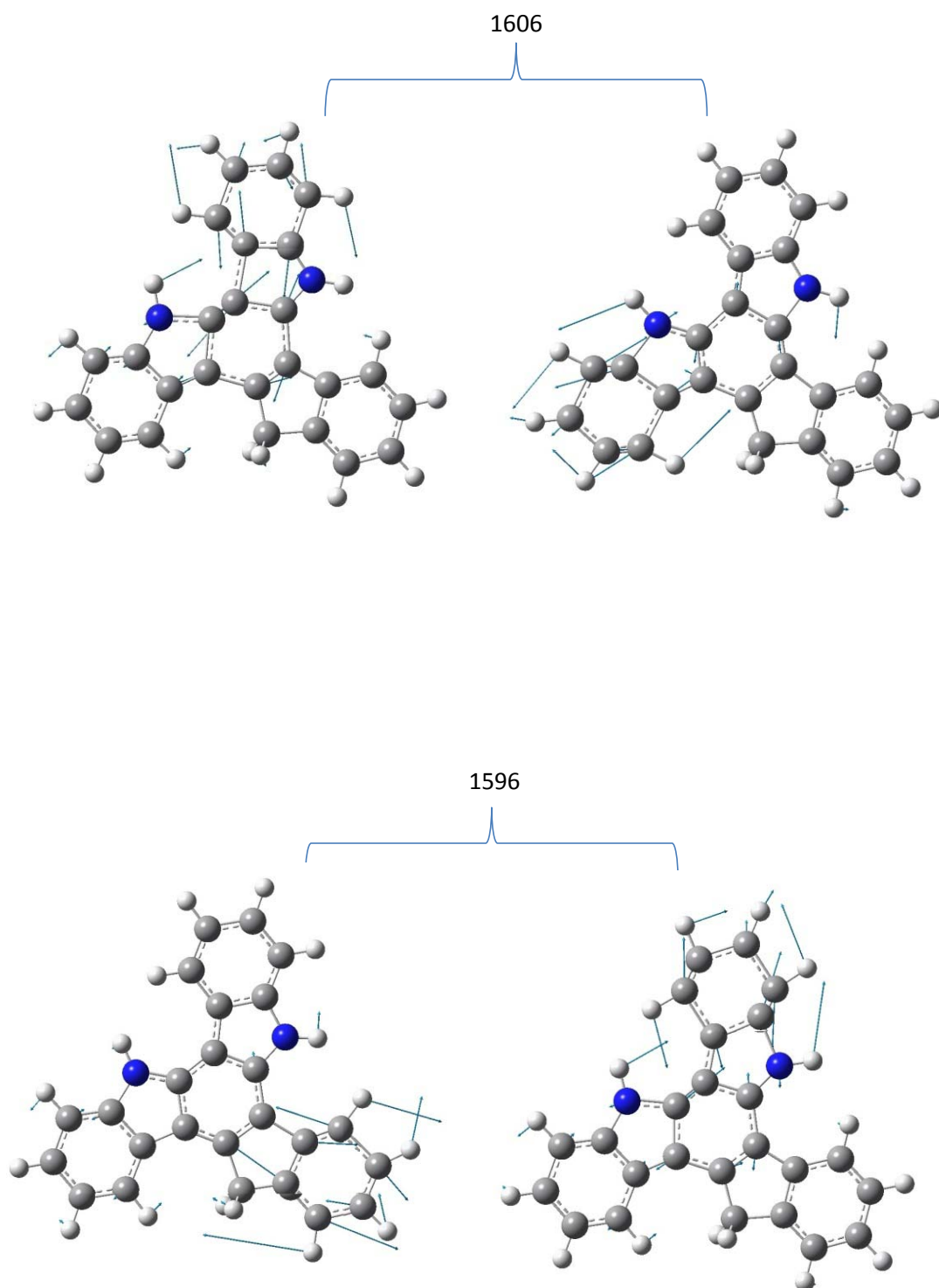


Figura A.4: Deslocamento dos vetores responsáveis pela banda calculada à 1606 cm^{-1} e 1596 cm^{-1} no Diazatruxeno.

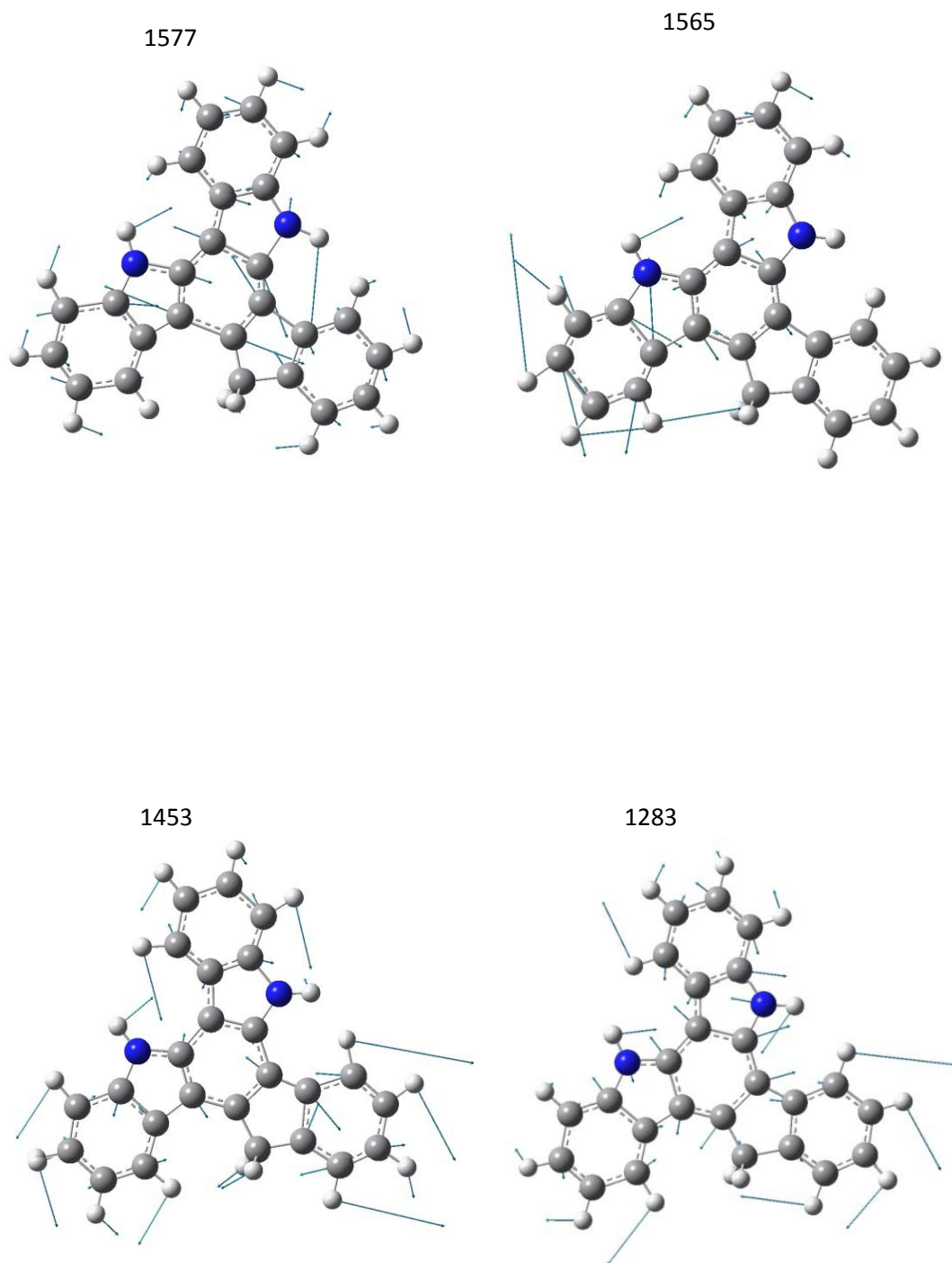


Figura A.5: Deslocamento dos vetores responsáveis pela banda calculada à 1577 cm^{-1} , 1565 cm^{-1} , 1453 cm^{-1} e 1283 cm^{-1} no Truxeno.

