TIAGO DOS REIS ALMEIDA

Investigação teórica da agregação de complexos catiônicos de
Ir (III) com potencial aplicação em *LEEC's* e *OLED's*

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Queiroz de Albuquerque

São Carlos – SP
2016

Dedico este trabalho a minha família pelo apoio incessante na motivação necessária para o prosseguimento da trajetória acadêmica. Quero dedicar ainda aos professores e colegas da Instituição que me orientaram e deram sugestões cabíveis a este trabalho, objetivando tirar melhor proveito das informações aqui descritas.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus por ter me concedido forças durante a dura jornada acadêmica e produção deste trabalho. Sem Ele, sei que nada posso. A fé é a única escada no fim da jornada no qual posso escalar sem minhas forças, estas já esgotadas. Agradeço ao Professor Rodrigo Q. Albuquerque por ter me proporcionado um maior enriquecimento intelectual, que por suas competências ímpares desvelaram sobre pontos importantes e que viabilizaram este trabalho.

Agradeço a meus familiares, minha mãe Eliene Reis e meu pai Tomaz Almeida pela paciência e cooperação, e meus irmãos Frank e Sara. A família, em qualquer seja o processo de nossas vidas tem papel primordial, pois são eles, principalmente, que forjam nosso caráter, além de terem sido responsáveis pela minha formação como pessoa de boa índole, competência e dedicação. Ficam meus sinceros agradecimentos! Ao meu irmão Frank, agradeço pelos quase 4 anos que me ajudou com o transporte durante a minha época de graduação. Sem ele, eu teria muitas dificuldades de prosseguir no curso. Desejo o melhor para aqueles que depositaram em mim a sua confiança.

“Entre todos os elementos, o Sábio tomaria a água como seu preceptor. A água é submissa mas conquista tudo. A água extingue o fogo ou, vendo que pode ser derrotada, escapa como vapor e toma nova forma. A água carrega a terra macia ou, quando desafiada pelas rocas, procura um caminho em torno... Satura a atmosfera de modo que o vento morre. A água cede passagem para os obstáculos com uma humildade enganadora, pois nenhum poder pode impedi-la de seguir o seu caminho traçado rumo ao mar. A água conquista submetendo-se, nunca ataca, mas sempre ganha a última batalha. ”

John Blofed

RESUMO

Nos últimos anos, complexos de irídio tem sido sugeridos para uso em materiais luminescentes, tais como diodos orgânicos emissores de luz (OLED's) e células eletroquímicas emissoras de luz (LEEC's). Suas potenciais utilidades como dispositivo é devido as suas características físico-químicas e fotofísicas, as quais são caracterizadas por tempos de vida curtos para o tripleto, estabilidade térmica, além da possibilidade de modificar a emissão sobre uma vasta gama de cores do espectro. Atualmente, muitas pesquisas tentam encontrar complexos de irídio com emissão de luz azul. No entanto, embora emissores de luz azul já tenham sido desenvolvidos, existe o problema relacionado a agregação destes complexos. Para resolver este o problema da agregação é necessário modificar a estrutura padrão do complexo com cadeias carbônicas saturadas para evitar empilhamento π - π . Experimentalmente esta é uma tarefa um tanto difícil. Dessa forma, métodos computacionais têm sido viáveis como uma abordagem para entender a estrutura e propriedades eletrônicas dos sistemas estudados. Aqui, é apresentado um estudo teórico baseado na teoria do funcional da densidade (DFT) para investigar a agregação de complexos de irídio, além de prever como esta pode ser controlada com o uso de grupos substituintes adequados. Os cálculos foram realizados usando funcional PBE0 e conjunto de base 6-31G*, o qual provou ser adequada na descrição das propriedades do complexo. Portanto, cálculos subsequentes mostraram bons resultados, onde os estados excitados foram previstos ser de natureza predominantemente MLCT (transferência de carga do metal para o ligante) para o complexo 1 e LC (carga centrada no ligante) para o complexo 2. Alterações no ambiente químico provou ter grande influência sobre os estados excitados, onde a inclusão do solvente favoreceu a estabilidade, mantendo os estados excitados tripletos com energia entre 3.01 eV e 3.03 eV. Além disso, o uso dos grupos substituintes provou ser de grande importância para prevenir a agregação, especialmente no complexo 2, em que a partir do dímero matriz (sem substituintes) para o complexo substituído 2-1 (com metil) houve uma desestabilização da energia de interação entre os monômeros no dímero por ~ 19.78 kcal/mol, sendo que a energia do primeiro foi estimada ser -39.78 kcal/mol, enquanto o segundo foi -20 kcal/mol. Nossos resultados sugerem que a modificação do complexo torna-se bastante promissora, fazendo uso de pequenos grupos substituintes e cadeias carbônicas alifáticas, evitando assim, a agregação por empilhamento π - π .

Palavras-Chave: Complexos de Irídio, OLED's, LEEC's, Teoria do Funcional da Densidade (DFT), Agregação, Estados Excitados, Emissão de Luz Azul.

ABSTRACT

In the last few years, iridium complexes have been suggested for use in luminescent materials such as organic light-emitting diodes (OLEDs) and light emitting electrochemical cells (LEECs)¹⁻³. Their potential utility as luminescent devices is due to the physicochemical and photophysical properties, which are featured by short triplet emitting lifetimes (microseconds time scale), thermal stability, besides of possibility to tune the emission over desired spectral range. Actually, many researches try to find iridium complexes with efficient deep-blue emission, in order to use in these devices. Although many deep-blue emitters have been developed, there is still a big problem related to aggregation. So far, little has been reported about iridium complexes in solid environments, such as inorganic matrix of OLEDs and LEECs devices. To solve this issue is needed tune the structure of the complex in order to prevent the aggregation (steric hindrance), by means of drawing saturated carbon chains on the ligands to avoid the π - π stacking. Experimentally, this is a rather challenging and expensive task. In this aspect, computational methods have been performed as approaches to gain deeper insights about the structure and electronic properties of the studied systems. Here, we present a theoretical study based on density functional theory to investigate the aggregation iridium complexes, in addition to predict how this can be controlled with the use of suitable substituent groups. Calculations were performed using functional PBE0 and 6-31G * basis functions, which proved adequate in describing the properties of the complex. Therefore, subsequent calculations showed good results, where the excited state of the complex are provided, these being predominantly MLCT (metal to ligand charge transfer) nature for the complex 1 and LC (ligand centered) nature to complex 2. Changes in the chemical environment proved to have great influence on the excited states, where the inclusion of the solvent favored its stability, keeping the triplet excited states with energy between 3.01 and 3.03 eV. Furthermore, the use of substituent groups proved to be of great importance to prevent aggregation, especially in complex 2, wherein from the matrix dimer (no substituted) to complex with methyl groups there was a destabilization of the interaction energy between the monomers in the dimer by ~ 19.78 kcal / mol, being that the energy of the first was -39.78 kcal / mol, while the second was to -20 kcal / mol. Our results suggest that the modification of the complex becomes quite promising, making use of small groups and aliphatic carbon chains, thus avoiding aggregation by π - π stacking.

Keywords: Iridium Complexes, OLED's, LEEC's, Density Functional Theory, Aggregation, Excited States, Blue-emission.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. FORMAÇÃO DE EXCÍMEROS E ANIQUILAÇÃO TRIPLETO-TRIPLETO.	14
FIGURA 2. MATERIAIS ORGÂNICOS ELETROLUMINESCENTES	16
FIGURA 3. ESTRUTURA BÁSICA DE UM OLED	17
FIGURA 4. ESTRUTURAS DO CuPc E DO PEDOT/PSS	18
FIGURA 5. MATERIAIS ORGÂNICOS TRANSPORTADORES DE BURACOS (HTL).	19
FIGURA 6. MATERIAIS ORGÂNICOS TRANSPORTADORES DE ELÉTRONS.	19
FIGURA 7. ESQUEMA DE NÍVEIS ENERGÉTICOS EM SISTEMAS MONOCAMADAS (ESQUERDA) E MULTICAMADAS (DIREITA).	19
FIGURA 8. CONFIGURAÇÕES DE ESTADOS EXCITADOS SINGLETOS E TRIPLETOS.	20
FIGURA 9. DIAGRAMA DE PERRIN-JABLONSKY (ESQUERDA) E PROCESSOS DE ABSORÇÃO E DECAIMENTOS (DIREITA).	21
FIGURA 10. SISTEMA DE ELÉTRONS NÃO INTERAGENTES SOB UM POTENCIAL EFETIVO.	28
FIGURA 11. MODELO DE SOLVATAÇÃO SCRF/PCM.	34
FIGURA 12. ESTRUTURAS DE COMPLEXOS CATIÔNICOS DE Ir(III) SELECIONADOS DA LITERATURA ^{17,104}	37
FIGURA 13. SUPERFÍCIE DE ENERGIA POTENCIAL RELATIVA AS FREQUÊNCIAS VIBRACIONAIS. ..	39
FIGURA 14. REAÇÕES DE DIMERIZAÇÃO DE COMPLEXOS OCTAÉDRICOS (M = Ir(III)) NÃO MODIFICADOS (REAÇÃO I, R = H) E MODIFICADOS (REAÇÃO II) COM OS GRUPOS R MOSTRADOS NA FIGURA 3. A REGIÃO EM VERMELHO ENTRE OS CENTROS METÁLICOS DOS DÍMEROS É ONDE PODE OCORRER EMPILHAMENTO II. OBSERVE QUE OS GRUPOS R ESTÃO DESENHADOS FORA DA REGIÃO DE EMPILHAMENTO II, O QUE FACILITA A VISUALIZAÇÃO, MAS SITUAÇÕES ONDE ESTES GRUPOS ESTÃO NA REGIÃO DE EMPILHAMENTO II SERÃO TAMBÉM INVESTIGADOS.	40
FIGURA 15. GRUPOS R USADOS PARA MODIFICAR OS COMPLEXOS 1 E 2 MOSTRADOS NA FIG. 11. OS ASTERISCOS MOSTRAM ONDE OCORRE A LIGAÇÃO E NÃO REPRESENTAM ÁTOMOS DE CARBONO.	41
FIGURA 16. MOLECULAR ELETROSTATIC MAP (MEP) DO COMPLEXO 1-0. INTERVALO DE GRID (5.000-11.000).....	43
FIGURA 17. COMPLEXO 1-0 OTIMIZADO COM CONTRA-ÍON. INTERVALO DE GRID (6.000-13.000)	44
FIGURA 18. COMPARAÇÃO DE FUNÇÕES DE BASE PARA O ESTUDO DO COMPLEXO DE IRÍDIO (COM CONTRAÍON).	45

FIGURA 19. GAPS COMPARATIVOS DE FUNÇÕES DE BASE 6-31G* E 6-31+G* (COM CONTRAÍÓN).	46
FIGURA 20. ESPECTRO COMPARATIVO DOS FUNCIONAIS PBE0 E B3LYP.	47
FIGURA 21. INFLUÊNCIA DO CONTRAÍÓN PARA O ESPECTRO DE ABSORÇÃO DO MONÔMERO E DÍMERO. A SETA AZUL INDICA A EMISSÃO EXPERIMENTAL EM 440 NM E A VERMELHA INDICA A EXCITAÇÃO TRIPLETO DE MAIS BAIXA ENERGIA CALCULADA, EM TORNO DE 417 NM.	48
FIGURA 22.. ESPECTROS COMPARATIVOS DE ABSORÇÃO PARA O COMPLEXO 1-0 DESCREVENDO A INFLUÊNCIA DO CONTRAÍÓN E DO SOLVENTE.	49
FIGURA 23. (A) GAPS COMPARATIVOS DE MONÔMEROS (A E B) E DÍMEROS (C E D) COM E SEM CONTRAÍÓN (EM DCM). (B) GAPS COMPARATIVOS DO DÍMERO 1-0 COM CONTRAÍÓN E SEM DCM (E), SEM CONTRAÍÓN E COM DCM (F) E COM AMBOS (G).	52
FIGURA 24. ESTADOS EXCITADOS DOS TRIPLETOS E SINGLETOS DE MAIS BAIXA ENERGIA PARA O COMPLEXO 1-0 E SEU RESPECTIVO DÍMERO COM E SEM CONTRAÍÓN, EM VÁCUO.	53
FIGURA 25. ESTADOS EXCITADOS DOS TRIPLETOS E SINGLETOS DE MAIS BAIXA ENERGIA PARA O COMPLEXO 1-0 E SEU RESPECTIVO DÍMERO COM E SEM CONTRAÍÓN, EM DCM (DICLOROMETANO).	54
FIGURA 26. ESPECTRO DE ABSORÇÃO TEÓRICO PARA OS COMPLEXOS SUBSTITUÍDOS DE (1).	55
FIGURA 27. GAPS ENERGÉTICOS PARA OS DÍMEROS DO COMPLEXO 1, EM VÁCUO, PARA FINS DE COMPARAÇÃO.	56
FIGURA 28. ESPECTROS DE ABSORÇÃO CALCULADOS PARA OS DÍMEROS DO COMPLEXO 1, EM MEIO DIELÉTRICO (E=3.0).	57
FIGURA 29.. GAPS ENERGÉTICOS PARA OS DÍMEROS DO COMPLEXO 1, EM DIELETRO (E=3.0)	57
FIGURA 30. INTERAÇÃO DE HIDROGÊNIO ENTRE OS MONÔMEROS NO DÍMERO 1-0. OS HIDROGÊNIOS SÃO REPRESENTADOS EM CIANO, OS FLÚORS EM ROXO, NITROGÊNIO EM AZUL E CARBONO EM CINZA.	60
FIGURA 31. ORBITAIS MOLECULARES DE FRONTEIRA DO COMPLEXO 1-0.	61
FIGURA 32. ORBITAIS MOLECULARES DE FRONTEIRA DO COMPLEXO 1-1.	63
FIGURA 33. ORBITAIS DE FRONTEIRA DO COMPLEXO 1-5.	65
FIGURA 34. ORBITAIS DE FRONTEIRA DO COMPLEO 1-6.	67
FIGURA 35. SOBREPOSIÇÃO DE DENSIDADE DE ORBITAIS (LUMO + 9).	68
FIGURA 36. ENERGIAS DE INTERAÇÃO ENTRE MONÔMEROS NO DÍMERO COM E SEM CORREÇÃO BSSE.	68
FIGURA 37. ENERGIAS DOS ESTADOS TRIPLETOS DE MENOR ENERGIAS PARA OS DIMEROS DO COMPLEXO 1 SUBSTITUIDO.	69

