



Universidade Federal da Bahia  
Instituto de Química  
Programa de Pós-graduação em Química

**Estudo teórico das propriedades fotofísicas em sistemas  
 $\pi$ -conjugados: uma abordagem computacional.**

**Ives Túlio Oliveira dos Santos**

Tese de Doutorado

Salvador/BA

2023

**Ives Túlio Oliveira dos Santos**

Tese de Doutorado

**Estudo teórico das propriedades fotofísicas em  
sistemas  $\pi$ -conjugados: uma abordagem  
computacional.**

Tese de Doutorado apresentada ao  
Programa de Pós-graduação em  
Química do Instituto de Química da  
Universidade Federal da Bahia para  
obtenção do Título de Doutor em  
Química.

Salvador/BA

2023




SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA


TERMO DE APROVAÇÃO


IVES TÚLIO OLIVEIRA DOS SANTOS

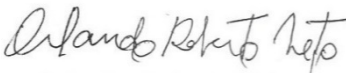
"ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS EM SISTEMAS PI-  
CONJUGADOS: UMA ABORDAGEM COMPUTACIONAL"


Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor(a) em Química,  
Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Prof. Dr. Tiago Vinicius Alves   
Doutorado em Ciências, Universidade de São Paulo (USP)  
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. André Alexandre Vieira   
Doutorado em Química, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)  
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Gabriel Christiano da Silva   
Doutorado em Química, Universidade de São Paulo (USP)  
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Orlando Roberto   
Doutorado em Química, Universidade de São Paulo (USP)  
Instituto de Estudos Avançados – Centro Técnico Aeroespacial (DCTA)  
CPF 010.430.168-64

Prof. Dr. Júlio Cosme Santos da Silva   
Doutorado em Química, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG)  
Universidade Federal de Alagoas

Salvador, 24 de Abril de 2023

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Universitária de  
Ciências e Tecnologias Prof. Omar Catunda, SIBI – UFBA.

S237 Santos, Ives Túlio Oliveira dos

Estudo teórico das propriedades fotofísicas em sistemas  
 $\pi$ -conjugados: uma abordagem computacional / Ives Túlio  
Oliveira dos Santos. – Salvador, 2023.

104 f.

Orientador: Prof. Dr. Tiago Vinícius Alves

Tese (Doutorado) – Universidade Federal da Bahia.  
Instituto de Química, 2023.

1. Química computacional. 2. Espectroscopia. 3.  
Transferência de carga. I. Alves, Tiago Vinícius. II.  
Universidade Federal da Bahia. III. Título.

CDU:543.42:004

”Eis uma força motriz mais poderosa que o vapor, a eletricidade e a energia atômica: a vontade”.

Albert Einstein

# Agradecimentos

Agradeço...

Aos meus pais Edilson Santos e Irismar Santos por eu ser quem sou e estar onde estou.

Aos meus colegas de pós.

Ao meu orientador Prof. Dr. Tiago Alvez pela oportunidade.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

A todos que de alguma forma contribuíram com essa trajetória.

A mim pelas escolhas tomadas.

SANTOS, I. T.O., **Estudo teórico das propriedades fotofísicas de sistemas  $\pi$ -conjugados: uma abordagem computacional**. 2023. 104 p. Tese de Doutorado - Programa de Pós-graduação em Química. Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia.

## Resumo

Neste trabalho, os parâmetros estruturais e fotofísicos para diferentes sistemas  $\pi$ -conjugados foram estudados objetivando a avaliação de sua viabilidade para futuras aplicações em dispositivos eletrônicos. Mais especificamente, como estrutura do carço, escolheram-se os sistemas difluoreto de boro-dipirrometeno (BODIY) e fenotiazina. Diferentes propostas de substituições simétricas foram estabelecidas, utilizando grupos doadores e receptores de elétrons. Numa primeira etapa, foi realizada a construção de um benchmark energético para buscar o melhor conjunto funcional/base para a obtenção de propriedades eletrônicas dos sistemas estudados. Nesta etapa, o nível de teoria CAM-B3LYP/6-31+G(d,p) foi escolhido para os cálculos TD-DFT. No aspecto das propriedades fotofísicas, além das grandes distorções geométricas nas estruturas propostas, as variações nas densidades e energéticas dos derivados propostos foram responsáveis pelos deslocamentos das bandas no espectro UV-VIS. Um deslocamento das bandas de absorção para a região do vermelho foi observado para os BODIPYs substituídos com grupos retiradores de elétrons. Para os derivados substituídos com grupos doadores de elétrons, notamos um grande deslocamento das bandas de absorção para a região do azul. Este mesmo comportamento não foi verificado para os derivados da fenotiazina. Os resultados obtidos neste trabalho, são promissores quanto a possibilidade de ajuste das propriedades ópticas do BODIPY, de acordo com as necessidades das aplicações optoeletrônicas, tais como OLEDs e OCS.

**Palavras-chave:** Espectroscopia, Fluorescência, Energia de reorganização, Transferência de carga, OLED.

SANTOS, I. T. O., **Theoretical Study of the Photophysical Properties of  $\pi$ -conjugated Systems: A Computational Approach**. 2023. 103 p. Doctoral Thesis - Graduate Program in Chemistry. Institute of Chemistry, Federal University of Bahia. Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia.

## Abstract

This work studied the structural and photophysical parameters for different  $\pi$ -conjugated systems to evaluate their viability for future applications in electronic devices. More specifically, the boron-dipyrromethene difluoride (BODIY) and phenothiazine structures were chosen as the core. Different proposals for symmetrical substitutions were established, using electron-donating and -withdrawing groups. In the first step, an energy benchmark was built to access the best functional/base set to obtain the electronic properties of the studied systems. The CAM-B3LYP/6-31+G(d,p) theory level was chosen for the TD-DFT calculations. In terms of photophysical properties, variations in the densities and energies of the proposed derivatives were responsible for the shifts in the UV-VIS spectrum. A shift of absorption bands towards the red region was observed for BODIPYs substituted with electron-withdrawing groups. We noticed a significant shift of absorption bands towards the blue region for derivatives substituted with electron-donating groups. This same behavior was not verified for the phenothiazine derivatives. The results obtained in this work are promising, in terms of the possibility of adjusting the optical properties of BODIPY, according to the optoelectronic applications such as OLEDs and OCS.

**Keywords:** Spectroscopy, Fluorescence, Reorganization Energy, Charge Transfer, OLED



# Lista de Abreviaturas

**DFT** - *Density Functional Theory*

**TD-DFT** - *Time-dependent Density Functional Theory*

**NBO** - *Natural Bond Orbital*

**HF** - Hartree-Fock

**KS** - Kohn-Sham

**OKS** - Orbitais de Kohn-Sham

**UV-VIS** - Ultravioleta-visível

**SO** - Spin-Orbital

**FB** - Funções de Base

**OM** - Orbital Molecular

**OMF** - Orbitais Moleculares de Fronteira

**DZ** - *Double Zeta*

**TZ** - *Triple Zeta*

**VDZ** - *Valence Double Zeta*

**OA** - Orbitais Atômicos

**STO** - *Slater Type Orbitals*

**GTO** - *Gaussian Type Orbitals*

**CGTO** - *Contracted Gaussian Type Orbitals*

**PGTO** - *Primitive Gaussian Type Orbitals*

**CGTF** - *Contracted Gaussian-Type Functions*

**CSF** - *Configuration State Function*

**GTO** - *Gaussian-type Orbitals*

**SEP** - Superfície de energia potencial

**SCF** - *Self-consistent Field*

**STO** - *Slater-type Orbitals*

**PIA** - Potencial de Ionização Adiabático

**AEA** - Afinidade Eletrônica Adiabática

**NLS** - *Natural Lewis Structure*

**NAO** - *Natural Atomic Orbital*

**OLEDS** - *Organic Light-Emitting Diode*

**CSOs** - Células Solares Orgânicas

**BODIPY** - Difluoreto de Boro-dipirrometeno

**FEN** - Fenotiazina

# Lista de Tabelas

3.1	Código de identificação dos derivados de BODIPY, utilizados neste estudo	63
3.2	Parâmetros Geométricos ( Ângulo e Comprimento de ligação ) dos derivados do BODIPY nos estados neutro, aniônico e catiônico calculado no nível B3LYP/Def2-SVP . . . . .	65
3.3	Contribuições (%) HOMO e LUMO dos fragmentos individuais dos derivados de BODIPY . . . . .	68
3.4	Energias dos orbitais de fronteira, diferenças energéticas entre eles, potencial de ionização, afinidade eletrônica para os derivados do BODIPY. . . .	69
3.5	Transições eletrônicas, comprimento de onda de absorção, força do oscilador, caracterização da transição, contribuição da transição, descolamento Stokes e comprimento de onda de emissão para o BODIPY e seus derivados	74
3.6	Afinidade eletrônica vertical, afinidade eletrônica adiabática, energias de reorganização e dureza absoluta para o BODIPY e seus derivados . . . . .	78
3.7	Código de identificação para os derivados da Fenotiazina . . . . .	82
3.8	Parâmetros geométricos (ângulo e comprimento de ligação) dos derivados da Fenotiazina nos estados neutro e aniônico, calculados no nível B3LYP/Def2-SVP . . . . .	83
3.9	Contribuições individuais dos fragmentos (%) dos Orbitais Moleculares de fronteira . . . . .	87
3.10	Energias dos orbitais de fronteira, diferenças energéticas entre eles, potencial de ionização, afinidade eletrônica para os derivados da Fenotiazina . .	87

3.11	Transições eletrônicas, comprimento de onda de absorção, força do oscilador, caracterização da transição, contribuição da transição, descolamento Stokes e comprimento de onda de emissão para a Fenotiazina e seus derivados. . . . .	89
3.12	Afinidade eletrônica vertical, afinidade eletrônica adiabática, energias de reorganização e dureza absoluta para a Fenotiazina e seus derivados. . . .	90

# Lista de Figuras

1.1	Representação bidimensional do BODIPY (difluoreto de boro-dipirrometeno)	20
1.2	Representação bidimensional do carço BODIPY e evolução do número de publicações com esse cromóforo de 1990 à 2015 (Fonte: Scifinder, setembro de 2015)	21
1.3	Representação bidimensional da Fenotiazina (10H-dibenzol,4-tiazina)	22
2.1	Ilustração das interações eletrostáticas para uma molécula diatômica.	25
2.2	Funções STO e GTO. Fonte: Ruiz (2011) [1]	36
2.3	Representação do processo de transferência de carga intramolecular	48
2.4	Representação de uma onda eletromagnética.	50
2.5	Digrama de Jablonski. Fonte: Adaptado de Energy Transitions on Jablonski Diagrams. Disponível em: <a href="https://www.ossila.com/pages/jablonski-diagrams">https://www.ossila.com/pages/jablonski-diagrams</a> . Acesso em: 24 mar. 2023	52
2.6	Representação da transição de carga entre o estado inicial $\Psi_i$ e final $\Psi_f$ .	54
3.1	Valores para a primeira e segunda absorção, calculados e os valores experimentais *Ref: [2]. Todos os resultados foram obtidos utilizando a base 6-31G(d,p).	61
3.2	Representação das estruturas moleculares do BODIPY, Fenotiazina e dos grupos substituintes utilizados neste estudo sistemático	62
3.3	Representação tridimensional para as estruturas moleculares dos derivados de BODIPY, investigadas neste estudo.	63
3.4	Representação dos parâmetros geométricos avaliados para as estruturas do BODIPY	64

3.5	Orbitais Moleculares de Fronteira para os sistemas investigados neste estudo (BOD-A0 a BOD-A4 . . . . .)	67
3.6	Orbitais Moleculares de Fronteira para os sistemas investigados neste estudo (BOD-B0 a BOD-B4 . . . . .)	67
3.7	Energias de Band-Gap para o BODIPY e seus derivados (em eV) . . . . .	73
3.8	Espectro de Absorção dos derivados de BODIPY - CAM-B3LYP/6-31G(d,p) 75	
3.9	Espectro de fluorescência para os derivados de BODPIPY, obtidos no nível de teoria CAM-B3LYP/6-31G(d,p) . . . . .	76
3.10	Valores para o deslocamento Stokes para BODPIPY e seus derivados . . .	77
3.11	Superfícies de potencial eletrostático obtidos no nível de teoria B3LYP/6-31G(d,p) para o BODIPY e seus derivados. . . . .	80
3.12	Representação tridimensional das estruturas moleculares para os derivados da Fenotiazina . . . . .	82
3.13	Indicação dos parâmetros geométricos para a Fenotiazina . . . . .	83
3.14	Orbitais Moleculares de Fronteira para os sistemas investigados neste estudo (FEN-A0 a FEN-A4 . . . . .)	85
3.15	Orbitais Moleculares de Fronteira para os sistemas investigados neste estudo (FEN-B0 a FEN-B4 . . . . .)	86
3.16	Energias de Band-Gap para a Fenotiazina e seus derivados (em eV) . . . .	89

# Sumário

<b>Sumário</b>	<b>14</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>16</b>
1.1 Sistemas químicos estudados . . . . .	20
1.1.1 Boro-dipirróis (BODIPY) . . . . .	20
1.1.2 Fenotiazina . . . . .	22
<b>2 Fundamentação Teórica</b>	<b>24</b>
2.1 Métodos de Estrutura Eletrônica . . . . .	24
2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer . . . . .	26
2.3 Método Hartree-Fock . . . . .	28
2.3.1 Equação de Hartree-Fock-Roothan . . . . .	33
2.3.2 Funções de Base . . . . .	35
2.4 Teoria do Funcional de Densidade - DFT . . . . .	39
2.4.1 Equações de Kohn-Sham . . . . .	39
2.4.2 Funcionais de Troca e Correlação . . . . .	43
2.4.3 DFT dependente do Tempo (TD-DFT) . . . . .	45
2.5 Transferência de Carga . . . . .	46
2.5.1 Energia de Reorganização . . . . .	48
2.6 Fundamentos de Espectroscopia Molecular . . . . .	49
2.6.1 Ondas Clássicas - Revisão . . . . .	49
2.6.2 Interação Onda-Matéria . . . . .	50
2.6.3 Diagrama de Jablonski . . . . .	51

2.6.4	Espectroscopia Eletrônica . . . . .	53
2.6.5	Momento de Transição . . . . .	54
2.7	Dureza Absoluta . . . . .	56
2.8	Análise Populacional . . . . .	56
2.8.1	Análise Populacional de Mulliken . . . . .	57
<b>3</b>	<b>Resultados e Discussões</b>	<b>59</b>
3.1	Detalhes Computacionais . . . . .	59
3.2	Resultados BODIPY . . . . .	62
3.2.1	Parâmetros Geométricos . . . . .	63
3.2.2	Orbitais Moleculares de Fronteira, Transições eletrônicas . . . . .	66
3.2.3	Espectros de Absorção e Fluorescência . . . . .	74
3.2.4	Transporte de Carga e Estabilidade . . . . .	78
3.3	Resultados Fenotiazina . . . . .	81
3.3.1	Parâmetros Geométricos . . . . .	82
3.3.2	Orbitais moleculares de fronteira . . . . .	84
3.3.3	Absorção e Fluorescência . . . . .	88
3.3.4	Transporte de Carga e Estabilidade . . . . .	90
<b>4</b>	<b>Conclusão</b>	<b>92</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>94</b>



# Capítulo 1

## Introdução

Atualmente, a palavra ciência tem dois significados: a investigação do mundo que nos rodeia, e como essa investigação é realizada ou, método científico. Vários ramos da ciência investigam literalmente tudo o que existe no universo, desde sua origem até a mais diminuta partícula [3].

A busca investigativa sobre o entendimento da matéria começa a tomar forma já na filosofia pré-socrática com Empédocles (de Acragas, Sicília, 492-432 a.C), onde a raiz da criação de todas as coisas existentes na natureza eram idealizadas como a combinação de diferentes proporções dos quatro elementos fundamentais: água, fogo, terra e ar. Dando um salto de dois mil e duzentos anos após a morte de Empédocles, Coulomb publica em 1783 suas descobertas científicas, descrevendo as interações eletrostáticas entre partículas com cargas elétricas. Um século depois (1897) J.J. Thompson descobre os elétrons, Planck (1900) postula a quantização da energia, E. Rutherford (1911) cria então seu modelo planetário para o átomo, acerca das cargas positivas do núcleo. Em 1924, de Broglie reporta o caráter ondulatório da matéria, e em 1926, Schrödinger apresenta sua formulação ondulatória da mecânica quântica, possibilitando que cálculos teóricos descrevam o comportamento atômico e molecular.

Cálculos teóricos avançaram profundamente a forma de se fazer pesquisa científica, em especial na física e na química, tornando-se fundamentais em muitos trabalhos publicados em revistas científicas, mesmo em conjunto com trabalhos experimentais.

*"Uma boa teoria é a melhor ferramenta experimental"*

[Elmes, Kantowitz, Roediger]

Cálculos de estrutura eletrônica podem ser aplicados para diferentes tipos de compostos químicos, possibilitando a elucidação de diferentes problemas envolvendo sistemas atômicos e moleculares e diversas pesquisas têm se desenvolvido fazendo seu uso.

Dentre essas pesquisas, as que têm como objetivo estudar a possibilidade de aplicações tecnológicas de moléculas orgânicas com capacidade de condução de eletricidade, ou condutores orgânicos, tem atraído considerável interesse nos últimos anos. Sendo um dos mais atrativos tópicos em pesquisas das Ciências dos Materiais [4], devido essa classe de compostos apresentar baixo custo e consumo de energia, alta intensidade de brilho, compatibilidade de fabricação, flexibilidade e leveza [5].

Dentro deste contexto, condutores orgânicos baseados em pequenas moléculas abrem novas possibilidades em aplicações eletrônicas para dispositivos incluindo OLEDs (*Organic Light-Emitting Diode* - Diodo Orgânico Emissor de Luz) [6], células solares orgânicas (CSOs) [7] transistores de campo, dentre outros [8–13]. Em especial, o desenvolvimento de OLEDs tem atraído grande atenção devido sua potencial aplicação em novas gerações displays e tecnologias com luz [14–17].

Muitas estratégias experimentais têm sido utilizadas para melhorar a eficiência luminescente e desempenho dos OLEDs. Muitos estudos com OLEDs ocorrem com a variação de cromóforos em partes da molécula central, pela introdução de substituintes com capacidade de transporte de elétrons e aumento da conjugação do sistema, alterando os níveis energéticos dos orbitais moleculares de fronteira (OMF) e assim, o comprimento de onda absorvido e/ou emitido, o momento de dipolo e a intensidade de luminescência.

Outra propriedade que esses sistemas possuem, referem-se à sua capacidade de transporte ou transferência de carga (TC). O processo de transferência de carga, em particular, ocorre quando a carga eletrônica é transferida de uma parte da molécula para outra parte

do estado excitado, sendo geralmente acompanhado com o aumento do momento de dipolo. Espectros eletrônicos, podem fornecer informações detalhadas sobre propriedades moleculares e são uma ferramenta importante no conhecimento da energética do sistema. Os espectros de absorção e emissão na região do UV-VIS tem sido amplamente utilizados no estudo dos fenômenos de TC em muitas moléculas orgânicas, com dupla fluorescência sendo a maior observação do processo.

A luminescência de compostos orgânicos foi observado pela primeira vez em cristais de antraceno [18]. Mas a eficiência desses compostos para uso em dispositivos eletrônicos só foi notada após o trabalho de Tang e VanSlyke, da empresa Kodak, que reportou um dispositivo multilaser baseado em um sistema  $\pi$ -conjugado de tris(8-hidroxiquinolina)alumínio (Al-q3) [19], que devido a oxidação irreversível do Al-q3, levou a degradação do composto diminuindo sua luminescência.

Duan e colaboradores, reportaram em 2011, potenciais novas moléculas pra aplicação como OLEDs. Neste estudo, os autores demonstraram uma estratégia baseada em moléculas bipolares com estrutura Doador-Aceptor (DA), apresentando excelentes emissões de fluorescência, relacionando suas propriedades de transferência de carga com a estrutura molecular. Em um estudo semelhante, Fuyu e colaboradores [20] estudaram as propriedades ópticas do 1,4-bis(2-substituído-1,3,4-oxadiazol)benzeno. Nesta investigação, a relação entre as substituições de grupos doadores de elétrons na cadeia central e as propriedades de transporte de carga, foi reportada.

Karthick e colaboradores demonstraram os efeitos fotofísicos e as propriedades espectroscópicas devido a diferentes substituições no Boro-difluoreto Curcumina (BFC) e seus derivados. Mais especificamente, revelaram que para o composto central, a introdução de um grupo doador de carga eletrônica leva a um efeito Batocrômico, ou seja, um deslocamento para regiões de maior comprimento de onda de seu espectro de absorção. Entretanto, grupos aceptores de carga eletrônica não afetaram os comprimentos de onda de máxima absorção ( $\lambda_{abs}$ ), e nem os comprimentos de onda de emissão ( $\lambda_{flu}$ ), comparados ao composto original. Neste estudo, os autores recomendam o uso dos grupos amino e fenil como potenciais candidatos para agir em materiais luminescentes, devido a melhora

dessa propriedade nos composto de BFC substituídos [21].

Ruifa *et. al* demonstraram com cálculos teóricos, que a energia dos orbitais moleculares de fronteira (OMF), as energias de band-gap e as energias de reorganização óptica são afetadas pela introdução de diferentes grupos doadores e aceptores de carga eletrônica, em sistemas  $\pi$ -conjugados de triarilboro, ligado ao grupo central [22]. Em um estudo mais recente, o mesmo grupo de pesquisa realizou os mesmos cálculos teóricos para uma estrutura Doador- $\pi$ -Aceptor- $\pi$ -Doador (D- $\pi$ -A- $\pi$ -D) baseado em moléculas de Diketopirrolopirróis, demonstrando a dependência das propriedades fotofísicas pela introdução de diferentes grupos substituintes.

Muito embora o número de trabalhos envolvendo dispositivos luminescentes seja crescente, aspectos ainda precisam ser melhor compreendidos, com o objetivo de fornecer diretrizes eficientes para projetar novos sistemas com respostas ópticas. Em particular, para os sistemas mais promissores construídos a partir de substituintes  $\pi$ -conjugados e aromáticos, com frações doadoras e aceptoras de carga eletrônica.

Dentro desse contexto, o objetivo dessa tese de doutorado foi investigar e discutir a relação entre aspectos estruturais, eletrônicos, ópticos, bem como os processos de transferência de carga de sistemas  $\pi$ -conjugados buscando colaborar com a busca por novos compostos orgânicos com propriedades fotofísicas. Para isso, diferentes derivados foram formados pelo caroço (BODIPY ou Fenotiazina) com substituintes doadores e aceptores de carga eletrônica, promovendo um modelo para projetar novos candidatos a materiais com luminescência e transporte de carga para dispositivos eletrônicos.

Neste contexto, fizemos uso das abordagens DFT, e DFT dependente do tempo (TD-DFT), determinando as energias dos Orbitais Moleculares de Fronteira: HOMO (“*Highest Occupied Molecular Orbital*”, do inglês Orbital Molecular Ocupado de Maior Energia) e LUMO (“*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*”, do inglês Orbital Molecular Desocupado de Menor Energia), energias de Band-Gap ( $E_{bg}$ ), os espectros de absorção e emissão, as energias de reorganização, bem como uma análise populacional das moléculas projetadas.

A seção a seguir traz um levantamento bibliográfico sobre os avanços e estudos recentes sobre os sistemas estudados, ou seja, difluoreto de boro-dipirrometeno e fenotiazina.

## 1.1 Sistemas químicos estudados

### 1.1.1 Boro-dipirróis (BODIPY)

Os Boro-dipirróis ou BODIPYs (difluoreto de boro-dipirrometeno) são uma classe de compostos que possuem uma estrutura de caroço comum, ou núcleo, formado por um difluoreto de boro entre dois pirróis. Uma das principais propriedades do BODIPY é a sua alta absorção de luz em comprimentos de onda específicos, intensa fluorescência na região do visível e infravermelho próximo, eficiência quântica de fluorescência, tempo de vida do estado excitado e reatividade fotoquímica, propriedades que variam de acordo com os grupos funcionais presentes na sua estrutura. Essas características tornam essa espécie um excelente candidato para diversas aplicações em fotônica. A Figura 1.1 ilustra uma representação bidimensional deste composto.

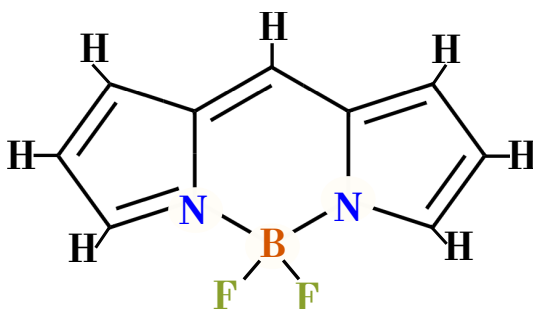


Figura 1.1: Representação bidimensional do BODIPY (difluoreto de boro-dipirrometeno)

Modificações químicas, através de substituições em sua estrutura, geram novos cromóforos derivados. Pelo padrão das substituições e pela natureza dos substituintes, suas propriedades físico-químicas podem ser manipuladas.

O estudo das propriedades fotofísicas e fotoquímicas do BODIPY e seus derivados tem nos ajudado a entender os mecanismos de absorção e emissão de luz pelos seus cromóforos e a desenvolver aplicações em diversas áreas científicas e tecnológicas. Dentre essas aplicações, destaca-se o uso em sensores de fluorescência, marcadores de bio-reconhecimento, terapia fotodinâmica [23,24], corantes medicinais, detectores de alta sensibilidade para alvos biológicos, materiais para células solares e sensores químicos, compostos corantes para diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs), transistores orgânicos de efeito de campo (OFETs), filmes electroluminescentes, corantes para lasers, materiais

ópticos não lineares, sensores de contaminação, dentre outros. [25–28]

A descoberta das propriedades fotofísicas dos derivados de BODIPY estabeleceram uma nova classe de fluoróforos, com uma alta variedade de importância e aplicações. O primeiro relato do BODIPY na literatura ocorreu em 1968, mas suas propriedades luminescentes não foram investigadas [29]. Os resultados iniciais, confirmando suas propriedades como composto ativo para lasers, foram publicadas somente em meados dos anos 90. De 1990 a 2015 houve um aumento significativo no número de publicações sobre o BODIPY e seus derivados (Figura 1.2) [23, 30, 31].

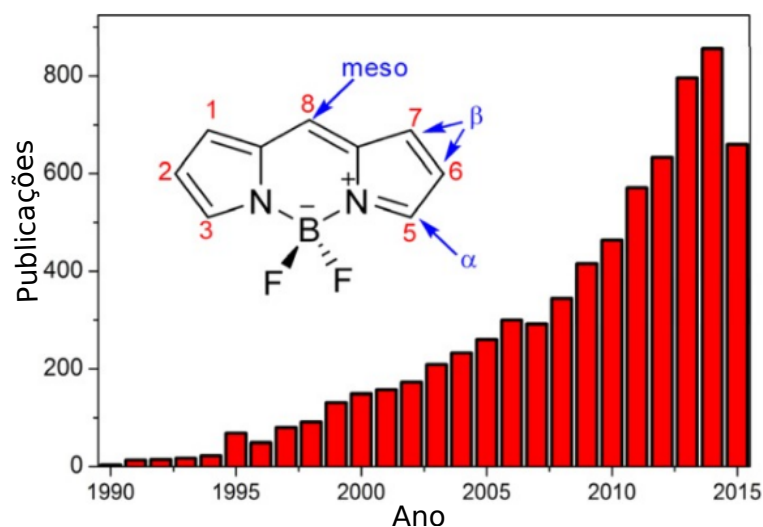


Figura 1.2: Representação bidimensional do carço BODIPY e evolução do número de publicações com esse cromóforo de 1990 à 2015 (Fonte: Scifinder, setembro de 2015)

Estudos mais recentes continuaram a demonstrar os efeitos das substituições nas propriedades fotofísicas dos derivados de BODIPY, dos quais, podem ser destacados os trabalhos de Jorge Banuelos (2016), que lista um extenso número de cromóforos derivados do BODIPY, comumente utilizados como corantes [32]. Nakano e colaboradores (2017) reportaram o espectro de absorção do BODIPY e explicaram seus resultados obtidos a partir de cálculos quânticos [33]. Misra (2017) reportou propriedades de resposta linear e não linear de alguns corantes de BODIPY, substituídos por grupos aril, usando cálculos DFT com o funcional CAM-B3LYP e o conjunto de bases 6-31G(d,p) [34]. Em 2018, Kritskaya e colaboradores sintetizaram e obtiveram as propriedades fotoquímicas do derivado de BODIPY 2,3;5,6-bis(ciclohexano)-BODIPY [35]. Um ano mais tarde Rammath e colabo-

radores examinaram dímeros de BODIPY, suas características ópticas não lineares e as absorções dos dímeros usando os funcionais RSH e GH [36]. Tomilin (2019) sintetizou o meso-CF<sub>3</sub>-BODIPY, descreveu suas propriedades espectroscópicas e rendimento quântico de fluorescência através de cálculos quânticos no nível TD-CAM-B3LYP/SVP [37]. No mesmo ano, Alejandro e colaboradores estudaram a fotoeletrônica e o uso de cromóforos de BODIPY como potenciais fotosensibilizadores em uso medicinal, com terapia fotodinâmica. [38]. Jin e colaboradores, em um trabalho publicado em 2020, realizaram o estudo das propriedades fotofísicas de derivados do BODIPY com substituições na cadeia por piridina [39].