B Modificação do comprimento de ligação sob oxidação

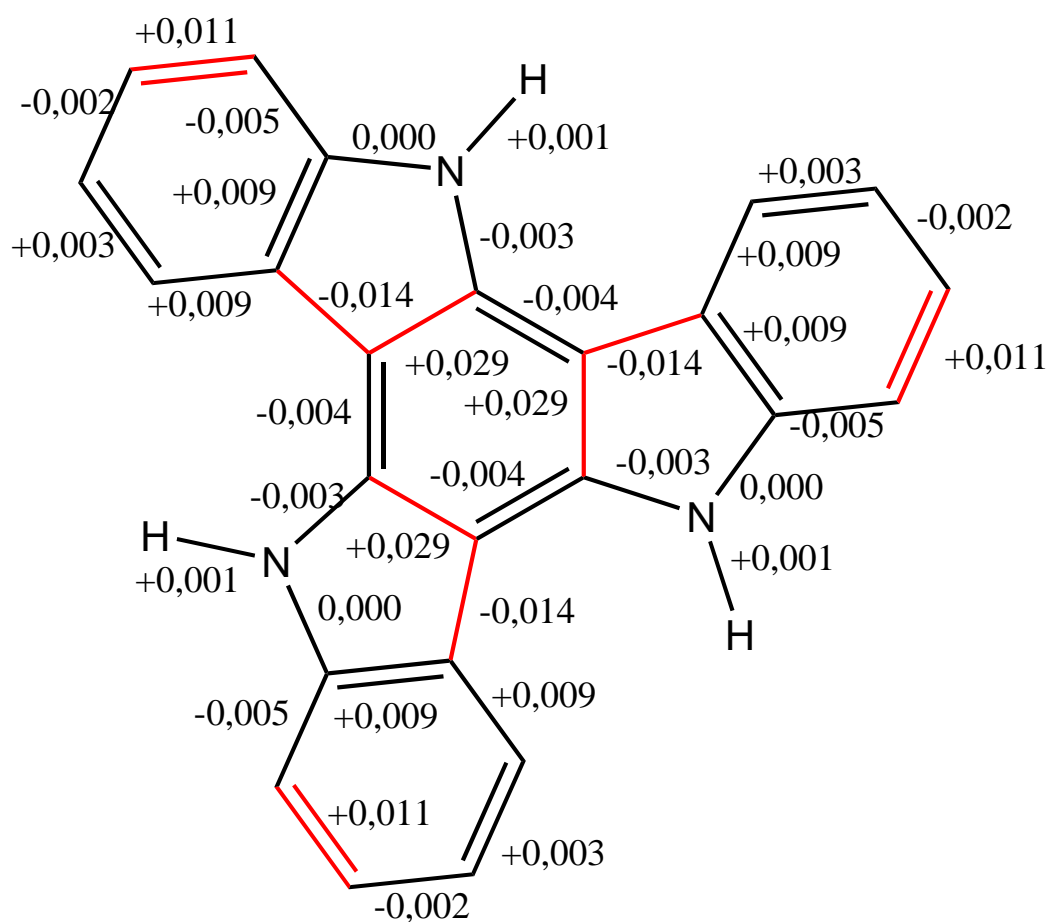


Figura B.1: Valores da modificação (ΔX) dos comprimentos de ligação (Å) do Triindol, indo do estado S_0 para o S_1 . Valores maiores que 0,010Å estão em vermelhos..

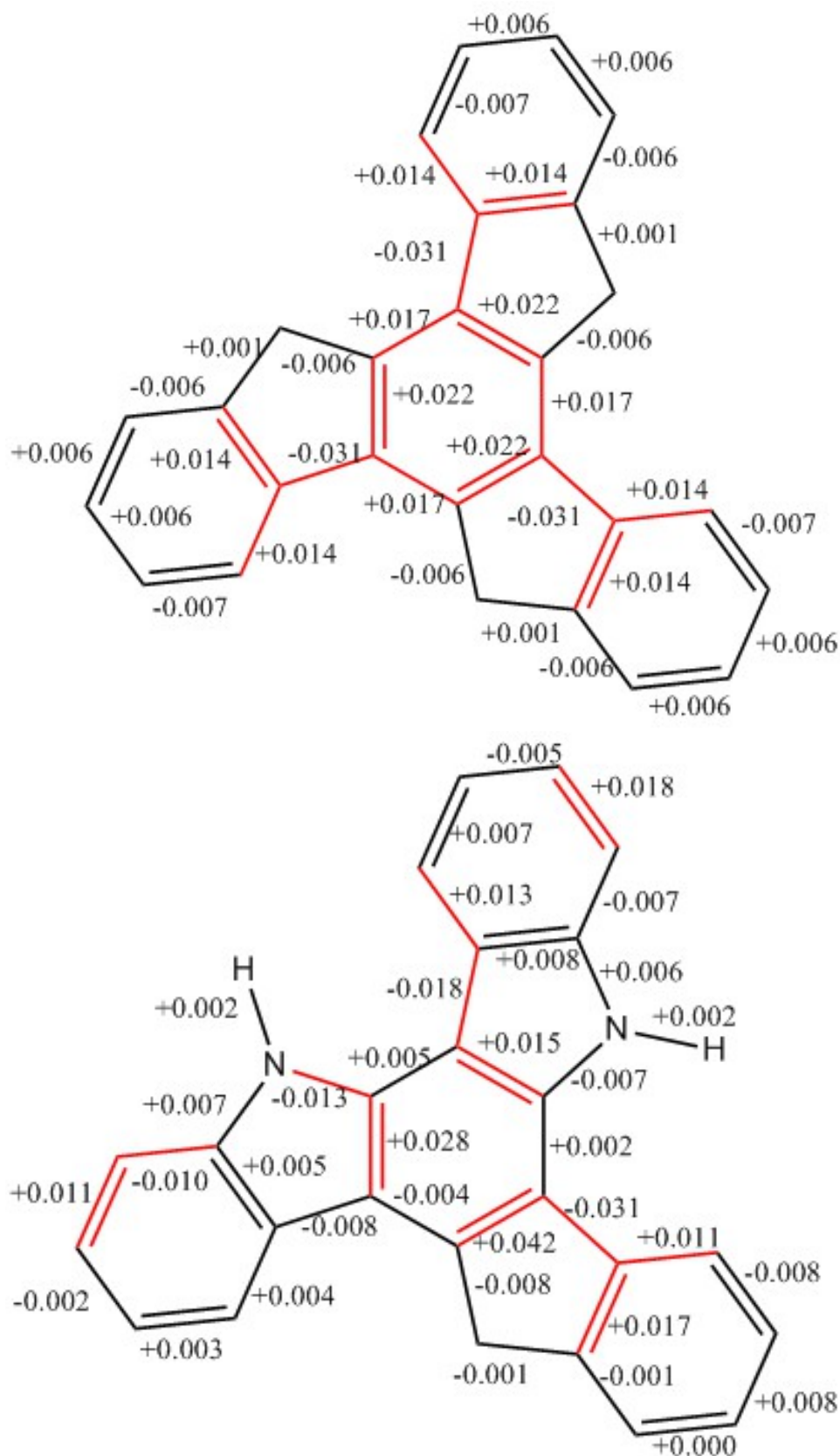


Figura B.2: Valores da modificação (ΔX) dos comprimentos de ligação (Å) do Truxeno e Diazatruxeno, indo do estado S_0 para o S_1 . Valores maiores que 0,010Å estão em vermelhos.