FIGURA 38. TENDÊNCIA DE AGREGAÇÃO PARA OS GRUPOS INVESTIGADOS NO COMPLEXO 1.	70
FIGURA 39. ESPECTRO DE ABSORÇÃO PARA O MONÔMERO MATRIZ E DÍMEROS SUBSTITUÍDOS DO COMPLEXO 2.....	72
FIGURA 40. INTERAÇÃO ENTRE MONÔMEROS NO COMPLEXO 2-0.....	72
FIGURA 41. DISTÂNCIA ENTRE MONÔMEROS NO DÍMERO 2-2 OTIMIZADO. HIDROGÊNIOS FORAM SUPRIMIDOS PARA UMA MELHOR VISUALIZAÇÃO.....	73
FIGURA 42. GAPS ENERGÉTICOS PARA OS DÍMEROS DO COMPLEO 2 EM DIELETRO ($\epsilon=3.0$).....	73
FIGURA 43. ORBITAIS DE FRONTEIRA DO COMPLEXO 2-0.....	77
FIGURA 44. ORBITAIS DE FRONTEIRA DO COMPLEXO 2-1.....	79
FIGURA 45. ORBITAIS DE FRONTEIRA DO COMPLEXO 2-3.....	80
FIGURA 46. ORBITAIS DE FRONTEIRA DO COMPLEXO 2-6.....	82
FIGURA 47. ENERGIAS DE INTERAÇÃO COM E SEM CORREÇÃO BSSE PARA O COMPLEXO 2.	83
FIGURA 48. ENERGIAS DOS ESTADOS EXCITADOS DE MENOR ENERGIA PARA O COMPLEXO 2.	84
FIGURA 49. TENDÊNCIA DE DESESTABILIZAÇÃO DAS INTERAÇÕES ENTRE MONÔMEROS NO DÍMERO 2.....	84
FIGURA 50. (A)NÚMERO DE REFERÊNCIA PARA OS ÁTOMOS NO DÍMERO. (B) CARGAS NATURAIS CALCULADAS PARA OS ÁTOMOS INTERAGENTES.....	86
FIGURA 51. CARGAS AVALIADAS PARA OS ÁTOMOS NO MONÔMERO ISOLADO.	87
FIGURA 52. ÁTOMOS DE REFERÊNCIA NO DÍMERO DO COMPLEXO 1-1.	88
FIGURA 53. CARGAS NATURAIS CALCULADAS PARA O DÍMERO.	88
FIGURA 54. CARGAS CALCULADAS PARA O MONÔMERO ISOLADO. (A) INDICA O MONÔMERO SUPERIOR NO DÍMERO E (B) INDICA O MONÔMERO INFERIOR NO DÍMERO	89
FIGURA 55. ÁTOMOS DE REFERÊNCIA NO DÍMERO.	90
FIGURA 56.ÁTOMOS INTERAGENTES DOS CORRESPONDENTES MONÔMEROS NO DÍMERO.....	91
FIGURA 57. ÁTOMOS DE REFERÊNCIA PARA O DÍMERO DO COMPLEXO 1-5. (B) CARGAS CALCULADAS.....	92
FIGURA 58. CARGAS NO MONÔMERO ISOLADO EM CORRESPONDENTE CONFORMAÇÃO NO DÍMERO.	93
FIGURA 59. ÁTOMOS DE REFERÊNCIA PARA O DÍMERO 1-6. (A) LOCAL DO EMPILHAMENTO π . (B) LOCAL DE INTERAÇÕES DE HIDROGÊNIO.	94
FIGURA 60. CARGAS NATURAIS CALCULADAS PARA OS DIFERENTES PONTOS DE INTERAÇÃO NO DÍMERO 1-6.	95
FIGURA 61. CARGAS CALCULADAS NO MONÔMERO PARA OS LOCAIS CORRESPONDENTES DE INTERAÇÃO NO DÍMERO 1-6.....	96

FIGURA 62. ÁTOMOS DE REFERÊNCIA E AS CARGAS NATURAIS NO COMPLEXO 2-0.	98
FIGURA 63. CARGAS NO MONÔMERO DO COMPLEXO 2-0 NOS PONTOS DE INTERAÇÃO FORMADAS NO DÍMERO.	99
FIGURA 64. ÁTOMOS DE REFERÊNCIA PARA O DÍMERO DO COMPLEXO 2-1 (A) E CARGAS NATURAIS (B).	100
FIGURA 65. CARGAS NATURAIS NO MONÔMERO DO COMPLEXO 2-1	101
FIGURA 66. ÁTOMOS DE REFERÊNCIA NO DÍMERO DO COMPLEXO 3-3 (A) E CARGAS NATURAIS CALCULADAS (B).	102
FIGURA 67. CARGAS NATURAIS NO MONÔMERO CORRESPONDENTE DO COMPLEXO 2-3 NO DÍMERO.	103

Lista de Tabelas

TABELA 1. TEMPOS DE VIDA DE DIFERENTES PROCESSOS DE DECAIMENTO.....	21
TABELA 2. CONTRIBUIÇÕES ENERGÉTICAS DOS ESTADOS EXCITADOS DOS TRIPLETOS E SINGLETOS DE MAIS BAIXA ENERGIA PARA O COMPLEXO 1-0 E SEU RESPECTIVO DÍMERO COM E SEM CONTRA-ÍON, EM VÁCUO.	50
TABELA 3. CONTRIBUIÇÕES ENERGÉTICAS DOS ESTADOS EXCITADOS DOS TRIPLETOS E SINGLETOS DE MAIS BAIXA ENERGIA PARA O COMPLEXO 1-0 E SEU RESPECTIVO DÍMERO COM E SEM CONTRA-ÍON, EM DCM	51
TABELA 4. ANÁLISE POPULACIONAL DOS ESTADOS EXCITADOS TRIPLETOS DE MENORES ENERGIAS DO COMPLEXO 1.	58
TABELA 5. CONTRIBUIÇÕES DOS LIGANTES E METAIS PARA OS ORBITAIS DE FRONTEIRA DO COMPLEXO 1-0.	60
TABELA 6. CONTRIBUIÇÕES DOS LIGANTES E METAIS PARA OS ORBITAIS DE FRONTEIRA DO COMPLEXO 1-1.	62
TABELA 7. CONTRIBUIÇÕES DOS LIGANTES E METAIS PARA OS ORBITAIS DE FRONTEIRA DO COMPLEXO 1-5	64
TABELA 8. CONTRIBUIÇÕES DOS LIGANTES E METAIS PARA OS ORBITAIS DE FRONTEIRA DO COMPLEXO 1-6.	66
TABELA 9. ANÁLISE POPULACIONAL DOS ESTADOS EXCITADOS TRIPLETOS DE MENORES ENERGIAS DO COMPLEXO 2.	74
TABELA 10. CONTRIBUIÇÕES DOS LIGANTES E METAIS PARA OS ORBITAIS DE FRONTEIRA DO COMPLEXO 2-0.	76
TABELA 11. CONTRIBUIÇÕES DE LIGANTES E METAIS PARA OS ORBITAIS DE FRONTEIRA DO COMPLEXO 2-1.	78
TABELA 12. CONTRIBUIÇÕES DE LIGANTES E METAIS PARA OS ORBITAIS DE FRONTEIRA DO COMPLEXO 2-3	79
TABELA 13. CONTRIBUIÇÕES DE LIGANTES E METAIS PARA OS ORBITAIS DE FRONTEIRA DO COMPLEXO 2-6.	81

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
1.2 Mecanismo e estruturas de OLED's e LEEC's	15
1.2 Fundamentos de Mecânica Quântica	23
1.2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer	23
1.2.2 O método de Hartree-Fock	23
1.2.3 O método de Hartree-Fock-Roothan-Hall	25
1.2.4 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	27
1.2.5 Teoremas de Hohenberg e Kohn	27
1.2.6 O Método de Kohn e Sham	28
1.2.7 Conjunto de funções de base	31
1.2.8 Análise Populacional de cargas naturais	33
1.2.9 Modelo de Polarização Contínua (PCM-SCRF)	34
2 OBJETIVO GERAL	36
2.1 Objetivos Gerais	36
2.2 Objetivos Específicos	36
3 Metodologia	37
3.1 Complexos não modificados	37
3.2 Complexos modificados	41
4 Resultados e Discussão	43
4.1 Avaliação das funções de base e funcionais de DFT	44
4.2 Avaliação da influência do contraíon e do solvente	48
4.3 Cálculos dos estados excitados para o dímero do complexo 1	55
4.4 Análise populacional das excitações tripletos do complexo 1	57
4.5 Cálculo da energia de interação com BSSE para o complexo 1	68
4.6 Cálculos dos estados excitados para o dímero do complexo 2	71
4.7 Análise populacional das excitações tripletos do complexo 2	74
4.8 Cálculo da energia de interação com BSSE para o complexo 2	83
4.9 Avaliação das cargas naturais pela análise de população natural (NPA)	85
5 Conclusões	104
Referências	48

1 INTRODUÇÃO

Diodos emissores de luz orgânicos (do inglês, *Organic Light-Emitting Diodes*, *OLED's*), assim como células eletroquímicas emissoras de luz (do inglês, *Light-Emitting Electrochemical Cells*, *LEEC's*) vem sendo intensamente investigados por possuírem grandes potenciais de aplicação nas áreas de iluminação e em tecnologia de displays flexíveis¹⁻³. Os dispositivos luminescentes são baseados na emissão das três cores primárias (vermelho, verde e azul)⁴⁻⁷, sendo que emissores de luz vermelha e verde já foram reportados com boa eficiência quântica interna (IQE). Estes dispositivos geralmente usam os metais de transição da segunda e terceira séries de transição, tais como a platina (II), cobre (I), Ósmio (II) e o Irídio (III).⁸⁻¹¹

Um dos metais de transição mais utilizados na síntese de compostos de coordenação luminescentes para aplicação em *LEEC's* e *OLED's* é o Irídio. Compostos baseados em Ir(III) se destacam dos outros por apresentarem grande rendimento quântico, longos tempos de vida de luminescência (da ordem de μ s, emissão do tripleto), uma grande gama de cores passíveis de serem emitidas, além de maior estabilidade térmica quando comparados com compostos baseados em outros metais¹²⁻¹⁵. Além disso, complexos de Ir(III) são eletroluminescentes, o que possibilita o seu uso não só em *OLED's*¹⁶, mas também em *LEEC's*¹⁷.

Os complexos emissores de luz azul têm normalmente tempos de vida de operação menores do que os emissores de luz verde ou vermelha. Por estes motivos novos complexos de Ir(III) que emitam intensamente no azul vem sendo intensamente investigados^{3,16,17,18}. O forte efeito de acoplamento spin-órbita no átomo de irídio é o responsável pela alta faixa de estados excitados, os quais incluem os tripletos. Por isso, muitos resultados mostram mudanças na emissão dos complexos de irídio, variando os ligantes coordenados ao metal pesado¹⁹⁻²⁰. Embora já tenha sido identificado um grande contingente de compostos, existem muitas dificuldades em obter emissores de luz azul puras, por causa da desestabilização da emissão.

Em outras palavras, a emissão é profundamente relacionada ao gap energético HOMO-LUMO (*Highest Occupied Molecular Orbital* e *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*, respectivamente, o orbital ocupado de mais alta energia e o orbital desocupado de menor energia. Aumentando este gap gera-se uma maior probabilidade de emissão em uma faixa espectral mais energética, como por exemplo, na região da luz azul. Contudo, aumentar este gap requer modificar os níveis de energia das fronteiras dos orbitais moleculares com o uso de substituintes adequados com grupos retirantes ou doadores de elétrons.²¹⁻²²

Além do mais, é relatado²³ que quando se tenta aumentar o gap há uma desestabilização da emissão de com caráter de transferência de carga do metal para o ligante

(MLCT, do inglês *Metal to Ligand Charge Transfer*), o qual é a principal característica responsável pelos efeitos de fosforescência característica dos estados emissivos de mais baixa energia, tais como dos tripletos.

Infelizmente, o desenvolvimento de complexos de irídio emissores de luz azul puras é uma tarefa um tanto difícil. Muitos pesquisadores têm devotado seus esforços para fazer aprimoramentos por uso de grupos substituintes aos complexos de irídio. Dentre os complexos mais usados estão aqueles com trisciclometalados de Ir(III), $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_3]$, $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})(\text{diFppy})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{PF}_6]^-$, $[\text{Ir}(\text{diFppy})_2(\text{dtb-bpy})][\text{PF}_6]^-$ e complexos bis-ciclometalados heterolépticos, $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{L}^{\wedge}\text{X})]$, em que $\text{C}^{\wedge}\text{N} = \text{C-}, \text{N-}$ ligantes doadores ciclometalados, e $\text{L}^{\wedge}\text{X}$; $\text{N}^{\wedge}\text{N} =$ ligantes ancilares. Os ligantes ancilares podem ser principalmente o 2-fenilpiridina (ppy) e 2-(2,4-difluorofenil) piridina (diFppy), sendo que o ancilar representado por tetra-azolatos ancilares, picolinatos, azolatos de piridina, etc.^{3,12,24-26}

Foi mostrado que ligantes de campo forte tais como os carbenos podem deslocar a energia de emissão para regiões mais profundas da luz azul, aumentando o rendimento da fosforescência²⁷. Além disso, de acordo com alguns estudos as migrações iônicas são essenciais para o funcionamento de dispositivos eletroluminescentes. Assim, complexos catiônicos de irídio têm sido sintetizados por causa das vantagens em relação a sistemas neutros. Naqueles não é necessário a presença de íons inorgânico ou poliméricos condutores, devido já serem intrinsecamente iônicos naturalmente. Em adição, boa estabilidade térmica é esperada para complexos iônicos de irídio.^{28,29}

COLA, et al³ produziu uma série de novos emissores catiônicos de luz azul, onde complexos metálicos baseados em Ir(III) heterolépticos foram sintetizados usando dois ligantes 4,6-difluorofenilpiridina bem como um sal ligante de bis-imidazólio do tipo carbeno substituído com metil ou n-butil. Os complexos exibiram alta eficiência de emissão na região do azul (452 nm, com rendimento quântico de ~0.30), usando uma matriz iônica condutora de trifluorometanosulfonato de tetrabutilamônio. Wong et al. e Qiu et al., também mostraram LEEC's que emitem luz branca baseados em complexos catiônicos de irídio.³⁰

Yong Cao, et al¹³ descreveram complexos de irídio substituídos com grupos fosforil e sulfonil, POFIrpic e SOFIrpic, os quais foram incluídos na estrutura do complexo picolinato (FIrpic) de bis(2-(4',6'-difluoro)fenilpiridinato-N,C2')₂ irídio(III). Foi verificado um pico de emissão deslocado para o azul em torno de 460 nm, além do rendimento quântico de fotoluminescência de 50 % em solução. Eles fabricaram uma matriz, no qual o complexo foi incorporado, com as seguintes características, ITO/PEDOT:PSS/PVK:OXD-

7:dopantes/CsF/Al. Este dispositivo apresentou uma eficiência de corrente de 11.1 c.dA^{-1} e uma eficiência quântica externa (EQE) de aproximadamente 7.1%.