Esses estudos têm demonstrado o potencial da síntese e caracterização de BODIPY com propriedades específicas, melhorando a eficiência e impulsionando o número de aplicações científicas e tecnológicas para esses fluoróforos, corroborando com o entendimento dos processos de transferências energéticas entre moléculas em sistemas complexos.

### 1.1.2 Fenotiazina

Descoberta em 1883 por A. Bernthsen, a fenotiazina é uma molécula heterocíclica de nitrogênio e enxofre, denominada como 10H-dibenzol,4-tiazina. Sua estrutura central é formada por heterociclos de nitrogênio e enxofre, composto por três anéis conjugados: um anel 1,4-tiazina central (nitrogênio e enxofre em posição 1 e 4) com conexão di-orto aos dois anéis benzênicos periféricos laterais (Figura 1.3).

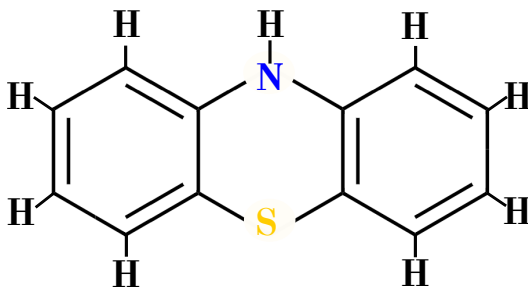


Figura 1.3: Representação bidimensional da Fenotiazina (10H-dibenzol,4-tiazina)

Sua importância no desenvolvimento de fármacos já foi descrita e citada em diversos estudos, sendo investigada suas propriedades como analgésicos, fármacos anticâncer, tranquilizantes em medicina veterinária, bem como seus efeitos em determinadas funções

do sistema nervoso central, dentre outras aplicações biológicas. [40–46]

Sua estrutura rica em elétrons  $\pi$ , confere a esta estrutura luminescência relativamente intensa, alta fotocondutividade, com capacidade de sofrer processos oxidativos reversíveis, altos coeficientes de absorvidade molar e boa estabilidade térmica e eletroquímica. Tais propriedades surgiram como atributos interessantes para sua utilização como novos compostos orgânicos optoeletrônicos.

Busadi e colaboradores, em um trabalho de revisão publicado em 2019, apresentam alguns derivados da fenotiazina, indicados para uso em dispositivos optoeletrônicos e o impacto da modificação de suas propriedades fotoluminescentes [47]. Bae e colaboradores apresentam, em um trabalho publicado em 2015, a síntese de compostos formados por fenotiazina e alguns corantes da classe squaraina, demonstrando suas propriedades ópticas, e suas aplicações como células solares [48]. Yao e colaboradores (2014) realizaram uma investigação experimental e teórica sobre o desenvolvimento de compostos orgânicos emissores de luz no infravermelho próximo, baseado em cromóforos doadores-aceptores, derivados da fenotiazina. Fenggang e colaboradores (2014) sintetizaram e estudaram teoricamente, dois novos cromóforos baseados em fenotiazina, seu emprego como doadores de carga, objetivando a melhoria da atividade óptica dos derivados [49].

Entender os sistemas baseados em fenotiazina é essencial para fornecer entendimento das propriedades ópticas, possibilitando ainda mais o estudo da flexibilidade de derivados desse composto para aplicações tecnológicas. Por fim, destaca-se a necessidade da elucidação das propriedades ópticas deste composto, uma vez que seus dados na literatura, até o presente momento, são escassos.



# Capítulo 2

## Fundamentação Teórica

Para dar início as discussões abordadas nessa tese, demonstraremos resumidamente o formalismo teórico das metodologias empregadas neste trabalho. Apresentaremos inicialmente os métodos de estrutura eletrônica, que irão nos fornecer as informações estruturais, energéticas e espectroscópicas. Na sequência, destacaremos o formalismo das aproximações da espectroscopia molecular e a teoria da transferência de carga, bem como as análises populacionais aqui aplicadas. Por fim, discutiremos as características dos sistemas investigados nesta pesquisa, afim de atender os objetivos, desta tese. As discussões aqui apresentadas são tratadas com mais rigor em textos de química quântica e computacional e espectroscopia. [4, 50–58]

### 2.1 Métodos de Estrutura Eletrônica

A Equação de Schrödinger é fundamental para a descrição da estrutura eletrônica de átomos e moléculas. Sua solução é capaz de nos fornecer diversas propriedades para esses sistemas.

A Equação de Schrödinger independente do tempo pode ser representada, na sua forma simplificada, por;

$$\hat{H}(r, R)\Psi(r, R) = E\Psi(r, R) \quad (2.1)$$

em que  $\hat{H}$  é o operador Hamiltoniano,  $\Psi$  a função de onda,  $E$  a energia total do sistema e

$r$  e  $R$  representam as coordenadas dos elétrons e dos núcleos, respectivamente. A energia total de uma partícula é dada pela soma da sua energia cinética e potencial. Considerando um sistema de  $N$  elétrons e  $M$  núcleos, o Hamiltoniano em que os efeitos relativísticos são desprezados, é escrito por:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{nn} \quad (2.2)$$

Sendo  $\hat{T}_e$  e  $\hat{T}_n$  os operadores de energia cinética dos elétrons e do núcleo, respectivamente,  $\hat{V}_{ee}$  e  $\hat{V}_{en}$  a energia potencial de repulsão elétron-elétron e o potencial de atração núcleo-elétron,  $\hat{V}_{nn}$  a energia potencial de repulsão núcleo-núcleo. Uma representação dessas interações é apresentada na Figura 2.1, para sistemas diatômicos contendo dois elétrons.

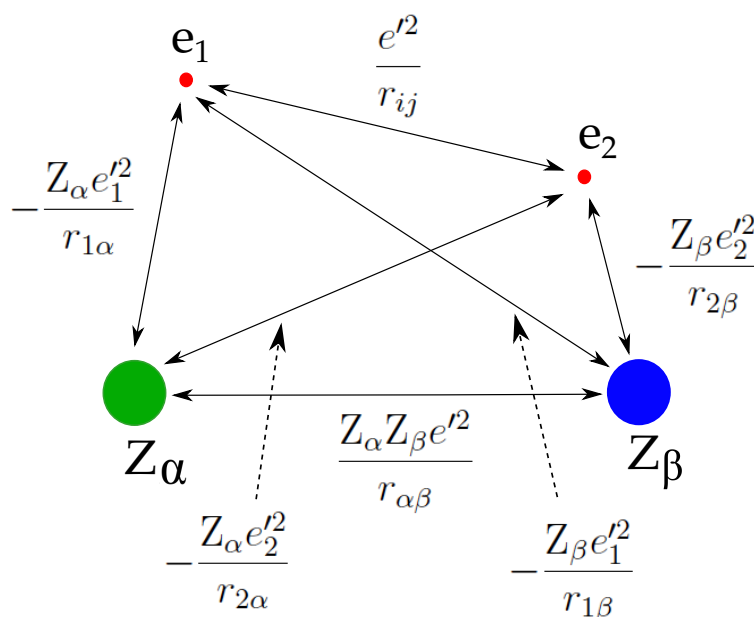


Figura 2.1: Ilustração das interações eletrostáticas para uma molécula diatômica.

O operador Hamiltoniano pode então ser expresso por:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^N \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_\alpha^M \frac{1}{m_\alpha} \nabla_\alpha^2 + \sum_j^N \sum_{i>j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_\alpha^M \sum_i^N \frac{Z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_\alpha^M \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{r_{\alpha\beta}} \quad (2.3)$$

em que  $\alpha$  e  $\beta$  se referem aos núcleos (para sistemas moleculares),  $i$  e  $j$  aos elétrons,  $r$  a distância entre as partículas,  $Z$  o número atômico, ‘e’ a carga elementar ( $\pm 1,6 \times 10^{-19}$

Coulomb ( $C$ )). O primeiro somatório da equação (2.3) explicita o operador  $T_e$ , o segundo o operador  $T_n$ , o terceiro  $V_{ee}$ , o quarto  $V_{en}$ , e o quinto  $V_{nn}$ .

Diversos métodos foram propostos para solucionar a equação de Schrödinger, existindo duas formas mais utilizadas; os métodos *ab initio* (latim: “desde o começo”) em que um modelo da equação de onda é escolhido e a equação de Schrödinger é solucionada, usando apenas os valores das constantes fundamentais e os números atômicos, e os métodos semi-empíricos, que fazem o uso de ajustes experimentais, que reduz o custo computacional desses cálculos.

O primeiro passo para resolvermos a equação (2.1) é a separação dos movimentos nucleares e eletrônicos, que pode ser feita fazendo uso da aproximação de Born-Oppenheimer, discutida a seguir.

## 2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

A aproximação de Born-Oppenheimer resume-se em considerar a separação dos movimentos nucleares e eletrônicos, dada a grande diferença de massas entre elétrons e prótons. Desse modo, assume-se que a função de onda da molecular completa pode ser fatorada em uma parte eletrônica e uma parte nuclear, tendo como resultado prático podermos ignorar os termos de energia cinética nuclear no operador hamiltoniano molecular.

Mais especificamente, o movimento nuclear é lento, comparado ao dos elétrons, que respondem quase que instantaneamente aos deslocamentos nucleares, ou seja, durante o movimento eletrônico, o movimento nuclear pode ser negligenciado, segundo essa aproximação. Portanto, ao invés de tentar solucionar a Equação de Schrödinger para todas as partículas simultaneamente, iremos considerar os núcleos fixos em uma posição e resolver a Equação de Schrödinger para os elétrons em um potencial fornecido pelos núcleos estáticos.

Podemos então, realizar a separação de variáveis para os movimentos eletrônicos e nucleares e, posteriormente, adaptar o hamiltoniano a essa separação. Começando com a equação de onda, vamos reescrevê-la considerando a função de onda total como o produto das funções de onda eletrônica e nuclear:

$$\Psi_{mol}(q_i, q_\alpha) = \psi_{el}(q_i; q_\alpha) \psi_N(q_\alpha) \quad (2.4)$$

Na equação (2.4), a função de onda total  $\Psi_{mol}(q_i, q_\alpha)$  pode ser escrita como o produto da função de onda dos elétrons  $\psi_{el}(q_i; q_\alpha)$  que é função das suas coordenadas  $q_i$ , que depende parametricamente das coordenadas nucleares  $q_\alpha$ , e da função de onda nuclear  $\psi_N(q_\alpha)$ , que é dependente das coordenadas nucleares.

Vale observar que a função de onda eletrônica não pode ser totalmente separada das coordenadas nucleares, pois o termo energia potencial de atração núcleo-elétrons  $V_{en}$  depende de ambas coordenadas, eletrônicas e nucleares.

Fazendo essas considerações, podemos omitir o termo de energia cinética nuclear  $T_n$  da equação (2.3), visto que os núcleos agora serão considerados fixos, fornecendo assim um Hamiltoniano puramente eletrônico que assume a forma:

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_\alpha \sum_i \frac{Z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_j \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2.5)$$

que pode ser introduzido na equação de Schrödinger juntamente com o termo de repulsão nuclear  $V_{nn}$ , gerando a equação de Schrödinger para o movimento eletrônico:

$$\left( \hat{H}_{el} + V_{NN} \right) \psi_{el} = E \psi_{el} \quad (2.6)$$

em que,

$$V_{NN} = \sum_\alpha \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{r_{\alpha\beta}} \quad (2.7)$$

A energia ( $E$ ) fornecida pela equação (2.6) é a energia eletrônica incluindo a repulsão nuclear. Como o núcleo é considerado estático, as distâncias entre os núcleos  $r_{\alpha\beta}$  não são variáveis, sendo cada conjunto dessas coordenadas, fixo para cada configuração nuclear, e para cada conjunto a equação de Schrödinger, deve ser calculada para fornecer a função de onda eletrônica, e a correspondente energia eletrônica.

Como o termo  $\hat{V}_{nn}$  é independente das coordenadas eletrônicas e constante para cada configuração nuclear, pode ser omitido da equação de Schrödinger, que irá nos fornecer

assim a energia puramente eletrônica  $E_{\text{el}}$ :

$$\hat{H}_{\text{el}}\psi_{\text{el}} = E_{\text{el}}\psi_{\text{el}} \quad (2.8)$$

Portanto:

$$U = E_{\text{el}} + V_{NN} \quad (2.9)$$

Por fim, após encontrar  $E_{\text{el}}$ , podemos calcular  $U$  com o uso da equação (2.9), e o conjunto de soluções obtidas por essa aproximação usado para construir a superfície de energia potencial (SEP), através da plotagem do valor de  $U$  pela distância internuclear  $R$ , podendo identificar propriedades da estrutura do sistema como a conformação de equilíbrio, dentre outros.

## 2.3 Método Hartree-Fock

O método Hartree-Fock, também conhecido como Método do Campo Auto-Consistente (*SCF - Self Consistent Field*), inicialmente proposto por Hartree, considera a função de onda de um sistema multieletrônico  $[\Psi_{\text{mol}}(\mathbf{r}_{\mathbf{i},\mathbf{j}})]$  como o produto das funções de onda monoelétrônicas  $[\varphi_i(\mathbf{r}_i)]$ . Os elétrons então passariam a se mover de maneira independente, tendo o termo de repulsão intereletrônica negligenciado.

Contudo, a repulsão elétron-elétron é crucial e deve ser incluída em qualquer tratamento de estrutura eletrônica. A aproximação feita por Hartree, além de não incluir qualquer efeito de repulsão elétron-elétron, não representa um estado físico, embora seja autofunção do Hamiltoniano, pois não satisfaz o princípio da exclusão de Pauli (*"A função de onda que descreve um sistema multieletrônico deve ser antissimétrica diante a troca das coordenadas espaciais e de spin de quaisquer dois elétrons."*). Para resolver esse problema, Fock (1930) sugeriu o uso de determinantes de Slater dos spin-orbitais de um elétron, para a construção da função de onda, e encontrar a melhor forma possível para esses orbitais por um cálculo iterativo, em que cada elétron é assumido movendo em um campo potencial formado pelo núcleo e a média de uma nuvem de carga dos outros  $n - 1$

elétrons.

O determinante de Slater, devido suas propriedades, impõe duas condições; mudam de sinal quando há a troca de duas linhas ou duas colunas (que nos fornece a antissimetria da função) e tem valor nulo, caso alguma linha ou coluna se repita (introduzindo na descrição da função o princípio da Exclusão de Pauli). O determinante de Slater pode ser escrito por:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \dots & \chi_N(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \dots & \chi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(2N) & \chi_2(2N) & \dots & \chi_N(2N) \end{vmatrix} \quad (2.10)$$

Em que  $\chi_i$  é a função orbital das coordenadas espaciais e de spin de cada elétron. Para simplificar a demonstração das equações, será considerado apenas sistemas de camada fechada consistindo em  $2N$  elétrons, nos quais as funções de onda são representadas por  $N$  orbitais espaciais duplamente ocupados, um elétron com spin  $\alpha$  e outro com spin  $\beta$ .

O operador Hamiltoniano para um átomo de  $2N$  elétrons é:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^{2N} \nabla_j^2 - \sum_{j=1}^{2N} \frac{Z}{r_j} + \sum_{j=1}^{2N} \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} = \sum_{j=1}^{2N} \hat{h}_j + \sum_{j=1}^{2N} \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.11)$$

Conforme o princípio variacional, devemos buscar a minimização da energia e o conjunto de orbitais que a minimize. A energia é então expressa como:

$$E[\varphi] = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = 2 \sum_a^N \langle a | h | a \rangle + \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N [2 \langle ab | ab \rangle - \langle ab | ba \rangle] \quad (2.12)$$

Onde  $\langle ab | ab \rangle$  e  $\langle ab | ba \rangle$  são, respectivamente, as integrais de Coulomb e Troca, expressas por:

$$\langle ab | ab \rangle = \langle \chi_a(1) \chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \langle \chi_a(1) \chi_b(2) \rangle \quad (2.13)$$

$$\langle ab | ba \rangle = \langle \chi_a(1) \chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \langle \chi_b(1) \chi_a(2) \rangle \quad (2.14)$$

e em que  $\langle a|h|a\rangle = \langle \chi_a|h|\chi_a\rangle$  e  $h$  é o operador de um elétron:

$$h = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_A} \quad (2.15)$$

O objetivo do método agora é determinar quais conjuntos de orbitais minimizam a energia. Para que isso ocorra e os orbitais se mantenham ortogonais e normalizados, a otimização pode ser tratada por meio de multiplicadores de Lagrange, tendo como condição que uma pequena mudança nos orbitais não altere a função de Lagrange, condicionando que a função de Lagrange será estacionária frente a uma variação orbital.

$$\delta L = \delta E - \sum_{ij}^{N_{\text{elec}}} \lambda_{ij} (\langle \delta\phi_i | \phi_j \rangle - \langle \phi_i | \delta\phi_j \rangle) = 0 \quad (2.16)$$

Esse procedimento simplifica o problema de solucionar uma equação de  $N$  elétrons em um problema de solução de  $N$  equações de um elétron, definidas como equações de Hatree-Fock e expressa por:

$$f(i)\varphi_a(i) = \varepsilon_a\varphi_a(i) \quad (2.17)$$

$$f(i) = h(i) + \sum_{b \neq i} [2J_b(i) - K_b(i)] \quad (2.18)$$

em que  $f(i)$  é o operador de Fock para a energia de um elétron e atração de todos os núcleos  $h_i$ , assim como a repulsão de todos os outros elétrons através dos operadores de Coulomb ( $J_b$ ) e Troca ( $K_b$ ) definidos por;

$$J_b(1)\varphi_a(1) = \langle \varphi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_b(2) \rangle \varphi_a(1) \quad (2.19)$$

$$K_b(1)\varphi_a(1) = \langle \varphi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_a(2) \rangle \varphi_b(1) \quad (2.20)$$

Cada spin-orbital deve ser obtido pela solução da equação (2.17), devido o operador de Fock depender dos spins orbitais de todos os  $N$  elétrons para configurar as equações

HF, devemos conhecer as autofunções primeiro, para contornar esse dilema é adotado a solução iterativa, já comentada anteriormente, que se interrompe quando as soluções forem autoconsistentes. Nessa solução um conjunto de spin-orbitais de tentativa são escolhidos e usados para construir o operador de Fock, então as equações HF são solucionadas para obter um novo conjunto de spin-orbitais que são usados para revisar o operador de Fock e assim por diante, o cálculo prossegue repetidamente até que os critérios de convergências sejam satisfeitos.<sup>1</sup>

O procedimento variacional segue o roteiro matemático no qual:

1. Seja  $\phi$  uma função de onda suposta, formada pela combinação das funções monoelétrônicas  $s_n$ .

$$\phi_0 = s_1(r_1)s_2(r_2) \dots s_n(r_n) \quad (2.21)$$

2. Seja também  $V_{12}$ , a energia potencial entre o elétron 1 e 2, dado pela equação;

$$V_{12} = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \quad (2.22)$$

Onde  $Q_1$  e  $Q_2$  são a carga do elétron 1 e 2 respectivamente

3. Podemos então rescrever a carga  $Q_2$  como uma distribuição de carga contínua em um volume, dada pela carga elementar “e” e pela distribuição densidade:

$$Q_2 = e \int \frac{|s_2|^2}{r_{12}} dv_2 \quad (2.23)$$

Onde  $dv_2$  é um volume infinitesimal e  $|s_i|^2$  a densidade de probabilidade do elétron 2, fornecida pelo quadrado da sua função espacial.

4. Substituindo a equação (2.23) na equação (2.22) temos;

---

<sup>1</sup>Os operadores de Troca e Correlação foram definidos em termo dos spin-orbitais ao invés de serem pela função de onda espaciais, no entanto, o significado é o mesmo, o operador de Coulomb contabiliza a repulsão entre os elétrons e o operador de Troca representa a modificação da energia do sistema pelo efeito da correlação de spin.



$$V_{12} = e'^2 \int \frac{|s_2|^2}{r_{12}} dv_2 \quad (2.24)$$

Onde  $e'^2 = e^2/4\pi\epsilon_0$ .

5. Repetindo o procedimento para cada interação do elétron 1 com os outros elétrons, temos:

$$V_{12} + V_{13} + \dots + V_{1n} = \sum_{j=2}^n e'^2 \int \frac{|s_j|^2}{r_{1j}} dv_j \quad (2.25)$$

6. Adicionando ao termo de repulsão eletrônica, a energia potencial de atração com o núcleo;

$$V_1(r_1, \theta_1, \phi_1) = \sum_{j=2}^n e'^2 \int \frac{|s_j|^2}{r_{1j}} dv_j - \frac{Ze'^2}{r_1} \quad (2.26)$$

7. Podemos então usar essa expressão de energia potencial na equação de Schrödinger monoelétrica:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 + V_1(r_1) \right] t_1(1) = \varepsilon_1 t_1(1) \quad (2.27)$$

8. Solucionamos então essa equação para o elétron 1, que irá nos fornecer a equação  $t_1(1)$ ,  $\varepsilon_1$  é a energia orbital para esse elétron.

9. Partimos então para o elétron 2 e considerá-lo movendo em uma densidade de carga, formada pela soma da densidade de carga de todos os outros  $n - 1$  elétrons:

$$-e \left[ |t_1(1)|^2 + |s_3(3)|^2 + |s_4(4)|^2 + \dots + |s_n(n)|^2 \right] \quad (2.28)$$

10. Calculamos então a energia potencial para o elétron 2, e sua função de onda  $t_2(2)$ , como descrito no procedimento 8 para o elétron 1.

11. O processo continua até termos calculado a função de onda de todos os  $n$  elétrons.

12. O processo segue retornando para o elétron 1 e continuando o cálculo até ter obtido a melhor forma dos orbitais, que é sinalizado como nenhuma mudança na interação do próximo passo, esteja então autoconsistente.

### 2.3.1 Equação de Hartree-Fock-Roothan

O método Hartree-Fock pode ser implementado diretamente para os átomos, devido sua simetria esférica, as equações HF podem ser solucionadas numericamente sem nenhum problema para os spin-orbitais. Contudo, se aumentamos a complexidade do nosso sistema indo para moléculas, as soluções numéricas para o nosso método se tornam mais difíceis, e temos que fazer algumas modificações para contornar esse problema.

Uma dessas modificações foi proposta por Roothan e Hall, sugerindo o uso de um conjunto de bases conhecidas, para representar os spin-orbitais, as quais puderam ser expandidas para melhor descrevê-los.

A função de onda espacial passa a ser então descrita como uma combinação linear de funções de base (FB)  $g_\nu(r)$ , de acordo com:

$$\varphi_a(r) = \sum_{\nu=1}^k C_{\nu a} g_\nu(r) \quad (2.29)$$

Em que  $\varphi_a(r)$  é a função de onda,  $k$  o número de funções do conjunto e  $C_{\nu a}$  o coeficiente de expansão dessa função.

Substituindo a equação (2.29) na equação (2.17) obtemos;

$$f_1 \sum_{\nu=1}^M C_{\nu a} g_\nu(r) = \varepsilon_a \sum_{\nu=1}^M C_{\nu a} g_\nu(r) \quad (2.30)$$

Multiplicando os dois lados da equação por  $g_\nu^*(r)$  e integrando sob todos os valores da coordenada  $r$  ;

$$\sum_{\nu=1}^k F_{i\nu} C_{\nu a} = \varepsilon_a \sum_{\nu=1}^k S_{i\nu} C_{\nu a} \quad (2.31)$$

E pode ser reescrita na forma matricial:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\boldsymbol{\varepsilon} \quad (2.32)$$

em que,

**F**: É a matriz de Fock formada pelos elementos da matriz de Fock na base das funções atômicas:

**S**: É a matriz overlap.

**C**: é uma matriz composta pelos coeficientes de expansão das funções de base  $C_{\nu a}$ .

**$\varepsilon$** : É a matriz diagonal composta pelas energias orbitais.

A principal facilidade que essa sugestão trouxe para os cálculos de estrutura eletrônica, foi transformar as equações HF em um problema de matriz, podendo assim ser solucionado com manipulação matricial, e o problema de calcular as funções de onda, se transforma em calcular os coeficientes de expansão das funções de base  $C_{\nu i}$ .

Devido à dependência da matriz de Fock das integrais de Coulomb e Troca que por sua vez dependem da função de onda espacial, essa equação não pode ser resolvida diretamente, logo, assim como descrito anteriormente para o método HF. A solução dessa equação passa pela adoção da aproximação do campo autoconsistente, obtendo com cada interação, um novo conjunto de coeficientes de expansão  $c_{k\nu a}$  continuamente até os critérios de convergência serem alcançados.

A aproximação Hartree-Fock fornece a melhor energia que pode ser obtida usando a função de onda descrita por um único determinante de Slater, considerando os elétrons interagindo apenas através de um potencial médio, devido aos demais elétrons do sistema e ditos como não correlacionados. Essa aproximação representa uma limitação ao método, que não consegue descrever interações instantâneas entre todos os elétrons. Tendo como resultado, uma diferença energética, chamada energia de correlação que é a diferença entre a energia HF e o valor da energia que seria gerado pela resolução exata da equação de Schrödinger não-relativística, ou seja;

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{exata}} - E_{\text{HF}} \quad (2.33)$$

### 2.3.2 Funções de Base

A princípio, qualquer tipo de função pode ser usada como função de base (FB), para representar os spin-orbitais, descritos na seção anterior: exponencial, gaussiana, polinomial, funções cúbicas, ondas planas, dentre outras.

Todavia, algumas questões devem ser observadas na escolha das funções, para que elas possam atender ao sistema físico de interesse e suas integrais sejam fáceis de serem calculadas. Uma vez que a energia cinética domina na região externa da equação de Schrödinger, os estados ligados precisam decair exponencialmente com  $e^{-\alpha r}$ . No sentido oposto, à medida que o potencial de Coulomb se torna infinito perto dos núcleos, as soluções precisam também de um pico para compensar com a energia cinética infinita (para os orbitais  $s$ ) ou precisam tender a 0 próximos aos núcleos, apresentando os nós (para os orbitais  $p, d, f$  em diante). Para atender a esses requisitos, dois tipos principais de funções de base foram desenvolvidos: Orbitais do tipo Slater (STO- *Slater Type Orbitals*) e Orbitais do Tipo Gaussiana (GTO- *Gaussian Type Orbitals*) Figura 2.2.

A função do tipo STO tem a forma:

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\zeta r} \quad (2.34)$$

em que  $N$  é uma constante de normalização,  $Y_{m,l}$  são os harmônicos esféricos.

Por outro lado, as funções do tipo GTO, escrita na forma de coordenadas cartesianas, são representadas por;

$$\chi_{\zeta,l_x,l_y,l_z}(x, y, z) = Nx^{l_x}y^{l_y}z^{l_z}e^{-\zeta r^2} \quad (2.35)$$

A soma dos valores de  $l_x, l_y$  e  $l_z$  determina o tipo de orbital que será formado por essa função (como exemplo:  $l_x + l_y + l_z = 0$  representa um orbital do tipo  $s$ , se igual a 1, um orbital do tipo  $p$ , e assim por diante).