C Artigo 1

Modelling charge transport of discotic liquid-crystalline triindoles: the role of peripheral substitution

Riccardo Volpi

Ana Cláudia Santos Camilo

Demétrio A. da Silva Filho

Juan T. López Navarrete

Berta Gómez-Lor

M. Carmen Ruiz Delgado

Mathieu Linares



PCCP

PAPER

View Article Online
View Journal | View IssueCite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*,
2017, **19**, 24202

Modelling charge transport of discotic liquid-crystalline triindoles: the role of peripheral substitution†

Riccardo Volpi,^a Ana Claudia Santos Camilo,^b Demetrio A. da Silva Filho,^b Juan T. López Navarrete,^c Berta Gómez-Lor,^d M. Carmen Ruiz Delgado *^c and Mathieu Linares *^{a,e}

We have performed a multiscale approach to study the influence of peripheral substitution in the semiconducting properties of discotic liquid-crystalline triindoles. Charge carrier mobility as high as $1.4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ was experimentally reported for triindoles substituted with alkynyl chains on the periphery (Gómez-Lor *et al. Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, **50**, 7399–7402). In this work, our goal is to get a deeper understanding of both the molecular electronic structure and microscopic factors affecting the charge transport properties in triindoles as a function of the spacer group connecting the central cores with the external alkyl chains (*i.e.*, alkyne or phenyl spacers groups). To this end, we first perform Quantum Mechanical (QM) calculations to assess how the peripheral substitution affects the electronic structure and the internal reorganization energy. Secondly, boxes of stacked molecules were built and relaxed through molecular dynamics to obtain realistic structures. Conformational analysis and calculations of transfer integrals for closed neighbours were performed. Our results show that the insertion of ethynyl spacers between the central aromatic core and the flexible peripheral chains results in lower reorganization energies and enhanced intermolecular order within the stacks with a preferred cofacial 60° staggered conformation, which would result in high charge-carrier mobilities in good agreement with the experimental data. This work allows a deeper understanding of charge carrier mobility in columnar phases, linking the structural order at the molecular level to the property of interest, *i.e.* the charge carrier mobility. We hope that this understanding will improve the design of systems at the supramolecular level aiming at obtaining a more defined conducting channel, higher mobility and smaller fluctuations within the column.

Received 10th July 2017,
Accepted 10th August 2017

DOI: 10.1039/c7cp04632d

rsc.li/pccp

Introduction

Discotic liquid crystals are usually formed by flat molecules comprising a disk-shaped aromatic central core surrounded by flexible alkyl chains.^{1–3} In the columnar mesophases the aromatic cores stack on top of each to form 1D fluid columns which are, in turn, organized on a 2D lattice.² Along the stacks the aromatic cores are strongly interacting providing an

uniaxial pathway for efficient charge transport while the soft and self-repairing nature of these materials induces advantageous properties, such as easy processing and the possibility of fabricating defect free domains over large areas.^{4–8} This makes discotic liquid crystals promising candidates for their use in various organic electronic devices such as organic light emitting diodes (OLEDs), organic field effect transistors (OFETs) or organic solar cells (OSCs).^{4,8–10}

Heptacyclic 10,15-dihydro-5*H*-diindolo[3,2-*a*:3',2'-*c*]carbazole (triindole) has been widely studied as a π -conjugated platform for the construction of discotic liquids. The attachment of six peripheral decyl chains successfully induces columnar mesomorphism in this molecule although no stacking periodicity is observed.¹¹ Hexadecyltriindole liquid crystals have shown mobilities up to $\mu = 0.02 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, highlighting the favorable intrinsic properties of the platform. Different strategies have been tried for the exploration of new triindole-based liquid crystal materials with higher charge carrier mobility: (i) linking

^a Department of Physics, Chemistry and Biology, Linköping University, SE-581 83 Linköping, Sweden. E-mail: mathieu@ifm.liu.se

^b Institute of Physics, University of Brasilia, Brasilia, 70.919-970, Brazil

^c Department of Physical Chemistry, University of Málaga, 29071, Málaga, Spain. E-mail: carmenrd@uma.es

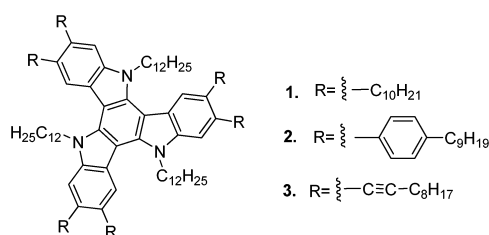
^d Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC, Cantoblanco, 28049, Madrid, Spain

^e Swedish e-Science Research Centre (SeRC), Linköping University, SE-581 83 Linköping, Sweden

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c7cp04632d

the core to peripheral alkyl chains through different spacer groups (*i.e.*, alkynyl or phenyl spacers),¹² (ii) enlarging the size of the central triindole core,¹³ (iii) tuning the electronic nature of the peripheral substituent^{14,15} or varying the length of the alkyl chains attached to the nitrogen functionalities of this platform.¹⁶ For instance, enlarging the size of the central triindole core by attaching triphenylene groups results in hole mobility values up to $\mu \sim 0.65 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ in the mesophases, whereas acceptable performance was found on OFETs fabricated by simple drop-casting processing.¹³ However, the preferred strategy for improving the mobility in these discotic mesophases has been the enhancement of the intermolecular order within the stacks by distancing the central aromatic cores and the flexible peripheral chains with linkers such as alkyne or phenyl groups or by shortening the length of the alkyl chains attached to the nitrogen atoms of the triindole platform. While the attachment of alkyne linkers has proved to efficiently increase the order within the column and reduce the stacking distance, resulting in hole mobility up to $1.4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, a hole mobility of only $\mu \sim 6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ was observed in the phenyl-substituted triindoles.¹² This is assigned to the high steric demand of phenyl groups which, in turn, induces large stacking distances ($c = 4.4 \text{ \AA}$) in spite of the high degree of intracolumnar order achieved when compared to that found in alkyl-substituted analogs. Only shortening the size of *N*-alkyl chains from dodecyl to methyl results in a considerable increase of the charge mobilities (up to $2.8 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) in phenyl-substituted triindoles, as a consequence of the drastic decrease of the intermolecular distances within the stacks.¹⁶

Recognizing the potential of triindole liquid crystals, it is therefore necessary to get a deeper quantitative understanding of charge carrier mobility in their columnar phases, which is lacking at the moment. Here we report, for the first time, a detailed investigation of the charge transport properties of triindole liquid crystals by combining quantum chemical calculations, atomistic molecular dynamics (MD) methods and study of the charge transport parameters. We then link the mobility to the microscopic structure information about the columns (*i.e.*, stacking distance, intermolecular order), a correlation that is not easily obtained experimentally. By using this approach, we analyse how the spacers between the central triindole cores and the peripheral alkyl groups affect the charge mobility. To this end, a triindole substituted with six peripheral decyl chains (**1**) is compared with its phenyl (**2**) and alkynyl-substituted (**3**) homologues, see Scheme 1.



Scheme 1 Chemical structures of triindoles **1–3** used in this study.