Os complexos de Ir(III) utilizados em *LEEC*'s ou *OLED*'s como emissores no azul apresentam o grande problema da agregação, o que normalmente estabiliza os seus estados excitados, deslocando batocromicamente (Figura 1) a emissão originalmente azul e também desativando os estados emissores tripleto através da aniquilação tripleto-tripletto³¹. Esta agregação, a qual é proporcional à concentração do complexo emissor^{29,32}, causa a perda da pureza da cor da emissão do mesmo, além da diminuição da intensidade da luz emitida.

Figura 1. Formação de excímeros e aniquilação tripleto-tripletto.

Desde que tais complexos tenham grupos com alta densidade eletrônica e características aromáticas é comum a formação de agregados supramoleculares. Eles são formados por ligações intermoleculares fracas (*empilhamento* $\pi - \pi$) entre os monômeros no complexo, fazendo-se mais pronunciável a altas concentrações ou em matrizes sólidas, devido a mobilidade restrita.

Essa agregação dos complexos catiônicos de Ir(III) e formação de excímeros (*dímerosexcitados*) vem sendo investigados como as possíveis causas do deslocamento batocrômico da emissão dos mesmos em dispositivos eletroluminescentes. Quando isso ocorre, a pureza da cor emitida é perdida³³. Tais problemas inviabilizam o uso daqueles complexos em dispositivos luminescentes, pois reduzem fortemente o tempo de vida útil dos respectivos *LEEC*'s ou *OLED*'s.

Problemas de agregação vem sendo enfrentados experimentalmente através da racionalização prévia seguida da síntese de novos complexos de Ir(III) emissores no azul, assim como através da introdução de grupos substituintes na estrutura de complexos pré-existentes¹⁷. Em ambos os casos isto é feito em caráter experimental, muito embora tais estudos sejam frequentemente acompanhados de investigações teóricas com o propósito maior de ajudar na

caracterização dos materiais preparados^{3,16,17}.

A Teoria do Funcional de Densidade, *DFT* (do inglês, *Density Functional Theory*) tem sido bastante utilizada em trabalhos teórico-experimentais de cunho geral envolvendo complexos de Ir(III)^{3,16-18,29,34-36}. Cálculos de *DFT* têm vantagens sobre outros métodos químico-quânticos, visto que leva em conta parte da correlação eletrônica a um custo computacional relativamente baixo. Um dos funcionais mais utilizados nestes estudos é o B3LYP, muito embora existam trabalhos que sugerem que em sistemas com bandas de transferência de carga, como é normalmente observado em complexos de Ir(III), o funcional PBE0 descreve estados excitados de forma mais acurada³⁷. *Entretanto, o uso de DFT ou de outras ferramentas químico-quânticas para descrever como grupos substituintes localizados em complexos de Ir(III) alteram as propriedades gerais e energias de formação de dímeros supramoleculares daqueles complexos ainda não foi reportado na literatura*. Tais estudos contribuiriam bastante para o desenho teórico de novos complexos de Ir(III) para uso como emissor azul em *LEEC's* ou *OLED's*.

Portanto, na presente contribuição será apresentado um estudo teórico usando os métodos da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e DFT dependente do tempo (TDDFT) para entender a formação de dímeros supramoleculares, como controlar a agregação por uso de grupos substituintes, bem como investigar a natureza dos estados excitados. Ao fim, será mostrado quais grupos substituintes previnem ou diminuem a agregação sem causar alterações nos estados excitados. Informações adicionais sobre o ambiente química em torno do Ir(III) (influência da polaridade do meio e contraíon) serão também investigadas.^{38,39}

1.1 Mecanismo e estruturas de OLED's e LEEC's

Dentre as principais características dos dispositivos emissores de luz está a propriedade denominada “Eletroluminescência” (EL). A eletroluminescência gera radiação não térmica a partir da aplicação de um potencial elétrico a um material ativo, em que este promove a excitação de elétrons e posterior decaimento em forma de radiação⁴⁰. Esse processo é obtido por intermédio de injeção de elétrons (a partir do cátodo para o ânodo) e transporte de buracos através de camadas transportadoras (sentido do ânodo para o cátodo), onde o encontro dos elétrons e buracos se dá em uma camada intermediária, denominada “camada emissora de luz”.

A camada emissora contém materiais eletroluminescentes, os quais emitem fótons depois da recombinação de cargas, ocorrendo assim, emissão de luz no espectro visível. Dessa

forma, diferentes materiais eletroluminescentes na camada emissora proporciona diferentes comprimentos de onda durante a emissão, podendo serem utilizados para a criação de displays que emitem numa alta gama de cores.

A propriedade da eletroluminescência foi inicialmente descoberta em materiais inorgânicos (ZnS) em 1936 por Destriau et al⁴⁰. Depois disso, foi também verificada em materiais orgânicos (Antraceno) em 1963 por Pope et al⁴¹. No entanto, até aquele momento os materiais orgânicos não apresentavam boa eficiência, aliado ainda ao alto potencial elétrico requerido para o pleno funcionamento. Somente a partir de 1987, Tang e Van Slyke⁴² desenvolveram um OLED com tris-8-hidroxiquinolato de alumínio (Alq₃) e N,N'-difenil-N,N'-bis(3-metilfenil)-1,1'-bifenil-4,4'-diamina (TPD) (Figura 2). Este dispositivo funcionava com baixa voltagem, em torno de 10V e emitia com boa eficiência na região verde do visível. Friend et al (1990)⁴³ desenvolveu o que seria o primeiro polímero de LED, a partir da técnica de *spin-coating*, onde aplicou finas e uniformes camadas do polímero conjugado poli(fenilenovinileno)(PPV)^{40,43-45} (Figura 2).

Figura 2. Materiais orgânicos eletroluminescentes

Mediante as inúmeras descobertas e implementações de dispositivos eletroluminescentes, os OLED's tem sido integrados como displays flexíveis em vários aparelhos eletrônicos, tais como TV's, celulares, painéis, dentre outros. Sendo fortes candidatos a substituírem de vez os painéis LCDs e LEDs convencionais, muitas pesquisas têm sido direcionadas para alcançar melhores performances e rendimentos destes dispositivos, tanto em setores industriais quanto no acadêmico.⁴⁶⁻⁵⁰

A estrutura mais simples de um dispositivo OLED é composta basicamente de um ânodo, camada emissora de luz e um cátodo. Mas, esta simplicidade é responsável pela ineficiência do dispositivo, já que quando os eletrodos estão muito próximos da área onde ocorre recombinação há consumo de carga nos mesmos, às vezes sobrepondo a velocidade com que ocorre a recombinação entre elétrons e buracos na camada emissora. Isso afeta diretamente o rendimento e eficiência do dispositivo.

Para contornar este problema é feito a incorporação de múltiplas camadas no OLED,

construindo assim, um sanduíche entre as camadas transportadoras de elétrons e buracos. Esse procedimento aprimora a injeção de carga e recombinação na camada emissiva, sendo levada para a interface média da estrutura do dispositivo.

Um dispositivo OLED eficiente pode ter até cinco (5) camadas. Pode haver duas camadas transportadoras, tais como a camada transportadora de buracos (HTL, do inglês *Hole Transport Layer*) e a camada transportadora de elétrons (ETL, do inglês *Electron Transport Layer*). Para prevenir a saída de elétrons e buracos da camada ativa pode haver também as camadas bloqueadoras de buracos (HBL, do inglês *Hole Blocking Layer*) e bloqueadora de elétrons (EBL, do inglês *Electron Blocking Layer*). Além destas há a camada emissiva (EML, do inglês *Emissive Layer*)⁵¹⁻⁵⁵. Abaixo um OLED simplificado (Figura 3).

Figura 3. Estrutura básica de um OLED

A camada emissiva vai determinar as características da luz emitida, uma vez que é nela que ocorre a recombinação entre elétrons e buracos e relaxação dos éxcitons do estado excitado para o estado fundamental. A luz emitida depende da diferença energética entre estes estados sendo, portanto, variada dependendo do composto hospedado nesta camada.

O ânodo é geralmente feito de um polímero flexível ou vidro transparentes (até 90%) que hospeda um composto não-estequiométrico de SnO_2 e In_2O_3 , ou seja, óxido de índio dopado em estanho, cujo nome é ITO (do inglês *indium-tin-oxide*). Este eletrodo tem uma alta função trabalho e um gap energético compreendido entre 3.5 e 4.3 eV. Com um tratamento adequado o ITO pode ser aprimorado para ter uma função trabalho mais elevada, facilitando assim a injeção de buracos.⁵⁶⁻⁵⁸

No entanto, ainda assim, sua função trabalho é menor que o *Highest Occupied*

Molecular Orbital (HOMO) de grande parte dos compostos da camada transportadora de buracos. Sendo assim, é utilizado uma camada adicional entre o ITO e a HTL, denominada camada injetora de buracos (HIL, do inglês *Hole Injection Layer*), a qual melhora a performance de injeção de buracos pelo ITO. Os compostos mais usados para a construção da HIL é a ftalocianina de cobre (CuPc) e o poli(3,4-etileno dioxitiofeno)/poli(estireno-sulfonato) (PEDOT/PSS) (Figura 4)^{59,60}.

Figura 4. Estruturas do CuPc e do PEDOT/PSS

Em relação ao cátodo, este deve facilitar a injeção de elétrons para as camadas transportadoras. Por isso, geralmente é um metal eletropositivo (com facilidade de ceder elétrons) com baixa função trabalho, tais como o Ca, Ba, Mg e K⁶¹. Ademais, estes metais quando usados de maneira isolada tendem a corroer facilmente devido a sua baixa resistência e alta reatividade com as outras camadas. Neste caso, ligas metálicas são mais usuais, dentre elas destaca-se as de Mg-Ag e Al-Li. Outras fazem uso de duplas camadas, tal como LiF/Al, sendo esta muito utilizada em OLEDs.

A Figura 5 mostra os principais compostos orgânicos usados como transportadores de buracos (HTL), sendo as triarilaminas e derivados de carbazóis os mais utilizados. Podemos destacar o 4,4'-N,N'-dicarbazol-bifenil (**CBP**)⁶², N,N'-difetil-N,N'-bis(1-naftil)-(1,1'-bifenil)-4,4'-diamina (**NPB**)⁶³ e o N,N'-difetil-N,N'-bis(m-tolil)-1,1'-bifenil-4,4'-diamina (**TPD**, Fig. 2)⁶⁴. Para os transportadores de elétrons tem-se os metais quelatos (Alq₃, Be e quelatos de Zn)⁶⁵, além de (2-(4-bifenil)-5-(4-*tert*-butilfenil)-1,3,4-oxadiazol) (**PBD**)⁶⁵, 2,2',2''-(1,3,5-fenileno)tris(1-fenil-1H-benzimidazol)(**TPBI**)^{63,66,67} e 3-(4-bifenil)-4-fenil-5-*tert*-butilfenil-1,2,4-triazol (**TAZ**)^{68,69} (Figura 6).

Figura 5. Materiais orgânicos transportadores de buracos (HTL).

Figura 6. Materiais orgânicos transportadores de elétrons.

A necessidade do uso de múltiplas camadas em OLED's é melhor descrita pela Figura 7, onde pode-se observar a diferença entre um dispositivo simples e um mais complexo. No sistema de dupla camada nota-se uma barreira de potencial alta em relação a função trabalho do cátodo e o orbital LUMO do composto orgânico⁷⁰. Para o ânodo, onde ocorre a injeção de buracos, há também uma diferença significativa entre sua função trabalho e a barreira de potencial de ionização no orbital HOMO do composto orgânico. No entanto ao se avaliar o sistema multicamadas tais barreiras tornam-se menos pronunciáveis, pois são usadas camadas intermediárias com maior potencial de injeção de distintas cargas, diminuindo a barreira energética existente no sistema simples.

Figura 7. Esquema de níveis energéticos em sistemas monocamadas (esquerda) e multicamadas (direita).

Para entender o princípio de emissão de luz dos dispositivos é importante fazer

considerações sobre a natureza dos compostos envolvidos. Nesse sentido, cabe uma distinção muito importante quanto as configurações possíveis da estrutura eletrônica do sistema utilizado. Nos processos de absorção e emissão estão envolvidos os orbitais de fronteira, já mencionados. Estes orbitais, nomeados de HOMO e LUMO, *Highest Occupied Molecular Orbitals* e *Lowest Unoccupied Molecular Orbitals*, respectivamente.

Quando se tem um sistema orgânico em seu estado fundamental este apresenta-se geralmente no estado singlete, caracterizado como a configuração em que os spins dos elétrons são opostos. Conforme ilustrado na Figura 8 têm-se o estado fundamental singlete (spins opostos no mesmo orbital). Quando um destes elétrons é promovido para um orbital de mais alta energia há a possibilidade de duas distintas configurações, sendo um estado excitado singlete (spins opostos em orbitais diferentes) ou estado excitado tripleto (spins paralelos em orbitais diferentes).

Figura 8. Configurações de estados excitados singletos e tripletos.

Singletos e Tripletos dizem respeito a multiplicidade dos estados (1 e 3, respectivamente), dada pela relação $M = 2S + 1$, em que S representa a soma dos spins de cada elétron desemparelhado ($S = \sum s_i$, onde $s_i = +1/2$ ou $-1/2$). Os estados excitados são representados conforme o tipo de excitação a partir do estado fundamental, sendo por exemplo, denotadas $S_0 - S_1$, $S_0 - S_2$, $S_0 - S_3$, ..., as diferentes transições a partir do estado fundamental (S_0) para os orbitais de mais altas energias possíveis (S_1 , S_2 , S_3 , ...) ⁷¹.

À princípio, tais transições só ocorrem entre estados que apresentam a mesma multiplicidade (singlete-singlete; tripleto-triplete), ou seja, a transição mostrada na figura 7 de um estado singlete para um tripleto (ou tripleto-singlete) é proibida por spin. Essa é uma das chamadas regras de seleção para processos absorptivos. No entanto, pode haver uma fraca interação entre funções de ondas que representam diferentes multiplicidades, de modo que estas se sobreponham e detenham um caráter misto. Assim, a função de onda resultante pode ser descrita como a combinação linear de funções de diferentes multiplicidades como $\Psi = \alpha^1\psi +$

$\beta^3\psi$.