A dependência das GTOs de  $r^2$ , equação (2.35), faz com que essas funções tenham uma caída rápida perto de zero, logo, as GTOs apresentam problemas para representar comportamentos eletrônicos perto do núcleo. Outro problema é que as GTOs também de-

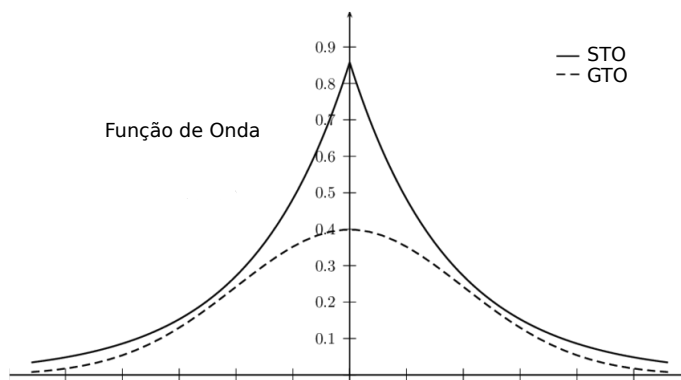


Figura 2.2: Funções STO e GTO. Fonte: Ruiz (2011) [1]

caem rapidamente em regiões distantes do núcleo, e a cauda da função de onda não é bem representada, portanto, essas considerações indicam que mais GTOs são necessárias para atingir o mesmo nível de precisão de uma STO. Contudo, o aumento no número de GTOs é compensado pela maior facilidade de se calcular suas integrais, quando comparadas às STOs.

Uma grande vantagem do uso de GTOs como funções de base, é que o produto de duas funções Gaussianas, em diferentes centros, é equivalente a uma única Gaussiana, centrada no ponto entre os dois centros, o que reduz o número de integrais a serem calculadas. Porém, esta aproximação apresenta uma desvantagem: as GTOs tem uma representação pobre próximo aos núcleos atômicos e uma base maior deve ser usada para alcançar uma precisão comparável à obtida pelas STOs. Buscando contornar esse problema, a solução é agrupar funções GTOs como funções contraídas na forma:

$$\chi(\text{CGTO}) = \sum_i^k a_i \chi_i(\text{PGTO}) \quad (2.36)$$

Em que a função de base GTO, agora contraída (CGTO - *Contracted Gaussian-type Orbital*), é formada pela combinação linear de funções de base gaussianas primitivas (PGTO - *Primitive Gaussian-type Orbital*). O uso de funções contraídas ao invés de funções primitivas, reduz o número de coeficientes a serem determinados nos cálculos HF, visto que agora não serão mais os parâmetros das funções que serão otimizados e sim, os coeficientes de expansão da contração, levando a uma redução grande do custo computacional.

Além do tipo de função que pode ser usada como função de base, podemos modificar também o número de funções utilizadas. O menor número de funções empregadas como função de base é o “conjunto base mínima”, em que é empregado apenas o número suficiente de funções para conter todos os elétrons do átomo neutro. Podemos então melhorar a aplicação das funções dobrando, triplicando, e assim por diante, o número de funções para cada orbital, descrevendo-o melhor.

A duplicação do número de funções produz bases do tipo Dupla Zeta (DZ- *Double Zeta*), em que *zeta* é o expoente das funções de base STO que frequentemente é representado pela letra grega  $\zeta$ . A triplicação das funções de base produz bases do tipo Tripla Zeta (TZ) e assim por diante.

O aumento do número de funções empregadas tem por objetivo melhor descrição do orbital aumentado. Contudo, para descrição de propriedades que estejam relacionadas com as ligações químicas do sistema estudado, orbitais mais próximos ao núcleo tem pouca influência sobre essas propriedades, tornando de pouco efeito o aumento de suas funções. Para contornar essa questão surgem os conjuntos de base *Split valence* ou de Valência dobrada, onde apenas os orbitais de valência são aumentados, mantendo-se a base mínima para os orbitais mais interno, como exemplo as bases Tripla Zeta de Valência (VDZ), onde os orbitais de valência são triplicados e os orbitais mais internos, ou de caroço, são mantidos com a quantidade de funções da base mínima.

Usualmente apenas o número de funções do tipo s e p são modificadas, se houver necessidade de uma FB com maior momento angular, são usadas funções de polarização, em que funções de maior momento angular são usadas para polarizar as de menor momento angular, ou seja, funções do tipo p para polarizar funções do tipo s, funções do tipo d para polarizar funções do tipo p e assim por diante, surgindo as bases do tipo Dupla Zeta Polarizada (DZP), Tripla Zeta Polarizada (TZP), dentre outras.

Devido à flexibilidade de ser formar funções de base, seja pelos tipos de funções que podem ser usadas, seja pela manipulação de seus parâmetros, diversos grupos de pesquisa se especializaram no desenvolvimento dessas funções.

Pople e colaboradores [59] desenvolveram uma família de bases que possuem, desde ba-

ses do tipo mínima, nomeadas STO-nG, onde os expoentes das funções primitivas (PGTO) são determinados pelo ajuste da STO, até bases com valência dobrada (Split-Valence), que assumem a forma  $k - nmlG$  [60], em que  $k$  indica quantas PGTOs são usadas para representar os orbitais do caroço, e que  $nml$  indicam o número de funções do orbital de valência desdobradas e PGTO utilizadas para representá-la. Para a base 6-311G [61], por exemplo, o orbital do caroço é representado por 6 funções, a valência é desdobrada em três, uma e uma PGTO respectivamente.

As bases do tipo Pople ainda podem ser aumentadas com funções difusas ou de polarização. As funções difusas são normalmente funções s e p, e são denotadas por + ou ++ escritos antes do G, sendo o primeiro + para indicar funções difusas s e p para átomos pesados, e ++ para indicar que funções difusas do tipo s foram adicionadas também para os átomos de hidrogênio. Já as funções de polarização aparecem representadas depois do G, pela letra da função que foi usada na polarização, como exemplo a função 6-311G(d) que representa uma função de base que possui 6 funções para o caroço, o desdobramento da valência em 3, possui ainda funções difusas adicionada e uma função de polarização do tipo d adicionada para átomos pesados. Outra notação usada para representar a adição de funções de polarização é usar o termo \* após o G, sendo 6-31G\* idêntica à 6-31G(d).

Outra família de bases foi desenvolvida pelo grupo chefiado por R. Ahlrichs [62], o qual tem projetado bases com qualidade DZ, TZ e QZ, além das bases Split Valence Polarized (SVP), Triple Zeta Valence (TZV) dentre outras. Há ainda funções de Karlsruhe, um conjunto de funções de base designados como padrão de segunda geração (*default*), ou conjuntos de base “*def2*”, são um conjunto de bases muito atrativo, porque constituem funções de bases com boa aplicabilidade com os métodos de estrutura eletrônica e econômicas computacionalmente. A função de base def2-SVP, por exemplo, representa uma base de Karlsruhe polarizada de valência dobrada ( ou Split Valence Polarized-SVP).

Podem ser encontradas na literatura, também implementadas em pacotes de programa de estrutura eletrônica, diversas outras famílias de bases como as de Dunning [63], Jensen, Petersson [64] dentre outros.

## 2.4 Teoria do Funcional de Densidade - DFT

Os métodos *ab-initio* tomam como ponto de partida a aproximação Hartree-Fock, para solucionar a equação de Schrödinger de forma aproximada. Porém, com o aumento do tamanho do sistema de interesse, esses métodos encontram certas limitações na complexidade da função de onda, que aumenta exponencialmente com o número de elétrons. A função de onda para um sistema de  $N$  elétrons contém  $4N$  variáveis (3 espaciais de 1 de spin), tornando-se computacionalmente inviável para sistemas contendo muitos elétrons.

Uma alternativa que se popularizou muito no meio científico é a aproximação DFT (*Density Functional Theory*). Em contraste aos métodos *ab-initio*, a teoria DFT utiliza o conceito de densidade eletrônica ( $\rho$ ).

Embora o conceito de funcional de densidade tenha sido base de alguns modelos anteriores, como o de Thomas-Fermi (1920) e o de Hartree-Fock-Slater (1950), foi somente com o teorema de Hohenberg-Kohn (1964) que veio a prova de que, para uma molécula no seu estado eletrônico fundamental não degenerado, a energia molecular do estado fundamental, a função de onda. As demais propriedades eletrônicas moleculares, são unicamente determinadas pela densidade de probabilidade eletrônica do estado fundamental  $\rho(r)$ , ou seja, existe uma relação unívoca da densidade eletrônica do sistema e sua energia, escrita como um funcional da densidade  $E_0 = E_0[\rho_0]$ .

Apesar do teorema de Hohenberg-Kohn afirmar que a energia molecular, e a energia de troca e correlação poderem ser funcionais da densidade eletrônica, ele não nos fornece a forma do funcional que conecta a dependência da energia à densidade eletrônica, prova apenas a existência do funcional.

### 2.4.1 Equações de Kohn-Sham

Se conhecemos a densidade eletrônica, conforme o teorema de Hohenberg-Kohn, é possível calcular a energia e algumas propriedades moleculares do estado eletrônico fundamental, sem a princípio, ter encontrado a função de onda molecular. Esta capacidade preditiva está em contraste com as aproximações de mecânica quântica tradicionais, em que o primeiro passo consiste em encontrar a função de onda.

---



Nas primeiras tentativas de desenvolver um modelo DFT, buscou-se expressar todas as energias dos componentes como um funcional da densidade eletrônica. Em 1965, W. Kohn e L. J. Sham (KS) propuseram que a energia cinética eletrônica deveria ser calculada com um conjunto de orbitais usados para representar a densidade eletrônica. A ideia de KS, semelhante a do método HF, foi dividir a energia cinética em duas partes, uma que poderia ser calculada exatamente e um pequeno termo de correção. Para isso, KS usou um sistema fictício como referência, constituindo de  $n$ -elétrons não interagentes, em que cada elétron experimenta o mesmo potencial externo ( $V_{ext}$ ), fazendo com que a densidade eletrônica do estado fundamental do sistema de referência,  $\rho_{ref}(r)$ , seja igual a densidade eletrônica do estado fundamental do sistema de interesse,  $\rho_0(r)$ .

Para o sistema de referência, em que os elétrons não são interagentes, o Hamiltoniano pode ser escrito como:

$$\hat{H}_{ref} = \sum_{i=1}^n \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(\mathbf{r}_i) \right] \equiv \sum_{i=1}^n \hat{h}_i^{KS} \quad (2.37)$$

em que  $\hat{h}_i^{KS}$  é o Hamiltoniano monoelétrônico de Kohn-Sham.

Podemos então relacionar esse sistema de referência ao sistema real molecular com o uso do Hamiltoniano perturbado.

$$\hat{\mathbf{H}}_\lambda = \mathbf{T} + \mathbf{V}_{ext}(\lambda) + \lambda \mathbf{V}_{ee} \quad (2.38)$$

em que  $V_{ext}(\lambda)$  é o potencial externo, que fará a densidade eletrônica do sistema com o Hamiltoniano  $\hat{H}_\lambda$ , ser igual a densidade do estado fundamental do sistema real. O termo  $\lambda$  varia entre 0, quando os elétrons não são interagentes, e a solução exata da equação de Schrödinger pode ser escrita como um determinante de Slater, composto pelos spin-orbitais de KS, e 1, quando o potencial externo  $V_{ext}(\lambda)$  é igual ao potencial núcleo-elétrons, igualando a equação ao Hamiltoniano puramente eletrônico.

O funcional da energia cinética é aproximadamente calculado por:

$$T_{aprox} = \sum_{i=1}^{N_{elec}} \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \phi_i \right\rangle \quad (2.39)$$

Como a densidade eletrônica exata não é conhecida, uma densidade aproximada pode ser escrita somando a densidade de probabilidade de todo os orbitais.

$$\rho_{\text{approx}} = \sum_{i=1}^{N_{\text{elec}}} |\phi_i|^2 \quad (2.40)$$

A ideia principal do método KS é calcular a energia cinética assumindo os elétrons como não interagentes, da mesma forma que o método HF. Porém, os elétrons interagem uns com os outros, o que leva a equação (2.40) ser uma aproximação, e a diferença entre a energia cinética exata e a calculada, assumindo a não interação eletrônica como pequena e sendo absorvida pelo termo de troca e correlação.

Podemos definir a energia de troca e correlação  $E_{xc}$ , como a diferença entre a energia cinética exata e a energia cinética aproximada (não interagente)  $\Delta T[\rho]$ , e o termo de repulsão elétron-elétron  $\Delta V_{ee}$ , onde os elétrons estão espalhados em uma distribuição de carga contínua:

$$E_{xc}[\rho] \equiv \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho] \quad (2.41)$$

em que;

$$\Delta T[\rho] \equiv T_{\text{approx}}[\rho] - T_s[\rho] \quad (2.42)$$

$$\Delta V_{ee}[\rho] \equiv V_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.43)$$

A energia DFT pode então ser escrita pelos termos de energia cinética  $T_s[\rho]$ , potencial núcleo-elétron  $E_{ne}[\rho]$ , potencial de Coulomb  $J[\rho]$  e correlação  $E_{xc}[\rho]$  como:

$$E_{\text{DFT}}[\rho] = T_s[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.44)$$

Podemos reescrever a equação (2.44) para energia como:

$$\begin{aligned}
E[\rho] = & -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \int \psi_i^*(r_1) \nabla_1^2 \psi_i(r_1) dr_1 - j_0 \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{r_{I1}} \rho(r_1) dr_1 \\
& + \frac{1}{2} j_0 \int \frac{\rho(r_1) \rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{XC}[\rho]
\end{aligned} \tag{2.45}$$

em que o primeiro termo resolve a energia cinética eletrônica ( $T_s$ ), o segundo termo a energia potencial núcleo-elétron ( $E_{ne}$ ), o terceiro termo o potencial de Coulomb (J) e o quarto termo a energia de troca e correlação ( $E_{xc}$ ).

Todos os três primeiros termos da equação (2.45) podem ser descritos exatamente, com exceção do termo de troca e correlação. Não sabendo sua forma analítica exata, precisamos fazer algumas aproximações e, fazendo uso do princípio variacional, chegar à energia DFT.

O procedimento variacional para a energia DFT segue o seguinte roteiro matemático:

1. A densidade eletrônica é sugerida, usando superposição de densidade atômica, da função de base escolhida.
2. O funcional da energia de troca e correlação é usado para calcular o potencial de troca e correlação  $V_{XC}$ , na forma:

$$V_{XC}[\rho] = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho} \tag{2.46}$$

3. O conjunto de orbitais espaciais de Kohn-Sham são obtidos através do princípio variacional, pelo uso da equação de Kohn-Sham para os orbitais monoelétrônicos:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - j_0 \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{r_{I1}} + j_0 \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + V_{XC}(r_1) \right\} \psi_i(r_1) = \varepsilon_i \psi_i(r_1) \tag{2.47}$$

4. Esse conjunto de orbitais são então usados para melhorar a densidade eletrônica, que pode ser calculada pela soma de todas as densidades dos orbitais ocupados de KS:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(r)|^2 \quad (2.48)$$

5. O processo se repete até que a densidade eletrônica e a energia tenham convergido dentro de um limite de tolerância.
6. Então a energia eletrônica é calculada usando a equação de KS (equação (2.37)) para energia eletrônica do estado fundamental de  $n$  elétrons.

### 2.4.2 Funcionais de Troca e Correlação

Dentro da Teoria do Funcional da Densidade, o que diferencia os métodos é a escolha do funcional que será usado, para calcular a energia de troca e correlação. Vários funcionais aproximados são usados em cálculos DFT, e sua natureza aproximativa, a principal fonte de erros do método.

A energia de troca e correlação é formada pelos seguintes componentes;

- **Energia de correlação cinética:** Que é a diferença entre a energia cinética real da molécula e a energia cinética do sistema de referência não-interagente.
- **Energia de troca:** Que surge como um requerimento da antissimetria e por definição dado como a soma das contribuições das densidades de spin  $\alpha$  e  $\beta$ .
- **Energia de correlação de Coulomb:** Que é associado com a repulsão intereletrônica.
- **Correção de autointeração:** Que surge da expressão da repulsão eletrostática da nuvem de carga clássica, onde de acordo com sua expressão:

$$\frac{1}{2} \iint \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) r_{12}^{-1} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.49)$$

permite que um elétron interaja com a contribuição de carga do próprio elétron, como não há “autorrepulsão intereletrônica”, esse termo deve ser corrigido.

O funcional é geralmente separado em funcional de troca e o funcional de correlação e escrito como energia por partícula ( $\varepsilon_x$  e  $\varepsilon_c$ ).

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] = \int \rho(r)\varepsilon_x[\rho(r)]dr + \int \rho(r)\varepsilon_c[\rho(r)]dr \quad (2.50)$$

Ao calcular a energia de troca e correlação, é feita uma aproximação para representar a densidade eletrônica. A primeira aproximação é conhecida como Aproximação da Densidade Local (ou *Local-Density Approximation - LDA*), em que a densidade local é assumida como sendo um gás de elétrons homogêneo, com densidade constante e o funcional de troca e correlação, depende apenas de  $\rho$  mas não de nenhum de suas derivadas, sendo sua energia de troca e correlação representada por:

$$E_{XC} = \int \rho(r)\varepsilon_{XC}[\rho(r)]dr \quad (2.51)$$

em que a integral é sobre todo o espaço e  $\varepsilon_{XC}[\rho(r)]$  é a energia de troca e correlação por elétron.

Para sistemas de camada aberta, em que a densidade eletrônica dos spins  $\alpha$  e  $\beta$  são diferentes, surge a Aproximação da Densidade de Spin Local (*Local Spin Density Approximation - LSDA*), em que as densidades dos spins ( $\rho_\alpha^{4/3}$  e  $\rho_\beta^{4/3}$ ) são computadas separadamente na forma:

$$E_x^{\text{LSDA}}[\rho] = -2^{1/3}C_x \int \left( \rho_\alpha^{4/3} + \rho_\beta^{4/3} \right) d\mathbf{r} \quad (2.52)$$

Contudo a carga eletrônica não é uniformemente distribuída na molécula e para contabilizar a não-homogeneidade da densidade eletrônica é necessário incluir gradientes de  $\rho$ , com o intuito de fazer a energia de troca e correlação não depender apenas da densidade, mas também de suas derivadas. Nesta inclusão surge o método GGA (*Generalized Gradient Approximation*) que tem a forma geral:

$$E_{xc}^{\text{GGA}}[\rho] = \int f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}))d^3r \quad (2.53)$$

Tendo como variáveis no cálculo da energia XC a densidade eletrônica ( $\rho(\mathbf{r})$ ) e seu gradiente  $\nabla\rho(\mathbf{r})$

Um dos primeiros funcionais de troca GGA foi proposto por A.D. Becke (B ou B88) como uma correção a energia de troca LSDA. Existem diversas propostas de funcionais  $E_{xc}^{GGA}[\rho]$ , sendo as mais atuais baseadas nos trabalhos de Becke [65], de Perdew [66], de Perdew-Burke-Erzenhof [67], de Lee-Yand-Parr [68] dentre outros.

Como mencionado anteriormente, para partículas não-interagentes ( $\lambda = 0$ ), a função de onda exata pode ser dada como um determinante de Slater dos orbitais de KS e a energia de troca é exatamente obtida pela teoria HF. Modelos que incluem a troca exata do método HF no funcional GGA são frequentemente denotadas por modelos híbridos, tal como o CAM-B3LYP que contém 19% de Hartree-Fock e 81% da interação de B88 [69], o BHandHLYP, por exemplo, é descrito por uma mistura de funcionais de troca de Becke's e Lee-Yan-Parr, contendo 50% de Hartree-Fock para a densidade de troca. O popular funcional B3LYP é definido pela equação:

$$E_{xc}^{\text{B3LYP}} = (1 - a)E_x^{\text{LSDA}} + aE_x^{\text{exact}} + b\Delta E_x^{\text{B88}} + (1 - c)E_c^{\text{LSDA}} + cE_c^{\text{LYP}} \quad (2.54)$$

Em que os parâmetros  $a, b$  e  $c$  são ajustados experimentalmente, dando peso às energias de troca e correlação, calculadas pelos respectivos métodos.

### 2.4.3 DFT dependente do Tempo (TD-DFT)

A Teoria do Funcional da Densidade tem demonstrado ser eficiente para tratar sistemas estacionários. A necessidade de ter uma ferramenta para tratar também problemas dependentes do tempo, em termos de funcional da densidade, levou a formulação da Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TD-DFT : *Time-dependent density-functional theory*).

Para definir essa aproximação, E. Runge e E. K. U. Gross em 1984 [40, 70] generalizaram o teorema de Hohenberg-Kohn para o caso da equação de Schrödinger dependente do tempo. Runge e Gross demonstraram que há uma correspondência unívoca entre o poten-

cial externo dependente do tempo  $v(\mathbf{r}, t)$ , e a densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r}, t)$ , para um sistema de muitos corpos que mudam de um estado inicial fixo. Logo, se tivermos a densidade eletrônica do sistema, podemos então determinar o potencial externo que a produz.

Uma vez definido o potencial externo, podemos então resolver a equação de Schrödinger dependente do tempo e obter assim todas as propriedades do sistema, como energias de excitação e espectros de absorção eletrônico. Fazendo o uso do teorema de Runge-Gross podemos construir a equação de Kohn-Sham dependente do tempo, que tem a forma:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - j_0 \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{r_{I1}} + j_0 \int \frac{\rho(r_2, t)}{r_{12}} dr_2 + V_{\text{ext}}(t) + V_{\text{XC}}(r_1, t) \right\} \psi_i(r_1, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_i(r_1, t) \quad (2.55)$$

Sendo a densidade eletrônica dependente do tempo como :

$$\rho(r, t) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(r, t)|^2 \quad (2.56)$$

Assim como para a DFT estacionária, para o TD-DFT o funcional do potencial de troca e correlação não é conhecido. Podemos então fazer uso da aproximação adiabática, em que o potencial de troca e correlação a qualquer tempo é assumido como sendo o potencial XC do estado fundamental, em um dado instante  $V_{\text{XC}}^{\text{ad}}[\rho](\mathbf{r}, t) = V_{\text{XC}}^{\text{gs}}[\rho_0](\mathbf{r})$ .

## 2.5 Transferência de Carga

O processo de transferência de carga pode ocorrer de duas formas: quando carga eletrônica é transferida de uma parte doadora (D) para outra aceptora (A), pertencente a mesma molécula, em que as partes D e A estão conectados através de uma “ponte” de elétrons  $\pi$  (D- $\pi$ -A), conforme ilustrado pela Figura 2.3. Neste caso, o processo é conhecido como transferência de carga intramolecular. Por outro lado, quando a parte doadora e a parte aceptora estão em moléculas distintas, o processo é chamado de transferência de carga intermolecular. Este tipo de transferência de carga geralmente ocorre em um estado fotoexcitado e pode ser visto como um caso especial de decaimento não radiativo

de um estado eletrônico (em que a energia dos estados excitados é degradada na forma de calor, mediante colisões entre as moléculas, ou através de redistribuições eletrônicas originando uma conversão interna). Excitações que não deslocam de forma efetiva a carga eletrônica, não havendo diferença significativa entre as densidades eletrônicas dos estados fundamental e excitado, apresentando baixa variação do momento de dipolo, são caracterizadas como excitações locais – LE (*Local Excitation*). O pico visto na extremidade azul do espectro de emissão é, geralmente, decorrente de um estado localmente excitado (LE) da molécula, enquanto o pico na extremidade vermelha é geralmente assumido como tendo a assinatura de uma transferência de carga intramolecular, ou ICT (*Intramolecular charge transfer*), formada no estado excitado.

A foto-excitação facilita a transferência, devido à distribuição de carga no estado excitado ser diferente a do estado fundamental, induzindo a densidade eletrônica a ser deslocada da região do grupo doador para a região do grupo aceptor. Além disso, as estruturas D- $\pi$ -A favorecem uma melhor separação espacial dos orbitais moleculares envolvidos nas transições eletrônicas, deslocando o orbital molecular ocupado de maior energia – HOMO (*High Occupied Molecular Orbital*) mais próximo do grupo doador de elétrons (D), e o orbital molecular desocupado de menor energia - LUMO (*Low Unoccupied Molecular Orbital*) do grupo aceptor de elétrons (A). Este direcionamento espacial da densidade eletrônica é denominado efeito *push-pull*.





Figura 2.3: Representação do processo de transferência de carga intramolecular

Sistemas orgânicos em que os grupos Doadores e Aceptores estão conectados através de ligações  $\pi$ -conjugadas têm atraído considerável atenção devido à vasta aplicação tecnológica em componentes eletrônicos orgânicos e fotovoltaicos. Sabe-se que as propriedades fotofísicas da transferência de carga intramolecular são dependentes da força do doador-aceptor de densidade eletrônica [71]. Vários cálculos teóricos têm sido empregados para estudar a estrutura e o mecanismo dos processos de transferência de carga. Métodos semi-empíricos foram inicialmente utilizados para explorar a estrutura dos estados ICT [4,5,71,72]. Abordagens *ab initio* do tipo HF, DFT CASSCF e CASPT2 também foram empregadas sozinhas ou em conjunto para o estudo de transferência de carga em estados excitados em trabalhos encontrados na literatura [4].

### 2.5.1 Energia de Reorganização

A transferência de carga intramolecular pode ser entendida fazendo o uso da teoria proposta por Rudolph A. Marcus [73,74] em 1964, para explicar as taxas de transferências eletrônicas em reações. De acordo com essa teoria, a taxa de transferência de carga intramolecular depende principalmente das energias de reorganização e do acoplamento entre os pares doadores aceptores. Quanto menor a energia de reorganização, maior a taxa de transferência de carga [75]. O parâmetro principal desse modelo é conhecido por energia de reorganização,  $\lambda$ , definido pela medida nas mudanças estruturais que surgem devido à relaxação da geometria que acompanha a transferência de carga. A energia de reorganização pode ser particionada em contribuições internas  $\lambda_{int}$ , induzida pela mudança estrutural entre os estados iônicos e neutros, e externas,  $\lambda_{ext}$ , que surgem como interação com as vizinhanças. De modo geral, os valores de  $\lambda_{ext}$  para compostos orgânicos é pequeno comparativamente aos valores de  $\lambda_{int}$ , sendo assim, nesse estudo focaremos exclusivamente

nos valores de  $\lambda_{int}$  [22]

A energia de reorganização interna pode ser entendida em termos de transporte de elétrons ( $\lambda_-$ ) e transporte de lacuna ( $\lambda_+$ ), podendo ser definida por:

$$\lambda_- = (E_0^- - E_-^-) + (E_-^0 - E_0^0) \quad (2.57)$$

$$\lambda_+ = (E_0^+ - E_+^+) + (E_+^0 - E_0^0) \quad (2.58)$$

A energia da molécula pode ser determinada com um cálculo *single point*, ou seja, sem alteração da geometria e sob o potencial criado por um determinado arranjo nos núcleos estáticos, para as estruturas otimizadas da molécula neutra, cátion e anion.  $E_0^+$  ( $E_0^-$ ) são as energias dos cátions (ânions) obtida com geometria da molécula neutra.  $E_+^+$  ( $E_-^-$ ) é a energia do cátion (ânion) determinada com a geometria do cátion (ânion), respectivamente.  $E_+^0$  ( $E_-^0$ ) é a energia da molécula neutra calculada com as geometrias do cátion (ânion) e  $E_0^0$  é a energia da molécula neutra calculada com a geometria do estado fundamental.

## 2.6 Fundamentos de Espectroscopia Molecular

### 2.6.1 Ondas Clássicas - Revisão

A teoria da luz, desenvolvida por James Clerk Maxwell (1831-1897), entendia a luz como uma onda eletromagnética transversal formada por campos elétricos e magnéticos variáveis. Transversal por que a vibração do vetor do campo elétrico e do vetor do campo magnético tem um ângulo reto ( $90^\circ$ ) em relação à direção da propagação da onda. O vetor do campo magnético  $\mathbf{B}$  é sempre perpendicular ao vetor do campo elétrico  $\mathbf{E}$  em qualquer ponto da onda Figura 2.4.