Methodology

Quantum mechanical (QM) calculations

The molecular geometries of the neutral and radical-cation states of triindoles **1–3** were calculated at the Density Functional Theory (DFT) level using the B3LYP^{17,18} functional and the 6-31G** basis^{19–21} set, as implemented in the Gaussian-09 program.²² For comparison purposes the molecular geometry of a non-peripherally substituted triindole analogue was calculated at the same level. For the neutral state C_3 symmetry constraints were imposed during the optimization process. In order to reduce the computational cost, the long dodecyl chains on the nitrogen atoms and on the periphery were replaced by methyl groups since they have a very small impact on the electronic properties at the single-molecule level.²³ Based on the resulting ground-state optimized geometries, the harmonic frequency calculations were performed to ensure we are in a global minimum. Molecular orbital contours were plotted using ChemCraft.²⁴ The reorganization energies associated with hole transfer and the ionization energies [IP] were calculated directly from the relevant points on the potential energy surfaces using the standard procedure detailed in the literature.²⁵

Molecular mechanics and molecular dynamics (MM/MD)

1, **2** and **3** (Scheme 1) have been stacked in 16 piles of 20 molecules each. MD has been performed using the GROMACS^{26–30} software package. An MD simulation in the *NPT* ensemble was performed for each box. The temperature has been maintained at 300 K using a Berendsen thermostat³¹ for 25 ns with a coupling constant of 0.2 ps. A Berendsen barostat³² with a coupling constant of 1 ps was used to maintain a pressure of 1 atm. The time-step used for the *NPT* simulations is 0.5 fs. Periodic boundary conditions and the OPLS (Optimized Potentials for Liquid Simulations) force field^{33,34} have been used. The electrostatic and van der Waals interactions were both calculated with a cut-off distance of 1.5 nm. After the *NPT* procedure, the system has been further equilibrated in the *NVT* ensemble at 300 K for 10 ns. At last, an energy minimization using the steepest descent method³⁵ has been performed on the systems. This gives us an equilibrated box in the local minimum of the potential energy, thus only the static disorder will be considered in the transfer integrals population, while the dynamical disorder is averaged out.

Transfer integrals

For the calculation of both molecular orbitals (MO) of the single molecules and transfer integrals between the couples of nearby molecules, the alkyl chains have been cut and only the core of the molecules is considered. This practice simplifies calculations and does not alter the results, since it is widely accepted that an extra charge on an organic molecule does not extend to the alkyl chains, but it remains mostly on the pi-conjugated part of the molecule. The transfer integrals are calculated with the projection method^{36,37} for every pair of nearby molecules whose cores edge-distance is lower than 9 Å with a similar approach developed in the case of C60 molecules.³⁸

All the calculations for the transfer integrals are performed at the ZINDO³⁹ level with the software Gaussian.²²

Results and discussion

DFT-calculated molecular electronic structures and reorganization energies

Fig. 1 displays the frontier molecular orbitals of the peripherally substituted triindoles **1–3**. The HOMO and LUMO orbitals are doubly degenerated as a consequence of the C_3 symmetry of these systems. In all the cases, the HOMO matches very well with the work function of gold $W(\text{Au}) = 5.1 \text{ eV}$,⁴⁰ therefore hole injection from this electrode is expected to occur without significant barrier. The HOMO values are slightly affected by the peripheral substitution when compared to the unsubstituted triindole, whereas LUMO is moderately destabilized upon the insertion of the spacer groups between the triindole and the external alkyl chains. This results in a HOMO–LUMO gap decrease in the phenyl and alkynyl-substituted **2–3** systems, with a more pronounced effect in **3**; this is in line with the higher contribution to the alkynyl groups in the molecular orbital density of the HOMO and LUMO orbitals. This difference in the wave function of the frontier molecular orbital upon peripheral alkynyl substitution might influence the electronic coupling within the stacks as will be discussed below.

We have calculated the intramolecular reorganization energy associated with hole transfer (λ_h) that reflects the geometric changes needed to accommodate charge as a prerequisite for efficient transport. Note that the smaller the λ_h , the larger the expected charge mobility. As seen in Fig. 2, the λ_h values for the peripherally substituted triindoles **1–3** are in the range 169–229 meV. These values are on the same order than that calculated for benchmarking hole-transport materials such as rubrene (159 meV).⁴¹ Interestingly, λ_h values are slightly affected upon the insertion of alkyl groups in the periphery (229 meV for compound **1** and 232 meV for its unsubstituted analogue

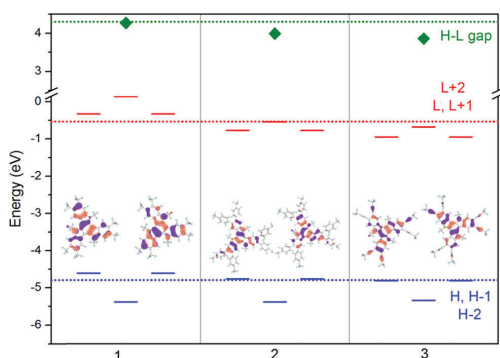


Fig. 1 DFT-calculated molecular orbital energies (B3LYP/6-31G** level) for triindoles **1–3**. The values shown as dotted lines correspond to those calculated for a non-peripherally substituted triindole homologue. The HOMO and HOMO–1 topologies of triindoles **1–3** are also shown.

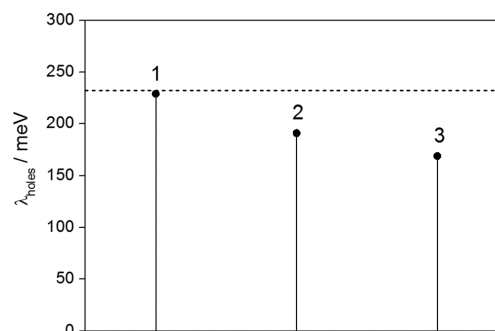


Fig. 2 DFT-calculated reorganization energy values for holes (λ_h) for triindoles **1–3** at the B3LYP/6-31G** level. The values shown as dotted lines correspond to those calculated for a non-peripherally substituted triindole homologue.

denoted as dotted lines in Fig. 2). However, the insertion of a connecting group between the triindole and the external alkyl groups lowers λ_h in the following order alkynyl-substituted **3** (169 meV) < phenyl-substituted **2** (191 meV). A decrease in the λ_h values upon end-substitution with phenylalkyl groups has also been recently found in perylene tetracarboxylic diimides.⁴² The lower λ_h values found in **3** can be assigned to the fact that the HOMO_s are spread out over both the triindole core and the peripheral alkynyl substituent, so that the ionization does not result in significant geometrical change, leading to lower reorganization energies.

It has been previously found that triindole derivatives show a clear preference to organize into stacks both in solution, in mesophase and in solid state. Experimental ¹H-NMR in the solution and single crystal XRD data on different triindole derivatives suggest that the preferred arrangement of the triindole molecules along the columns consists of an alternated configuration, in which each molecule is rotated by 60° with respect to the next molecular unit.^{11,13,43} However, there is still no clear understanding of the impact of peripheral substitution on the molecular stacking within the columnar arrangement. Fig. 3 displays the electrostatic surface potentials (ESPs) for triindoles **1–3**. Note that ESPs have emerged as a powerful predictive tool for the interpretation of noncovalent π – π interactions.^{44–46} The central phenyl ring of the triindole cores is electron deficient (with positive ESP regions) as a consequence of the electron-withdrawing effect of the nitrogen atoms (with negative ESP regions); this pattern is similar to the series of triindoles **1–3**. Interestingly, the external phenyl rings display more negative ESPs. This electrostatic complementarity of the C_3 triindole platform is probably favouring the cofacial 60° staggered conformation. Such an arrangement would minimize the electrostatic repulsion and also benefit attractive CH– π electrostatic interactions between the positive α -CH₂ protons of the *N*-alkyl chains and the external electron rich aromatic systems.^{14,15} The rigid potential energy surface calculated for a cofacial triindole dimer as a function of the rotation around the

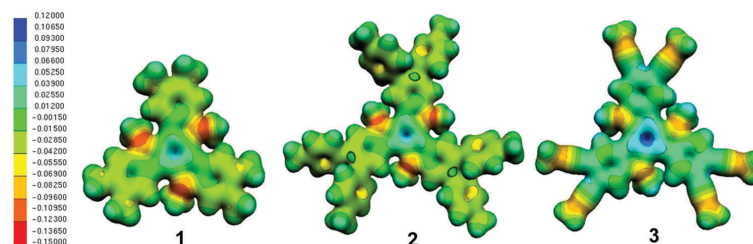


Fig. 3 B3LYP/6-31G** electrostatic surface potentials mapped onto a surface of total electron density for triindoles 1–3. Regions of higher electron density are shown in red and of lower electron density in blue (values in atom units).

stacking axis also supports the experimentally observed staggered structure with an energy minimum located in a 60° (see the ESI†).