Esse efeito é possível devido ao chamado acoplamento spin-órbita, o qual pode ser entendido grosseiramente como o momento magnético resultante da soma dos momentos gerados pela translação do elétron ao redor do núcleo e daquele proveniente do movimento de rotação do elétron em torno de si mesmo (spin). Este efeito varia com a quarta potência do número atômico, sendo por isso notável em metais pesados.⁷¹

O Diagrama de Perrin-Jablonski (Figura 9) descreve os principais processos de absorção e emissão, sendo nele representado a absorção de fóton, conversão interna, fluorescência, cruzamento intersistema, aniquilação tripleto-triplete e fosforescência. A Tabela 1 mostra que o tempo de absorção é muito menor que os demais processos, em torno de 10^{-15} s. De acordo com Boltzman, em temperatura ambiente grande parte das moléculas estão em nível vibracional de menor energia (0) do estado eletrônico S_0 . Dessa forma, a absorção de fótons se dá a partir deste nível para aqueles distintos níveis vibracionais em estados excitados S_1 , S_2 , S_3 , etc.

Figura 9. Diagrama de Perrin-Jablonsky (esquerda) e processos de absorção e decaimentos (direita).

Tabela 1. Tempos de vida de diferentes processos de decaimento.

	Tempo Característico
Absorção	10^{-15} s
Relaxamento vibracional	10^{-12} - 10^{-10} s
Tempo de vida de S_1	10^{-10} - 10^{-7} s → fluorescência
Cruzamento intersistema	10^{-10} - 10^{-8} s
Conversão interna	10^{-11} - 10^{-9} s
Tempo de vida de T_1	10^{-6} - 1 s → fosforescência

A conversão interna, por sua vez, caracteriza um tipo de transição não radiativa entre os níveis vibracionais de estados de mesma multiplicidade. Durante o processo de conversão interna há um relaxamento vibracional de um nível mais energético para o menos energético de um estado eletrônico. Grande parte da energia é dispendida para as vizinhanças durante as colisões envolvendo outras moléculas e/ou solvente. Uma característica importante desse processo é que a diferença energética entre $S_1 - S_0$ é maior que a diferença $S_2 - S_1$. Nesse caso, durante o relaxamento vibracional $S_1 - S_0$ pode haver consonantemente emissão de radiação fluorescente. A fluorescência, portanto, baseia-se principalmente na transição $S_1 - S_0$, havendo raras exceções (ex: azuleno, onde $S_2 - S_0$).⁷¹

Outro tipo de processo é o cruzamento intersistema, uma transição não radiativa entre dois níveis vibracionais de energias similares, mas diferentes multiplicidades de estados eletrônicos. Assim, é possível haver a transição entre um nível vibracional de mais baixa energia do estado excitado S_1 para um nível vibracional de um estado T_n . Deste nível pode haver o relaxamento vibracional para o estado T_1 em seu nível vibracional menos energético (conversão interna). Como já descrito, esse é um tipo de transição proibida, mas que é possível ocorrer em metais pesados, onde tem-se o efeito de acoplamento spin-órbita.

A emissão a partir de um estado tripleto T_1 para o S_0 é denominado de fosforescência, e tem uma taxa de decaimento lenta ($10^{-7} - 10^{-9}$ s), devido a transição ser à princípio proibida e demandar processos intermediários (cruzamento intersistema) para sua efetivação. A fosforescência pode ser mais acentuada quando em condições de baixa temperatura ou meio rígido, onde o tempo de vida torna-se maior (escala de segundos até minutos). Em alguns casos, em que T_1 e S_1 são muito similares em energia e o tempo de vida de T_1 é muito longo, pode haver um cruzamento intersistema reverso $T_1 - S_1$. A partir do S_1 o sistema pode decair normalmente por fluorescência, mas de forma tardia, já que provém de um estado tripleto.

Um caso semelhante a esta fluorescência é quando ocorre a aniquilação tripleto-tripletto³¹. Esse fenômeno é comum em altas concentrações^{29,30,31}, onde a colisão de duas moléculas no estado tripleto (T_1) pode promover a excitação de uma delas e o retorno para um estado singlete (S_1). Essa transição leva a uma fluorescência retardada e consequentemente diminui o rendimento da fosforescência. Esse é um dos grandes problemas em complexos em que se deseja tal propriedade, tal como aqueles aqui discutidos, em que se busca um melhor rendimento da fosforescência em uma ampla faixa do espectro.

1.2 Fundamentos de Mecânica Quântica

O presente trabalho será desenvolvido mediante a aplicação de cálculo sobre as estruturas eletrônicas dos complexos de Irídio, por meio da aplicação da Teoria do Funcional da Densidade (DFT – Density Functional Theory). Sendo assim, faz-se necessário uma exposição prévia e concisa dos fundamentos do método aplicado, o qual baseia-se nos pressupostos do método de Hartree-Fock e a resolução da equação de Schrödinger (Equação 1).

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} \quad \text{Equação 1}$$

Onde os termos do lado direito representam respectivamente, energia cinética dos núcleos, energia cinética dos elétrons, repulsão entre núcleos, repulsão entre elétrons e atração núcleo-elétron.

1.2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Uma das principais aproximações consideradas nos cálculos quânticos diz respeito a aproximação de Born-Oppenheimer (ABO). Born e Oppenheimer⁷² sugeriram tal aproximação devido ao fato de simplificar o hamiltoniano total e por ser uma ideia de razoável precisão ao considerar dentro de uma escala temporal que o movimento relativo dos elétrons são dependentes da posição nuclear, e tais ajustes se dão instantaneamente, de maneira que o sistema nuclear tenda a parecer estático em relação aos elétrons. Sendo assim, pode-se considerar que a parte eletrônica depende exclusivamente das posições dos núcleos, e não de sua energia cinética.

Dentro dessa abordagem o Hamiltoniano pode ser reescrito, desprezando a parte cinética referente à parte nuclear⁷³.

$$H^{electr} = \frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_i^N \sum_l^M \left(\frac{Z_l}{|\vec{R} - \vec{r}_i|} \right) + \sum_i^N \sum_{i>j}^M \left(\frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) + \sum_l^M \sum_{l>j}^M \left(\frac{Z_l}{|\vec{R}_l - \vec{R}_j|} \right) \quad \text{Equação 2}$$

1.2.2 O método de Hartree-Fock

A resolução da equação de Schrödinger é possível de maneira exata apenas para átomos hidrogenóides, já que por não conterem o termo de repulsão intereletrônicas poderiam ser resolvidos pelo método de separação de modo a construir uma função de onda apropriada. Assim, como não é possível construir uma função de onda exata para os demais átomos e, em

especial, para as moléculas, há a necessidade de métodos de aproximação da função de onda e diferentes meios para resolvê-los.

Um dos primeiros a tentar resolver a equação de Schrödinger para moléculas foi Hartree⁷⁴, em 1928, em que este simplificou o problema ao considerar que a função de onda total de um átomo multieletrônico pode ser aproximada por um produto de orbitais atômicos, como segue:

$$\psi_H(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) \dots \phi_N(\mathbf{r}_N) \quad \text{Equação 3}$$

Neste produto $\phi_i(r_i)$ representa o orbital associado ao elétron i . Este modelo trouxe a vantagem de reduzir um problema de N elétrons a N problemas de um elétron, o qual é mais facilmente resolvido através da equação de Schrödinger. No entanto, a forma com que os orbitais foram organizados não inclui um aspecto importante da característica de férmions, o princípio da antissimetria, o qual leva a uma melhor descrição energética do sistema por estar relacionado com as interações de troca e correlação das partículas.

O método de Hartree foi então aprimorado em 1930, quando Fock⁷⁵ mostra que a descrição da função de onda na forma de um determinante de Slater incluiria as características essenciais para os férmions, a antissimetria, e que satisfaz o Princípio de Exclusão de Pauli, como visto abaixo:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \phi_2(x_1) & \dots & \phi_n(x_1) \\ \phi_1(x_2) & \phi_2(x_2) & \dots & \phi_n(x_2) \\ \phi_1(x_3) & \phi_2(x_3) & \dots & \phi_n(x_3) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(x_n) & \phi_2(x_n) & \dots & \phi_n(x_n) \end{vmatrix} \quad \text{Equação 4}$$

, onde $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ é o fator de normalização.

A abertura desse determinante muda substancialmente o método inicial proposto por Hartree, onde a função de onda era descrita apenas como um produto de funções monoelétrônicas. O método aprimorado por Fock traz novos termos ao resolver o determinante de Slater, os quais inclui o termo de repulsão eletrônica tradicional e agora, também, o termo de troca, com características que suprem a necessidade de antissimetria dos elétrons.

A energia Hartree-Fock é dada por:

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^N H_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad \text{Equação 5}$$

em que:

$$H_i = \int \psi_i(x) \left[\frac{1}{2} \nabla^2 + \hat{V}_{ext}(x) \right] \psi_i(x) dx \quad \text{Equação 6}$$

é o termo característico ao Hamiltoniano associado a energia cinética dos elétrons e interação núcleo-elétron ($V_{ext}(X)$).

$$J_{ij} = \int \int \psi_i(x_i) \psi_i(x_i) \frac{1}{|r_i - r_j|} \psi_j(x_j) \psi_j(x_j) dx_i dx_j \quad \text{Equação 7}$$

$$K_{ij} = \int \int \psi_i(x_i) \psi_j(x_i) \frac{1}{|r_i - r_j|} \psi_j(x_j) \psi_i(x_j) dx_i dx_j \quad \text{Equação 8}$$

As equações 7 e 8 representam as integrais de repulsão entre elétrons e de troca, respectivamente, onde esta tem a função de implementar o caráter antissimétrico das partículas e, conseqüentemente, agir como uma suposta correlação eletrônica, ao diminuir a energia Hartree-Fock.

1.2.3 O método de Hartree-Fock-Roothan-Hall

O método de Hartree-Fock é facilmente aplicável para o caso de átomos, devido a simetria esférica e fácil obtenção de funções de onda que a descreva⁷⁶. Em 1951, Roothan trouxe a abordagem necessária para o tratamento de sistemas mais complexos, como moléculas, ao sugerir o uso de combinações lineares de orbitais atômicos na construção de orbitais moleculares⁷⁷.

O método usado em tal aproximação se denominaria LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals), e que seriam inclusas nas equações de Hartree-Fock. Dessa forma, para fins de cálculo e construção das funções moleculares seriam usadas k combinações de funções de base mais simples. A função de onda molecular é, portanto, dada por:

$$\Psi_i = \sum_k c_{ki} \phi_k \quad \text{Equação 9}$$

onde c_{ki} trata-se dos coeficientes dos orbitais ϕ_k , na combinação linear.

A energia dos orbitais de Fock, dados de maneira independente é dada por:

$$f_i \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i \quad \text{Equação 10}$$

em que f_i corresponde ao operador de fock de um elétron e ε_i é a energia-orbital.

Aplicado a equação 9 em 10, temos:

$$\hat{F} \sum_k c_{ik} \phi_k = \varepsilon_i \sum_k c_{ik} \phi_k \quad \text{Equação 11}$$

Multiplicando a equação acima em ambos os lados por ϕ_i e integrando sobre todo o espaço obtém-se:

$$\sum_{i=1}^k C_i F_{ki} = \varepsilon \sum_{i=1}^k C_i S_{ki} \quad \text{Equação 12}$$

Onde:

$$F_{ki} = \int \phi_k \hat{F} \phi_i d\tau \quad \text{Equação 13}$$

e

$$S_{ki} = \int \phi_k \phi_i d\tau \quad \text{Equação 13}$$

A equação 12 pode ser reescrita como:

$$\sum_{i=1}^k (F_{ki} - S_{ki} \varepsilon_i) C_{ki} = 0 \quad \text{Equação 14}$$

em que um conjunto de k equações pode ser obtido por meio de um processo numérico.

A ideia de Roothan foi desenvolver um determinante a partir do sistema linear de k equações:

$$\begin{aligned} c_1 F_{11} + c_2 F_{12} + \dots + c_k F_{1k} &= \varepsilon (c_1 S_{11} + c_2 S_{12} + \dots + c_k S_{1k}) \\ c_1 F_{21} + c_2 F_{22} + \dots + c_k F_{2k} &= \varepsilon (c_1 S_{21} + c_2 S_{22} + \dots + c_k S_{2k}) \\ &\vdots \\ c_1 F_{k1} + c_2 F_{k2} + \dots + c_k F_{kk} &= \varepsilon (c_1 S_{k1} + c_2 S_{k2} + \dots + c_k S_{kk}) \end{aligned} \quad \text{Equação 15}$$

Que na forma matricial torna-se:

$$\begin{pmatrix} F_{11} - \varepsilon_k S_{11} & F_{21} - \varepsilon_k S_{21} & \dots & F_{1m} - \varepsilon_k S_{1m} \\ F_{21} - \varepsilon_k S_{21} & F_{22} - \varepsilon_k S_{22} & \dots & F_{2m} - \varepsilon_k S_{2m} \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ F_{m1} - \varepsilon_k S_{m1} & F_{m2} - \varepsilon_k S_{m2} & \dots & F_{mm} - \varepsilon_k S_{mm} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{1k} \\ c_{2k} \\ \vdots \\ c_{mk} \end{pmatrix} = 0 \quad \text{Equação 16}$$

Admitindo-se que a matriz dos coeficientes tenha valores não-nulos, é de se esperar que:

$$\begin{pmatrix} F_{11} - \varepsilon_k S_{11} & F_{21} - \varepsilon_k S_{21} & \dots & F_{1m} - \varepsilon_k S_{1m} \\ F_{21} - \varepsilon_k S_{21} & F_{22} - \varepsilon_k S_{22} & \dots & F_{2m} - \varepsilon_k S_{2m} \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ F_{m1} - \varepsilon_k S_{m1} & F_{m2} - \varepsilon_k S_{m2} & \dots & F_{mm} - \varepsilon_k S_{mm} \end{pmatrix} = 0 \quad \text{Equação 17}$$

Assim, podem-se obter os valores das energias orbitais, os quais podem ser usados para obter os coeficientes das funções de ondas correspondentes a partir da equação predecessora. Esta equação pode, por sua vez ter sua notação simplificada por uma notação matricial:

$$FC = SC\varepsilon \quad \text{Equação 18}$$

Esta equação é comumente chamada de equação de Hartree-Fock-Roothan e é usada para obter os coeficientes num processo autoconsistente, denominado SCF (Self Consistent Field), em que um conjunto de energias orbitais permitem obter novos coeficientes que serão usados para fornecer um novo conjunto de valores para a matriz de Fock, de maneira a ir diminuindo a energia até alcançar um critério de convergência.