Para uma luz propagando na direção  $z$ , as variações espaciais e temporais de  $\mathbf{E}$  e  $\mathbf{B}$  são:

$$\mathbf{E} = \mathbf{i}E_x = \mathbf{i}E_x^0 \cos(2\pi\nu t - 2\pi z/\lambda) \quad (2.59)$$

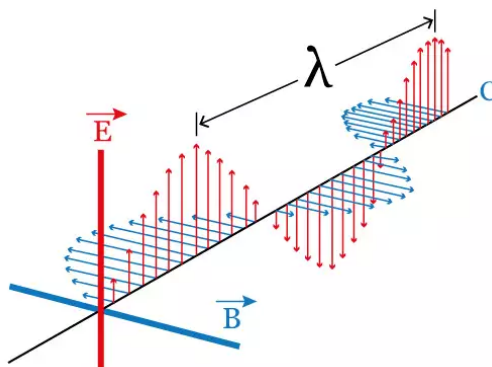


Figura 2.4: Representação de uma onda eletromagnética.

Fonte: Educa mais Brasil (<http://www.educamaisbrasil.com.br>). Acesso em: 24 fev. 2020

$$\mathbf{B} = \mathbf{j}B_y = \mathbf{j}B_y^0 \cos(2\pi\nu t - 2\pi z/\lambda) \quad (2.60)$$

Em que  $E_x^0$  e  $B_x^0$  são as magnitudes máximas de E e B,  $\lambda$  é o comprimento de onda,  $\nu$  é a frequência em número de onda e  $c$  é a velocidade da luz. Para melhor entendimento o espectro eletromagnético é dividido em regiões de acordo com a faixa de frequência da onda, indo de ondas de rádio até raios gama, em ordem crescente da frequência.

## 2.6.2 Interação Onda-Matéria

Uma onda eletromagnética transporta energia, que tem seu fluxo por segundo por unidade de área dado por um vetor de Poynting<sup>2</sup> ( $\mathbf{S}$ ) que para uma onda eletromagnética se movendo no vácuo tem a forma:

$$\mathbf{S} = \frac{c}{4\pi} \mathbf{E} \times \mathbf{B} \quad (2.61)$$

Os campos magnéticos e elétricos interagem com os elétrons do sistema atômico ou molecular, e a magnitude relativa dessa interação pode ser estimada calculando a força atuante sobre a partícula ( $\mathbf{F}$ ) com carga  $q$  e velocidade  $\mathbf{v}$ , movendo através dos campos elétricos e magnético  $\mathbf{E}$  e  $\mathbf{B}$ ; ou seja:

---

<sup>2</sup>Um Vetor de Poynting ou *Vector Poynting*: É o vetor do produto do campo magnético e o campo elétrico, indicando a direção da propagação da onda e representa a direção do fluxo de energia de um campo eletromagnético.

$$\mathbf{F} = q\mathbf{E} + \frac{q}{c}\mathbf{v} \times \mathbf{B} \quad (2.62)$$

Essa interação é descrita de forma semiclássica<sup>3</sup> no Hamiltoniano por meio de uma pequena perturbação dependente do tempo. O potencial de interação entre o campo elétrico e o sistema de partículas é dado por:

$$-\sum_i \int q_i E_x dx_i = -\sum_i q_i x_i E_x \quad (2.63)$$

Em que  $x_i$  são as coordenadas e  $q_i$  a carga das partículas. O Hamiltoniano Perturbado é descrito por:

$$\hat{H}'(t) = -E_x^0 \sum_i q_i x_i \cos\left(2\pi\nu t - \frac{2\pi z_i}{\lambda}\right) \quad (2.64)$$

Para transições entre diferentes estados eletrônicos o comprimento de onda da transição geralmente ocorre próximo à região do ultra-violeta  $\lambda \approx 10^3 \text{Å}$ , o tamanho de átomos e moléculas é na ordem de  $1 \text{Å}$ . Logo,  $\lambda$  é muito maior que o tamanho das moléculas (para essas transições) e a variação espacial da radiação do campo elétrico é negligenciável  $z_i/\lambda \approx 0$  e podemos fazer uma aproximação no Hamiltoniano:

$$\hat{H}'(t) = -E_x^0 \cos\omega t \sum_i q_i x_i \quad (2.65)$$

Onde  $\omega \equiv 2\pi\nu$  e a soma no operador é o momento de dipolo  $\hat{d}_x = \sum_i q_i x_i$ .

### 2.6.3 Diagrama de Jablonski

A transferência de energia para/de uma molécula resulta na transição, entre níveis eletrônicos, vibracionais e rotacionais, podendo essa ser uma transição radiativa, quando envolve absorção e emissão de radiação eletromagnética, também pode ser uma transição não-radiativa, ocorrendo sem a absorção e emissão de radiação. [50]

Para estudar a absorção e emissão de radiação por moléculas, o diagrama de Jablonski é uma representação muito usual, servindo de ferramenta para entender os processos que

---

<sup>3</sup>O tratamento mais apropriado da interação da radiação com a matéria deve ser tratado pela teoria Eletrodinâmica Quântica, ou Teoria quântica de campos

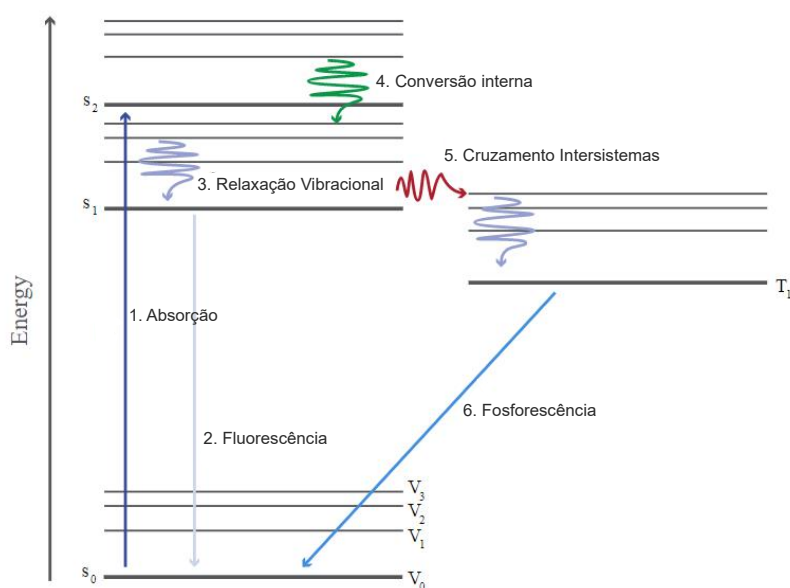


Figura 2.5: Diagrama de Jablonski. Fonte: Adaptado de Energy Transitions on Jablonski Diagrams. Disponível em: <https://www.ossila.com/pages/jablonski-diagrams>. Acesso em: 24 mar. 2023

ocorrem nessas transições. Neste diagrama, as barras horizontais representam os estados eletrônicos (linha escura) e os níveis vibracionais (linha clara), para cada um deles. As transições radiativas são representadas por linhas verticais no diagrama, enquanto que as não radiativas, entre estados eletrônicos ou vibracionais, são representadas por linhas onduladas. A Figura 2.5 ilustra todos os processos descritos acima.

Os estados eletrônicos citados são baseados no momento angular total de spin, em que  $S_0$  é o estado eletrônico fundamental, para uma molécula de camada fechada (spin emparelhado),  $S_1$  e  $T_1$  representam os estados excitados singleto e tripleto de menor energia, respectivamente, e  $S_2$  é um segundo estado excitado singleto, assim por diante.

O diagrama resume os processos fotofísicos que ocorrem entre os estados eletrônicos. A molécula pode então absorver radiação e ser excitada, para outro estado eletrônico, de mesma multiplicidade de spin, como, por exemplo, na transição  $S_0 \rightarrow S_1$  (**1. Absorção**) e após a fotoexcitação, sofrer um processo de decaimento radiativo e retornar para o estado fundamental de mesma multiplicidade (**2. Fluorescência**). Ainda podem ocorrer processos de decaimentos não radiativos, dentre esses processos e a molécula excitada pode, dentro do mesmo estado eletrônico, sofrer uma relaxação vibracional, em que parte de energia que foi absorvida na fotoexcitação é perdida, como energia cinética para outros

níveis vibracionais. **(3. Relaxação Vibracional)**. É possível ainda ser observado um decaimento para outro estado eletrônico de mesma multiplicidade de spin **(4. Conversão interna)**, e pode também uma transição, de forma não radiativa, decair para um estado eletrônico de diferente multiplicidade de spin **(5. Cruzamento intersistemas)**. Por fim, destaca-se a possibilidade da ocorrência de um processo de decaimento radiativo entre estados de diferentes multiplicidades de spin, por exemplo, uma transição  $T_1 \rightarrow S_0$  **(6. Fosforescência)**. [76–79]

## 2.6.4 Espectroscopia Eletrônica

Espectroscopia eletrônica lida com o estudo das transições eletrônicas entre diferentes estados eletrônicos, induzido pela absorção ou emissão de radiação eletromagnética (fóton). A diferença energética entre estes estados quânticos devem satisfazer a condição de ressonância:

$$E_2 - E_1 = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.66)$$

em que  $\nu$  é a frequência e  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação e  $h$  a constante de Planck.

Em transições eletrônicas, a diferença entre as energias eletrônicas de valência normalmente correspondem a radiação na região do visível e ultravioleta (UV). Podemos aproximar a energia molecular como a soma das energias eletrônicas, vibracionais e rotacionais, sendo assim a função de onda deve ser aproximada como o produto das funções de onda dessas três.

A frequência de uma transição eletrônica é dada por:

$$\sigma = T'_e + G' + F' - T''_e - G'' - F'' \quad (2.67)$$

Onde  $T_e$  representa a energia eletrônica,  $G$  a energia vibracional e  $F$  a energia rotacional, todos em número de onda.<sup>4</sup>

---

<sup>4</sup>Por convenção, é denotado para o estado eletrônico superior às aspas simples e para o estado eletrônico mais baixo as aspas duplas.

Normalmente:

$$T_e' - T_e'' \gg |G' - G''| \gg |F' - F''| \quad (2.68)$$

Logo, a transição entre dois estados eletrônicos apresentam muitas bandas correspondentes a diferentes pares de estados vibracionais final-inicial e onde cada banda apresenta linhas espaçadas correspondentes as diferentes transições rotacionais.

## 2.6.5 Momento de Transição

Para a radiação ser absorvida, deve existir uma interação entre a radiação e a molécula, ambos os campos magnéticos e elétricos da radiação devem interagir com os campos elétricos e magnéticos presentes na molécula. As moléculas não possuem campo elétrico nulo devido à presença do momento de dipolo elétrico permanente, ou por causa da vibração molecular induzir a uma oscilação do momento de dipolo, ou simplesmente, por causa de um movimento instantâneo de um ou mais elétrons, produzindo um campo elétrico transitório.

É possível realizar uma análise da probabilidade de absorção ocorrendo devido o acoplamento dos campos elétricos da radiação e da molécula. A probabilidade de transição é dado por  $|M_{21}|^2$ , onde  $M_{21}$  é o momento de dipolo de transição entre o nível energético 1 pro 2 (Figura 2.6), sendo sua interpretação física definida como a medida da magnitude da migração dipolar de carga que acompanha a transição eletrônica.

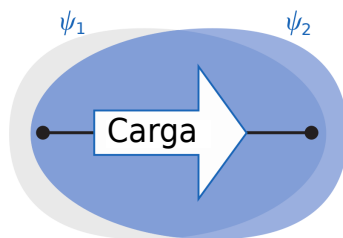


Figura 2.6: Representação da transição de carga entre o estado inicial  $\Psi_i$  e final  $\Psi_f$ .

Fonte: Adaptado de Molecular Quantum Mechanics - P. Atkins [55]

O momento de dipolo pode ser descrito em uma quantidade vetorial por:

$$M_{21} = \int \Psi_2 \mu \Psi_1 \, d\tau \quad (2.69)$$

Em que  $\Psi_1$  e  $\Psi_2$  são as funções de onda dos estados fundamental e excitado, respectivamente, e  $d\tau$  inclui todas as coordenadas espaciais e de spin, e  $\mu$  é o operador do vetor momento de dipolo elétrico dado por:

$$\mu = \sum_n Q_n x_n \quad (2.70)$$

em que  $X_n$  é o vetor posição da  $n$ -ésima partícula de carga e  $Q_n$  a carga eletrônica.

O operador de momento de dipolo elétrico, descrito acima, não é o mesmo do momento de dipolo elétrico da molécula, visto que na Mecânica Quântica, o momento de dipolo elétrico de uma molécula, em um dado estado com função de onda  $\Psi_i$  é dado por:

$$\mu_{\text{mde}} = \int \Psi_i \mu \Psi_i \, d\tau \quad (2.71)$$

Logo a função de onda de apenas um estado aparece na equação diferente dos dois estados da expressão do momento de dipolo de transição.

Os conceitos que foram descritos nas seções anteriores sobre absorção podem ser aplicados a emissão. A absorção de radiação é um processo estimulado, enquanto que a emissão pode ser estimulada ou espontânea. A emissão espontânea é o inverso da absorção. Se uma molécula se encontra em um nível energético maior, ela pode decair para um nível energético menor pela emissão de um fóton.

O momento de transição para a emissão estimulada é igual ao da absorção estimulada  $M_{21} = M_{12}$  e as regras de seleção para absorção e emissão de radiação são baseadas em critérios para o momento de transição não ser nulo. Apesar de serem os mesmos, as probabilidades da emissão estimulada e da absorção não são as mesmas por causa das diferentes populações nos níveis energéticos fundamentais e excitados.



## 2.7 Dureza Absoluta

Para prever a estabilidade das moléculas via teoria do orbital molecular [80], a dureza absoluta ( $\eta$ ) [81], que representa a resistência do potencial químico de mudar em número de elétrons, pode ser usada como indicativo dessa estabilidade. O conceito químico de dureza absoluta molecular foi formulado de acordo com o conceito de ácidos e bases de Lewis [82] e os valores de  $\eta$  podem ser calculados de acordo com a equação:

$$\eta = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right) = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right) = \frac{PIA - AEA}{2} \quad (2.72)$$

em que,

$$PIA = E(M^+) - E(M^0) \quad (2.73)$$

$$AEA = E(M^0) - E(M^-) \quad (2.74)$$

em que  $\mu$  é o potencial químico e  $N$  o número total de elétrons. PIA é o Potencial de Ionização Adiabático, definido como a diferença entre o cátion e a espécie neutra e AEA a Afinidade Eletrônica Adiabática, dada pela diferença entre a espécie neutra e o ânion.

É possível, portanto, estimar a dureza de uma molécula. Estes valores obtidos são expressos em termos da energia de ionização entre a molécula neutra e o seu ânion. Sendo assim, moléculas que apresentam elevado potencial de ionização e elevada eletronegatividade possuem elevada dureza absoluta. Neste caso, pode-se dizer que a dureza representa a resistência de uma molécula à deformação. Quanto menor a dureza, menor a quantidade de energia necessária para a transição de um elétron do HOMO para o LUMO. [83, 84]

## 2.8 Análise Populacional

A análise populacional é uma ferramenta usual no estudo da estrutura eletrônica baseada na decomposição da densidade eletrônica em contribuições atômicas. Os valores absolutos dessas cargas não são fisicamente significativos, e apesar de não existir uma

---

decomposição única, as tendências observadas nos são úteis na interpretação do comportamento do sistema estudado.

Orbitais Moleculares e suas propriedades, como a energia, são muito úteis para físicos e químicos. A densidade eletrônica de fronteira é usada para prever a reatividade de elétrons  $\pi$  e também ajuda a explicar reações em sistemas conjugados [85]. Uma análise detalhada dos OMFs é amplamente empregada para explicar propriedades ópticas e eletrônicas de compostos orgânicos. O conhecimento das propriedades energéticas de HOMO e LUMO, é bastante útil para medir a reatividade química das moléculas. Durante as interações moleculares, o LUMO aceita elétrons e sua energia corresponde a afinidade eletrônica (EA), enquanto o HOMO representa os doadores de elétrons e sua energia está associada ao potencial de ionização (IP) [86]

### 2.8.1 Análise Populacional de Mulliken

A análise populacional de Mulliken [87] é o padrão na maioria dos códigos de estrutura eletrônica. Ele particiona a densidade total usando a função de base, para cada átomo nas moléculas e a função de base que se sobrepõe. A densidade eletrônica  $\rho$ , em um certo espaço de um orbital molecular, contendo um elétron é o quadrado da função de onda molecular MO  $\phi$ :

$$\rho_i(\mathbf{r}) = \phi_i^2(\mathbf{r}) \quad (2.75)$$

Como o OM é expandido em um conjunto de funções de onda, como visto nas seções anteriores (Veja seção 2.3.1), o OM pode ser escrito como:

$$\phi_i = \sum_{\alpha}^{M_{\text{base}}} c_{\alpha i} \chi_{\alpha} \quad (2.76)$$

$$\phi_i^2 = \sum_{\alpha\beta}^{M_{\text{base}}} c_{\alpha i} c_{\beta i} \chi_{\alpha} \chi_{\beta} \quad (2.77)$$

Integrando e somando sobre todos os OMs ocupados, nos fornece o número total de

elétrons  $N_{elec}$  :

$$N_{elec} = \sum_i^{N_{occ}} \int \phi_i^2 \, d\mathbf{r} = \sum_i^{N_{occ}} \sum_{\alpha\beta}^{M_{basis}} c_{\alpha i} c_{\beta i} \int \chi_\alpha \chi_\beta \, d\mathbf{r} = \sum_i^{N_{occ}} \sum_{\alpha\beta}^{M_{basis}} c_{\alpha i} c_{\beta i} S_{\alpha\beta} \quad (2.78)$$

Podemos então generalizar essa equação pela introdução do número de ocupação de cada OM  $n$  que para uma função de onda uni-determinantal será 0,1 ou 2.

$$N_{elec} = \sum_i^{N_{orb}} n_i \int \phi_i^2 \, d\mathbf{r} = \sum_{\alpha\beta}^{M_{basis}} \left( \sum_i^{N_{orb}} n_i c_{\alpha i} c_{\beta i} \right) S_{\alpha\beta} = \sum_{\alpha\beta}^{M_{basis}} D_{\alpha\beta} S_{\alpha\beta} \quad (2.79)$$

A soma dos produtos dos coeficientes dos OM é a matriz densidade ( $\mathbf{D}$ ) e a matriz overlap ( $\mathbf{S}$ ). A análise populacional de Mulliken usa o  $\mathbf{D.S}$  para a distribuição dos elétrons em contribuições atômicas [52].

# Capítulo 3

## Resultados e Discussões

### 3.1 Detalhes Computacionais

Uma questão permanente da química computacional é estabelecer uma visão geral das muitas aproximações para resolução da equação de Schrödinger. Centenas de métodos de estrutura eletrônica estão disponíveis, entretanto, escolher o método mais adequado para a descrição dos sistemas de interesse é uma tarefa complexa. Para lidar com essa questão, foi estabelecida uma hierarquia de modelos, ocupando o lugar mais alto no ranking, aqueles modelos correlacionados que incluem o maior número de termos.

No caso da Teoria do Funcional de Densidade (DFT), alternativas para estabelecer hierarquias semelhantes, como exemplo a Escada de Jacob proposta por Perdew [88], ela define um conjunto de etapas com diferentes níveis de aproximações para os funcionais de troca e correlação.

Os métodos mais sofisticados dependem de um amplo conjunto de aproximações, que variam desde questões técnicas, como o ajuste de densidade e grades numéricas, até os desenvolvimentos como correlação explícita. Cada sistema a ser estudado é único, logo a resposta do funcional ao sistema de interesse deve ser estudada sistematicamente, afim de obter concordância com os dados experimentais.

*"A teoria guia, mas o experimento decide"*

[Izaak Maurits Kolthoff ]

A primeira parte do trabalho, que resultou nessa Tese de doutorado, inicia-se com a construção de um *Benchmark* para os cálculos de otimização de geometria e obtenção das energias de excitação, para os sistemas de interesse, que possuam dados experimentais na literatura.

Existem atualmente dezenas de funcionais disponíveis nos diferentes pacotes de programas computacionais disponíveis. Estudos teóricos anteriores serviram de guia para escolha dos funcionais, que foram usados para verificação do *Benchmark* para os sistemas de interesse [5, 20, 36, 37, 39, 89, 90]. Todos os cálculos foram realizados utilizando o pacote de programas computacionais Orca 4.2, desenvolvido pelo grupo de pesquisa do professor Frank Neese [91].

O método DFT foi empregado para otimizar as geometrias e calcular as frequências vibracionais harmônicas para o estado fundamental, que foram então utilizadas para validar se as estruturas otimizadas localizavam-se nos mínimos em uma Superfície de Energia Potencial (SEP). Os espectros de absorção e fluorescência foram simulados usando o método dependente do tempo TD-DFT.

Com o intuito de escolher o método mais confiável para performar os sistemas de interesse, diferentes funcionais e funções de base foram utilizados para a otimização das geometrias e cálculo das energias eletrônicas para os estados fundamentais e excitados.

Para o *benchmark* de otimização de geometria, foram utilizados os funcionais: B3LYP, B3PW91, BP86, PBE, PBE0, M06, M06-HF e M06L com as funções de base do tipo: Def2-SVP, Def2-TZVPP, Def2-TZVPP, cc-pVDZ, cc-pvTZ, 6-31G(d,p) e 6-311+G(d,p). A escolha da melhor combinação de funcional e função de base foi feita verificando a proximidade dos parâmetros estruturais (comprimento e ângulo das ligações) com os valores experimentais obtidos por cristalografia de Raio-X, reportados em trabalhos presentes na literatura. O funcional B3LYP com a base Def2-SVP apresentou melhor concordância a um menor custo computacional acessível, para ambos os carços (BODPIPY e Fenotiazina)

Já para os cálculos de otimização de geometria dos estados excitados, através do método TD-DFT, foram utilizados os funcionais: CAM-B3LYP, PBE0, M06-2X, M06, e

B3PW91, com a função de base 6-31G(d,p).

Os valores da primeira e segunda absorções da Fenotiazina, calculadas com os funcionais citados, bem como os valores experimentais (254,0 e 314,0 nm) reportados por Nemcová e colaboradores [2], são plotados na Figura 3.1. O funcional B3PW91 com a base 6-31G(d,p) teve o melhor desempenho reproduzindo os valores  $\lambda_{abs}$  de 237.3 e 295.5 nm, para a primeira e segunda absorção, respectivamente. Os desvios de 16,7 e 18,7 nm desses valores para os valores experimentais, podem ser atribuídos a não consideração do solvente em nosso estudo.

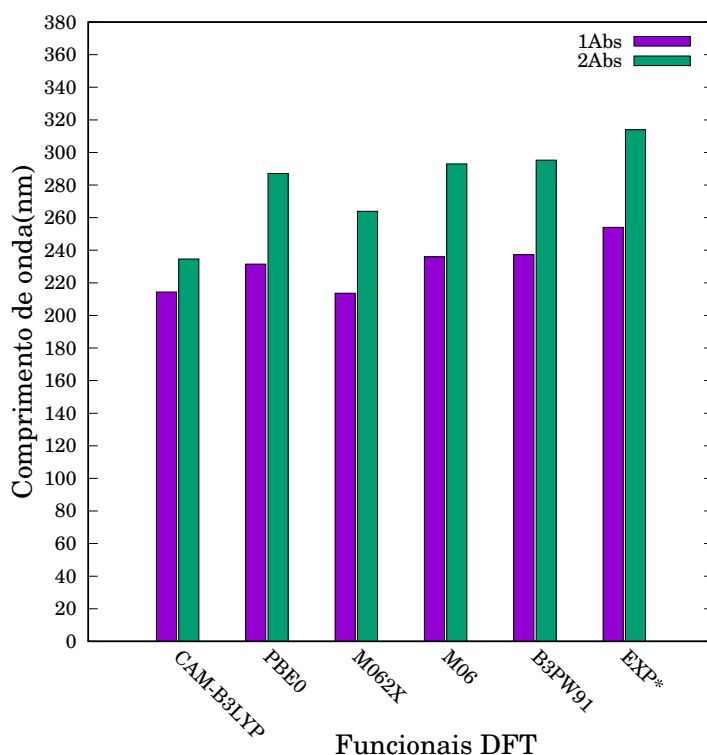


Figura 3.1: Valores para a primeira e segunda absorção, calculados e os valores experimentais \*Ref: [2]. Todos os resultados foram obtidos utilizando a base 6-31G(d,p).

Para o BODIPY, o funcional CAM-B3LYP com a base 6-31G(d,p) apresentou os valores de comprimento de onda de absorção e força do oscilador de 355.5 nm e 0.70, respectivamente. Esses resultados mostraram boa concordância com os obtidos experimentalmente por Gupta e colaboradores (364.9 nm e 0.738) [92].

Para a realização dos estudos desse trabalho de tese, foram projetadas uma série de estruturas formadas pelo caroço consistindo por BODIPY ou Fenotiazina com grupos doadores de carga (D) (o grupo amino ( $\text{NH}_3$ ) e o grupo dimetil amino ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ )), e os

grupos aceptores de carga (A) (o grupo carboxila (COOH) e o cloreto de carbonila (COCl)) ligados nas posições  $R_1$  e  $R_2$ , na forma:  $D$ -Caroço- $D$  e  $A$ -Caroço- $A$ . Também foram projetadas estruturas intercalando, entre o caroço e os grupos substituintes, o benzeno como ponte  $\pi$  na forma:  $D-\pi$ -Caroço- $\pi-D$  e  $A-\pi$ -Caroço- $\pi-A$ , respectivamente. Os caroços e substituintes são ilustrados na Figura 3.2.