Organization of the stacks and transfer integrals

Molecular dynamics (MD) simulations have been successfully used to extract microscopic structure information about the columns of discotic liquid crystals with hexabenzocoronene as an aromatic core,^{47,48} however, no MD study has been performed so far for the triindole-based liquid crystals. Here we report the first MD study where the triindole molecules have been stacked as described in the Methodology sections and the boxes converged to dimensions and densities reported in Table 1 (the convergence of the density can be seen in the curves of Fig. S1–S3 in the ESI†). The peripheral substitution plays a very important role in the structure of the final boxes influencing both the supramolecular stacking inside the column and the distance between the different columns. The influence of the peripheral substitution on the distances and dynamic between the stacks can clearly be seen in Fig. S4–S7 in the ESI† where we project the position of the center of mass of the molecule into the xy plane (where z is the stacking direction). Molecules 1 and 3 present a regular arrangement with a lattice formed of two vectors (24 and 28 Å) and a vector between them around 53 – 54° . It is very interesting to note that for molecule 3, the stack remains quite organized as can be seen from the narrow distribution within the stack. For molecule 2 however, we can see that the introduction of the phenyl group between the core and the alkyl chain has a drastic consequence on the organisation. The lattice is less regular than for molecules 1 and 2 and the spread of the points is quite important. This difference in the organisation between the stacks for the three molecules will have some consequences inside the stacks.

To describe the fluctuation in the stacks, we propose to follow three parameters defined in an analogous way to the so-called Lavery's parameters for DNA.⁴⁹ Since the three molecules have a C_3 main axis out of plane of the molecule, we define three vectors following the C–N bond as illustrated in Fig. 4 chosen to identify the relative orientation of successive molecules in the stack direction. The distance between the core centres in the stacking direction is taken as the centroid of the three C–N bonds, and is named rise. The twist is defined as the rotation angle between the vectors of the adjacent molecules, and the shift is the

Table 1 Dimensions of boxes (nm) and densities (kg m^{-3}) after the NPT dynamics

Molecule	x	y	z	Density
1	11.18	9.66	9.19	906
2	11.53	10.37	9.74	942
3	11.32	9.86	8.30	956

displacement of the core of adjacent molecules with respect to the main axis of the columnar stack (see the inset in Fig. 4).

Fig. 4 shows the distribution calculated over all the molecules in the box of the rise, twist and shift parameters for molecules 1, 2 and 3. It appears that 3 shows a very clear separation for the first and second shells while 1 and 2 present more disorder. Filtering couples of nearby molecules based on the core distance, we can thus identify the nearest neighbours in the columnar stack for all the three systems. We also choose only neighbouring couples belonging to the same stack *i.e.* presenting a shift lower than 8 Å. The distributions for the twist angles (Fig. 4) are mainly centred on 60 degrees, with the distribution of 1 being wider than that of 2, in turn wider than 3. Also, some angles are far from the main peak of the distribution, these are interpreted as defects in the columnar stack. For example this is particularly clear for 1, where some couples of molecules have a quite small twist (lower than 30° or higher than 90°). For this to be possible, they must be slightly shifted to the side, thus breaking the columnar channel. The modification on the side chains of 3 favours the locking of the twist angle around 60° , increasing the intensity of the peak of the distribution in Fig. 4. In the distribution of 1 and 2 instead we can notice that more flexibility for the twist, and thus more shift is allowed in the stack.

The increased order of 3 is also reflected in the transfer integrals population, leading to a slight increase of transfer integral values for the locked configuration of 3 (Fig. 5). 2 seems instead to have the widest shift distribution (Fig. 4) thus resulting in a less defined columnar channel and a subsequent decrease in the magnitude of the transfer integrals (Fig. 5). As mentioned previously, large shifts can be associated with disruption in the columnar channels and thus we can rationalize the longer tails of the transfer integral distribution for 1 and 2. Finally, the analysis of the transfer integrals population, in parallel to deformation parameters (rise, twist and shift), allows

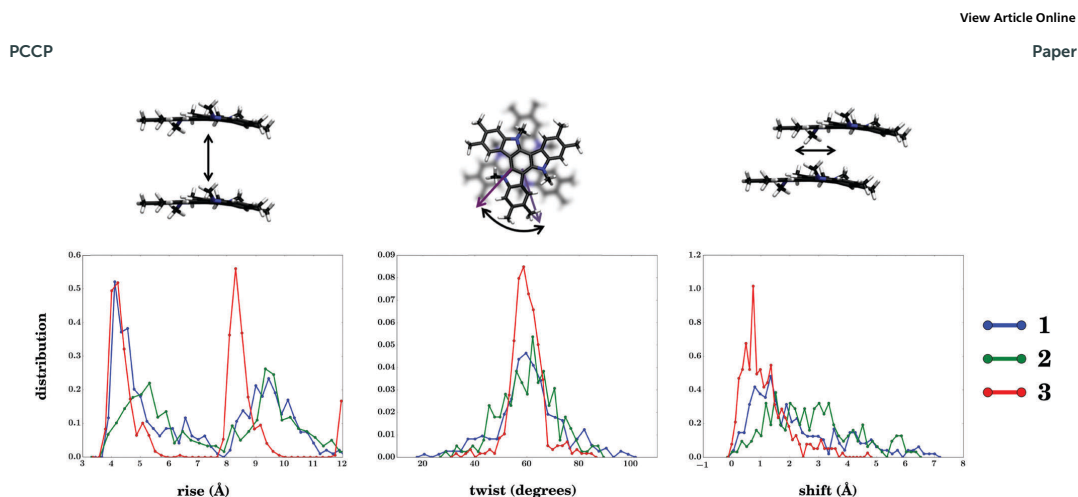


Fig. 4 Rise, twist and shift distribution for boxes of triindoles **1**, **2** and **3**.