1.2.4 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

A teoria do Funcional da Densidade (DFT - *Density Functional Theory*) consiste de um método que apresenta maior viabilidade para cálculos com sistemas maiores, uma vez que o formalismo é simplificado em relação ao tratamento tradicional onde se considera a função de onda. Como o nome sugere, esta teoria faz uso do conceito de densidade funcional, em que a energia e demais propriedades do sistema eletrônico é obtido por meio da densidade eletrônica (ρ).

Nesse sentido há a vantagem de se trabalhar com apenas 3 variáveis ($\rho(x, y, z)dv$), onde tal relação exprime a probabilidade de encontrar um elétron em um elemento de volume dv . As funções de onda, por outro lado dependem de $4N$ variáveis, que incluem as 3 variáveis espaciais e uma de spin.

A densidade eletrônica já havia sido usada no início do século XX por Drude⁷⁸, quando apresentava sua teoria a respeito dos metais em estudos de condutividade térmica e elétrica, em que estes apresentavam-se como um gás homogêneo de elétrons. Fermi e Dirac⁷⁹ apresentaram posteriormente algumas melhoras conceituais nesse modelo. No entanto, a teoria do funcional da densidade galgou na computação quântica a partir de 1964, quando foram propostos os teoremas de Hohenberg-Kohn⁸⁰.

1.2.5 Teoremas de Hohenberg e Kohn

Os teoremas propostos por Hohenberg e Kohn procuraram estabelecer uma relação entre a densidade eletrônica e a energia do sistema. O **primeiro teorema** diz que uma relação unívoca entre a energia total do sistema e sua densidade, de maneira funcional. Segue deste teorema que todas as propriedades do estado fundamental do sistema podem ser descritas por intermédio da densidade eletrônica, pois já que esta tem relação com a energia, deve ter também relação com a função de onda que descreve o sistema eletrônico.

O **segundo teorema** estabelece que a densidade eletrônica exata pode ser obtida por meio do princípio variacional, considerando todas as possíveis configurações possíveis da densidade. A energia, portanto, é dada como segue:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + U[\rho(\mathbf{r})] + V_{ext}(\mathbf{r}) = F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ext}(\mathbf{r}) \quad \text{Equação 19}$$

Embora tenham dado um breve formalismo quanto aos funcionais da densidade eletrônica com relação a energia, os teoremas de Hohenberg e Kohn não explicitavam a forma de tais funcionais e, principalmente, como determina-los. Sendo assim, a equação 19 nos dá

uma dependência da Energia total com base na representação da energia cinética $T[\rho(r)]$ e potencial $U[\rho(r)]$ em termos de densidade, mas não estabelece uma relação formal de como obter um resultado numérico.

1.2.6 O Método de Kohn e Sham

Até então, a grande dificuldade em estabelecer um método de cálculo para sistemas multieletrônicos repousava na determinação dos funcionais para a energia cinética e de interação entre elétrons. Porém, em 1965 foi proposto um funcional por W. Kohn e L.J. Sham⁸¹. Kohn-Sham afirmaram que o sistema de partículas interagentes poderia ser descrito por uma densidade eletrônica $\rho(r)$ semelhante àquela de partículas não-interagentes (Figura 10).

Figura 10. Sistema de elétrons não interagentes sob um potencial efetivo.

O Hamiltoniano para um elétron é então dado pela Equação 20, onde $V_{ef}(r)$ representa o potencial médio equivalente a todos os outros elétrons sobre o elétron i .

$$\left[\frac{-1}{2} \nabla^2 + V_{ef}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad \text{Equação 20}$$

A densidade eletrônica é avaliada pela equação y

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) \quad \text{Equação 21}$$

Dessa relação pode-se expressar agora a energia cinética em termos de densidade (Equação 22)

$$T[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i \int \psi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) d^3r \quad \text{Equação 22}$$

Para incluir os termos de interação eletrônica foi proposto um novo funcional que atenda as necessidades do funcional geral de Kohn-Sham. Então, para corrigir a interação de um potencial fixo de cargas é incluso o termo de interação dado por:

$$E_H = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r d^3r' \quad \text{Equação 23}$$

Com base nestas equações e um tratamento adequado Kohn-Sham propuseram o funcional para um sistema interagentes, conforme a Equação 24:

$$E[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i \int \psi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) d^3r + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r d^3r' + \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3r + E_{tc}[\rho]$$

Equação 24

Nesta equação o único termo desconhecido é $E_{tc}[\rho]$, o qual incorpora os princípios de estabilização energética do sistema ao trazer termos de troca e correlação e, assim, atender ao princípio da Exclusão de Pauli.

Ao utilizar algum método que permita obter o funcional de troca e correlação, o procedimento seguinte consistirá de obter as energias baseadas na densidade eletrônica. Para tal recorre-se a uma resolução numérica a partir do princípio variacional, onde são usados os chamados orbitais de Kohn-Sham (Equação 25), que à semelhança do método de Hartree-Fock possui coeficientes a serem determinados de maneira a minimizar a energia e fornecer uma aproximação da densidade eletrônica para um sistema interagente.

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i^{KS}(r)|^2$$

Equação 25

A equação da energia total pode ser reescrita, conforme Dreizler e Gross⁸² como uma função de autovalores ϵ_i obtidos a partir dos orbitais de Kohn-Sham, a partir de um procedimento autoconsistente.

$$E_{tot}[\rho(r)] = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' - \int \hat{V}_{ext}(r)\rho(r)dr + E_{tc}[\rho]$$

Equação 26

O problema agora resume-se a obter uma estimativa para E_{tc} , onde são empregados métodos aproximativos, dos quais cabe destacar a LDA (*local-density approximation*) e GGA (*Generalized Gradient Approximation*)⁸³.

A LDA foi a primeira aproximação para a energia de troca e correlação, em que se baseara no modelo de gás uniforme de elétrons. Esta aproximação era de maior simplicidade, pois considerava o funcional de troca e correlação a partir de um gás de elétrons com densidade homogênea, o que implicaria em alguns erros, dado ao fato de a densidade não se estender de tal forma para a maior parte das moléculas. Uma das propostas para tal aproximação é a de Ceperley e Alder⁸³, que estabeleceram o funcional abaixo:

$$E_{tc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \{ \epsilon_t^{hom}[\rho(\vec{r})] + \epsilon_c^{hom}[\rho(\vec{r})] \} d^3r = E_t^{LDA} + E_c^{LDA}$$

Equação 27

em que ϵ_t e ϵ_c referem-se as energias de troca e correlação para um gás homogêneo de elétrons.

Objetivando trazer uma melhora da descrição molecular a aproximação GGA surgiu com a proposta de definir com maior primor a densidade de carga, ao trazer além da densidade de carga local ρ , um gradiente de tal densidade, de modo a varrer o espaço definido pelo sistema com maior precisão. Assim, tem-se a inclusão de um operador de gradiente:

$$E_{tc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{tc}[\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})] d^3r \quad \text{Equação 28}$$

Os funcionais mais usados atualmente são aqueles desenvolvidos por Becke, Perdew e Lee⁸⁴ para descrever os termos de troca e correlação.

No entanto, hoje em dia já são usados funcionais denominados híbridos, uma vez que mesclam contribuições do GGA, ou mesmo LDA, com parâmetros colaborativos oriundos de métodos Hartree-Fock. Um exemplo disso é o famoso funcional B3LYP, cujas letras denominam seus criadores, sendo Becke (B) para o termo de troca e Lee, Yang e Parr (LYP) para os termos de correlação, além dos 3 parâmetros empíricos (3) que foram ajustados para trazer melhor precisão da descrição eletrônica.

$$E_{B3LYP}^{TC} = E_{LDA}^T + C_0(E_{HF}^T - E_{LDA}^T) + C_T \Delta E_{B88}^T + E_{VWN3}^C + C_C(E_{LYP}^C - E_{VWN3}^C)$$

$$\text{Equação 29}$$

Os coeficientes são determinados por $C_0 = 0,20$, $C_T = 0,72$ e $C_C = 0,83$. Esta equação inclui uma mistura de contribuições de diferentes funcionais e correções, sendo a o gradiente de Becke com 72%, o termo de troca de Hartree-Fock com 20% e demais 8% para a contribuição do funcional local de Slater. A energia de correlação mistura funcionais de Lee-Yang-Parr⁸⁵, o LYP com 82% e o funcional de Vosko-Wilk-Nusair (VWN)⁸⁶ com 18%.

O B3LYP contém, apesar de serem apenas 3, parâmetros semiempíricos, o que pode não caracterizá-lo efetivamente como um método *Ab initio* quando usado na DFT. Em 1996, no entanto, foi criado o PBE a partir de colaboração de J.P. Perdew com K.Burke e M. Erzerhoff⁸⁷. Um dos funcionais implementados de maior performance atualmente é o PBE0⁸⁸. Esse funcional híbrido contém cerca de 25% de contribuição do termo de troca de Hartree-Fock, além de 75% do tradicional PBE, sendo que a energia de correlação é dita ser correspondente a 100% do PBE.

$$E_{PBE}^{TC} = 0.25E_{HF}^T + 0.75E_{PBE}^T + E_{PBE}^C \quad \text{Equação 30}$$

Este funcional, exclusivamente baseado em aproximações numéricas, coloca a teoria DFT dentro das definições de método *ab initio*, e tem trago bons resultados, especialmente no estudo de sistemas com metais de transição, tal como já sugerido neste trabalho.

1.2.7 Conjunto de funções de base

A escolha do conjunto de funções de base representa um importante passo para a realização de cálculos de DFT via o procedimento autoconsistente. Em suma, uma boa representatividade inicial tenderá a fornecer uma densidade correspondente a uma menor energia. Além disso, a escolha deve levar em conta também o balanço entre quais propriedades deseja descrever a um custo computacional específico. Existem dois tipos de funções que descrevem os orbitais atômicos, orbitais do tipo Slater (STO, de *Slater type orbitals*) e do tipo Gaussiana (GTO, de *Gaussian type orbitals*)⁸⁹.

As funções de Slater são dadas, em coordenadas polares, por:

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\zeta r} \quad \text{Equação 31}$$

em que N é a constante de normalização, $Y_{l,m}$ são funções harmônicas esféricas, n indica o número quântico principal (nível de energia) do elétron e m indica o momento angular que descreve a região do espaço em que há a probabilidade de se encontrar o elétron, tendo sua faixa de alcance modelada pelo fator ζ .

Os orbitais do tipo Slater descrevem melhor as regiões mais próximas do núcleo e consequentemente gera resultados bem melhores no estudo de propriedades atômicas. A sua combinação linear pode gerar os orbitais moleculares, todavia, estas funções geram integrais de difícil resolução, tornando os cálculos inviáveis.

Devido a essa dificuldade analítica, Boys⁹⁰ propôs o uso das funções gaussianas, as quais podem ser utilizadas para descrever uma função do tipo Slater através de uma combinação linear. Mesmo fazendo uso de mais funções para representar os orbitais moleculares as gaussianas têm fácil resolução analítica, e mesmo combinadas estas geram outra gaussiana, o que as coloca como importante trunfo em cálculos computacionais.⁹¹

As funções gaussianas são representadas em coordenadas polares por:

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{2n-2-1}e^{-\zeta r^2} \quad \text{Equação 32}$$

onde ela difere da anterior pelo fator exponencial dependente da distância.

Há que se, enfatizar que embora apresentem vantagens computacionais e resolução analítica as gaussianas não descrevem bem o comportamento assintótico como as de Slater, e a descrição de regiões próximas ou muito afastadas do núcleo chegam a ser inaceitáveis.

Neste caso, uma alternativa que visa unir a vantagem computacional com a boa descrição é unir GTO's para reproduzir STO's. As GTO's individuais são chamadas de funções primitivas (PFTO, de *Primitive Gaussian Type Orbitals*), e as funções geradas a partir de suas

combinações de função contraída (CGTO, de *Contracted Gaussian Type Orbitals*)⁹². A combinação de k primitivas gera então:

$$\chi^{(CGTO)} = \sum_i^k a_i \chi_i^{(PGTO)} = \sum_i^k a_i \chi_i^{(PGTO)} \quad \text{Equação 33}$$

Dependendo da quantidade de funções GTO's usadas o conjunto de funções de base recebe determinadas nomenclaturas, como por exemplo, duplo-zeta, triplo-zeta, quadruplo-zeta, etc., as quais definem um conjunto de funções descritas pela combinação de duas, três e quatro funções contraídas, respectivamente. O uso de apenas um conjunto contraído é nomeado como base mínima.

Em estudos de sistemas químicos e reatividade, geralmente utiliza-se funções denominadas *Split-valence*, onde as camadas mais internas e respectivos orbitais são descritos por apenas uma função de base. Já para as camadas de valências são direcionadas mais funções para sua representação, pelo fato de em ligações ou interações químicas haver uma maior deformação dos orbitais moleculares.

Em relação ao bem conhecido conjunto de bases de Pople uma função de base 3-21G, por exemplo, descreveria os orbitais internos (ou de caroço) com 3 PGTO's, os de valência interna pela contração de duas e valência externa por mais uma primitiva. Ou seja, para a parte mais externa foi usado dois conjuntos contraídos, enquanto que para a interna apenas um conjunto contraído. Uma função **6-31G**, por sua vez, faria a descrição com 6 PGTO's para os orbitais internos, 3 PGTO's para valência mais interna e 1 PGTO para a valência externa.

Além disso, para melhor descrever as deformações da nuvem eletrônica em ligações ou interações, ou espécies carregadas, são usadas as funções de polarização e difusa, onde ambas descrevem melhor um sistema com a inclusão de uma função não contraída. A função de polarização, representada por “*” adiciona uma função do tipo d para átomos diferentes do hidrogênio, enquanto que “**” adiciona uma função do tipo p para o hidrogênio. Em relação a função difusa, “+” indica a adição de uma função s e p para átomos diferentes do hidrogênio, e “++” inclui a adição de uma função s adicional ao hidrogênio. Funções difusas descrevem melhor sistemas com alta densidade de elétrons, tais como ânions, pares de elétrons livres, estados excitados, dentre outros.