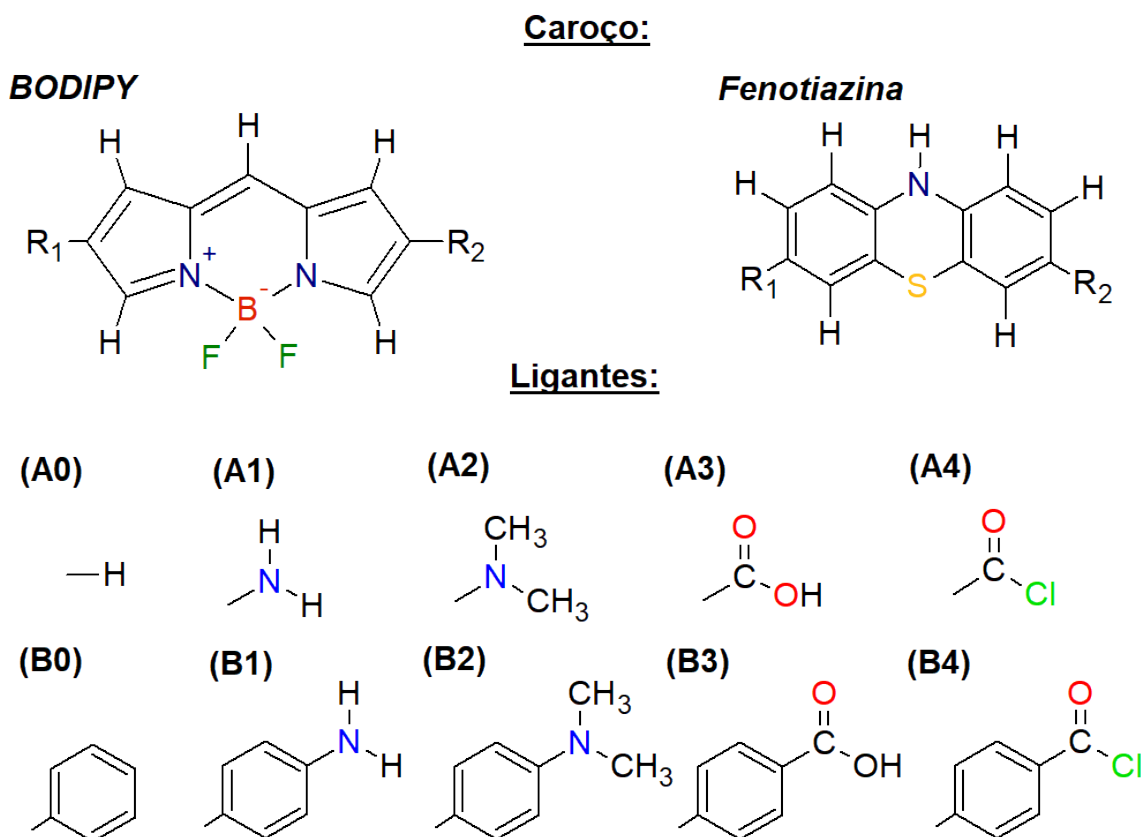


Figura 3.2: Representação das estruturas moleculares do BODIPY, Fenotiazina e dos grupos substituintes utilizados neste estudo sistemático

## 3.2 Resultados BODIPY

Para o caroço BODIPY, aqui identificado pelo código BOD-A0, foram propostas uma série de estruturas através de diferentes tipos de substituições simétricas. Os códigos que identificam cada estrutura projetada estão descritos na Tabela 3.1, e uma representação dessas estruturas pode ser observada na Figura 3.3

Tabela 3.1: Código de identificação dos derivados de BODIPY, utilizados neste estudo

Doadores de carga		Aceptores de carga	
[rgb]1.0, 0.75, 0.0	$N(CH_3)_2$	COOH	COCl
[rgb]0.98, 0.85, 0.37		[rgb]0.90,0.90,0.90D-Carço-D	[rgb]0.90,0.90,0.90A-Carço-A
BOD-A1	BOD-A2	BOD-A3	BOD-A4
[rgb]0.90,0.90,0.90D- $\pi$ -Carço- $\pi$ -D		[rgb]0.90,0.90,0.90A- $\pi$ -Carço- $\pi$ -A	
BOD-B1	BOD-B2	BOD-B3	BOD-B4

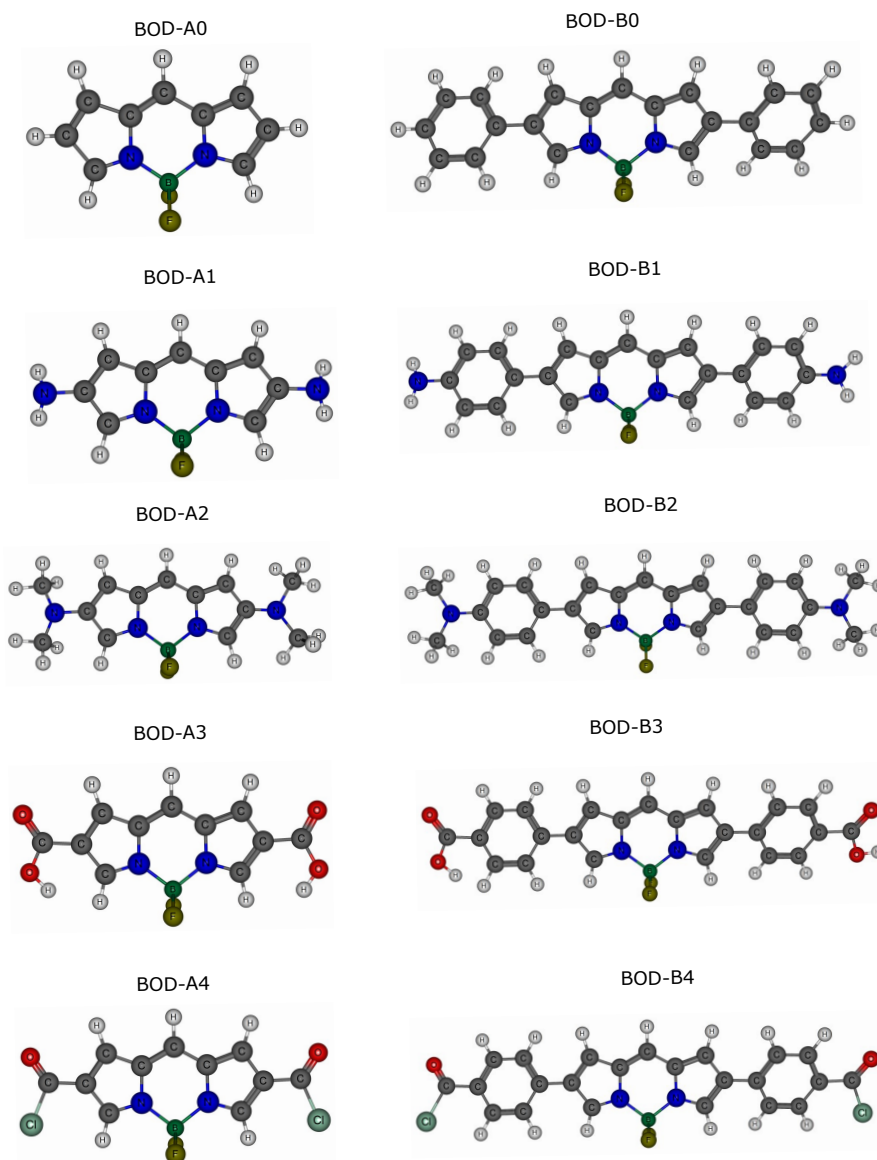


Figura 3.3: Representação tridimensional para as estruturas moleculares dos derivados de BODIPY, investigadas neste estudo.

### 3.2.1 Parâmetros Geométricos

Para o estudo dos parâmetros estruturais, foram escolhidos e tabelados para as espécies neutras, catiônicas e aniônicas, dois ângulos de ligação: o ângulo N-B-N ( $\alpha$ ) e o ângulo



$R_{(1,2)}\text{-C-C}$  ( $\beta$ ), e dois comprimentos de ligação: a ligação B-N (A) e a ligação  $R_{(1,2)}\text{-C}$  (B). Esses parâmetros foram estrategicamente escolhidos, uma vez que são os mais afetados pelas substituições por grupos doadores e aceptores de elétrons, visto que o caroço central é uma estrutura rígida. Uma representação esquemática de cada um desses parâmetros é ilustrada na Figura 3.4.

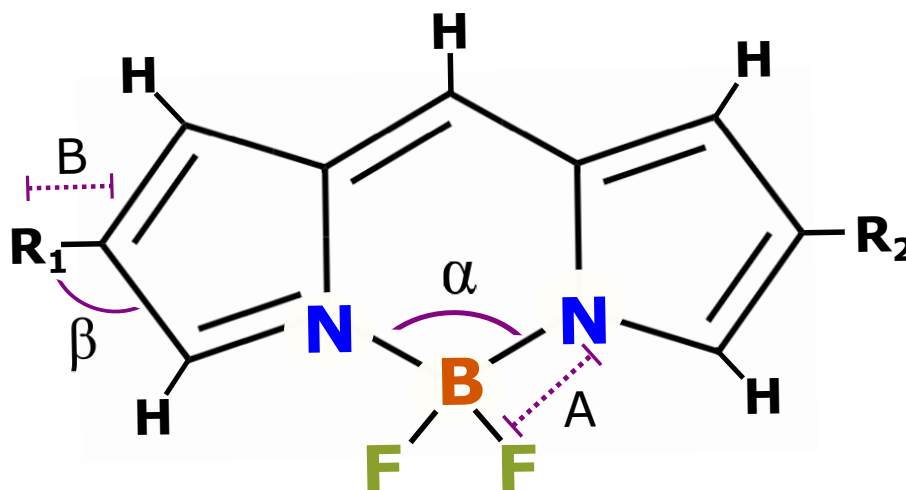


Figura 3.4: Representação dos parâmetros geométricos avaliados para as estruturas do BODIPY

Observando primeiramente os valores para os parâmetros geométricos do BODIPY sem as substituições (BOD-A0), foi encontrada uma razoável concordância entre os valores calculados com o método DFT, utilizando o funcional B3LYP juntamente com o conjunto de base 6-31G(d,p), comparativamente aos experimentais reportados na literatura.

Tram e colaboradores, em um trabalho publicado em 2009, reportam para os ângulos  $\alpha$  e o  $R_{(1,2)}\text{-C-C}$ , os valores de  $106,6^\circ$  e  $127,1^\circ$ , respectivamente. Para os comprimentos da ligação N-B e R-C, encontraram os valores de A ( $1,551 \text{ \AA}$ ) e B ( $0,93$ ), respectivamente [93]. Em outro estudo, Choi e colaboradores utilizando a técnica de difração de raio-X, determinaram o ângulo  $\alpha$  ( $105,9^\circ$ ) e o comprimento da ligação N-B ( $1,537 \text{ \AA}$ ) [94]

Os pequenos desvios observados podem ser atribuídos ao fato dos cálculos teóricos serem feitos para a molécula neutra isolada em fase gasosa, enquanto que os resultados experimentais são para o composto na fase sólida cristalina. A concordância dos resultados calculados com os experimentais indica que o funcional de densidade e o conjunto de base adotados foram acertadamente escolhidos para o estudo destes sistemas.

Tabela 3.2: Parâmetros Geométricos ( Ângulo e Comprimento de ligação ) dos derivados do BODIPY nos estados neutro, aniônico e catiônico calculado no nível B3LYP/Def2-SVP

[rgb]0.8,0.8,0.8 Derivado	Ângulo ( $\alpha$ )		Ângulo ( $\beta$ )		Comprimento (A)		Comprimento (B)	
	Neutro	Anion	Neutro	Anion	Neutro	Anion	Neutro	Anion
BOD-A0	105,4	106,8	125,7	125,8	1,575	1,548	1,088	1,091
BOD-A1	105,7	106,9	125,1	126,6	1,572	1,546	1,390	1,420
BOD-A2	105,6	106,6	125,9	126,4	1,572	1,546	1,385	1,415
BOD-A3	105,1	106,3	130,1	127,7	1,578	1,552	1,488	1,468
BOD-A4	105,0	106,3	129,0	128,7	1,582	1,558	1,467	1,439
BOD-B0	105,3	106,1	125,9	126,6	1,575	1,553	1,473	1,462
BOD-B1	105,5	106,5	125,9	126,3	1,572	1,550	1,470	1,465
BOD-B2	105,6	106,4	121,6	126,4	1,574	1,550	1,383	1,464
BOD-B3	105,3	106,3	122,6	126,1	1,577	1,552	1,470	1,454
BOD-B4	105,2	106,2	124,2	126,0	1,577	1,555	1,485	1,449

Uma primeira avaliação nas estruturas moleculares, através da Tabela 3.2, pode-se observar algumas variações nos valores dos parâmetros com o decorrer das substituições. Os derivados com substituintes doadores (BOD-A1, BOD-A2, BOD-B1 e BOD-B2), apresentaram um aumento no valor do ângulo N-B-N. Por outro lado, os derivados com os substituintes aceptores de elétrons (BOD-A3, BOD-A4, BOD-B3 e BOD-B4), apresentam uma diminuição nos valores desse parâmetro. Em ordem decrescente classifica-se os derivados sem o grupo benzeno por: BOD-A1 (105.7°) > BOD-A2(105.6°) > BOD-A0 (105.4°) > BOD-A3(105.1°) > BOD-A4(105.0°) e com o grupo benzeno por BOD-B2(105.6°) > BOD-B1 (105.5°) > BOD-B0 (105.3°) = BOD-B3 (105.3°) > BOD-B4(105.2°). Para os valores dos ângulos formados entre os substituintes e a estrutura do carço ( $\beta$ ), não foi observada nenhuma correlação entre os desvios e a natureza eletrônica dos substituintes. Observando agora, os valores dos comprimentos de ligação, observa-se que uma diminuição da ligação B-N do anel central do carço, com substituintes doadores de elétrons, enquanto que nos derivados com substituintes aceptores, um aumento desse valor foi verificado.

Os grupos doadores e aceptores de elétrons podem afetar a geometria de um composto devido à influência dos seguintes fatores: efeitos indutivos, deslocamento parcial da densidade eletrônica para os átomos mais eletronegativos, polarização da ligação e efeitos estéricos. No caso dos grupos doadores de elétrons, devido sua disponibilidade de elétrons para doar para o átomo central (ao qual o grupo esteja ligado), observa-se um aumento

da densidade eletrônica na região ao redor do átomo central, levando a uma polarização da ligação química. Já os grupos aceptores de elétrons, tem por característica a retirada da densidade eletrônica na região ao redor do átomo central, levando a uma polarização oposta da ligação química. Essa polarização da ligação leva ao aparecimento de cargas parciais  $+\delta$  e  $-\delta$ , que afetam as ligações vizinhas ao longo da cadeia. [58,95–98]

Além disso, os grupos doadores e aceptores podem exercer efeitos estéricos afetando a geometria do composto pela repulsão ou atração de sua densidade eletrônica com a de outras partes da molécula [4]. Todas essas considerações indicam claramente que a natureza dos substituintes pode levar a distorções da estrutura geométrica de toda a molécula.

Buscando estudar as propriedades de transporte de elétrons e seu efeito nos parâmetros estruturais dos derivados, foram otimizadas as geometrias para os ânions, com o objetivo de entender os efeitos da introdução de carga negativa na estabilidade conformacional das moléculas, percebida em termos de distorção estrutural diante da natureza dos substituintes [99].

Os resultados mostram que a reorganização estrutural da molécula neutra para aniônica, pela introdução de um elétron, refletida pela mudança no comprimento de ligação de N-B do caroço central, demonstrou pouca ou quase nenhuma diferença entre os derivados. Neste sentido sugere-se que a barreira de ativação da reorganização geométrica, no transporte de elétrons, foi independente à natureza do substituinte, afetando muito pouco a estabilidade estrutural dos derivados de BODIPY.

### 3.2.2 Orbitais Moleculares de Fronteira, Transições eletrônicas

Com o objetivo de obter informações sobre a influência das energias dos OMF (Orbitais Moleculares de Fronteira) nas propriedades ópticas e eletrônicas, a representação qualitativa dos orbitais moleculares ocupados de mais alta energia (HOMOs), bem como para os orbitais moleculares desocupados de mais baixa energia (LUMOs), para todos os derivados investigados neste trabalho são ilustrados nas Figuras 3.5 e 3.6.

Uma análise quantitativa da distribuição desses orbitais, com base na análise populaci-

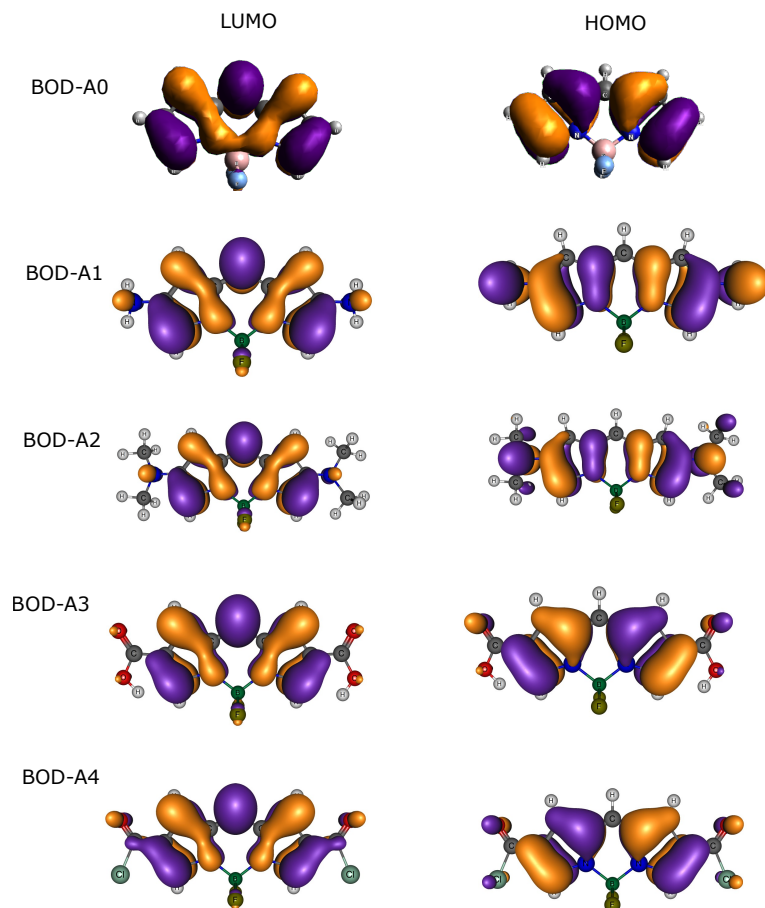


Figura 3.5: Orbitais Moleculares de Fronteira para os sistemas investigados neste estudo (BOD-A0 a BOD-A4)

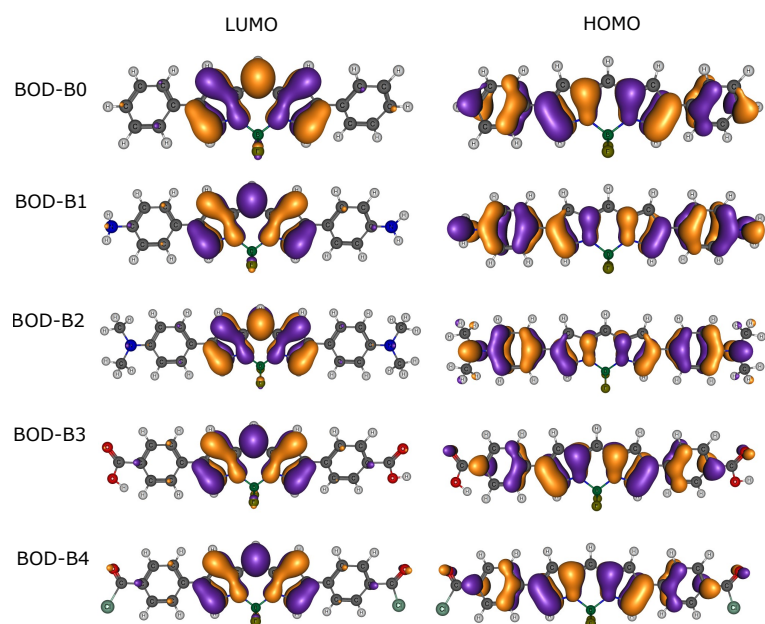


Figura 3.6: Orbitais Moleculares de Fronteira para os sistemas investigados neste estudo (BOD-B0 a BOD-B4)

onal de Mulliken, também foi realizada. Para isso, usamos os padrões de distribuição dos OMFs, as contribuições percentuais de fragmentos do carço (BOD), da ponte de benzeno (BEN) e dos substituintes doadores e aceptores de elétrons (SUB). Essas fragmentações das contribuições foram feitas com o uso do software Multiwfn 3.8 (Multifunctional Wavefunction analyzer) [100]. Adicionalmente calculamos as diferenças de densidade entre as populações dos orbitais do tipo LUMO e HOMO ( $\Delta_{L-H}$ ), para cada fragmento (Tabela 3.3)

Tabela 3.3: Contribuições (%) HOMO e LUMO dos fragmentos individuais dos derivados de BODIPY

[rgb]0.8,0.8,0.8 Derivado	HOMOs			LUMOs			$\Delta_{L-H}$		
[rgb]0.8,0.8,0.8	BOD	BEN	SUB	BOD	BEN	SUB	BOD	BEN	SUB
BOD-A0	100,0			100,0					
BOD-A1	74,5		25,4	97,5		2,4	23,07		-23,07
BOD-A2	62,4		37,5	96,2		3,7	33,83		-33,83
BOD-A3	95,7		4,2	97,8		2,1	2,06		-2,06
BOD-A4	94,0		5,9	94,4		5,5	0,44		-0,44
BOD-B0	68,4	31,5		95,4	4,5		27,04	-27,04	
BOD-B1	40,2	44,0	15,6	94,9	4,3	0,7	54,63	-39,67	-14,96
BOD-B2	32,1	41,9	25,9	94,8	4,2	0,9	62,70	-37,74	-24,96
BOD-B3	68,7	28,5	2,6	93,5	5,6	0,8	24,79	-22,99	-1,80
BOD-B4	70,3	26,5	3,0	91,6	6,5	1,7	21,30	-20,01	-1,29

A Tabela 3.4 apresenta os valores para as energias dos orbitais HOMO ( $E_{HOMO}$ ), LUMO ( $E_{LUMO}$ ), energia de Band Gap (diferença energética entre os orbitais LUMO e HOMO ( $E_g$ )), bem como a diferença de energia entre o HOMO do derivado e o HOMO do fragmento central ou carço ( $\Delta_{HOMO}$ ) e a diferença entre os orbitais LUMO dos derivados e o LUMO do carço ( $\Delta_{LUMO}$ ). O Potencial de Ionização ( $IP$ ), a Afinidade eletrônica ( $EA$ ) e o momento de dipolo dos sistemas  $\mu(Debye)$ , também são apresentados.

Observando os plots dos orbitais nas Figuras 3.5 e 3.6, pode-se notar que ambos os orbitais, HOMO e LUMO, não são simétricos em relação ao eixo da ligação, apresentando uma densidade de nuvem de carga elevada em duas regiões, localizadas em lados opostos ao eixo da ligação. Este padrão de distribuição é característico de um orbital do tipo  $\pi$ .

Analisando a distribuição desses orbitais nos fragmentos carço (BOD), ponte  $\pi$  (BEN) e substituinte (SUB), observa-se que para os derivados sem a ponte de benzeno (BOD-

Tabela 3.4: Energias dos orbitais de fronteira, diferenças energéticas entre eles, potencial de ionização, afinidade eletrônica para os derivados do BODIPY.

[rgb]0.8,0.8,0.8 Derivado	$E_{HOMO}$	$E_{LUMO}$	$E_g$	$\Delta_{HOMO}$	$\Delta_{LUMO}$	IP(eV)	EA(eV)	$\mu(D)$
BOD-A0	-6,152	-3,046	3,106			8,010	1,619	4,14
BOD-A1	-5,003	-2,594	2,409	1,149	0,452	6,811	1,282	4,63
BOD-A2	-4,762	-2,538	2,224	1,390	0,508	6,316	1,302	3,67
BOD-A3	-7,13	-3,98	3,150	-0,978	-0,934	8,887	2,698	0,96
BOD-A4	-7,224	-4,106	3,118	-1,072	-1,060	8,933	2,914	3,56
BOD-B0	-5,767	-3,096	2,671	0,385	-0,050	7,183	1,973	3,89
BOD-B1	-4,975	-2,733	2,242	1,177	0,313	6,354	1,678	3,37
BOD-B2	-4,794	-2,666	2,128	1,358	0,380	6,041	1,624	3,70
BOD-B3	-6,176	-3,486	2,690	-0,024	-0,440	7,568	2,471	3,47
BOD-B4	-6,372	-3,669	2,703	-0,220	-0,623	7,750	2,713	3,62

A1, BOD-A2, BOD-A3 e BOD-A4), tanto os orbitais HOMO quanto os orbitais LUMO são essencialmente localizados sobre o carço BOD, e pouco localizados nos substituintes laterais. Para os derivados com a ponte de benzeno (BOD-B0, BOD-B1, BOD-B2, BOD-B3 e BOD-B4), os orbitais HOMO estão distribuídos entre o carço, o benzeno e os substituintes. Por outro lado, os orbitais LUMO são majoritariamente localizados sobre o carço central BODIPY.

Essas observações podem ser melhor compreendidas observando os valores da contribuição percentual de cada fragmento para os orbitais HOMO e LUMO, presentes na Tabela 3.3. Para os orbitais HOMO, nota-se uma maior contribuição do carço em BOD-A1 (74,5%), BOD-A2 (62,4%), BOD-A3 (95,7%), BOD-A4 (94,0%), BOD-B0 (68,4%), BOD-B3 (68,7%) e BOD-B4 (70,33%). O BODIPY, por sua vez, possui alta densidade eletrônica de orbitais  $\pi$ , consequentemente, os orbitais HOMO do BODIPY são altamente energéticos e localizados no sistema de anéis pirrólicos [30, 33, 101]. Para esses orbitais HOMO, os grupos substituintes doadores (BOD-A1 (25,4%), BOD-A2 (37,5%), BOD-B1 (15,6%) e BOD-B2 (25,9%)) tiveram maiores contribuições percentuais comparativamente aos grupos aceptores (BOD-A3 (4,2%), BOD-A4 (5,9%), BOD-B3 (2,6%) e BOD-B4 (3,0%)). Os grupos doadores contribuem mais com a densidade dos orbitais HOMO devido ao aumento da densidade eletrônica, no seu entorno, devido aos pares de elétrons deslocalizados do nitrogênio [98].

Os orbitais LUMO são, para todos os derivados, mais concentrados no carço BOD,

com mais de 91% de contribuição. Uma possível explicação para essa concentração dos orbitais LUMO pode ser explicado pelos níveis energéticos do BODIPY serem formados por uma estrutura molecular altamente conjugada dada suas características estruturais (duplas conjugadas e átomo de boro central). Como resultado, observa-se uma distribuição de energia dos orbitais moleculares, levando a vários níveis energéticos desocupados.

A introdução do benzeno na molécula refletiu, significativamente, na distribuição dos orbitais. O benzeno é um composto altamente conjugado, o que significa que seus elétrons são distribuídos de maneira uniforme em todo o anel. Como resultado, é considerado um excelente doador de elétrons, refletindo significativamente nas características dos orbitais HOMO e LUMO. A pouca contribuição do benzeno para os orbitais LUMO é explicada pelo fato de o benzeno ter os orbitais  $\pi$  estabilizados no anel aromático (efeito de ressonância), sendo eles considerados menos disponíveis para aceitar a entrada de elétrons. [96]

Com base nesses resultados, podemos inferir que, para os derivados sem o benzeno, as transições eletrônicas dos derivados com grupos doadores ocorrem principalmente mediante transferência de carga desses grupos para o carço central. Para os derivados com grupos aceptores, grande parte da transição ocorre entre os orbitais HOMO e LUMO do próprio carço BOD, com pouca participação dos grupos substituintes.

Para os derivados com o benzeno, as transições ocorrem em grande parte dos grupos laterais (BEN + SUB) para o carço central, sendo mais expressivo para os derivados com grupos doadores. Este resultado indica que grupos doadores e aceptores têm efeito significativo na localização dos orbitais moleculares nesses sistemas.

Avaliando os valores para a taxa de transferência de densidade, durante a excitação eletrônica  $\Delta_{L-H}$ , como proposto por Ruifa e colaboradores (2017) [22], definido como a diferença entre as densidades LUMO e HOMO para cada fragmento, notamos que para os derivados sem o BEN (BOD-A1, BOD-A2, BOD-A3 e BOD-A4) a porcentagem de transferência de densidade do LIG para o BOD foi de 23,0 ; 33,8 ; 2,0 e 0,4%, respectivamente. Para os derivados com o BEN (BOD-B1, BOD-B2, BOD-B3 e BOD-B4) a porcentagem de transferência de densidade do BEN e LIG, para o carço, foram de 54.6, 62.7, 24.7,

21.3 %, respectivamente.

Os resultados obtidos neste trabalho sugerem que a transferência de densidade é mais acentuada para os derivados com substituintes doadores de elétrons (BOD-A1, BOD-A2, BOD-B1 e BOD-B2) comparados aos derivados com substituintes aceptores de elétrons (BOD-A3, BOD-A4, BOD-B3 e BOD-B4). Interessantemente, o substituinte  $N(CH_3)_2$  demonstrou o maior favorecimento no fluxo de densidade eletrônica. Essa tendência na taxa de transferência de carga, em função da natureza do substituinte, também foi observado por Ruifa e colaboradores [89]. Esses resultados demonstram que, durante uma transição eletrônica, o BEN os SUB's servem como doadores de carga, enquanto que o BOD como acceptor de carga em todos os derivados, revelando que diferentes substituintes tem suas funções na distribuição dos OMF's e nas transições eletrônicas entre eles.

As energias dos orbitais HOMO ( $E_{HOMO}$ ), LUMO ( $E_{LUMO}$ ), bem como a energia Band Gap ( $E_g$ ) são relacionadas com as propriedades ópticas e eletrônicas das moléculas. Para as moléculas projetadas com os substituintes sem o benzeno, as energias  $E_{HOMO}$  e  $E_{LUMO}$  estão na ordem BOD-A2 > BOD-A1 > BOD-A0 > BOD-A3 > BOD-A4 para ambos os orbitais. Para as moléculas com os substituintes com o benzeno a ordem das energias deste estudo foi BOD-B2 > BOD-B1 > BOD-B0 > BOD-B3 > BOD-B4.

Como demonstrado anteriormente, os substituintes doadores de elétrons, por aumentarem a densidade eletrônica nas regiões próximas a eles, possuem maior contribuição para os orbitais HOMO, aumentando sua energia. Por outro lado, os grupos aceptores de elétrons diminuem a densidade eletrônica próximo a eles, diminuindo a energia desses orbitais. Essa análise fica mais clara quando observamos os valores de  $\Delta_{HOMO}$  e  $\Delta_{LUMO}$ , calculados pelas diferenças entre as energias dos orbitais dos derivados e do carço BO-DIPY.