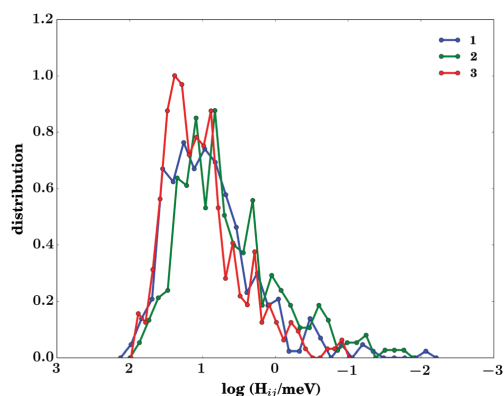


Fig. 5 Transfer integral distributions between nearest neighbours in the same stack.

rationalizing the experimental results showing a greater mobility for **3** than for **1** and **2**.¹²

Conclusions

In summary, the role of the peripheral substitution on the main charge transport parameters of the triindole liquid crystals has been investigated by combining the quantum chemical calculations and atomistic molecular dynamics (MD) methods. To the best of our knowledge, this is the first work that evaluates the correlation between the molecular electronic structure and the microscopic structure of columns in triindole-based discotic liquid crystals with their charge transport properties. While HOMOs are localized in the central triindole core in **1** and **2**, the peripheral alkynyl substituent contributes to the molecular density of the HOMO in **3**, leading

to lower reorganization energies. The microscopic structure information about the columns (*i.e.*, the distribution of the rise, twist and shift parameters) demonstrates a higher degree of order in **3**, with a preferred cofacial 60° staggered conformation, in agreement with the electrostatic surface potentials. Larger values for the transfer integrals with a narrowest shift distribution are also predicted for **3**, in consonance with a more defined columnar channel. Therefore, the lower reorganization energies and the larger transfer integrals suggest that alkynyl-substituted **3** is expected to have the largest intrinsic hole mobilities, which is in good agreement with the experimental data. We conclude that the insertion of alkynyl spacer between the cores and the external flexible alkyl chains in discotic liquid crystals would be a promising strategy to obtain high mobility in columnar phases.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

D.A.S.F. gratefully acknowledges the financial support from CNPq, grants 304020/2016-8 and 407682/2013-9, and FAP-DF grants 0193.001.062/2015 and 193.001.284/2016. A.C.S.C thanks Leticia Vieira Marques for her help in the construction of the first triindole models. ML thanks SeRC (Swedish e-Science Research Center) for funding and SNIC (Swedish National Infrastructure for Computing) for providing computer resources (project ID snic2015-1-420). Research at University of Málaga was supported by MINECO (CTQ2015-66897-P) and Junta de Andalucía (P09-4708). BGL acknowledges the financial support from MINECO (CTQ2016-78557-R) and Comunidad de Madrid S2013/MIT.

References

- 1 P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystal*, Oxford University Press, 7th edn, 1995.
- 2 D. Andrienko, *Introduction to Liquid Crystal*, International Max Planck Research School, 2006.
- 3 T. Wöhrle, I. Wurzbach, J. Kirres, A. Kostidou, N. Kapernaum, J. Litterscheidt, J. C. Haenle, P. Staffeld, A. Baro, F. Giesselmann and S. Laschat, *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 1139.
- 4 B. R. Kaafarani, *Chem. Mater.*, 2011, **23**, 378.
- 5 M. O'Neill and S. M. Kelly, *Adv. Mater.*, 2011, **23**, 566.
- 6 W. Pisula, M. Zorn, J. Y. Chang, K. Müllen and R. Zentel, *Macromol. Rapid Commun.*, 2009, **30**, 1179.
- 7 C. Ruiz, E. M. García-Frutos, G. Hennrich and B. Gómez-Lor, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2012, **3**, 1428.
- 8 S. Sergeyev, W. Pisula and Y. H. Geerts, *Chem. Soc. Rev.*, 2007, **36**, 1902.
- 9 A. R. Murphy and J. M. Fréchet, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 1066.
- 10 J. Wu, W. Pisula and K. Müllen, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 718.
- 11 M. Talarico, R. Termine, E. M. García-Frutos, A. Omenat, J. L. Serrano, B. Gómez-Lor and A. Golemme, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 6589.
- 12 E. M. García-Frutos, U. K. Pandey, R. Termine, A. Omenat, J. Barberá, J. L. Serrano, A. Golemme and B. Gómez-Lor, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, **50**, 7399.
- 13 C. Ruiz, U. K. Pandey, R. Termine, E. M. García-Frutos, G. López-Espejo, R. P. Ortiz, W. Huang, T. J. Marks, A. Facchetti, M. C. Ruiz Delgado, A. Golemme and B. Gómez-Lor, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, **8**, 26964.
- 14 E. M. García-Frutos, A. Omenat, J. Barbera, J. L. Serrano and B. Gomez-Lor, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 6831.
- 15 E. M. García-Frutos, G. Hennrich, E. Gutierrez, A. Monge and B. Gómez-Lor, *J. Org. Chem.*, 2010, **75**, 1070.
- 16 A. Benito-Hernández, U. K. Pandey, E. Cavero, R. Termine, E. M. García-Frutos, J. L. Serrano, A. Golemme and B. Gómez-Lor, *Chem. Mater.*, 2013, **25**, 117.
- 17 A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5648.
- 18 C. T. Lee, W. T. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1988, **37**, 785.
- 19 P. C. Hariharan and J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta*, 1973, **28**, 213.
- 20 W. J. Hehre, R. Ditchfield and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 1972, **56**, 2257.
- 21 M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. Defrees and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 1982, **77**, 3654.
- 22 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski and D. J. Fox, *Gaussian 09, Revision C.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- 23 C. Ruiz, E. M. García-Frutos, D. A. da Silva Filho, J. T. López Navarrete, M. C. Ruiz Delgado and B. Gómez-Lor, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 5470.
- 24 <http://www.chemcraftprog.com>.
- 25 J. L. Bredas, D. Beljonne, V. Coropceanu and J. Cornil, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 4971.
- 26 H. J. C. Berendsen, D. van der Spoel and R. van Drunen, *Comput. Phys. Commun.*, 1995, **91**, 43.
- 27 E. Lindahl, B. Hess and D. van der Spoel, *J. Mol. Model.*, 2001, **7**, 306.
- 28 D. Van der Spoel, E. Lindahl, B. Hess, G. Groenhof, A. E. Mark and H. J. C. Berendsen, *J. Comput. Chem.*, 2005, **26**, 1701.
- 29 B. Hess, C. Kutzner, D. van der Spoel and E. Lindahl, *J. Chem. Theory Comput.*, 2008, **4**, 435.
- 30 S. Pronk, S. Pall, R. Schulz, P. Larsson, P. Bjelkmar, R. Apostolov, M. R. Shirts, J. C. Smith, P. M. Kasson, D. van der Spoel, B. Hess and E. Lindahl, *Bioinformatics*, 2013, **29**, 845.
- 31 H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola and J. R. Haak, *J. Chem. Phys.*, 1984, **81**, 3684.
- 32 M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer simulation of liquids*, Oxford University Press, 1987.
- 33 W. L. Jorgensen and J. Tirado-Rives, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 1657.
- 34 W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell and J. Tirado-Rives, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 11225.
- 35 M. Bixon and S. Lifson, *Tetrahedron*, 1967, **23**, 769.
- 36 J. Kirkpatrick, *Int. J. Quantum Chem.*, 2008, **108**, 51.
- 37 B. Baumeier, J. Kirkpatrick and D. Andrienko, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 11103.
- 38 R. Volpi, S. Kottravil, M. S. Nørby, S. Stafström and M. Linares, *J. Chem. Theory Comput.*, 2016, 812.
- 39 M. C. Zerner, G. H. Loew, R. F. Kirchner and U. T. Mueller-Westerhoff, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 589.
- 40 A. Kahn, *Mater. Horiz.*, 2016, **3**, 7.
- 41 D. A. da Silva Filho, E. G. Kim and J. L. Bredas, *Adv. Mater.*, 2005, **17**, 1072.
- 42 M. C. Ruiz Delgado, E. G. Kim, D. A. da Silva Filho and J. L. Bredas, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 3375.
- 43 E. M. García-Frutos, E. Gutierrez-Puebla, M. A. Monge, R. Ramírez, P. Andrés, A. D. Andrés and B. Gómez-Lor, *Org. Electron.*, 2009, **10**, 643.
- 44 E. A. Meyer, R. K. Castellano and F. Diederich, *Angew. Chem.*, 2003, **115**, 1244.