1.2.8 Análise Populacional de cargas naturais

A análise populacional eletrônica pode ser realizada por intermédio das funções de onda, sendo que estas podem gerar inclusive as cargas atômicas e descrição das ligações químicas. Para isso é necessário obter a partir de um cálculo de NBO (*Natural Bond Orbital*)

os orbitais naturais de ligação (NAO, de *Natural Atomic Orbitals*)^{77,89}. Assim, parte-se da densidade eletrônica expressa por:

$$\rho_i(\vec{r}) = |\Psi_i|^2 = \sum_{ab}^M P_{ij} \chi_a \chi_b \quad \text{Equação 34}$$

em que $P_{ab} = c_{ai}c_{bi}$ são os elementos da matriz densidade, a e b são as funções de base, e c , os coeficientes. O M representa o número total de funções. O somatório de todos os N orbitais moleculares fornecerá o número de elétrons do sistema.

$$\sum_i^N \int \rho_i(\vec{r}) d\vec{r} = \sum_i^N \sum_{ab}^M P_{ij} S_{ab} = N_e \quad \text{Equação 35}$$

em que $S_{ab} = \int \chi_a \chi_b d\vec{r}$ é a integral de sobreposição das funções de base. Sendo n o número de elétrons em cada orbital molecular, chega-se a equação final:

$$\sum_i^N n_i \int \rho_i(\vec{r}) d\vec{r} = \sum_{ab}^M (\sum_i^N n_i c_{ai} c_{bi}) S_{ab} = \sum_{ab}^M D_{ab} S_{ab} = N_e \quad \text{Equação 36}$$

onde D representa a matriz densidade.

$$\begin{pmatrix} D^{AA} & D^{AB} & D^{AC} & \dots \\ D^{AB} & D^{BB} & D^{BC} & \dots \\ D^{AC} & D^{BC} & D^{CC} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \ddots \end{pmatrix} \quad \text{Equação 37}$$

A obtenção dos orbitais naturais de ligação são dados a partir dos autovalores obtidos a partir do truncamento da matriz densidade nos átomos correspondentes, por intermédio do método de ortogonalização de ocupação ponderada (OWSO, de *Occupancy Weighted Symmetric Orthogonalization*)⁸⁹, em que o orbital atômico natural A é obtido a partir da diagonalização da matriz densidade (D). Neste método os orbitais com maior ocupação e importância serão mantidos enquanto aqueles que apresentarem menor ocupação serão alterados para garantir certa ortogonalidade com os anteriores. Esse procedimento torna o observável e o significado físico mais simples

O conjunto completo de orbitais naturais serão obtidos a partir da diagonal da matriz densidade, obtida da transformação com o método OWSO, sendo que a soma dos elementos centrados em um átomo dará as cargas atômicas.

1.2.9 Modelo de Polarização Contínua (PCM-SCRF)

Para a realização de cálculos quânticos muitas vezes é necessário incluir efeitos do solvente, visto que grande parte das reações moleculares são processadas em um determinado

ambiente químico. A inclusão das moléculas do solvente pode tornar os procedimentos de cálculos muito mais custos, haja visto a maior população de elétrons a serem tratados computacionalmente.

Dessa forma, a inclusão do solvente pode ser feita de maneira implícita com diferentes métodos que simulam um ambiente com cargas deslocalizadas. O modelo de polarização contínua é um método de campo de reação autoconsistente (SCRF) que inclui os efeitos do solvente, tratando-o como um dielétrico contínuo. As novas contribuições energéticas de interação entre soluto e solvente se dão pela soma de energias eletrostáticas e estéricas, onde esta última é a soma das energias de cavitação e de van der Waals, as quais definem os efeitos de dispersão e repulsão solvente-soluto.^{93,94}

A energia livre de solvatação^{95,96} é, portanto, dada por:

$$\Delta G_s = \Delta G_{EL} + \Delta G_{CAV} + \Delta G_{VDW} \quad \text{Equação 38}$$

A interação eletrostática é definida como uma modificação do hamiltoniano $\hat{H}^0$ com a adição de um operador perturbativo:

$$(\hat{H}^0 + \hat{V}_R)\Psi = E\Psi \quad \text{Equação 39}$$

A interface entre o soluto e solvente é preenchida com cargas dispersas na fronteira dos sistemas, a cavidade do soluto (Figura 11).

Figura 11. Modelo de Solvatação SCRF/PCM.

Esta distribuição é dada pelo potencial de campo de reação:

$$\widehat{V}_R = \sum_i^M \frac{\sigma(s_i)S_i}{|r-r_0|} = \sum_i \frac{q_i}{|r-r_0|} \quad \text{Equação 40}$$

sendo S_i o elemento de superfície, q_i a carga inerente a esse elemento, M o número de elementos. A equação de Laplace nos fornece a densidade de carga $\sigma(s_i)$, donde V_p e V_σ são, respectivamente, as contribuições ao potencial eletrostático do soluto e do solvente.

$$\sigma(s_i) = - \left\{ \frac{\epsilon-1}{4\pi\epsilon} \left[\frac{\partial(V_p(r)+V_\sigma(r))}{\partial n} \right] \right\} \quad \text{Equação 41}$$

A equação da energia eletrostática contribuinte para a energia livre total é dada pela equação 42:

$$\Delta G_{ele} = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle - \langle \Psi^0 | \hat{H} | \Psi^0 \rangle - \frac{1}{2} \left(\langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle + \int_p V_\sigma(s) ds \right) \quad \textbf{Equação 42}$$

2 Objetivos

2.1 Objetivos Gerais

Esta pesquisa tem como objetivo fazer a investigação teórica de complexos catiônicos de Ir(III) e de seus dímeros supramoleculares através do uso de *DFT*, a fim de verificar como grupos substituintes podem diminuir ou impedir suas agregações.

2.2 Objetivos Específicos

Pretende-se selecionar complexos catiônicos de Ir (III) da literatura que exibam luminescência no azul e modificá-los com grupos químicos apropriados de forma a *não* alterar significativamente os seus estados excitados, mas concomitantemente diminuir a energia da dimerização supramolecular. Com isso, almeja-se poder ordenar uma série de complexos de Ir(III) em termos da tendência de agregação para poder identificar os melhores candidatos para serem sintetizados e utilizados com sucesso em *LEEC*'s ou *OLED*'s.

Em termos mais específicos, pretende-se:

- Verificar o papel do empilhamento π na dimerização de complexos catiônicos de Ir (III).
- Modificar complexos pré-existentes de forma a impedir a dimerização supramolecular e manter inalterados os estados excitados.
- Investigar que grupos substituintes são capazes de impedir a agregação dos complexos no estado fundamental e/ou a formação de excímeros.
- Entender como a dimerização destes complexos influencia os seus estados excitados.
- Avaliar a influência do meio químico na tendência de agregação dos complexos.

3 Metodologia

Os complexos catiônicos de Ir(III) mostrados na Figura 11 foram selecionados baseando-se na pré-existência de dados experimentais e no importante fato de que eles possuem forte luminescência na região azul do espectro eletromagnético, especificamente na região 440-460 nm (para R = H e X = [PF₆]⁻).

Figura 12. Estruturas de complexos catiônicos de Ir(III) selecionados da literatura^{17,104}.

O complexo **1** tem como ligantes principais o 2',6'-difluor-2',3'-bipiridina (diFppy) (ligante ciclometalado, em laranja) e bis-imidazol (C[^]C) (ligante ancilar, em azul). Já o complexo **2** tem os ligantes 2-fenilpiridina (ppy) (ligante ciclometalado, em vermelho) e 2-(1H-pirazol-1-il) piridina (pzpy) (ligante ancilar, em ciano). As siglas são colocadas logo em frente ao nome do ligante e serão utilizadas no decorrer da análise de alguns resultados.

3.1 Complexos não modificados

As estruturas **1** e **2** (para R = H e X = [PF₆]⁻) foram otimizadas usando os funcionais PBE0 e as funções de base LANL2DZ⁹⁴ para o Ir(III) e 6-31+G* para os demais átomos. A eficácia do uso deste funcional e da inclusão explícita de contração em complexos de Irídio foram ambos investigados previamente por Prof. Albuquerque³⁷. Para os cálculos de DFT foi utilizado o programa Gaussian 09, sendo que os complexos foram previamente otimizados usando métodos semiempíricos com o programa MOPAC 2012.

Além disso, optou-se por usar o funcional PBE0 por ser um funcional mais atual que o B3LYP e que descreve melhor as transferências de carga, o que é uma vantagem descritiva para o estudo dos estados excitados. Os dados teóricos obtidos usando o funcional PBE0 estão em maior concordância com os valores experimentais do que aqueles usando B3LYP para os complexos de Irídio em estudo.³⁷

Como visa-se a posterior aplicação dos complexos em *OLED*'s ou *LEEC*'s, os cálculos serão feitos não só em vácuo, mas também em ambientes químicos representados por constantes dielétricas semelhantes às encontradas em dispositivos reais usando o modelo contínuo polarizado, do inglês, *PCM*⁹³.

As frequências vibracionais também foram calculadas para confirmar (pela inexistência de frequências negativas) que a geometria otimizada corresponde a um mínimo da energia potencial. Durante a otimização da geometria inicial de moléculas o algoritmo percorre uma superfície de energia potencial, computando o gradiente de convergência energética entre um ponto e outro, o qual se torna cada vez mais próximo mediante os critérios de otimização. O gradiente indica a direção mais viável para a diminuição da energia sobre a superfície de energia potencial. O processo de otimização de geometria vai convergindo para um sistema em que a superfície de energia potencial e as forças se aproximem de zero.

As frequências vibracionais estão atreladas a um sistema estável e, por isso são uma forma de avaliar se a molécula otimizada encontra-se num estado de equilíbrio e mínimo ou em fase de transição e num balanço de máximo energético. As frequências são obtidas a partir do cálculo da segunda derivada da energia com relação as coordenadas dos núcleos atômicos nos seus modos normais de vibração.

Estas frequências são obtidos através do cálculo segunda derivadas de energia, que constituem a matriz hessiana. Estes modos normais estão relacionados ao potencial harmônico $V(x) = \frac{1}{2}kx^2$. Para cada energia e respectiva coordenada há uma função representativa, onde para $k > 0$ a função admite uma concavidade voltada para cima, e para $k < 0$, concavidade voltada para baixo, como segue abaixo na Figura 12 da superfície de potencial.

Figura 13. Superfície de energia potencial relativa as frequências vibracionais.

A otimização e estudo quântico em cálculos de DFT não descrevem bem as interações de dispersão, ligadas as forças de Van der Waals e interações dinâmicas entre espécies químicas de um sistema. Sendo assim, o Gaussian 09 permite aplicar um fator de dispersão empírico, onde para tal estudo foram realizados cálculos baseados no fator de Grimme^{97,99}. A inclusão deste fator se torna importante já que o sistema será estudado tanto para monômeros quanto para dímeros, objetivando obter alguma indicação de interação supramolecular entre os complexos no dímero, sendo estas de natureza de Van der Waals, as quais são bem descritas pela dispersão.

Em seguida, a natureza e energia dos estados excitados daqueles complexos foram calculadas com *DFT* dependente do tempo (*TDDFT*) usando as respectivas estruturas otimizadas no estado fundamental. Foram calculados os estados singletos e tripletos.

Dímeros do mesmo complexo, isto é, **1+1** e **2+2** foram construídos usando as estruturas previamente otimizadas de **1** e **2** (ver Figura 13, reação I). As energias de formação de cada dímero foram calculadas levando em conta o erro de superposição de base (do inglês, *BSSE* – *Basis Set Superposition Error*) através da correção de Counterpoise.¹⁰⁰

O Erro BSSE surge quando se trata grandes sistemas envolvendo diferentes espécies interagentes, tais como monômeros de um dímero. Assim, quando se faz a otimização do dímero, por exemplo, as funções de base descrevem as interações intermoleculares entre os fragmentos, de modo que há uma redução da energia do sistema. Por outro lado, a otimização do monômero isolado não leva em conta tais interações, isto é, a energia não é estabilizada como no dímero. Portanto, a energia do sistema total no dímero é menor que a soma das energias dos monômeros isolados.

A energia sem correção é dada por:

$$\Delta AB(Q) = EAB(Q, AB) - EA(A) - EB(B)$$

Equação 42

Onde $EAB(Q, AB)$ é energia do dímero com um conjunto de base AB com geometria Q . Similarmente, EA e EB são as energias dos monômeros com conjunto de bases A e B , respectivamente. Uma forma de corrigir o erro é aumentar o conjunto de base. Este método melhora a área que abrange o sistema e provê melhores resultados na descrição das interações intermoleculares. Infelizmente, não é sempre possível fazer isso, especialmente em sistemas muito grandes, por causa do custo computacional. Assim, uma outra abordagem é calcular o erro com a correção de *counterpoise*, em que este gera resultados aproximados quanto ao se fazer uso de maiores conjuntos de base.

A energia com correção é então, dada por:

$$\Delta AB_{CC}(Q) = EAB(Q, AB) - EA(Q, AB) - EB(Q, AB) \quad \text{Equação 43}$$

Onde a diferença é que EA e EB são otimizados usando o mesmo conjunto de função de bases e geometria do dímero. Dessa forma, conjuntos de base idênticos são empregados para estimar as três energias, fornecendo melhores resultados na descrição do sistema.

Os estados excitados singletos e tripletos foram calculados para os dímeros mostrados na Figura 14 (**reação I**) usando a técnica de *TDDFT* e respectivas geometrias pré-otimizadas no estado fundamental. Esses dados forneceram informações valiosas sobre a possível formação de excímeros (=dímero excitado), à qual vem sendo investigada como a possível causa do deslocamento batocrômico da emissão daqueles complexos em *LEEC*'s, o que normalmente leva à perda da sua emissão original no azul.

Figura 14. Reações de dimerização de complexos octaédricos ($M = Ir(III)$) não modificados (reação I, $R = H$) e modificados (reação II) com os grupos R mostrados na Figura 3. A região em vermelho entre os centros metálicos dos dímeros é onde pode ocorrer empilhamento π . Observe que os grupos R estão desenhados fora da região de empilhamento π , o que facilita a visualização, mas situações onde estes grupos estão na região de empilhamento π serão também investigados.

3.2 Complexos modificados

O mesmo procedimento descrito na seção 3.1 foi repetido aqui, mas usando complexos de Ir(III) com estruturas contendo diferentes grupos R (**Figura 15**).

Figura 15. Grupos R usados para modificar os complexos 1 e 2 mostrados na Fig. 11. Os asteriscos mostram onde ocorre a ligação e não representam átomos de carbono.

É importante perceber que os grupos mostrados na Figura 15 não são grandes demais para bloquear o (necessário) transporte de carga envolvendo os complexos catiônicos que ocorre em *LEEC's* ou *OLED's*.