Para os derivados com substituintes doadores (BOD-A1, BOD-A2, BOD-B1 e BOD-B2), os valores de  $\Delta_{HOMO}$  e  $\Delta_{LUMO}$  são positivos, para ambos orbitais, enquanto que para os derivados com substituintes aceptores (BOD-A3, BOD-A4, BOD-B3 e BOD-B4), os valores de  $\Delta_{HOMO}$  e  $\Delta_{LUMO}$  são negativos. Esses valores mostram que os substituintes doadores de carga levam a um aumento das energias dos orbitais, enquanto os substituintes



acceptores, a uma diminuição das energias dos orbitais (Como pode ser observado na Figura 3.7 e Tabela 3.4). O mesmo padrão energético, associado ao efeito dos substituintes doadores e acceptores de carga, foi descrito por Pandith colaboradores, em um trabalho com substituições com Arildimetil Borano. Neste estudo os autores relatam que os grupos substituintes doadores de elétrons, aumentaram a energia do orbital LUMO, e que os grupos acceptores de elétrons, diminuem a energia do LUMO [99].

Para as energias de Band Gap ( $E_g$ ), os valores para os derivados, sem e com a ponte de benzeno, seguem a ordem de BOD-A2 < BOD-A1 < BOD-A0 < BOD-A4 < BOD-A3 e BOD-B2 < BOD-B1 < BOD-B0 < BOD-B3 < BOD-B4, respectivamente (Figura 3.7). Entender os fatores que podem influenciar os valores de Band Gap é importante para o estudo de compostos orgânicos semicondutores. Sua aplicação em dispositivos OLEDs, diferentes semicondutores orgânicos com diferentes Band Gap, podem influenciar na variação das cores obtidas, incluindo o vermelho, o amarelo e o azul. No que se refere as aplicações em células solares, um fóton com energia menor que o Band Gap não tem contribuição para a saída da célula. Apenas fótons com energia maior que este valor são absorvidos e podem ser considerados para aplicação em células solares os semicondutores (entre 1 e 2 eV) [102]. Em compostos semicondutores do tipo doador-acceptor, a transferência de carga pode ocorrer quando um elétron é transferido do doador, para uma banda de valência de menor energia para o acceptor, com uma banda de condução de maior energia, que está separada por uma energia de band gap.

O que se observa pelos valores listados na Tabela 3.4, é que os grupos doadores de elétrons  $\text{NH}_3$  e  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , por diminuírem a diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO, favorecem a transferência de carga na região doadora HOMO para a acceptora de elétrons LUMO. Por outro lado, grupos acceptores de elétrons  $\text{COOH}$  e  $\text{COCl}$  desfavorecem essa transferência. Este resultado reforça as observações feitas a respeito da taxa de transferência de carga discutida anteriormente. Esse comportamento também foi observado por Ruifa e colaboradores, em um trabalho teórico sobre propriedades fotofísicas de sistemas conjugados [22]. Esses resultados indicam que as características acceptoras e doadoras de elétrons dos substituintes influenciam significativamente os valores das ener-

gias do Band Gap e conseqüentemente, as taxas de transferência de carga intramolecular, e seus respectivos efeitos fotofísicos.

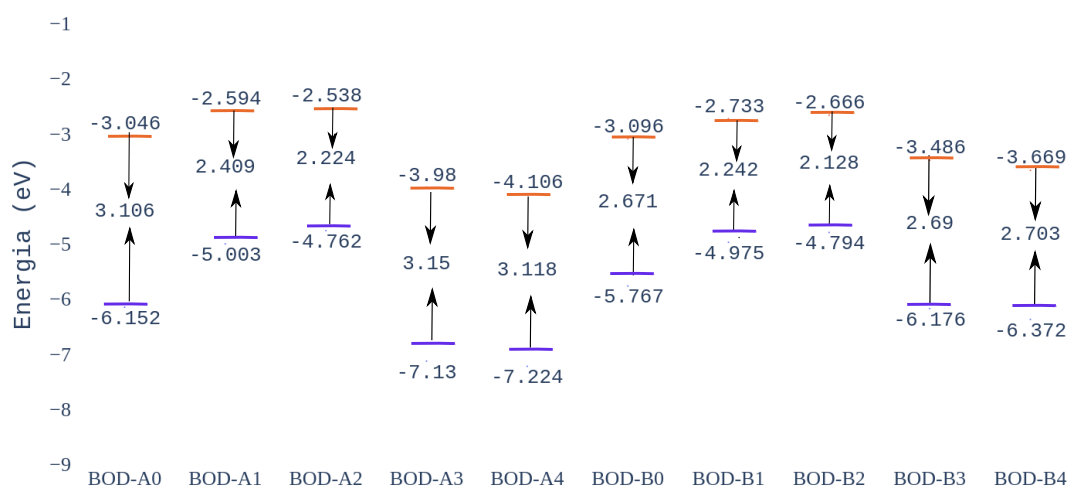


Figura 3.7: Energias de Band-Gap para o BODIPY e seus derivados (em eV)

A separação de cargas e a composição dos orbitais moleculares refletem a magnitude do momento de dipolo dessas moléculas, influenciando sua reatividade e a polaridade [21]. Com exceção do BOD-A3, o momento de dipolo dos derivados sofreram poucas alterações com as substituições. Este comportamento era esperado devido às substituições propostas neste estudo serem simétricas. Não foi encontrado, neste trabalho relações entre as características doadora ou aceptora de elétrons com a magnitude do momento de dipolo.

A introdução de diferentes fragmentos no carço leva a mudanças nos valores de  $E_{HOMO}$ ,  $E_{LUMO}$  e  $E_g$  para esses derivados. Esses resultados indicam que essas moléculas D-carço-D podem diminuir as energias de Band Gap e deslocar o espectro de absorção para maiores comprimentos de onda. No sentido oposto, as moléculas A-carço-A aumentam o band gap, levando o espectro de absorção para menores comprimentos de onda. Sendo assim, os espectros de absorção e fluorescência podem ser ajustados por grupos doadores e aceptores de carga.

### 3.2.3 Espectros de Absorção e Fluorescência

A compreensão das transições eletrônicas de absorção e emissão em compostos orgânicos condutores é um aspecto fundamental para o desenvolvimento de novos materiais com propriedades eletrônicas avançadas. Para corroborar com a compreensão dessas propriedades, a Tabela 3.5 lista os valores para a energia de excitação vertical ( $\lambda_{vert}$ ), a força do oscilador ( $f_{osc}$ ), a caracterização da transição, a contribuição dos orbitais na transição, o valor do deslocamento Stokes e o comprimento de onda da emissão ( $\lambda_{ems}$ ), para o BODIPY e seus derivados.

Tabela 3.5: Transições eletrônicas, comprimento de onda de absorção, força do oscilador, caracterização da transição, contribuição da transição, descolamento Stokes e comprimento de onda de emissão para o BODIPY e seus derivados

[rgb]0.8,0.8,0.8 Derivado	Transição	$\lambda_{vert}$	$f_{osc}$	Caracterização	Contribuição (%)	Des. Stokes	$\lambda_{ems}$
BOD-A0	$S_0 \rightarrow S_1$	355,5	0,70	$H \rightarrow L$	0,828	8,4	363,9
BOD-A1	$S_0 \rightarrow S_3$	309,7	0,67	$H - 2 \rightarrow L$	0,874	151,6	461,3
BOD-A2	$S_0 \rightarrow S_3$	314,0	0,79	$H - 2 \rightarrow L$	0,895	188,1	502,1
BOD-A3	$S_0 \rightarrow S_1$	361,9	0,81	$H \rightarrow L$	0,825	9,7	371,6
BOD-A4	$S_0 \rightarrow S_1$	364,3	1,10	$H \rightarrow L$	0,864	7,5	371,8
BOD-B0	$S_0 \rightarrow S_1$	420,0	1,03	$H \rightarrow L$	0,907	20,5	440,5
BOD-B1	$S_0 \rightarrow S_3$	318,6	1,00	$H - 2 \rightarrow L$	0,851	173,1	491,7
BOD-B2	$S_0 \rightarrow S_3$	323,6	1,08	$H - 2 \rightarrow L$	0,838	184,3	507,9
BOD-B3	$S_0 \rightarrow S_1$	421,0	1,30	$H \rightarrow L$	0,917	19,5	440,5
BOD-B4	$S_0 \rightarrow S_1$	422,2	1,51	$H \rightarrow L$	0,911	19,5	441,7

As absorções para os derivados BOD-A0, BOD-A3, BOD-A4, BOD-B0, BOD-B3 e BOD-B4, associadas as transições eletrônicas entre os estados  $S_0 \rightarrow S_1$ , podem ser caracterizadas com mais de 82 % de contribuição das transições eletrônicas entre os orbitais  $HOMO \rightarrow LUMO$ , correspondendo a excitação do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Diferentemente as absorções de BOD-A1, BOD-A2, BOD-B1 e BOD-B2 são derivadas das transições entre os estados  $S_0 \rightarrow S_3$ , caracterizadas com aproximadamente 83% de contribuição da transição entre os orbitais  $HOMO - 2 \rightarrow LUMO$ .

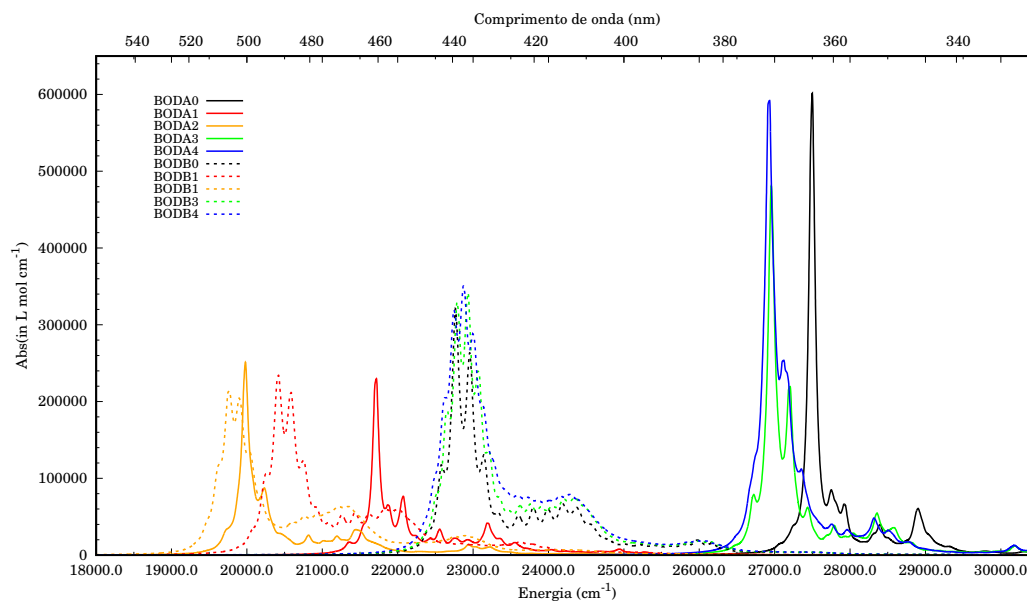


Figura 3.8: Espectro de Absorção dos derivados de BODIPY - CAM-B3LYP/6-31G(d,p)

Os valores da energia de excitação vertical,  $\lambda_{vert}$  para os derivados do BODIPY, com e sem o benzeno, apresentaram a seguinte sequência; BOD-B4 > BOD-B3 > BOD-B0 > BOD-A4 > BOD-A3 > BOD-A0 > BOD-B2 > BOD-B1 > BOD-A2 > BOD-A1. O primeiro efeito das substituições que pode ser observado é o aumento do comprimento de onda de absorção, com a entrada do grupo benzeno nos derivados. Como já discutido anteriormente, a entrada deste grupo afeta a distribuição dos orbitais que, devido sua alta conjugação, faz com que os elétrons  $\pi$  sejam mais deslocados e distribuídos em quatro (ou mais) centros atômicos. Devido a presença de ligações duplas conjugadas do benzeno, os níveis de energia eletrônicos dos derivados ficam mais próximos. Como consequência, a energia necessária para produzir uma transição de um nível ocupado para um nível desocupado diminui, aumentando o comprimento de onda absorvid [103]. O deslocamento provoca uma redução no nível de energia do orbital do tipo  $\pi$ , conferindo um caráter menos antiligante e maiores deslocamentos para comprimento. [104]

Podemos notar também que os valores para  $\lambda_{vert}$  dos derivados BOD-A1, BOD-A2, BOD-B1 e BOD-B2 apresentaram um deslocamento para comprimentos de onda menores (hipsocrômico) de 45,8 ; 41,5 ; 36,9 ; 31,9 nm, respectivamente, comparados à absorção do caroço BOD isolado. Por outro lado, BOD-A3, BOD-A4, BOD-B0, BOD-B3 e BOD-B4 mostraram deslocamentos para comprimentos de onda maiores (batocrômico) de 6,4 ; 8,8

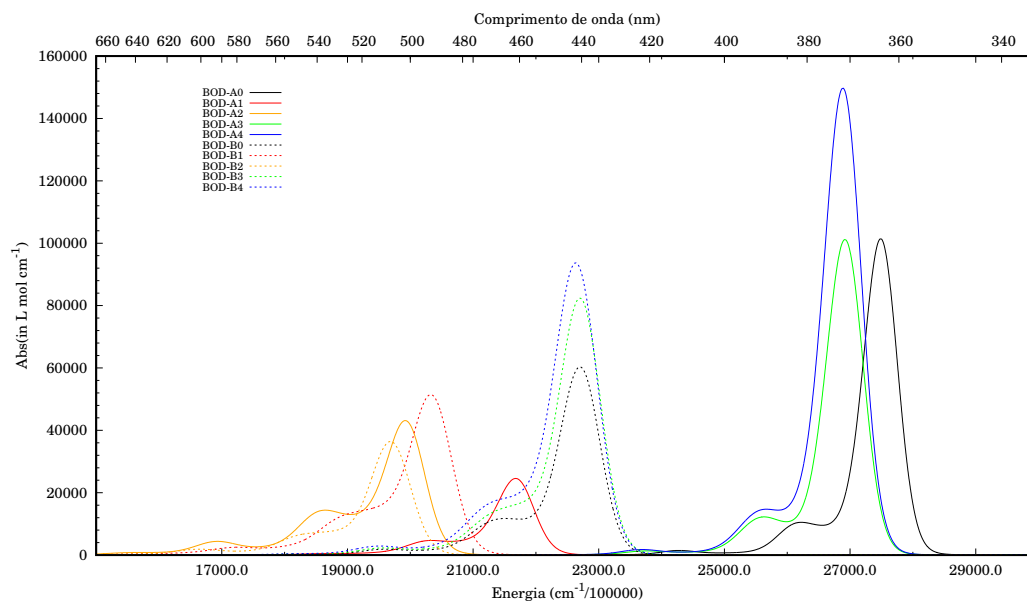


Figura 3.9: Espectro de fluorescência para os derivados de BODPIPY, obtidos no nível de teoria CAM-B3LYP/6-31G(d,p)

; 64,5 ; 65,5 ; 66,7 nm respectivamente. Este resultado sugere um efeito significativo devido às substituições de grupos doadores e aceptores de elétrons, para a estimativa do espectro de absorção. É conhecido na literatura corrente, que as propriedades fotofísicas das transferências de carga intramolecular são altamente dependentes da força do doador/retirador de elétrons [20]. O que podemos observar, com base nos resultados deste estudo, é que os substituintes aceptores de elétrons levaram a um aumento do comprimento de onda da molécula. Este comportamento foi notado para os grupos ligados diretamente ao carço e também para os com a ponte de benzeno. Diferentemente, os substituintes doadores de elétrons levaram a uma diminuição dos comprimentos de onda, com e sem o grupo benzeno. Este efeito corrobora nossa discussão anterior sobre as energias de Band Gap.

Avaliando ainda os dados listados na Tabela 3.5, nota-se que os valores para  $f_{osc}$  dos derivados são maiores que o do carço, com exceção do BOD-A1. Nossos resultados mostram que a força do oscilador pode ser ordenada, de forma crescente por: BOD-B4 > BOD-B3 > BOD-A4 > BOD-B2 > BOD-B0 > BOD-B1 > BOD-A3 > BOD-A2 > BOD-A0 > BOD-A1 . Com exceção de BOD-A4, esse aumento acompanhou o aumento da insaturação do sistema, e o aumento da quantidade de elétrons  $\pi$ . O aumento da força do oscilador fica ainda mais expressivo para os compostos com a ponte de benzeno. A força

do oscilador para uma transição eletrônica é proporcional ao momento de transição [20]. Em geral, um grande valor de força do oscilador corresponde a uma alta intensidade de absorção.

Os valores do comprimento de onda de emissão  $\lambda_{ems}$  mostraram ter um deslocamento batocrômico de 97,4 ; 138,2 ; 7,7 ; 7,9 ; 76,6 ; 127,8 ; 144,0 ; 76,6 ; 77,8 nm, quando comparados ao caroço BOD. Além disso, apresentam a seguinte sequência decrescente: BOD-B2 > BOD-A2 > BOD-B1 > BOD-A1 > BOD-B4 > BOD-B3, BOD-B0 > BOD-A4 > BOD-A3 > BOD-A0. Quando observamos os resultados para o deslocamento Stokes (Figura 3.10), calculado através da diferença entre os valores de emissão e de absorção. Para os sistemas sem e com o benzeno, apresentaram a seguinte ordem decrescente: BOD-A2 > BOD-A1 > BOD-A3 > BOD-A0 > BOD-A4 e BOD-B2 > BOD-B1 > BOD-B0 > BOD-B3, BOD-B4. Esses resultados indicam que os sistemas com substituintes doadores de elétrons (BOD-A1, BOD-A2, BOD-B1, BOD-B2) mostram ter maiores valores de comprimento de onda de emissão, comparativamente aos derivados com substituintes aceptores de carga. Os derivados com substituintes aceptores de elétrons mostraram um estreitamento para diferença entre emissão e absorção. O valor calculado para o deslocamento Stokes dos sistemas BOD-A1 (151,6 nm), BOD-A2 (188,1 nm), BOD-B1 (173,1 nm) e BOD-B2 (184,3 nm) são indicativos da ocorrência de processos dinâmicos após a excitação eletrônica. Como ilustrado na Figura 3.10, esses resultados indicam que os derivados tem um bom comportamento fluorescente.

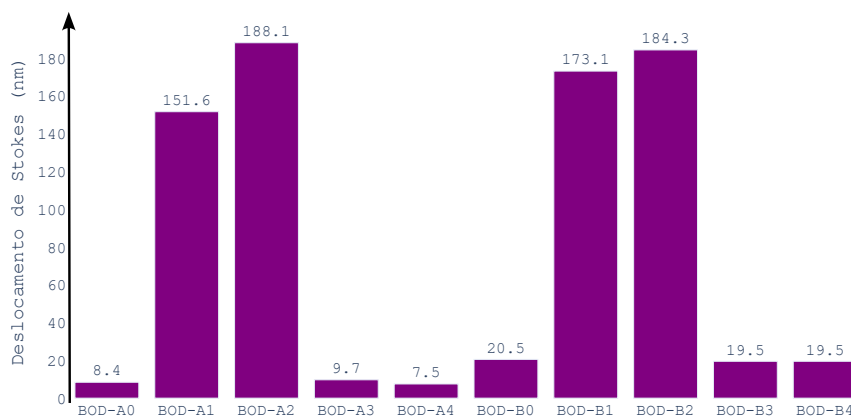


Figura 3.10: Valores para o deslocamento Stokes para BODPIPY e seus derivados

Moléculas com pequeno deslocamento Stokes geralmente sofrem o que se denomina por *self-quenching* ou relaxação cruzada [105], definido como um processo de transferência de energia não radiativo, que provoca supressão (*quenching*) da luminescência. Compostos fluorescentes baseados em transferência de carga intramolecular tendem a manifestar um grande deslocamento de Stokes [106]. Portanto, um grande deslocamento Stokes é uma característica importante para a diminuição da reabsorção de dispersão de luz em materiais ópticos. A melhoria do deslocamento Stokes pode ser obtida pelo relaxamento da geometria do estado excitado acompanhado por uma reorganização do solvente [107]. Neste modo, esses resultados demonstram que a introdução de diferentes grupos doadores de carga se mostra uma estratégia promissora para a melhoria dessas propriedades.

### 3.2.4 Transporte de Carga e Estabilidade

As energias de reorganização para cavidade ( $\lambda_C$ ) e eletrônica ( $\lambda_E$ ), calculadas para os derivados investigados neste trabalho estão listadas na Tabela 3.6. Trabalhos anteriores, que discutiram as propriedades de compostos utilizados comercialmente com aplicações para o transporte de carga, em dispositivos eletrônicos, serviram de guia para avaliarmos o significado dos valores encontrados para os derivados estudados nesse trabalho.

Tabela 3.6: Afinidade eletrônica vertical, afinidade eletrônica adiabática, energias de reorganização e dureza absoluta para o BODIPY e seus derivados

[rgb]0.9,0.9,0.9 Derivado	VEA(eV)	AEA(eV)	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_E = \lambda_1 + \lambda_2$	$\lambda_C$	$\eta$
BOD-A0	-1,619	-1,725	0,157	0,106	0,263	0,243	6,391
BOD-A1	-1,282	-1,462	0,217	0,180	0,397	0,571	5,529
BOD-A2	-1,302	-1,493	0,227	0,191	0,418	0,470	5,014
BOD-A3	-2,698	-2,861	0,178	0,163	0,341	0,356	6,188
BOD-A4	-2,914	-3,058	0,211	0,144	0,355	0,322	6,019
BOD-B0	-1,973	-2,066	0,157	0,092	0,250	0,246	5,210
BOD-B1	-1,678	-1,815	0,153	0,136	0,290	0,362	4,676
BOD-B2	-1,624	-1,719	0,153	0,095	0,248	0,219	4,417
BOD-B3	-2,471	-2,593	0,155	0,122	0,277	0,236	5,097
BOD-B4	-2,713	-2,833	0,167	0,121	0,287	0,230	5,037

Li e colaboradores, em uma investigação sobre as propriedades de transporte de carga do tris(8-hidroxiquinolato)alumínio(III) (Alq3), um dos materiais mais utilizados para aplicações em OLEDs, reportaram os valores para as energias de reorganização eletrônica e de cavidade de 0,276 e 0,242 eV, respectivamente [72]. Gruhn e colaboradores reportaram o valor de  $\lambda_C = 0,290$  eV para o N,N'-difenil-N,N'-bis(3-metilfenil)-(1,1'-bifenil)-4,4'-diamina (TPD), um material tipicamente utilizado para transporte de cavidade [108]. Avaliando os dados apresentados na Tabela 3.6, podemos observar os valores menores de  $\lambda_E$  para os derivados BOD-A0, BOD-B0 e BOD-B2 comparativamente aos do Alq3. Para os derivados BOD-A1, BOD-A2, BOD-A3, BOD-A4, BOD-B1, BOD-B3 e BOD-B4 as energias de reorganização eletrônica mostram ser maiores que as obtidas para o Alq3. Esses resultados indicam que as taxas de transferência eletrônica para BOD-A0, BOD-B0 e BOD-B2 são maiores que as do Alq3, enquanto que para os derivados BOD-A1, BOD-A2, BOD-A3, BOD-A4, BOD-B1, BOD-B3, BOD-B4 são menores que os do Alq3. Para os valores  $\lambda_C$ , apenas os sistemas BOD-B2, BOD-B3 e BOD-B4 apresentam resultados inferiores ao Alq3, indicando que as taxas de transferência de cavidade dos BOD-B2, BOD-B3 e BOD-B4 são relativamente maiores.

Por outro lado, os valores  $\lambda_C$  para os derivados BOD-A0, BOD-B0, BOD-B2, BOD-B3 e BOD-B4 foram menores que o valor reportado para o TPD, indicando que a taxa de transferência de cavidade para esses compostos é mais acentuada. Para os derivados BOD-A1, BOD-A2, BOD-A3, BOD-A4 e BOD-B1, nossos valores para  $\lambda_C$  são superiores aos apresentados para o TPD (0,290 eV), indicando que suas taxas de transferência de cavidade são inferiores.

Avaliando as diferenças entre os valores de  $\lambda_E$ , notamos que todas as substituições, com exceção do BOD-B2, produzem sistemas com uma taxa de transferência eletrônica superior à estimada para o carvão BODIPY

Para os derivados BOD-A0, BOD-A4, BOD-B0, BOD-B2, BOD-B3, BOD-B4 os valores para as taxas de transferência eletrônica são menores que as de transferência de cavidade. Dentre eles, o derivado BOD-B2 teve os menores valores para  $\lambda_E$  e  $\lambda_C$ . Por esses resultados, pode-se notar que a introdução de diferentes grupos finais pode favore-



cer as taxas de transferência de cavidade e eletrônica, sendo uma estratégia válida para projeção de novos materiais para uso luminescente.

A estabilidade é um critério útil para avaliar a natureza do dispositivo para transporte de carga de materiais luminescentes. Usualmente, a estabilidade dos materiais pode ser predita pelo parâmetro  $\eta$ , que reflete a resistência do potencial químico em mudar o número de elétrons. Os valores de  $\eta$  foram calculados e são listados na Tabela 3.6.

Para os resultados deste estudo, podem ser ordenados de forma decrescente por: BOD-A0 > BOD-A3 > BOD-A4 > BOD-A1 > BOD-B0 > BOD-B3 > BOD-B4 > BOD-A2 > BOD-B1 > BOD-B2. Observando a ordem dos valores, podemos notar que, comparado com a molécula BOD-A0, a estabilidade de todos os derivados diminuem sensivelmente. É interessante notar que os valores de  $\eta$  são maiores para os derivados com grupos aceptores de elétrons (BOD-A3, BOD-A4, BOD-B3, BOD-B4) que apresentam os elementos mais eletronegativos em suas extremidades.

Para corroborar e avaliar a estabilidade dos materiais, superfícies de potencial eletrostático são ilustradas na Figura 3.11. Como podemos observar, cargas parciais negativas estão majoritariamente localizadas sobre o carço central e sobre os substituintes aceptores de elétrons.

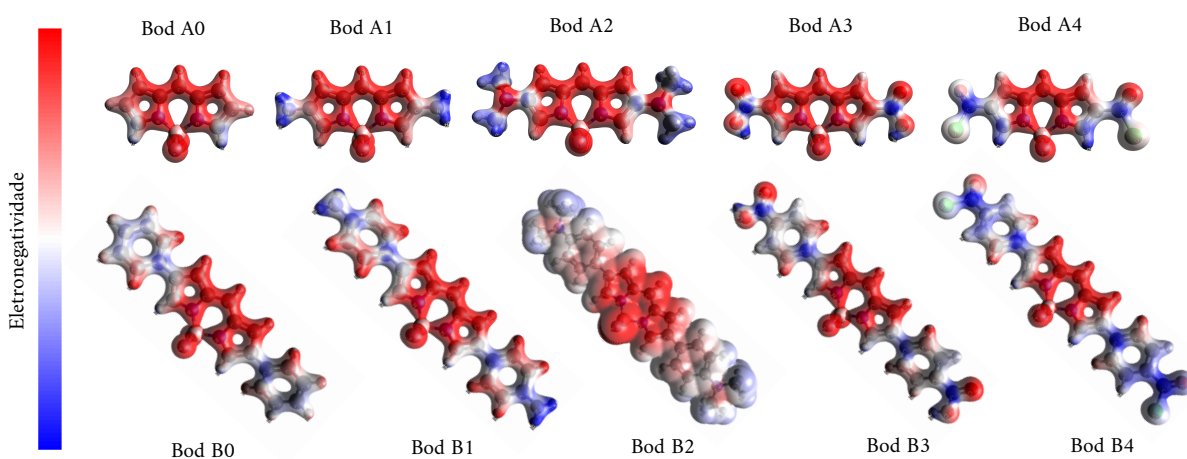


Figura 3.11: Superfícies de potencial eletrostático obtidos no nível de teoria B3LYP/ 6-31G(d,p) para o BODIPY e seus derivados.

A razão para este efeito pode ser explicada pela presença de pares isolados nos átomos de oxigênio. Em contraste, cargas parciais positivas são, geralmente, encontradas nos grupos aromáticos. Podemos observar que todos os derivados apresentam um padrão similar de distribuição de potencial positivo e negativo. Este comportamento sugere que possuem a mesma magnitude de fotoestabilidade, apesar de diferirem suavemente entre a natureza dos substituintes. O perfil da distribuição dessa superfície está em concordância com os resultados baseados em  $\eta$ .