[View Article Online](#)

PCCP

Paper

- 45 E. A. Meyer, R. K. Castellano and F. Diederich, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2003, **42**, 1210.
- 46 A. L. Ringer and C. D. Sherrill, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 4574.
- 47 S. Bag, V. Maingi, P. K. Maiti, J. Yelk, M. A. Glaser, D. M. Walba and N. A. Clark, *J. Chem. Phys.*, 2015, **143**, 144505.
- 48 J. Kirkpatrick, V. Marcon, J. Nelson, K. Kremer and D. Andrienko, *Phys. Rev. Lett.*, 2007, **98**, 227402.
- 49 R. Lavery, K. Zakrzewska, D. Beveridge, T. C. Bishop, D. A. Case, T. Cheatham, S. Dixit, B. Jayaram, F. Lankas and C. Laughton, *Nucleic Acids Res.*, 2010, **38**, 299.

Referências Bibliográficas

- [1] Brédas, J. L.; Beljonne, D; Coropceanu, V.; Cornil, J., *Chem. Rev.*, **104**, 4971-5003 (2004).
- [2] Coropceanu, V.; Cornil, J.; da Silva Filho, D. A.; Olivier, Y.; Silbey, R.; Brédas, J.L., *Chem. Rev.*, **107**, 926-952 (2007).
- [3] Brédas, J. L.; Calbert, J. P.; da Silva Filho, D. A.; Cornil, J., *PNAS.*, **99**, 5804-5809 (2002).
- [4] Ruiz, C.; García-Frutos, E. M.; Hennrich, G.; Gómez-Lor, B., *J. Chem. Phys. Lett.*, **3**, 1428-1436 (2012).
- [5] García-Frutos, E. M. ; Pandey, U. K.; Termine, R.; Omenat, A.; Barberá, J.; Serrano, J. L.; Golemme, A.; Gómez-Lor, B., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 7399-7402, (2011).
- [6] Bendito-Hernández, A.; Pandey, U. K.; Cavero, E.; Termine, R.; García-Frutos, E. M.; Serrano, J. L.; Golemme, A.; Gómez-Lor, B., *Chem. Mater.*, **25**, 117-121, (2013).
- [7] García-Frutos, E. M.; Gutierrez-Puebla, E.; Monge, M. A.; Ramírez, R.; de Andrés, P.; Ramírez, R.; Gómez-Lor, B., *Org. Electron.*, **10**, 643-652 (2009).
- [8] Talarico, M.; Termine, R.; García-Frutos, E. M.; Omenat, A.; Serrano, J. L.; Gómez-Lor, B.; Golemme, A., *Chem. Mater.*, **20**, 6589-6591 (2008).
- [9] Gómez-Lor, B.; Alonso, B; Omenat, A.; Serrano, J. L., *Chem. Commun.*, **45**, 5012-5014 (2006).
- [10] Goubard, F.; Dumur, F., *RSC Adv.*, **5**, 3521-3551 (2015).
- [11] Ruiz, C.; Arrechea-Marcos, I.; Benito-Hernández, A.; Gutierrez-Puebla, E.; *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 2695-2728 (2010).
- [12] Kanibolotsky, A. L.; Perepichka, I. F.; Skabara, P. J., *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 2695-2728 (2010).

- [13] García-Frutos, E. M.; Coyab, C.; Gutierrez, E.; Monge, A.; Andrés, A.; Gómez-Lor, B., *Proc. of SPIE.*, **7778**, 777806-2 (2010).
- [14] Reinitzer, F., *Liquid Crystals.*, **5**, 7-18, (1989).
- [15] Bechtold, I. H., *Revista Brasileira de Ensino de Física.*, **27**, 333-342, (2005).
- [16] S. Chandrasekhar, F. R. S., *Liquid Crystals*, 2nd ed., Cambridge University Press, (1992).
- [17] Andrienko, D., *Journal of Molecular Liquids.*, **xx**, xxx-xxx, (2018).
- [18] Lev M. Blinov, L. M., *Structure and Properties of Liquid Crystals*, Springer, (2011).
- [19] S Chandrasekhar; Sadashiva, B. K.; Suresh, K. A., *Pramana.*, **9**, 471-480, (1977).
- [20] S. Chandrasekhar, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **309**, 93-103, (1983).
- [21] Wohrle, T.; Wurzbach, I.; Kirres, J.; Kostidou, A.; Kapernaum, N.; Litterscheidt, J.; Haenle, J. C.; Staffeld, P.; Baro, A.; Giesselmann, F.; Laschat, S., *Chem. Rev.*, **116**, 1139-1241, (2016).
- [22] García-Frutos, E. M.; Omenat, A.; Barberá, J.; Serrano, J. L.; Gómez-Lor, B., *J. Mater. Chem.*, **21**, 6831-6836 (2011).
- [23] Gallego-Gómez, F.; García-Frutos, E. M.; Villalvilla, J. M.; Quintana, J. A.; Gutierrez-Puebla, E.; Monge, A.; Díaz-García, M. A.; Gómez-Lor, B., *Adv. Func. Mater.*, **21**, 738-745 (2011).
- [24] Gómez-Lor, B.; Hennrich, G.; Alonso, B; Monge, A.; Gutierrez-Puebla, E.; Echavarren, A. M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 4491-4494 (2006).
- [25] García-Frutos, E. M.; Gómez-Lor, B.; Monge, A.; Gutierrez-Puebla, E.; Alkorta, I.; Elguero, J., *Chem. Eur. J.*, **14**, 8555-8561 (2008).
- [26] García-Frutos, E. M.; Hennrich, G.; Gutierrez, E.; Monge, A.; Gómez-Lor, B., *J. Org. Chem.*, **75**, 1070-1076 (2010).
- [27] García-Frutos, E. M.; Gómez-Lor, B., *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 9173-9177 (2008).

- [28] Ogaki, T.; Ohta, E.; Oda, Y.; Sato, H.; Matsui, Y.; Kumeda, M.; Ikeda, H., *J. Org. Chem.*, **6**, 290-296 (2017).
- [29] Sharma, R.; Maragani, R.; Misra, R., *New J. Chem.*, **42**, 882-890 (2018).
- [30] Szabo, A.; and Ostlund, N. S., *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Eletronic Structure Theory*, Dover Publications, (1989).
- [31] Morgon, N.; Coutinho, K., *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular* Editora Livraria da Física, São Paulo, (2007).
- [32] Leach, A. R. *Molecular Modelling: Principles and Applications*, San Francisco: Prentice Hall (2001).
- [33] Vianna, J. D. M.; Fazzio, A.; Canuto, S., *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional*, Editora Livraria da Física, São Paulo, (2004).
- [34] da Silva Filho, D. A., *Estudo Teórico da Fluorescência Dupla em 9-Antril Oligotiofenos e da Adsorção de Moléculas Orgânicas em uma Superfície de Grafite*, Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, (2003).
- [35] Slater, J. C., *Physical Review*, **34**, 1293-1322 (1929).
- [36] Hohenberg, P.; Kohn, W., *Physical Review B*, **136**, 864-871 (1964).
- [37] Kohn, W.; Sham, L. J., *Physical Review*, **140**, 1133-1138 (1965).
- [38] I. T. Lima; Estudo Teórico do Transporte de Carga em Semicondutores Orgânicos e das Propriedades Eletrônicas e Ópticas de Moléculas Conjugadas. Tese de Dotorado- Universidade de Brasília, Brasília, DF, (2015).
- [39] Becke, A. D., *J. Chem. Phys.*, **98**, 5648-5652 (1993).
- [40] Lee, C.; Yang, W.; Parr R. G., *Phys. Rev. B*, **37**, 785-789 (1988).
- [41] Coelho, L. W. et al, *Aplicação de Mecânica Molecular em Química Inorgânica*, Química Nova, **22**, 396-404 (1999).
- [42] Rapaport, D., *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. New York: Cambridge (1995).