Finalmente, dímeros dos complexos foram investigados, como mostrado na Figura 14, **reação II**. É de se observar que os grupos **R** (Figura 14, reação II) estão desenhados fora da região de empilhamento π , o que facilita a visualização, mas situações onde estes grupos estão na região de empilhamento π serão também investigados.

Os complexos diméricos aqui analisados serão nomeados com o número do complexo matriz, **1** ou **2**, seguido do número correspondente ao grupo substituinte, sendo **1-0** o complexo 1 sem substituinte, **1-1** o complexo 1 com o grupo 1 (metila), **1-2** o complexo 1 com o grupo 2 (isopropila), **1-3** o complexo 1 com o grupo 3 (isobutila), **1-4** o complexo 1 com o grupo 4 (sec-butila), e assim sucessivamente. Da mesma forma será feito para o complexo 2. Para saber o tipo de complexo sendo tratado, se monômero ou dímero, isso sempre será especificado no decorrer do texto.

A escolha dos grupos **R** mostrados na Figura 15 deve-se ao fato de que não se almeja uma alteração pronunciada dos estados excitados dos complexos **1** e **2**, mas somente conservá-los com aproximadamente a mesma energia e ao mesmo tempo impedir os complexos de formarem dímeros supramoleculares (no estado fundamental) ou excímeros. Grupos doadores ou retiradores fortes, assim como grupos com sistemas π deslocalizados não seriam apropriados para esta investigação.

É importante dizer que foi simulado via PCM o solvente CH_2Cl_2 (DCM) para cálculos

preliminares, seguido pelo uso de uma constante dielétrica apropriada (**3.0**). Esta constante representa as matrizes orgânicas comumente usadas para o desenvolvimento de dispositivos luminescentes, **PEDOT** (Poly(3,4-etiilenodioxitiofeno)), **BCP** (batocuproina; 2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolina), **CBP** (4,40-N'N'-dicarbazol-bifenil), **SimCP** (9,9'-(5-(trifenilsilil)-1,3-fenileno) bis-(9H-carbazol)) e outros.¹⁰¹⁻¹⁰³

A comparação dos resultados obtidos nas duas seções acima nos permitiu ver quais modificações levam a:

- Diminuição da tendência de agregação
- Diminuição da tendência de formação de excímeros
- Inalteração da energia dos estados excitados responsáveis pela emissão azul

4 Resultados e Discussão

Aqui será tratada a descrição dos complexos de irídio **1** e **2**, onde as estruturas foram pré-otimizadas o programa MOPAC 2012, e por fim, otimizadas com o programa de cálculos quânticos Gaussian09. As discussões iniciais abrangerão os cálculos obtidos pelo método DFT/TDDFT para o complexo 1-0, onde serão feitas algumas considerações sobre o método de cálculo empregado, visando otimizar a metodologia para a análise dos demais complexos. Pelo fato de a pesquisa lidar com complexos catiônicos de irídio (carga +1), buscou-se balancear a carga com a inclusão de um contraíon (PF_6^-), o qual tem sido relatado em algumas pesquisas. Antes da inclusão foi necessário fazer uma previsão acerca da melhor localização do contraíon, baseando-se na densidade de carga obtida pela superfície do potencial eletrostático molecular (MEP). Este foi obtido por meio do programa gratuito Gabedit (versão 2.4.8). O programa permite a análise de arquivos de saída (outputs) obtidos de inúmeros programas computacionais, inclusive o MOPAC e Gaussian. Dessa forma, obteve-se o MEP do monômero 1-0 (Figura 16).

Figura 16. Molecular Eletrostatic Map (MEP) do complexo 1-0. Intervalo de Grid (5.000-11.000)

As regiões de menor densidade de carga (em azul) detém maior probabilidade de interagir com o contraíon negativamente carregado. Visualizando o mapa eletrostático foi

possível verificar onde havia maior interação entre o contra-íon e o complexo.

O contra-íon foi incluído junto ao complexo e submetido novamente a uma pré-otimização usando a mecânica molecular no Avogadro, porém fazendo restrições na geometria do complexo, já que este já havia sido otimizado anteriormente, ficando a cargo do programa convergir o sistema para um de maior estabilidade, levando em conta a presença de uma espécie química estabilizante de carga.

Após a otimização prévia, os complexos foram submetidos a cálculos semiempíricos com o MOPAC, seguido da otimização final com o Gaussian, onde a única modificação dos parâmetros já descritos foi a carga total do sistema que passou a ser nula ($charge=0$) com a inclusão do contra-íon. Obteve-se, portanto, o MEP ilustrado na Figura 17.

Figura 17. Complexo 1-0 otimizado com contra-íon. Intervalo de Grid (6.000-13.000)

Após isso, foi construído o dímero do complexo 1-0. Optou-se por fazer inicialmente uma análise inicial apenas desse complexo, já que o outro apresenta características semelhantes em termos estruturais e de propriedades. O intuito dessa análise seria otimizar a metodologia de cálculos computacionais para que fossem posteriormente empregados aos demais complexos, haja visto a demanda computacional até então exigida, além da grande quantidade de complexos e distintas conformações estudadas.

4.1 Avaliação das funções de base e funcionais de DFT

O problema com relação a demora e alto custo computacional dos cálculos mobilizou a prática de um teste com relação as funções de base, onde constatou-se que as funções de base com parâmetros de “difusão (+)” acarretavam em um grande aumento do tempo de conclusão

dos cálculos.

Tendo em vista que esse parâmetro é de maior importância para os complexos onde há a presença de alguma espécie química com expansão da nuvem eletrônica, tal como o ânion utilizado (PF_6^-), foi realizado o cálculo com as bases 6-31G* e 6-31+G* para o complexo 1-0 com contração a fim de verificar suas influências para o espectro de absorção e demais propriedades.

Dessa forma foi obtido o espectro da Figura 18, onde a adição da função difusa (+) teve um mínimo efeito para a banda de absorção, diferindo por somente 0.06 eV, o equivalente a 3 unidades manométricas. Com isso, a fim de manter um rigoroso equilíbrio entre o uso ou não-uso da função difusa, esta passou a ser inclusa apenas nos complexos com a presença de contração, onde seria aplicada apenas aos átomos que o compõe, no caso P (Fósforo) e F (Flúor), e não mais a todo o sistema³⁷.

Figura 18. Comparação de funções de base para o estudo do complexo de irídio (com contração).

A figura 19 descreve a comparação de gaps energéticos (LUMO-HOMO) para ambas as funções de base no estudo do complexo de irídio. A diferença é pouco pronunciável, demonstrando à priori, a possibilidade de descartar a função difusa nos demais cálculos.

Figura 19. Gaps comparativos de funções de base 6-31G* e 6-31+G* (com contração).

A escolha do funcional se deve a pesquisas que reportam uma melhor acurácia do PBE0 em relação ao B3LYP, sendo que o primeiro reproduz com bastante confiabilidade propriedades de sistemas onde há a transferência de carga, inerente aos metais de transição mais pesados. Além disso, os dados experimentais foram melhor reproduzidos usando o PBE0. O complexo 1-0 foi analisado usando os dois funcionais mais empregados para cálculos de TDDFT, o que pode ser verificado na figura 20. Nela, o PBE0 concede um espectro de absorção com pico mais fiel ao dado experimentalmente (em torno de 236 nm), onde a diferença entre ambos os funcionais chega a 0.82 eV de energia ou cerca de 46 unidades manométricas.

Figura 20. Espectro comparativo dos funcionais PBE0 e B3LYP.

Os cálculos dos monômeros e dímeros com contraíon deram-se a partir da nova abordagem, com a aplicação do funcional PBE0 e funções de base 6-31G* para os átomos leves, 6-31+G* para o Fósforo (P) e Flúor (F) e LANL2DZ para o Irídio. Quanto aos monômeros e dímeros sem contraíon, estes foram otimizados também com funcional PBE0, porém somente com função de base 6-31G* para todos os átomos leves e LANL2DZ para o Irídio, já que o complexo não apresenta contraíon negativamente carregado.³⁷

4.2 Avaliação da influência do contraíon e do solvente

Para essa análise os cálculos foram realizados levando em conta a influência do meio, fazendo uso de um solvente implícito correspondente ao Diclorometano (DCM), já que o complexo é experimentalmente estável nesse solvente e já reportado na literatura. Todos os cálculos obtidos conferiram convergência dentro dos critérios do programa Gaussian 09, além da presença de somente frequências vibracionais positivas, o que sugere confiabilidade quanto a essas estruturas equilibradas em um possível mínimo energético.

Com os resultados descritos na Figura 21 é observado que para o monômero e o dímero o contraíon tem uma contribuição desprezível para o pico de absorção teórico, dado o fato que

os espectros coincidem em aproximadamente 241 nm e 281 nm, respectivamente, para os monômeros e dímeros. Esse levantamento corrobora e sustenta a ideia de se poder usar uma função de base menor, como a 6-31G* para o estudo dos complexos de Irídio.

Figura 21. Influência do contraíon para o espectro de absorção do monômero e dímero. A seta azul indica a emissão experimental em 440 nm e a vermelha indica a excitação tripleto de mais baixa energia calculada, em torno de 417 nm.

Além disso, o espectro de absorção do dímero é deslocado para a região do vermelho no espectro com relação ao monômero (deslocamento batocrômico), o que sugere a possível formação de interações supramoleculares entre os fragmentos no complexo.²⁹⁻³¹

A avaliação da influência do solvente e do contraíon foram ainda comparadas na Figura 22, usando os mesmos critérios de otimização (funcional PBE0 e funções de base 6-31G*) para o complexo 1-0 com contraíon em presença de DCM, sem contraíon na presença de DCM, com contraíon em vácuo, além de somente o complexo em vácuo sem contraíon.

Figura 22.. Espectros comparativos de absorção para o complexo 1-0 descrevendo a influência do contra-íon e do solvente.

O que se nota é a importância de se considerar o complexo em algum potencial externo, podendo ser tanto o contra-íon ou mesmo o DCM. Considerando o complexo em meio a DCM, não há diferença notável em considerar ou não o contra-íon, pois o pico de absorção coincide em 241 nm. Esta poderia ser também uma abordagem viável de se adotar, ou seja, desprezar o efeito do contra-íon e usar apenas o DCM para otimização dos cálculos junto a funções de base mais simples, apenas com polarização inclusa.

Abaixo uma comparação das excitações de menor energia para os complexos 1-0 e respectivos dímeros, considerando a presença ou não de DCM, objetivando uma análise acerca das mudanças dos estados excitados. As **Tabelas 2 e 3** mostram as principais contribuições dos orbitais moleculares calculados para o complexo 1-0 com contra-íon e respectivo dímero, em vácuo e DCM, respectivamente, levando em conta os estados de menor energia.

Tabela 2. Contribuições energéticas dos estados excitados dos tripletos e singletos de mais baixa energia para o complexo 1-0 e seu respectivo dímero com e sem contra-íon, em vácuo.

Complexos	Estados	E (nm)	Excitações Dominantes
Monômero com contraíon	T ₁	422 nm	H-3→LUMO (33%) H-2→LUMO (15%) H-4→LUMO (9%) H-4→L+2 (7%)
	S ₁	354 nm	HOMO→LUMO (91%) H-2→LUMO (5%)
Monômero sem contraíon	T ₁	414 nm	H-1→LUMO (36%) HOMO→LUMO (28%) H-1→L+3 (5%) HOMO→L+2 (4%) H-1→L+1 (3%) H-1→L+2 (3%)
	S ₁	324 nm	HOMO→LUMO (74%) H-2→LUMO (9%) HOMO→L+1 (6%) H-3→LUMO (3%) H-1→LUMO (3%)
Dímero com contraíon	T ₁	420 nm	H-4→LUMO (28%) H-8→LUMO (16%) H-7→LUMO (15%) H-9→LUMO (13%) H-8→L+2 (6%)
	S ₁	344 nm	H-4→LUMO (93%)
Dímero sem contraíon	T ₁	418 nm	HOMO→L+4 (34%) H-1→L+4 (22%) HOMO→L+3 (12%) HOMO→L+8 (5%) HOMO→L+6 (4%)

S_1	330 nm	HOMO→LUMO (88%) H-1→LUMO (12%)
-------	--------	---

Tabela 3.. Contribuições energéticas dos estados excitados dos tripletos e singletos de mais baixa energia para o complexo 1-0 e seu respectivo dímero com e sem contra-íon, em DCM

Complexos	Estados	E (nm)	Excitações Dominantes
Monômero com contraíon (DCM)	T_1	412 nm	H-2→LUMO (38%) H-1→LUMO (19%) H-4→LUMO (7%) HOMO→LUMO (6%) H-4→L+2 (4%) H-2→L+2 (6%)
	S_1	329 nm	HOMO→LUMO (90%) H-1→LUMO (3%)
Monômero sem contraíon (DCM)	T_1	414 nm	H-2→LUMO (26%) H-1→LUMO (25%) HOMO→LUMO (10%) H-4→LUMO (3%) H-4→L+2 (2%) H-4→L+3 (2%) H-2→L+1 (4%)
	S_1	327 nm	HOMO→L+1 (92%) HOMO→LUMO (4%)
Dímero com contraíon (DCM)	T_1	412 nm	H-7→L+2 (25%) H-1→LUMO (13%) H-7→LUMO (11%) H-1→L+2 (13%) H-7→L+4 (5%) H-7→L+6 (5%)
	S_1	330 nm	H-1→LUMO (52%) H-1→L+2 (39%) HOMO→LUMO (2%) HOMO→L+2 (2%)

Dímero sem contraíon (DCM)	T_1	412 nm	H-2→L+2 (27%) HOMO→L+2 (14%) H-3→L+3 (12%) H-5→L+3 (4%) H-3→L+2 (5%) H-3→L+5 (2%) H-3→L+7 (4%) H-2→L+3 (4%) H-5→L+5 (2%)
---------------------------------------	-------	--------	---

A Figura 23(a) mostra gaps energéticos para o complexo de irídio com diferentes combinações, mostrando a comparação de monômeros e dímeros com ou sem contraíon: **A** = monômero com contraíon, **B** = monômero sem contraíon, **C** = dímero com contraíon e **D** = dímero sem contraíon. A Figura 23(b) mostra a importância do solvente para a estabilização do dímero. No primeiro caso é observado que para os dímeros existe uma pequena mudança no gap, por que um monômero (fragmento) age como um potencial externo estabilizante para o outro monômero no dímero. No segundo caso é possível notar uma grande diferença quanto a considerar um meio dielétrico ou não, já que o gap do dímero com contraíon, mas sem DCM é de **4.09 eV**. Quando se considera o dímero em DCM o gap torna-se similar, **4.63 eV** e **4.68 eV** com e sem contraíon, **F** e **G**, respectivamente.