Outro importante fator para caracterizar as propriedades de transferência de carga em materiais e sua estabilidade é sua afinidade eletrônica. Em um material com transporte de elétrons, a afinidade eletrônica deve ser alta o suficiente para permitir a injeção de elétrons nos orbitais desocupados de baixa energia. Para esse estudo, foram calculados os valores de afinidade eletrônica vertical (VEA) e adiabática (AEA) (Tabela 3.6). Valores experimentais determinados por espectroscopia fotoeletrônica para a molécula de oxigênio é  $0,448 \pm 0,006$  eV [109]. Todos os derivados deste estudo apresentaram valores maiores que os reportados para o oxigênio molecular. Sendo assim, esses compostos, na forma aniônica, devem apresentar certa estabilidade, caso expostos ao oxigênio da atmosfera. Aparentemente, esses resultados revelam que a introdução de diferentes grupos terminais, também afetam a estabilidade das moléculas.

### 3.3 Resultados Fenotiazina

Afim de se estudar os efeitos dos substituintes nas propriedades fotofísicas de outros compostos, e podermos fazer comparações entres os derivados estudados, uma abordagem semelhante a apresentada ao BODIPY e seus derivados também foi aplicada à Fenotiazina. Para o carço Fenotiazina, aqui identificado pelo código FEN-A0, foram projetadas estruturas através de substituições simétricas em  $R_1$  e  $R_2$ , conforme detalhado na seção anterior. Os códigos que identificam cada estrutura proposta estão listados na Tabela 3.7. Uma representação bidimensional dessas estruturas pode ser visualizada na Figura 3.12.

Tabela 3.7: Código de identificação para os derivados da Fenotiazina

[rgb]1.0, 0.75, 0.0 Doadores de carga	Aceptores de carga		
[rgb]0.98, 0.85, 0.37 NH <sub>3</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	COOH	COCl	
[rgb]0.90,0.90,0.90D-Carço-D	[rgb]0.90,0.90,0.90A-Carço-A		
FEN-A1	FEN-A2	FEN-A3	FEN-A4
[rgb]0.90,0.90,0.90D- $\pi$ -Carço- $\pi$ -D	[rgb]0.90,0.90,0.90A- $\pi$ -Carço- $\pi$ -A		
FEN-B1	FEN-B2	FEN-B3	FEN-B4

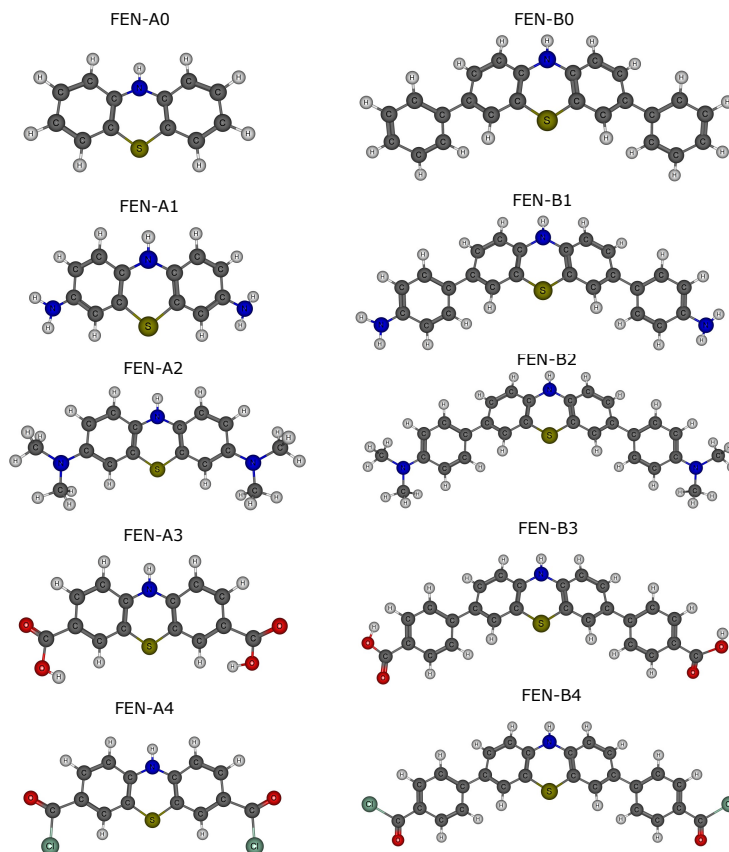


Figura 3.12: Representação tridimensional das estruturas moleculares para os derivados da Fenotiazina

### 3.3.1 Parâmetros Geométricos

As geometrias otimizadas dos derivados da Fenotiazina estão ilustradas na Figura 3.12. Para estudo da estrutura molecular e das mudanças estruturais decorrentes das substituições no carço, foram escolhidos e tabelados, para as geometrias neutras, aniônicas e catiônicas, os valores dos ângulos  $\alpha$  formado entre o enxofre e os dois carbonos laterais (C-S-C), o ângulo  $\beta$  entre os grupos substituintes e os dois carbonos laterais (Sub-C-C), e também os e comprimentos de ligação C-S (A) e entre os grupos substituintes e o carbono da cadeia do carço ao qual estejam ligados (Sub-C). A Figura 3.13 ilustra cada um desses

parâmetros geométricos. Todos os valores dos parâmetros estruturais estão listados na Tabela 3.8.

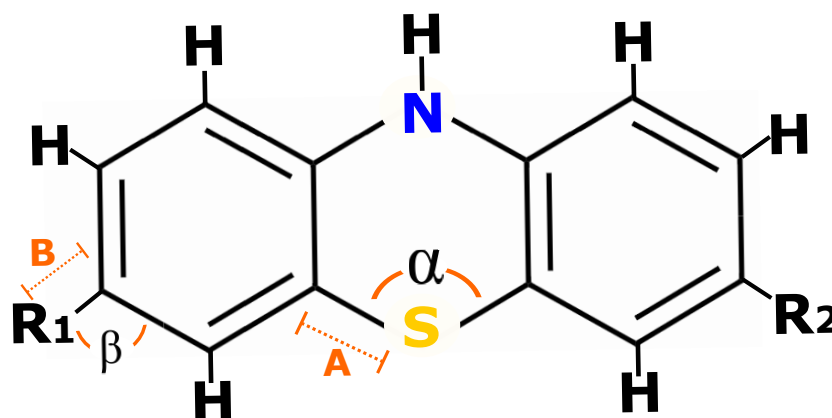


Figura 3.13: Indicação dos parâmetros geométricos para a Fenotiazina

Juliana Braga reporta, em seu trabalho de dissertação de mestrado, os valores experimentais para o ângulo  $\alpha = 100,9^\circ$ , o valor do comprimento de ligação  $A = 1,763 \text{ \AA}$ , obtidos por cristalografia de raio-X [110]. Freitas e colaboradores reportaram para a fenotiazina, os valores do comprimento da ligação  $A = 1,790 \text{ \AA}$  e para o ângulo  $\alpha = 99,6^\circ$  [111]. Em um outro estudo, Mc Dowell indica que os valores para os ângulos  $\alpha$  e a ligação  $A$  são  $100,9 \pm 0,3^\circ$  e  $1,762 \pm 0,006 \text{ \AA}$  [112].

Tabela 3.8: Parâmetros geométricos (ângulo e comprimento de ligação) dos derivados da Fenotiazina nos estados neutro e aniônico, calculados no nível B3LYP/Def2-SVP

[rgb]0.8,0.8,0.8 Derivado	Ângulo $\alpha$		Ângulo $\beta$		Comprimento A		Comprimento B	
	Neutro	Anion	Neutro	Anion	Neutro	Anion	Neutro	Anion
FEN-A0	100,1	100,9	119,9	120,3	1,784	1,779	1,093	1,094
FEN-A1	100,1	101,8	120,8	121,2	1,785	1,768	1,397	1,427
FEN-A2	100,1	101,3	121,4	123,0	1,785	1,778	1,392	1,435
FEN-A3	100,2	100,8	123,5	124,1	1,783	1,784	1,501	1,461
FEN-A4	100,5	102,0	124,0	125,2	1,783	1,783	1,482	1,439
FEN-B0	100,4	101,3	121,0	121,9	1,784	1,784	1,486	1,460
FEN-B1	100,2	101,2	121,2	121,8	1,785	1,784	1,484	1,461
FEN-B2	100,3	101,1	121,2	121,9	1,785	1,784	1,484	1,460
FEN-B3	100,4	101,3	121,2	122,0	1,784	1,784	1,484	1,459
FEN-B4	100,7	100,8	121,1	121,8	1,784	1,774	1,483	1,456

Os resultados encontrados nesse trabalho apresentam um desvio de  $0,8^\circ$  no ângulo C-S-C e  $0,021\text{\AA}$ , para o comprimento da ligação C-S, comparados com os resultados experimentais de cristalografia de raio-X. Esses resultados demonstram estar em boa concordância com os encontrados experimentalmente, indicando que o nível de teoria e o funcional de densidade adotados mostra-se adequado para a descrição estrutural dos sistemas baseados em fenotiazina.

Diferentemente dos resultados encontrados para os derivados do BODIPY, discutidos na seção anterior, não foram encontradas correlações significativas entre as mudanças nos parâmetros geométricos e a natureza dos substituintes, demonstrando que fenotiazina possui uma maior rigidez estrutural, em função das substituições na cadeia. Essa rigidez estrutural da fenotiazina, após substituições na cadeia, também foi destacada anteriormente por McDowell [112].

### 3.3.2 Orbitais moleculares de fronteira

Foi realizada uma investigação sobre as propriedades ópticas e eletrônicas dos derivados, examinando os orbitais moleculares de fronteira (OMFs). As Figuras 3.14 e 3.15 apresentam uma representação dos orbitais HOMO e LUMO. Também foi feita uma análise quantitativa da distribuição dos orbitais por fragmento do caroço fenotiazina (FEN), a ponte de benzeno (BEN) e os substituintes doadores e aceptores de elétrons (SUB), através de uma análise populacional de Mulliken. A Tabela 3.9 apresenta esses dados, além da diferença de densidade entre os orbitais LUMO e HOMO ( $\Delta_{L-H}$ ), para cada fragmento. A estimativa da contribuição de cada fragmento para a densidade dos orbitais, assim como para o BODIPY, foi realizada com o software Multiwfn 3.8 [100].

Na Tabela 3.10 são apresentados os valores para as energias dos orbitais HOMO ( $E_{HOMO}$ ), LUMO ( $E_{LUMO}$ ), a energia de *Band Gap* ( $E_g$ ), a diferença de energia entre o HOMO do derivado e o HOMO do caroço FEN ( $\Delta_{HOMO}$ ), a diferença de energia entre o LUMO do derivado e o LUMO do caroço ( $\Delta_{LUMO}$ ), o Potencial de Ionização ( $IP$ ), a Afinidade Eletrônica ( $EA$ ) e o momento de dipolo dos derivados  $\mu(Debye)$ .

Como pode ser observado através da análise das Figuras 3.14 e 3.15, os orbitais HOMO

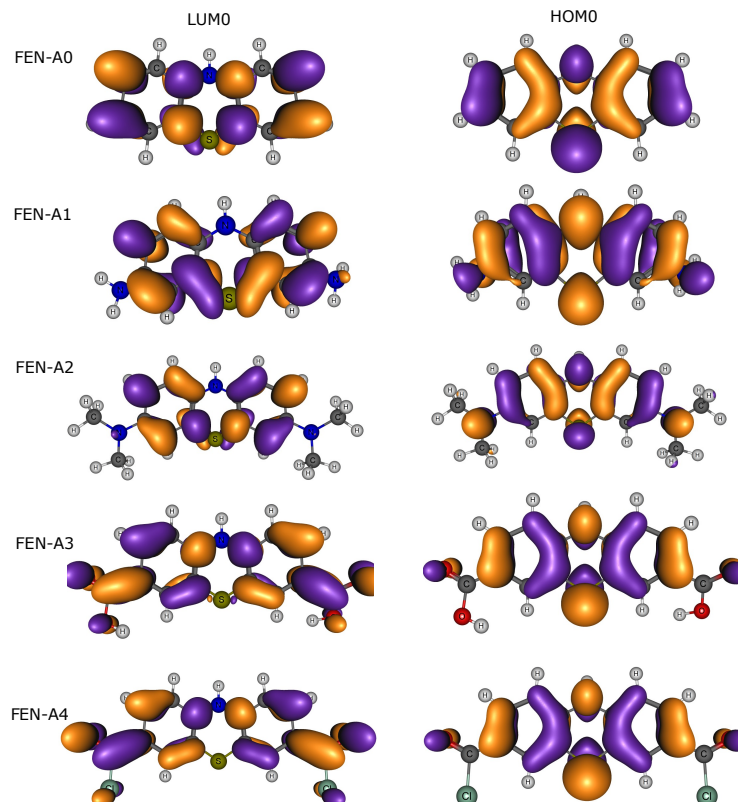


Figura 3.14: Orbitais Moleculares de Fronteira para os sistemas investigados neste estudo (FEN-A0 a FEN-A4)

e LUMO não são simétricos em relação ao eixo da ligação, caracterizando orbitais do tipo  $\pi$ . Pode ser observado que, para os derivados FEN-A0, FEN-A2, FEN-A3, FEN-A4, FEN-B0, FEN-B1 e FEN-B2, os orbitais HOMO e LUMO estão distribuídos por toda a molécula. Para FEN-A2 os orbitais estão mais concentrados no caroço central e, para FEN-B3 e FEN-B4, as regiões LUMO são distribuídos por toda a molécula, enquanto os orbitais HOMO estão concentrados no caroço central.

Uma melhor compreensão dessas distribuições pode ser entendida através da análise dos valores listados na Tabela 3.9. Para os orbitais HOMO, o caroço FEN contribui majoritariamente para todos os derivados, com mais de 68,4 % de contribuição para esse fragmento. Importante destacar que, para esses orbitais, a contribuição percentual dos fragmentos doadores nos derivados FEN-A1 (13,22 %), FEN-A2 (20,78 %), FEN-B1 (5,5 %) e FEN-B2 (11,08 %) foi maior que a contribuição dos grupos aceptores para os derivados FEN-A3 (3,98 %), FEN-A4 (4,51 %), FEN-B3 (0,68 %) e FEN-B4 (1,05 %). Este mesmo comportamento foi observado para os derivados do BODIPY, conforme

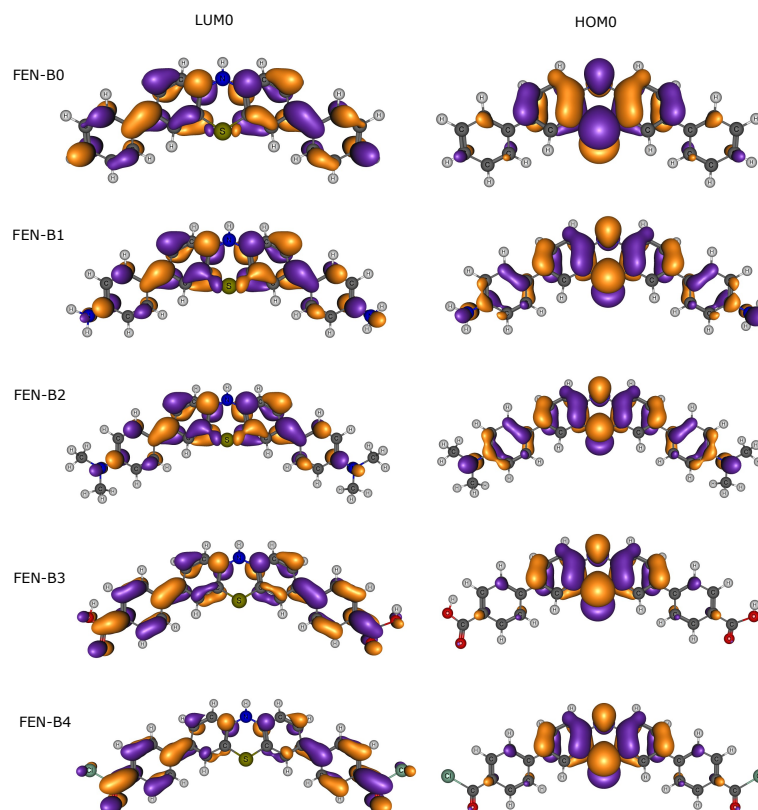


Figura 3.15: Orbitais Moleculares de Fronteira para os sistemas investigados neste estudo (FEN-B0 a FEN-B4)

discutido anteriormente.

Para os orbitais LUMO, o carço FEN contribui majoritariamente, em sua densidade, nos derivados FEN-A1 (98,6 %), FEN-A2 (97,36 %), FEN-A3 (78,89 %), FEN-A4 (64,45 %), FEN-B0 (63,23 %), FEN-B1 (70,74 %) e FEN-B2 (70,49 %). Para as estruturas FEN-B3 e FEN-B4, o fragmento BEN é o que mais contribui para a densidade desses orbitais (FEN-B3 (49,47 %) e FEN-B4(47,41 %)).

Se observa também que, para as regiões LUMO, ocorre o efeito oposto do que se nota para os orbitais HOMO. Para os orbitais HOMO, os grupos doadores tiveram maiores contribuições na densidade dos orbitais, comparativamente aos grupos aceptores. Para os orbitais LUMO, foram os grupos aceptores que apresentaram maiores contribuições (FEN-A3 (21,11 %), FEN-A4 (35,55 %), FEN-B3 (13,60 %) e FEN-B4 (28,71 %)) quando comparados aos grupos doadores FEN-A1 (1,40%), FEN-A2 (2,64 %), FEN-B1 (2,74 %) e FEN-B2 (3,77 %).

Tabela 3.9: Contribuições individuais dos fragmentos (%) dos Orbitais Moleculares de fronteira

[rgb]0.8,0.8,0.8 Derivado	HOMOs			LUMOs			$\Delta_{L-H}$		
	FEN	BEN	LIG	FEN	BEN	LIG	FEN	BEN	LIG
[rgb]0.8,0.8,0.8									
FEN-A0	100,000			100,000					
FEN-A1	86,78		13,22	98,60		1,40	11,82		-11,82
FEN-A2	79,22		20,78	97,36		2,64	18,14		-18,14
FEN-A3	96,03		3,98	78,89		21,11	-17,13		17,13
FEN-A4	95,49		4,51	64,45		35,55	-31,04		31,04
FEN-B0	91,46	8,54		63,23	36,77		-28,23	28,23	
FEN-B1	76,73	17,77	5,50	70,74	26,52	2,74	-5,99	8,75	-2,76
FEN-B2	68,35	20,58	11,08	70,49	25,74	3,77	2,15	5,16	-7,31
FEN-B3	91,84	7,48	0,68	36,93	49,47	13,60	-54,91	41,98	12,92
FEN-B4	91,57	7,38	1,05	23,88	47,41	28,71	-67,69	40,03	27,66

Tabela 3.10: Energias dos orbitais de fronteira, diferenças energéticas entre eles, potencial de ionização, afinidade eletrônica para os derivados da Fenotiazina

[rgb]0.8,0.8,0.8 Derivado	$E_{HOMO}$	$E_{LUMO}$	$E_g$	$\Delta_{HOMO}$	$\Delta_{LUMO}$	IP(ev)	EA(ev)	$\mu(Debye)$
FEN-A0	-4,999	-0,606	4,393			6,867	-0,598	2,04
FEN-A1	-4,288	-0,183	4,105	0,711	0,423	6,088	-0,916	1,51
FEN-A2	-4,121	-0,088	4,033	0,878	0,518	5,727	-0,962	1,48
FEN-A3	-5,821	-2,001	3,820	-0,822	-1,395	7,602	0,927	2,10
FEN-A4	-5,873	-2,508	3,365	-0,874	-1,902	7,638	1,507	4,50
FEN-B0	-4,939	-1,155	3,784	0,060	-0,549	6,492	0,279	2,13
FEN-B1	-4,564	-0,735	3,829	0,435	-0,129	6,008	-0,095	1,44
FEN-B2	-4,454	-0,684	3,770	0,545	-0,078	5,767	-0,135	1,55
FEN-B3	-5,368	-1,982	3,386	-0,369	-1,376	6,909	1,215	9,67
FEN-B4	-5,431	-2,381	3,050	-0,432	-1,775	6,957	1,664	6,73

Destaca-se também, que a fenotiazina apresenta uma diferença energética entre seus orbitais de fronteira ( $E_g$ ) maior, comparada com o BODIPY, sendo os valores 4,393 eV para a fenotiazina e 3,106 eV para o BODIPY, neste estudo. Esse valor absoluto não é indicativo da reatividade, entretanto indica que a capacidade do BODIPY de interagir, por meio de seu orbital HOMO, como unidade doadora, pode ser maior se comparado com a fenotiazina. Além disso, a polarizabilidade do BODIPY, medida pelo momento de dipolo da molécula BOD-A0 (4,14 D) e FEN-A0 (2,04 D), é quantitativamente maior que a da fenotiazina [55, 110].

Através dos valores calculados para a taxa de transferência de densidade, durante uma excitação eletrônica  $\Delta_{L-H}$ , seguindo o procedimento adotado por Ruifa e colabo-



radores [22], podemos perceber que, para os derivados sem o grupo benzeno e grupos doadores FEN-A1 (-11,82 %), FEN-A2 (-18,14 %), a taxa de transferência de densidade teve um fluxo dos substituintes para o carço FEN. Enquanto que, para os derivados com grupos aceptores, o fluxo de densidade seguiu o sentido oposto, ou seja, foi do FEN para os grupos substituintes FEN-A3 (17,13 %) e FEN-A4 (31,04 %). Para os derivados formados com a Fenotiazina, foi observado um comportamento oposto aos derivados de BODIPY. Enquanto que para os derivados BODIPY, esta porcentagem é mais acentuada com substituintes doadores de carga e menores para os substituintes aceptores de carga. Para os derivados da Fenotiazina, a porcentagem de transferência teve maiores valores em módulo, para os derivados com substituintes aceptores de carga, mais especificamente, com o substituinte (COCl), demonstrou um maior fluxo de densidade (FEN-A4 (31,04 %) e FEN-B4 (27,66 %)).

As energias dos orbitais HOMO e LUMO, e as energias de Band Gap ( $E_g$ ), são apresentadas na Tabela 3.10. Para os derivados com substituintes sem o benzeno, as energias  $E_{HOMO}$  e  $E_{LUMO}$  estão na ordem FEN-A2 > FEN-A1 > FEN-A0 > FEN-A3 > FEN-A4 para ambas energias. Para os derivados com o benzeno, as energias ficaram na ordem FEN-B2 > FEN-B1 > FEN-B0 > FEN-B3 > FEN-B4, também para ambas energias. Podemos observar que os substituintes doadores de elétrons levaram a um aumento da energia, enquanto que os substituintes aceptores de elétrons diminuíram esta energia, tanto para os derivados com benzeno, quanto os sem este grupo. Esse padrão energético também foi observado para os derivados do BODIPY, discutidos na seção anterior. O mesmo padrão também foi descrito por Pandith e colaboradores em um trabalho com substituições com Arildimetil Borano.

Ener

### 3.3.3 Absorção e Fluorescência

Os valores da energia de excitação vertical ( $\lambda_{abs}$ ), a força do oscilador, a caracterização da transição, a contribuição dos orbitais para a transição, o valor do deslocamento Stokes, estão listados na Tabela 3.11.

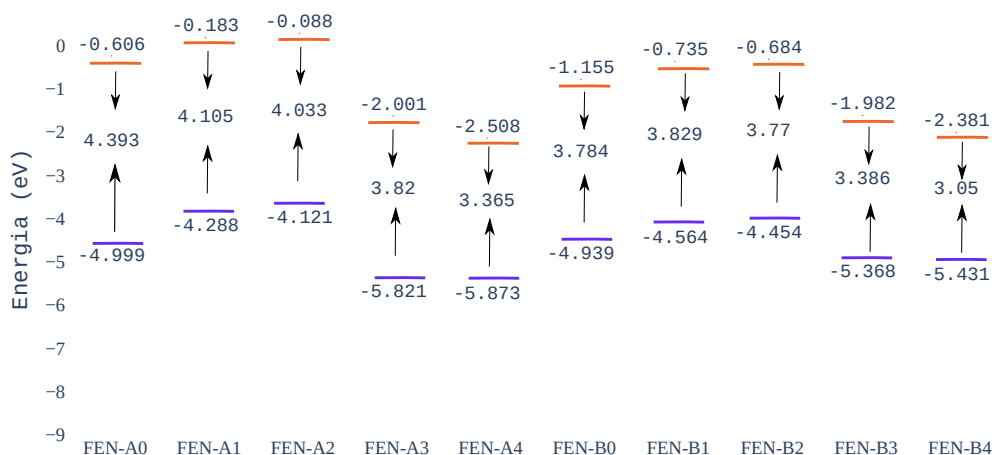


Figura 3.16: Energias de Band-Gap para a Fenotiazina e seus derivados (em eV)

Tabela 3.11: Transições eletrônicas, comprimento de onda de absorção, força do oscilador, caracterização da transição, contribuição da transição, descolamento Stokes e comprimento de onda de emissão para a Fenotiazina e seus derivados.

[rgb]0.8,0.8,0.8 Derivado	Transição	$\lambda_{abs}(nm)$	$f_{osc}$	Caracterização	$\lambda_{ems}(nm)$
FEN-A0	$S_0 \rightarrow S_6$	237,3	0,59	$HOMO - 1 \rightarrow LUMO$	396,9
FEN-A1	$S_0 \rightarrow S_3$	301,3	0,18	$HOMO \rightarrow LUMO + 2$	414,1
FEN-A2	$S_0 \rightarrow S_3$	307,3	0,28	$HOMO \rightarrow LUMO + 2$	420,3
FEN-A3	$S_0 \rightarrow S_1$	379,3	0,11	$HOMO \rightarrow LUMO$	417,0
FEN-A4	$S_0 \rightarrow S_5$	278,8	1,15	$HOMO - 1 \rightarrow LUMO$	469,9
FEN-B0	$S_0 \rightarrow S_1$	378,6	0,24	$HOMO \rightarrow LUMO$	415,9
FEN-B1	$S_0 \rightarrow S_1$	372,2	0,24	$HOMO \rightarrow LUMO$	435,6
FEN-B2	$S_0 \rightarrow S_5$	304,6	0,90	$HOMO - 2 \rightarrow LUMO$	449,6
FEN-B3	$S_0 \rightarrow S_5$	302,3	0,61	$HOMO - 1 \rightarrow LUMO$	486,2
FEN-B4	$S_0 \rightarrow S_4$	325,1	0,57	$HOMO - 1 \rightarrow LUMO$	506,3

A absorção do FEN-A0, derivada da transição eletrônica  $S_0 \rightarrow S_6$  é caracterizada por 71 % da transição caracterizada por  $HOMO - 1 \rightarrow LUMO$ . Para os derivados FEN-A1 e FEN-A2, as absorções foram associadas às transições  $S_0 \rightarrow S_3$ , caracterizadas por aproximadamente 82 % de  $HOMO \rightarrow LUMO + 2$ . No caso das estruturas FEN-A3, FEN-B0 e FEN-B1, as absorções foram derivadas das transições  $S_0 \rightarrow S_2$ , caracterizadas com mais de 92% por transições dos orbitais  $HOMO \rightarrow LUMO$ . Por sua vez, os derivados FEN-A4, FEN-B2 e FEN-B3 tiveram suas absorções associadas às transições  $S_0 \rightarrow S_5$ . Os derivados FEN-A4 e FEN-B3 tem a transição caracterizada por transições dos orbitais  $HOMO - 1 \rightarrow LUMO$ , enquanto que o derivado FEN-B2 é caracterizado por transições

dos orbitais  $HOMO - 2 \rightarrow LUMO$ , já o derivado FEN-B4 teve sua absorção associada à transição do tipo  $S_0 \rightarrow S_4$  descrita principalmente pela transição dos orbitais  $HOMO - 1 \rightarrow LUMO$  (70,5%).

Os valores para os comprimentos de onda de absorção, para os derivados, ficaram na ordem decrescente FEN-A0 > FEN-A4 > FEN-A1 > FEN-B3 > FEN-B2 > FEN-A2 > FEN-B4 > FEN-B1 > FEN-B0 > FEN-A3. Os valores do comprimento de onda de emissão ficaram na ordem decrescente FEN-B4 > FEN-B3 > FEN-A4 > FEN-B2 > FEN-B1 > FEN-A2 > FEN-A3 > FEN-B0 > FEN-A1 > FEN-A0. Diferentemente do que discutimos para os derivados de BODIPY, não se observa uma relação direta entre as características dos grupos substituintes e a magnitude dos valores encontrados.