- [43] A. C. S. Camilo; Avaliação do Impacto das Vibrações Intra e Intermoleculares no Transporte de Cargas em Semicondutores Orgânicos. Dissertação de Mestrado- Universidade de Brasília, Brasília, DF, (2014).
- [44] Allen, M.; Tildesley, D., *Computer Simulation of Liquids*, New York: Clarendon Press. Oxford (1987).
- [45] Lemos, N. A. *Mecânica Analítica*, São Paulo: Editora Livraria da Física (2007).
- [46] Goldstein, H.; Poole, C.; Safko, J., *Classical Mechanics*, Columbia: Addison Wesley (2000).
- [47] Cramer, C. J., *Essential of Computational Chemistry-Theories and Models*, Minnesota (USA): John Wiley e Sons, LTD (2002).
- [48] Oswaldo, S., *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*, Editora UNESP (1995).
- [49] Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compound*, JOHN WILEY & SONS, LTD (1997).
- [50] Ferraro, J. R.; Nakamoto, K.; Brown, C. W., *Introductory Raman Spectroscopy*, Elsevier (2003).
- [51] Derek A. L., *The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules*, JOHN WILEY & SONS, LTD (2002).
- [52] Wartewing, S., *IR and Raman Spectroscopy: Fundamental processing*, WILEY-VCH (2003).
- [53] Merrick, J. P.; Moran, D.; Radom, L., *J. Phys. Chem. A*, **111**, 11683-11700 (2007).
- [54] Baumeier, B.; Kirkpatrick, J.; Andrienko, D., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 11103-11113 (2010).
- [55] Beaujuge, P. M.; Reynolds, J. R. C., *Chem. Rev.*, **110**, 268-320 (2010)
- [56] Ruiz, C.; García-Frutos, E. M.; da Silva Filho, D. A.; Navarrete, J. T. L.; Delgado, M. C. R.; Gómez-Lor. B., *J. Chem. Phys.*, **118**, 5470-5477, (2014).

- [57] Marcus, R. A., *Rev. Mod. Phys.*, **65**, 599-610 (1993).
- [58] Marcus, R. A., *J. Chem. Phys.*, **24**, 966-978 (1956).
- [59] Marcus, R. A.; Sutin, N., *Biochim. Biophys. Acta.*, **811**, 265-322 (1985).
- [60] Kirkpatrick, J., *Int. J. Quantum Chem.*, **108**, 51-56 (2008).
- [61] Ye, Q.; Chang, J.; Shao, J.; Chi, C. , *J. Mater. Chem.*, **22**, 13180-13186 (2012).
- [62] Harihara. P. c.; Pople, J. A., *Theor. Chim. Acta*, **28**, 213-222 (1973).
- [63] Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A., *J. Chem. Phys.*, **56**, 2257 (1972).
- [64] Francl, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J.; Binkley, J. S.; Gordon, M. S.; Defrees, D. J.; Pople, J. A., *J. Chem. Phys.*, **77**, 3654-3665 (1982).
- [65] 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.; Gomperts, 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.; Cioslowski, J.; Fox, D. J., *Gaussian 09, Revision C.01 Inc., Wallingford C. T.*, (2009).
- [66] Kahn, A., *Mater. Horiz*, **3**, 7 (2016).
- [67] da Silva Filho, D. A.; Kim, E. G.; Bredás, J. L., *Adv. Mater.*, **17**, 1072-1076 (2005).
- [68] Meyer, E. K.; Castellano, R. F.; Diederich, F., *Angew. Chem.*, **115**, 1244 (2003).

- [69] Meyer, E. A.; Castellano, R. K.; Diederich, F., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **42**, 1210 (2003).
- [70] Ringer, A. L.; Sherrill, C. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 4574 (2009).
- [71] Talarico, M.; Termine, R.; García-Frutos, E. M.; Omenat, A.; Serrano, J. L.; Gómez-Lor, B.; Golemme, A., *Chem. Mater.*, **20**, 6589 (2008).
- [72] Ruiz, C.; Pandey, U. K.; Termine, R.; García-Frutos, E. M.; López-Espejo, G.; Ortiz, R. P.; Huang, W.; Marks, T. J.; Facchetti, A.; Delgado, M. C. R.; Golemme, A.; Gómez-Lor, B., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 26964 (2016).
- [73] Volpi, R.; Camilo, A. C. S.; da Silva Filho, D. A.; Navarrete, J. T. L.; Gómez-Lor, B.; M. Carme n Ruiz Delgado, M. C. R.; Linares, M., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**, 24202-24208 (2017).
- [74] Berendsen, H. J. C.; Van der Spoel, D.; Van Drunen, R., *Comput. Phys. Commun.*, **91**, 43 (1995).
- [75] Lindahl, E.; Hess, B.; Van der Spoel, D., *J. Mol. Model.*, **7**, 306, (2001)
- [76] Van der Spoel, D.; Lindahl, E.; Hess, B.; Groenhof, G.; Mark, A. E.; Berendsen, H. J. C., *J. Comput. Chem.* , **26** , 1701 (2005)
- [77] Hess, B.; Kutzner, C.; Van der Spoel, D.; Lindahl, E., *J. Chem. Theory Comput.*, **4**, 435 (2008).
- [78] Pronk, S.; Pall, S.; Schulz, R.; Larsson, P.; Bjelkmar, P.; Apostolov, R.; Shirts, M. R.; Smith, J. C.; Kasson, P. M.; Van der Spoel, D.; Hess, B.; Lindahl, E., *Bioinformatics* , **29**, 845 (2013).
- [79] Jorgensen, W. L.; Tirado-Rives, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 1657 (1988).
- [80] Jorgensen, W. L.; Maxwell, D. S.; Tirado-Rives, J., *J. Am. Chem. Soc.* , **118**, 11225 (1996).
- [81] Hanifi, D.; Cao, D.; Klivansky, L. M.; Liu, Y., *Chem. Commun.*, **47**, 3454-3456 (2011).

- [82] Thirion, D.; Rault-Berthelot, J.; Vignau, L.; Poriel, C., *Org. Lett.*, **13**, 4418-4421 (2011).
- [83] Adamo, C.; Jacquemin, D., *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 845-856 (2013).
- [84] Chen, J.-H.; Wang, S.-A.; Liu, Y.-H.; Wong, K.-T., *Org. Lett.*, **16**, 4168-4171 (2011).
- [85] Kao, M.-T.; Chen, J.-H.; Chu, Y.-Y.; Tseng, K.-P.; Hsu, C.-H.; Wong, K.-T.; Chang, C.-W.; Hsu, C.-P.; and Liu, Y.-H., *Org. Lett.*, **7**, 1714-1717 (2011).
- [86] Ruiz, C.; Arrechea-Marcos, I.; Benito-Hernández, A.; Gutierrez-Puebla, E.; Monge, M. .A.; Navarrete, J. T. L.; Delgado, M. C.; Ortiz, R. P.; Gómez-Lor, B., *J. Mater. Chem. C*, **6**, 50-56 (2018).
- [87] Oliva, M. M.; Casado, J.; Navarrete, J. T. L., *J. Phys. Chem. B*, **111**, 4026-4035 (2007).
- [88] Ferrer, F. J. A.; Santoro, F., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 13549-13563 (2012).
- [89] Santoro, F.; Lami, A.; Improta, R.; Bloino, J.; Barone, V., *J. Phys.*, **128**, 224311-17 (2008).