### 3.3.4 Transporte de Carga e Estabilidade

Para avaliar as características de transporte de carga para os derivados da fenotiazina, a energia de reorganização para cavidade ( $\lambda_C$ ) e a energia de reorganização eletrônica ( $\lambda_E$ ) estão listadas na Tabela 3.12. Não foi observada mudança na magnitude dos valores da energia de reorganização com as características dos grupos substituintes. Comparando os

Tabela 3.12: Afinidade eletrônica vertical, afinidade eletrônica adiabática, energias de reorganização e dureza absoluta para a Fenotiazina e seus derivados.

[rgb]0.8,0.8,0.8 Derivado	VEA(eV)	AEA(eV)	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_E = \lambda_1 + \lambda_2$	$\lambda_C$	$\eta$
FEN-A0	0,598	0,512	0,250	0,086	0,335	0,447	7,465
FEN-A1	0,916	0,767	0,283	0,149	0,432	0,680	7,004
FEN-A2	0,962	0,672	0,354	0,290	0,644	0,472	6,689
FEN-A3	-0,927	-1,112	0,240	0,185	0,425	0,489	6,675
FEN-A4	-1,507	-1,632	0,243	0,125	0,368	0,429	6,131
FEN-B0	-0,279	-0,392	0,237	0,113	0,350	0,349	6,213
FEN-B1	0,095	-0,044	0,247	0,140	0,386	0,493	6,104
FEN-B2	0,135	-0,022	0,243	0,157	0,400	0,358	5,902
FEN-B3	-1,215	-1,364	0,227	0,149	0,376	0,347	5,693
FEN-B4	-1,664	-1,872	0,060	0,208	0,268	0,325	5,293

valores calculados com os valores da tris(8-hidroxiquinolato)alumínio(III) (Alq3) ( $\lambda_E = 0,276$  eV e  $\lambda_C = 0,242$  eV), um dos materiais mais utilizados para transporte de carga com aplicações em OLEDs [72], observamos que os derivados FEN-B0 e FEN-B2 apresentam os valores inferiores. Este resultado indica que a taxa de transferência eletrônica para

esses compostos podem ser maiores que a do Alq3. Para os valores de transferência de cavidade, os derivados FEN-B2, FEN-B3 e FEN-B4, os valores de  $\lambda_C$  foram menores que os reportados para o Alq3. Este comportamento demonstra uma maior taxa de transferência de cavidade para esses compostos, comparativamente ao Alq3. Os valores de  $\lambda_E$  e  $\lambda_C$  calculados para a fenotiazina são maiores que os valores calculados para o BODIPY, indicam que o BODIPY possui maior taxa de transferência eletrônica e de cavidade do que a fenotiazina.

---

# Capítulo 4

## Conclusão

Nesta tese de doutorado, estudamos as propriedades fotofísicas dos derivados de Difluoreto de Boro-Dipirrometeno (BODIPY) e da fenotiazina, analisando a influência de substituintes doadores e retiradoras de elétrons, com e sem a interposição de anéis de benzeno entre os carços e os substituintes. Na primeira etapa foi construído um *benchmark* com diferentes funcionais e funções de base, com o objetivo de se avaliar o nível de teoria mais apropriado para descrição do sistema. O *benchmark* apresentado demonstrou que os métodos empregados foram confiáveis para descrição energética dos sistemas, mostrando boa concordância com os resultados experimentais.

No aspecto estrutural, foi realizada a otimização de geometria de todos os derivados propostos e sua avaliação quanto a entrada e saída de um elétron. Posteriormente foram determinadas as propriedades energéticas, populacionais e espectroscópicas.

Através das geometrias otimizadas, concluímos que as substituições na cadeia levaram a distorções da estrutura molecular, em decorrência das características doadoras/retiradoras de cada grupo. Esses desvios foram mais evidentes para o BODIPY do que para a Fenotiazina, uma vez que apresenta maior rigidez estrutural frente às substituições na cadeia. Entretanto, a natureza dessas substituições demonstrou ter pouca, ou quase nenhuma, influência na diferença estrutural dos derivados, quando comparadas as estruturas das moléculas neutras com seus pares aniônicos. Essas observações sugerem que a barreira de ativação da reorganização geométrica, no transporte de elétrons, deve ser independente da natureza do substituinte e com pouca influência para a estabilidade

estrutural dos derivados.

A introdução dos substituintes levaram também a mudanças de densidade e energéticas dos derivados, revelando que as propriedades fotofísicas foram afetadas pelas características doadoras/retiradoras dos diferentes grupos finais. Os substituintes aceptores de elétrons, por sua vez, levaram a um aumento do comprimento de onda da molécula, tanto quando ligados diretamente ao carço, como quando ligados com a ponte de benzeno. Por outro lado, os substituintes doadores de elétrons levaram a uma diminuição dos comprimentos de onda, com e sem o grupo benzeno na estrutura molecular.

As propriedades ópticas calculadas para a fenotiazina, não puderam indicá-la como candidata a um potencial composto com características ópticas e de transporte de carga, mediante substituições na sua cadeia central. Pela sua geometria única e grande capacidade doadora, a fenotiazina angaria crescente interesse da área de síntese orgânica e, juntamente com outros compostos heterocíclicos, pode apresentar utilidade na elaboração de novos híbridos moleculares, principalmente com a configuração D-A. A inserção de novos grupos funcionais e novos padrões de substituição, com diferentes grupos aceptores, ainda devem ser melhor explorados.

---

# Referências Bibliográficas

- [1] P. Hoggan, M. B. Ruiz, and R. Özdogan, “Molecular integrals over slater-type orbitals. from pioneers to recent developments,” *Nova Science Publishers*, 2011.
- [2] I. Nemcova, J. Novotny, and V. Horska, “Spectrophotometric study of phenothiazine derivatives and their cation radicals in micellar media,” *Microchemical Journal*, vol. 34, pp. 180–189, 1986.
- [3] N. Chalton and M. MacArdle, *História da Ciência para quem tem pressa*, vol. 4. Valentina, 2018.
- [4] R. Mirsa and S. P. Bhattacharyya, *Intramolecular Charge Transfer - Theory and Applications*, vol. 1. Willey-VCH, 2018.
- [5] J.-L. Bredas, D. Beljonne, V. Coropceanu, and J. Cornil, “Charge-transfer and energy-transfer processes in  $\pi$ -conjugated oligomers and polymers: A molecular picture,” *Chem. Rev*, vol. 104, pp. 4971–5003, 2004.
- [6] N.T.Kalyani and S. Dhoble, “Organic light emitting diodes: energy saving lighting technology - a review,” *Renew. Sustain Energy Rev*, vol. 5, no. 16, pp. 2696–2723, 2012.
- [7] F. Archet, D. Yao, S. Chambon, M. A. an A. D’aléo, G. Canard, M. Ponce-Vargas, E. Zaborova, B. L. Guennic, G. Wantz, and F. Fages, “Synthesis of bioinspired curcuminoid small molecules for solution-processed organic solar cells with high open circuit voltage,” *ACS Energy Lett*, vol. 2, no. 6, pp. 1303–1307, 2017.

- [8] A. Steffen, M. Tay, A. Batsanov, J. Howard, A. Beeby, K. Q. Vuong, X. Sun, M. George, and T. M. and, "Charge-transfer and energy-transfer processes in  $\pi$ -conjugated oligomers and polymers: A molecular picture," *Chem. Rev.*, vol. 104, pp. 4971–5003, 2004.
- [9] Z. Chi, X. Zhang, B. Xu, X. Zhou, C. Ma, Y. Zhang, S. Liua, and J. Xu, "Recent advances in organic mechanofluorochromic materials," *Chemical Society Reviews*, vol. 10, no. 41, pp. 3878–3896, 2012.
- [10] D. Li, H. Zhang, and Y. Wang, "Four-coordinate organoboron compounds for organic light-emitting diodes (oleds)," *Chemical Society Reviews*, vol. 21, no. 42, pp. 8416–8433, 2013.
- [11] H. Kaji, H. S. and T. Fukushima, K. Shizu, K. Suzuki, S. Kubo, T. Komino, H. Oiwa, F. Suzuki, A. Wakamiya, Y. Murata, and C. Adachi, "Purely organic electroluminescent material realizing 100% conversion from electricity to light," *Nature Communications*, vol. 6, no. 8476, 2015.
- [12] J.-H. Jou, S. Kumar, A. Agrawal, T.-H. Lia, and S. Sahooa, "Approaches for fabricating high efficiency organic light emitting diodes," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 3, pp. 2974–3002, 2015.
- [13] S. He-ping, D. Jian-xin, X. Lei, S. Li-wen, F. Li, S. Shao-min, and D. Chuan, "A boron containing carbazole dimer synthesis photophysical properties and sensing properties," *Org. Biomol. Chem.*
- [14] K. Müllen and U. Scherf, *Organic Light-Emitting Devices*, vol. 1. Wiley-VCH, 2006.
- [15] K. Walzer, B. Maennig, M. Pfeiffer, and K. Leo, "A complete basis set model chemistry. ii. open-shell systems and the total energies of the first-row atoms," *American Chemical Society*, vol. 4, no. 107, pp. 1233–1271, 2007.
- [16] A. C. Grimsdale, K. Chan, R. E. Martin, P. Jokisz, and A. B. Holmes, "A complete basis set model chemistry. ii. open-shell systems and the total energies of the first-row atoms," *American Chemical Society*, vol. 3, no. 109, pp. 897–1091, 2009.
-



- [17] H. Katz, Z. Bo, and S. Gilat, “Synthetic chemistry for ultrapure, processable, and high-mobility organic transistor semiconductors,” *Organic Chemical; Polymers*, vol. 34, no. 5, pp. 359–361, 2009.
- [18] M. Pope, H. P. Kallmann, and P. Magnante, “Electroluminescence in organic crystal,” *J. Chem Phys*, vol. 38, p. 2042, 1963.
- [19] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, “Organic electroluminescent diodes,” *Appl. Phys. Lett*, vol. 51, no. 913, 1987.
- [20] F. Sun and R. Jin, “Dft and td-dft study on the optical and electronic properties or derivatives of 1,4-bis(2-substituted-1,3,4-oxadiazole)benzene,” *Arabian Journal of Chemistry*, 2013.
- [21] K. Selvam, S. Gandhi, S. Krishnamurty, and G. Gopalakrishnan, “Effect of substitution on the excited state photophysical and spectral properties of boron difluoride curcumin complex dye and their derivatives: A time dependent-dft study,” *Journal of Photochemistry Photobiology, B: Biology*, no. 199, 2019.
- [22] R. Jin, X. Zhang, W. Xiao, and D. Luo, “Theoretical investigations of the photophysical properties os star-shaped  $\pi$ -conjugated molecules with triarylboron unit for organic light-emitting diodes applications,” *International Journal os Molecules Sciences*, vol. 18, no. 2178, 2017.
- [23] A. Kamkaew, S. lim, H. B. Lee, L. Kiew, L. Y. Chung, and K. Burgess, “Bodipy dyes in photodynamic therapy,” *Chem Soc rev*, no. 42, pp. 77–88, 2013.
- [24] S. Awuah and Y. You, “Boron dipyrromethene (bodipy) based photosensitizers fo photodynamic therapy,” *RSC Advances*, no. 2, pp. 11169–11183, 2012.
- [25] G. Julius, J. Ahrens, L. Shimon, and R. Klajn, “Modulating the optical properties of bodipy dyes by noncovalent dimerization within a flexible coordination cage,” *J. Am. Chem. Soc*, vol. 142, no. 41, p. 17721–17729, 2020.
-

- [26] P. Porcu, I. G.Mendez, K. Martinez, and A. Montano, “Pyrene-bodipy dyads: Optical properties and applications,” *Dyes and Pigments*, vol. 207, 2022.
- [27] J. Merkes, T. Lammers, R. Kancherla, M. Rueping, and F. Kiessling, “Tuning optical properties of bodipy dyes by pyrrole conjugation for photoacoustic imaging,” *Advanced Optical Materials*, vol. 207, 2022.
- [28] P. M. Gurubasavaraj, V. Sajjan, B. Flores, V. M. Pérez, and N.S.Hosmane, “Recent advances in bodipy compounds: Synthetic methods, optical and nonlinear optical properties, and their medical applications,” *Molecules*, vol. 27, 2022.
- [29] A. Treibs and F.H.Kreuzer, “Difluorboryl-komplexe von diund tripyrrylmethenen,” *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, vol. 718, no. 1, pp. 208–223, 1968.
- [30] N. Bones, V. Leen, and W. Dehaen, “Fluorescent indicators based on bodipy,” *Chem. Soc. Rev.*, no. 41, pp. 1130–1172, 2012.
- [31] G. Ulrich and R. Z. and A. Harriman, “The chemistry of fluorescent bodipy dyes: versatility unsurpassed,” *Angew. Chem*, no. 47, pp. 1184–1201, 2008.
- [32] J. Banuelos, “Bodipy dye, the most versatile fluorophore ever?,” *Chem Rec*, vol. 16, no. 107, pp. 335–348, 2016.
- [33] M. N. et al., “Origin of solvent-independent optical property of unsubstituted bodipy revisited,” *Chem. Lett.*, vol. 46, no. 536, 2017.
- [34] R. Misra *J. Phys Chem C*, vol. 121, no. 5731, 2017.
- [35] A. Kritskaya, N. Bumagina, E. Antina, A. Ksenofontov, M. Berezina, and A. Smeikin, “Synthesis and photochemical properties of 2,3;5,6-bis(cyclohexano)-bodipy,” *Journal of Fluorescence*, vol. 28, pp. 393–407, 2018.
- [36] R. Mallah, D. Mohbiya, and N. Sekar, “Influence of orthogonal di- and trimerization leading to meso fused bodipy on linear and nlo properties - tddft study and singlet-triplet energy distribution,” *the Journal of Photochemistry Photobiology A*, vol. 389, 2019.
-

- [37] D. Tomilin, E. Sagitova, K. Petrushenko, L. Sobenina, I. Ushakov, G. Yang, R. Hu, and B. Trofimov, “Asymmetric meso-cf3-bodipy dyes based on cycloalkanopyrroles,” *Dyes and Pigments*, vol. 176, 2020.
- [38] V.C.Alejandro, F. Monica, A.P.Xelha, R. Mario, R. Gabriel, F.Noberto, and R. Eva, “Brominated bodipys as potential photosensitizers for photodynamic therapy using a low irradiance excitation,” *Polyhedron*, vol. 176, 2020.
- [39] J. Jin, L. Yang, X. Ding, L. OU, Y. Chen, H. Gu, Y. Wu, and Y. Geng, “Density functional studies on photophysical properties of boron-pyridyl-imino-isoindoline dyes: Effect of the fusion,” *ACS Omega*, vol. 5, pp. 21067–21075, 2020.
- [40] M. E. Gross, “Tranquilizers,  $\alpha$ 2-adrenergic agonists, and related agents,” *Veterinary pharmacology and therapeutics*, no. 2, 2001.
- [41] A. Jaszczyszyn, K. Gasiorowski, P. Świątek, W. Malinka, K. Cieślik-Boczula, J. Petrus, and B. Czarnik-Matusiewicz, “Chemical structure of phenothiazines and their biological activity,” *Pharmacological reports : PR*, vol. 64, pp. 16–23, 02 2012.
- [42] K. Pluta, . Morak, and M. Jelen, “Recent progress in biological activities of synthesized phenothiazines,” *Eur. J. Med. Chem.*, vol. 46, no. 8, pp. 3179–3189,, 2011.
- [43] M. Ohlow and B. Moosmann, “Phenothiazine: the seven lives of pharmacology’s first lead structure,” *Drug Discov*, vol. 16, no. 8, pp. 119–131, 2011.
- [44] J. J. Aaron, M. D. Gaye-Seye, S. Trajkovska, and N. Motohashi, “Bioactive phenothiazines and benzo[a]phenothiazines: spectroscopic studies and biological and biomedical properties and applications,” *Top. Heterocycl. Chem*, vol. 16, pp. 153–231, 2009.
- [45] S. Mitchell, “Phenothiazine: The parent molecule,” *Curr. Drug Targets*, vol. 7, no. 9, p. 1181–1189, 2006.
-

- [46] A. D. Mosnaim, V. V. Ranade, M. E. Wolf, J. Puente, and V. M.A, “Phenothiazine molecule provides the basic chemical structure for various classes of pharmacotherapeutic agents,” *Am. J. Ther.*, vol. 13, pp. 261–273, 2006.
- [47] I. J. Al-Busaidi, A. Haque, N. K. A. Rasbi, and M. S. Khan, “Phenothiazine-based derivatives for optoelectronic applications: A review,” *Synth. Met.*, vol. 257, pp. 261–273, 2019.
- [48] S. H. Bae, K. Seo, W. S. Choi, J. Y. Hong, and H. K. Kim, “Near-ir organic sensitizers containing squaraine and phenothiazine units for dye-sensitized solar cells,” *Dye. Pigment*, vol. 113, pp. 18–26, 2015.
- [49] F. L. et al, “Using phenoxazine and phenothiazine as electron donors for second-order nonlinear optical chromophore: Enhanced electro-optic activity,” *Dye. Pigment*, vol. 114, pp. 196–203, 2015.
- [50] D. McQuarrie. and J.D.Simon, *Physical chemistry : a molecular approach*, vol. II. USCIbooks, 1997.
- [51] D. McQuarrie, *Quantum chemistry*, vol. II. USCIbooks, 2007.
- [52] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, vol. II. Wiley, 2006.
- [53] I. Levine, *Quantum Chemistry*, vol. 5. PRENTICE HALL, 2000.
- [54] I. Levine, *Molecular Spectroscopy*, vol. 2. John Wiley, 1975.
- [55] P. Atkins and R.Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, vol. 4. Oxford Press, 2005.
- [56] L. Alcácer, *Introdução à Química Quântica Computacional*, vol. I. IST Press, 2007.
- [57] R. Shankar, *Principles of Quantum Mechanics*, vol. 2. PLENUM Press, 1994.
- [58] A. Ellis, M. Feher, and T. Wright, *Electronic and Photoelectron Spectroscopy - Fundamentals and Case Studies*, vol. 1. Cambridge, 2005.
-

- 
- [59] W. Hehre, R. F. Stewart, and J. A. Pople, “Self-consistent molecular-orbital methods. i. use of gaussian expansions of slater-type atomic orbitals,” *J. Chem. Phys.*, vol. 51, no. 2657, 1969.
- [60] J. Binkley, J. Pople, and W. Hehre, “Self-consistent molecular orbital methods. 21. small split-valence basis sets for first-row elements,” *J. Chem. Phys.*, vol. 102, no. 3, pp. 939–947, 1980.
- [61] R. Ditchfield, W. Hehre, and J. Pople, “Self-consistent molecular-orbital methods. ix. an extended gaussian-type basis for molecular-orbital studies of organic molecules,” *J. Chem. Phys.*, vol. 54, no. 724, 1971.
- [62] A. Schäfer, H. Horn, and R. Ahlrichs, “Fully optimized contracted gaussian basis sets for atoms li to kr,” *J. Chem. Phys.*, vol. 97, no. 2571, 1992.
- [63] T. Dunning and P. Hay, “Ed. h. f. schaefer,” *Modern Theoretical Chemistry*, vol. 3, pp. 1–28, 1977.
- [64] G. Petersson and M. A. Al-Laham, “A complete basis set model chemistry. ii. open-shell systems and the total energies of the first-row atoms,” *J. Chem. Phys.*, vol. 94, no. 6081, pp. 1–28, 1991.
- [65] A. D. Becke, “Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behaviour,” *Phys. Rev. A.*, vol. 38, no. 3098, 1988.
- [66] J. P. Perdew, “Density-functional approximation for the correlation energy of inhomogeneous electron gas,” *Phys. Rev. B.*, vol. 33, no. 8822, 1986.
- [67] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, 1997.
- [68] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, “Development of the colle-salvetti correlation energy formula into a functional of the electron density,” *Phys. Rev. B.*, vol. 37, p. 785, 1988.
-

- [69] T. Yanai, D. P. Tew, and H. N.C, “A new hybrid exchange-correlation functional using the coulomb-attenuating method (cam-b3lyp),” *Chem. Phys. Lett.*, no. 393, pp. 51–57, 2004.
- [70] E. Runge and E. K. U. Gross, “Density-functional theory for time-dependent systems,” *Phys. Rev Lett.*, vol. 52, no. 997, 1984.
- [71] W. Huang, X. Zhang, L. Ma, C. Wang, and Y. Jiang, “Intramolecular charge transfer dual fluorescence of substituted-phenyl p-dimethylaminobenzoates with comparable electron acceptors,” *Chem. Phys. Lett.*, no. 352, pp. 401–407, 2002.
- [72] B. Lin, C. Cheng, Z. You, and C. Hsu, “Charge transport properties of tris(8-hydroxyquinolato)aluminum(iii): Why it is an electron transporter.,” *J. Am. Chem. Soc.*, no. 127, pp. 66–67, 2005.
- [73] R. A. Marcus, “Chemical and electrochemical electron-transfer theory,” *Rev. Phys. Chem*, 1964.
- [74] R. A. Marcus, “Electron transfer reaction in chemistry. theory and experiment,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 65, no. 3, 1993.
- [75] X. Ran, J.K.vFeng, A. Ren, W. Li, L. Zou, and C.C.Sun *J. Phys. Chem A*, no. 113, p. 7933–7939., 2009.
- [76] M. Sotomayor, I. Dias, M. Lanza, A. Moreira, and L. Kubota, “Aplicação e avanços da espectroscopia de luminescência em análises farmacêuticas,” *Química Nova*, vol. 31, no. 7, 2008.
- [77] R. Braun, “Síntese e caracterização fotofísica de benzocalcogenodiazolas sililadas.”
- [78] “Jablonski diagrams,” Março 2023.
- [79] “What is inductive effect?,” Março 2023.
- [80] R. G. Parr and W. Yang, “Density functional approach to the frontier-electron theory of chemical reactivity,” *J. Am. Chem. Soc.*, no. 106, pp. 4049–4050, 1964.
-

- [81] R. G. Pearson, "Absolute electronegativity and absolute hardness of lewis acids and bases," *J. Am. Chem. Soc.*, no. 107, pp. 6801–6806, 1985.
- [82] D. Shriver, P. Atkins, and C. Langford, *Inorganic Chemistry*, vol. 2. Oxford University: Oxford, 1994.
- [83] R. Pearson and W. Palke *J. Phys. Chem.*, vol. 96, no. 3283, 1992.
- [84] A. Arroio, K. Honorio, and A. Silva, "Propriedades químico-quânticas empregadas em estudos das relações estrutura-atividade," *Química Nova*, vol. 33, no. 3, pp. 694–699, 2010.
- [85] K. Fukui, Yonezawa, and S. T *J Chem Phys*, vol. 20, no. 722, pp. 147–158, 1952.
- [86] M. Miari, A. Shiroudi, K. Pourshamsian, A. R. Oliaey, and F. Hatamjafari, "Theoretical investigations on the homo–lumo gap and global reactivity descriptor studies, natural bond orbital, and nucleus-independent chemical shifts analyses of 3-phenylbenzo[d] thiazole-2(3h)-imine and its para-substituted derivatives: Solvent and substituent effects," *Journal of Chemical Research*, pp. 147–158, 2021.
- [87] R. S. Mulliken, "Electronic population analysis on lcao– mo molecular wave functions," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 23, no. 1833, 1955.
- [88] J. P. Perdew and K. Schmidt, "Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy," *Density Functional Theory and Its Applications to Materials* ., 2001.
- [89] R. Jin, X. Zhang, and W. Xiao, "Theoretical studies of photophysical properties of d- $\pi$ -a- $\pi$ -d-type diketopyrrolopyrrole-based molecules for organic light-emitting diodes and organic solar cells," *Molecules*, no. 25, p. 667, 2020.
- [90] H. Ari and Z. Büyükmumcu, "Comparison of dft functionals for prediction of band gap of conjugated polymers and effect of hf exchange term percentage and basis set on the performance," *Computational Materials Science*, vol. 138, pp. 70–76, 2017.
-

- [91] F. Neese, *The ORCA program system*, vol. 2. Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science, 2012.
- [92] A. Gupta, S. Chakraborty, D. Ghosh, and R. Ramakrishnan, “Data-driven modeling of  $s_0 \rightarrow s_1$  excitation energy in the bodipy chemical space: High-throughput computation, quantum machine learning, and inverse design,” *J. Chem. Phys.*, vol. 155, no. 244102, 2021.
- [93] K. Tram, H. Yan, H. Jenkins, S. Vassiliev, and D. Bruce, “The synthesis and crystal structure of unsubstituted 4,4-difluoro-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indacene (bodipy),” *Dyes and Pigments*, vol. 82, pp. 392–395, 2009.
- [94] S. H. Choi, K. Kim, J. Lee, Y. Do, and D. Churchill, “X-ray diffraction, dft, and spectroscopic study of n,n-difluoroboryl-5-(2-thienyl)dipyrin and fluorescence studies of related dipyrromethanes, dipyrins and bf<sub>2</sub>-dipyrins and dft conformational study of 5-(2-thienyl)dipyrin,” *Journal of Chemical Crystallography*, vol. 37, no. 5, 2007.
- [95] “What is a Jablonski diagram (Perrin-Jablonski diagram)?,” Março 2023.
- [96] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, and P. Wothers, *Organic Chemistry*, vol. 1. Oxford University Press, 2012.
- [97] R. Morrison and R. Boyd, *Organic Chemistry*. Allyn and Bacon, 1992.
- [98] M. Smith and J. March, *March’s advanced organic chemistry: reactions, mechanisms, and structure*. John Wiley Sons, 2007.
- [99] A. Pandith and N. Islam, “Electron transport and nonlinear optical properties of substituted aryl-dimesityl boranes: A dft study,” *PLoS ONE*, 2014.
- [100] T. Lu and F. Chen, vol. 33. *J. Comput. Chem*, 2012.
- [101] N. Boens, V. Leen, and W. Dehaen, “Fluorescent indicators based on bodipy,” *Chemical Society Reviews*, vol. 36, no. 4, pp. 583–597, 2007.
-



- [102] S. Sze and M. Lee, *Semiconductor Devices*, vol. 3. John Wiley SONS, 2002.
- [103] D. Paiva, G. Lampman, G. Kriz, and J. Vyvyan, *Introdução à Espectroscopia*, vol. 1. CENGAGE CTP, 2010.
- [104] “Espectroscopia de absorção molecular,” Março 2023.
- [105] P. Horvath, S. P, Y. Solomek, and p. Klan *J. Org. Chem*, no. 80, pp. 1299–1311, 2015.
- [106] M. Zhu, Y. Xu, L. Sang, Z. Zhao, L. Wang, X. Wu, F. Fan, Y. Wang, and H. Li, “An ict-based fluorescent probe with a large stokes shift for measuring hydrazine in biological and water samples,” *Environmental Pollution*, 2020.
- [107] D. R. Mohbiya and N. Sekar, “Tuning ‘stokes shift’ and ict character by varying the donor group in imidazo[1,5 a]pyridines: A combined optical, dft, td-dft and nlo approach,” *Organic Supramolecular Chemistry*, no. 3, pp. 1635–1644, 2018.
- [108] N. Gruhn, D. da Silva Filho, T. Bill, M. Malagoli, V. Coropceanu, A. Kahn, and J. Brédas, “The vibrational reorganization energy in pentacene: Molecular influences on charge transport,” *J. Am. Chem. Soc.*, no. 124, pp. 7918–7919, 2002.
- [109] S. P. S. J. L. W. Ervin K.M., Anusiewicz I., “The only stable state of o<sup>2-</sup> is the x<sup>2</sup> pg ground state and it (still!) has an adiabatic electron detachment energy of 0.45 ev.,” *J. Phys. Chem A*, no. 107, pp. 8521–8529, 2003.
- [110] J. Braga, “Estudo e síntese de polímeros heteroaromáticos com edot baseados em sistemas híbridos moleculares doador-aceptor (d-a).”
- [111] V. Freitas, J. Gomes, and M. R. da Silva, “Structural, energetic and reactivity properties of phenoxazine and phenothiazine,” *the Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 73, pp. 110–120, 2014.
- [112] J. McDowell, “The crystal and molecular structure of phenothiazine,” *Acta Cryst*, vol. B32, no. 5, 1976.
-