Figura 23. (a) Gaps comparativos de monômeros (A e B) e dímeros (C e D) com e sem contraíon (em DCM). (b) Gaps comparativos do dímero 1-0 com contraíon e sem DCM (E), sem contraíon e com DCM (F) e com ambos (G).

Abaixo estão os mais importantes estados excitados calculados, onde são descritos o singlete e os dois tripletos de menor energia para o complexo 1-0 e seu correspondente dímero com e sem contraíon, em vácuo (Figura 24) e em DCM (Figura 25). A adição de um meio dielétrico aumenta ligeiramente a energia dos estados excitados singletos³⁷, enquanto deixa praticamente inalterados os estados tripletos. Além do mais, a avaliação dos estados excitados permite elucidar a pouca importância do contraíon quando se considera o meio dielétrico, pois ele só altera significativamente os estados singletos, porém em vácuo.

Figura 24. Estados excitados dos tripletos e singletos de mais baixa energia para o complexo 1-0 e seu respectivo dímero com e sem contraíon, em vácuo.

Figura 25. Estados excitados dos tripletos e singletos de mais baixa energia para o complexo 1-0 e seu respectivo dímero com e sem contraíon, em DCM (Diclorometano).

Para o monômero com contraíon houve uma variação na energia do singlete de aproximadamente **0.22 eV** do sistema em vácuo (**3.50 eV**) para aquele em DCM (**3.77 eV**). Para o dímero, também com contraíon houve uma variação de **0.17 eV** do sistema em vácuo (**3.59 eV**) para o com DCM (**3.76 eV**). Para os estados tripletos as mudanças foram praticamente desprezíveis. Além disso, é importante salientar que em vácuo os complexos, tanto monômero quanto dímero (neste um pouco mais) há uma pequena diferença energética entre os dois estados tripletos de mais baixa energia. Contudo, quando se vai para o sistema em DCM eles praticamente tornam-se degenerados, contabilizando a mesma energia.

Com isso, as excitações correspondentes a estes estados têm bandas justapostas. Conclui-se, portanto, que o meio dielétrico é o mais importante fator estabilizante dos estados excitados dos complexos catiônicos de irídio aqui estudados, uma vez que aumenta a dinâmica vibracional do sistema e, conseqüentemente, leva a energias de excitação de maior energia (deslocamento para o azul). Ademais, isso mostra boa aplicabilidade das suposições iniciais, já que o estado tripleto é aquele responsável pelas propriedades as quais se deseja alcançar para dispositivos eletroluminescentes, as de fosforescência. A pouca alteração desses estados é um dos objetivos dessa pesquisa.

4.3 Cálculos dos estados excitados para o dímero do complexo 1

Os cálculos de estados excitados para o complexo 1 permitiram obter os espectros de absorção, além das excitações previstas para os estados singletos e tripletos. Os resultados descritos na Figura 26 mostram o espectro de todos os complexos, contudo em vácuo, para fins de comparação. Tais resultados tendem, ainda, a elucidar a tendência das mudanças dos gaps energéticos com a modificação dos grupos substituintes. Como pode ser visto (Figura xxxx), o **complexo 1-7** mostra o maior gap energético, **4.67 eV**, e um pico de absorção máximo em torno de **272 nm**, enquanto que o dímero do complexo matriz (1-0) apresenta o menor gap de energia, **4.10 eV** e um pico a **277 nm**. Este deslocamento para o azul com relação ao dímero matriz é visto também para os demais dímeros, mostrando um potencial uso dos grupos substituintes propostos neste trabalho para o desenvolvimento de novos dispositivos luminescentes.

Figura 26. Espectro de absorção teórico para os complexos substituídos de (1).

Figura 27. Gaps energéticos para os dímeros do complexo 1, em vácuo, para fins de comparação.

Considerando os resultados de TDDFT obtidos para os dímeros em um meio dielétrico ($\epsilon = 3.0$, veja Figura 28), os quais simulam um potencial externo de determinados dispositivos eletroluminescentes, é visto que os espectros mostram uma ligeira similaridade com os resultados anteriores. O pico de absorção máximo para o dímero do complexo matriz (0) é em torno de **280 nm**, enquanto que para os complexos modificados há variações de **275 nm** e **272 nm**. Este último é o pico correspondente ao **dímero 1-1**, ou seja, houve um deslocamento hipsocrômico de sua absorção (deslocamento para o azul), o que o coloca como um complexo com boas aplicabilidades pela possibilidade de uma emissão na faixa do azul puro. A partir dos cálculos realizados em vácuo para aqueles em meio dielétrico houve um aumento significativo dos gaps energéticos (Figura 29) para o **complexo 1-6**, de aproximadamente **0.13 eV**, ao passo que o complexo matriz teve um aumento considerável de **0.40 eV**, seguidos dos **complexos 1-2** e **1-3** que aumentaram **0.37 eV** e **0.36 eV**, respectivamente. Todos os complexos tiveram um gap maior que o complexo 1-0 (**4.50 eV**) e menores que o complexo 1-7 (**4.79 eV**).

Figura 28. Espectros de absorção calculados para os dímeros do complexo 1, em meio dielétrico ($\epsilon=3.0$).

Figura 29.. Gaps energéticos para os dímeros do complexo 1, em dieleto ($\epsilon=3.0$)

4.4 Análise populacional das excitações tripleto do complexo 1

As composições dos estados excitados tripleto em termos de HOMO – $n \rightarrow$ LUMO + n ($n = 1-5$) para os dímeros 1-0, 1-1, 1-5 e 1,6 são mostrados na tabela ppp. Optou-se por mostrar apenas destes complexos, em vista de representarem as diferentes mudanças de interação entre monômeros (adiante serão mostradas as energias de ligação), gaps energéticos, além dos outros

apresentarem similaridades. Os complexos foram analisados com a adição da constante dielétrica que simula grosseiramente a de uma matriz hospedeira dos complexos emissores em um dispositivo eletroluminescente ($\epsilon = 3.0$). Os ligantes são acompanhados de um índice que indica a qual fragmento pertencem, se monômero 1 ou monômero 2 em um dímero.

Tabela 4. Análise populacional dos estados excitados tripleto de menores energias do complexo 1.

Dímeros	Estados	λ (nm)	Excitações Dominantes	Ir ₍₁₎	Ir ₍₂₎	ppy ₍₁₎	C [^] C (1)	ppy ₍₂₎	C [^] C (2)
Dímero 1-0	T ₁	414	H-1→L+3 (24%); HOMO→L+2 (21%); H-1→L+2 (19%).	22→3	0→0	62→93	16→4	0→0	0→0
	T ₂	413	H→L+3 (26%); H-3→L+2 (16%); H-3→L+3 (11%); H-1→L+2 (10%); HOMO→L+2 (7%); H-3→L+6 (4%).	23→3	0→0	61→93	16→4	0→0	0→0
Dímero 1-1	T ₁	411	H-2→L+2 (43%); HOMO→L+2 (17%); H-2→L+3 (6%); H-3→L+2 (3%).	23→2	1→0	57→92	16→4	2→1	1→0
	T ₂	410	H-1→LUMO (32%); H-6→LUMO (27%); H-8→LUMO (11%); H-8→L+4 (5%); H-5→LUMO (3%).	2→0	21→3	4→0	2→0	55→92	16→4
Dímero 1-5	T ₁	408	H-2→L+2 (42%); HOMO→L+2 (11%); H-3→L+2 (9%); H-7→L+5 (3%); H-3→L+5 (3%); H-2→L+5 (3%).	2→0	22→3	5→4	1→0	55→89	16→4
	T ₂	408	H-5→LUMO (15%); H-1→L+1 (15%); H-6→L+1 (13%); H-1→LUMO (12%); H-8→L+1 (6%); H-8→L+6 (4%).	22→3	3→0	50→90	15→4	7→3	2→0
Dímero 1-6	T ₁	412	H-1→LUMO (24%); H-1→L+1 (17%);	1→0	19→3	3→1	1→0	65→93	11→3

			H-5→LUMO (16%); H-5→L+1 (13%); H-5→L+6 (3%); H-1→L+6 (2%).						
T ₂	411		H-2→L+2 (44%); HOMO→L+2 (18%); H-2→L+3 (6%); H-2→L+7 (3%); H-8→L+7 (2%); H-3→L+7 (2%); HOMO→L+7 (2%).	21→2	1→0	62→93	13→4	3→1	1→0

Analisando o complexo matriz (complexo 1-0) verificou-se a natureza da excitação tripleto de mais baixa energia, sendo que a tabela anterior ilustra um caráter misto de MLCT e LLCT, as quais dependem especialmente da transferência de carga do metal para os ligantes e também entre os ligantes. Tal informação está em concordância com resultados obtidos em estudos prévios³⁴. Os estados T₁ e T₂ são praticamente degenerados, como já visto anteriormente (em DCM), e são caracterizados por uma transição a partir dos orbitais HOMO – 1 e HOMO para o LUMO + 2 e LUMO + 3, com caráter misto. As excitações majoritárias surgem a partir dos orbitais ligantes $d\pi$ do átomo de Ir para o orbital π antiligante dos grupos C^N nos ligantes ciclometalantes (2',6'-difluoro-2,3'-bipyridine).

Além dos mais foram calculadas de maneira aproximada as contribuições antes e após as excitações nos diferentes grupos do complexo dimérico. Nota-se, a partir da Tabela 4 que para o estado tripleto de menor energia (T₁) houve uma transição de um estado misto em que o irídio representava 22% de contribuição energética para um estado misto em que este tem apenas 3%, ao passo que os ligantes C^N e e C^C (bis-imidazólio carbeno) tiveram suas contribuições alteradas, respectivamente, de 62% no estado anterior para 93% no estado final (+31%) e de 16% para 4% (-12%). Isso se repete de maneira similar, com valores praticamente idênticos para a excitação (T₂), visto que são estados degenerados.

Observa-se que as transições ocorrem preferencialmente entre um mesmo monômero dentro do complexo dimérico, pelo menos para os dois primeiros estados tripletos. Não foi verificado nenhuma transferência de carga entre dois monômeros no dímero via orbitais moleculares, seja eles ligantes ou antiligantes. Contudo, deve haver algum tipo de interação entre os monômeros a fim de justificar o deslocamento batocrômico para o dímero em relação a aqueles (Figura 21). Isto pode ser entendido a partir da Figura 30, em que são indicadas a

formação de uma ligação de hidrogênio entre o flúor de um monômero e o hidrogênio de outro monômero.

Figura 30. Interação de hidrogênio entre os monômeros no dímero 1-0. Os hidrogênios são representados em ciano, os flúors em roxo, nitrogênio em azul e carbono em cinza.

Na Tabela 5 estão os orbitais envolvidos nas principais transições, suas energias e respectivas contribuições (%) dos grupamentos de ambos os fragmentos do dímero. Os índices subscritos indicam o fragmento (monômero) a qual pertencem os grupos. É de se observar que estes orbitais estão sempre concentrados em algum dos monômeros, sem sobreposição entre ambos. E de fato, há uma alternância na ocupação dos orbitais pelos dois fragmentos (monômeros) com valores semelhantes. Por exemplo, nos orbitais LUMO + 2 e LUMO + 3 há uma ocupação similar do ligante ppy₍₁₎ ao ligante ppy₍₂₎ dos orbitais LUMO + 4 e LUMO + 5 (em torno de ~90%).

A presença de um caráter MLCT fica mais evidente ainda ao verificar-se que os orbitais HOMO – X tem boa parte de sua ocupação centrada nos centros metálicos, além da contribuição dos ligantes. Nos orbitais LUMO, no entanto, praticamente toda a contribuição provém dos ligantes ppy dos monômeros, não havendo uma distribuição regular sobre todo o complexo.

Tabela 5. Contribuições dos ligantes e metais para os orbitais de fronteira do complexo 1-0.

Orbitais	ENERGIA	Ir1	ppy1	C [^] C1	Ir2	ppy2	C [^] C2
H - 5	-8.063	0	0	0	35	41	24
H - 4	-7.977	36	34	30	0	0	0
H - 3	-7.862	21	67	12	0	0	0
H - 2	-7.838	0	0	0	36	46	18

H - 1	-7.764	24	63	13	0	0	0
HOMO	-7.586	39	45	14	0	0	0
LUMO	-3.084	0	0	0	4	90	6
L + 1	-2.968	0	0	0	5	92	3
L + 2	-2.795	4	91	5	0	0	0
L + 3	-2.766	5	90	5	0	0	5
L + 4	-2.465	0	0	0	4	89	6
L + 5	-2.333	0	0	0	4	92	4

Os principais orbitais são ilustrados na Figura 32, mostrando a densidade de carga sobre o complexo:

Figura 31. Orbitais moleculares de fronteira do complexo 1-0

O complexo 1-1 apresenta as energias dos estados tripletos parecidas com as da matriz, apresentando também um caráter MLCT e LLCT. Para o primeiro estado tripleto (T_1) observa-se valores semelhantes de contribuições percentuais dos grupos para as transições envolvidas, havendo novamente a variação de aproximadamente (-21%) para o átomo de Ir₍₁₎ e (+35) para o ligante ppy₍₁₎. Para o estado T_2 há uma alteração, pois agora há a ocupação do outro fragmento (2) além da pequena contribuição do primeiro fragmento. Ainda assim, as características são bem parecidas com o estado T_1 .

A Tabela 6 detém informações acerca dos principais orbitais e contribuições dos fragmentos:

Tabela 6. Contribuições dos ligantes e metais para os orbitais de fronteira do complexo 1-1.

Orbitais	ENERGIA	Ir1	ppy1	C [^] C1	Ir2	ppy2	C [^] C2
H - 6	-7.957	2	4	1	22	60	11
H - 5	-7.946	24	47	18	2	9	0
H - 4	-7.893	3	2	2	35	38	20
H - 3	-7.846	27	55	14	2	2	1
H - 2	-7.735	28	56	16	0	0	0
H - 1	-7.703	0	2	0	39	42	17
HOMO	-7.563	40	43	17	0	0	0
LUMO	-2.852	0	0	0	5	92	3
L + 1	-2.765	0	2	0	4	88	6
L + 2	-2.721	4	90	6	0	0	0
L + 3	-2.674	5	91	4	0	0	0
L + 4	-2.226	0	0	0	7	86	7
L + 5	-2.120	5	87	8	0	0	0

Conforme já relatado no complexo matriz é também observável que os orbitais HOMO – n ($n = 1 - 5$) englobam contribuições balanceáveis tanto do centro metálico quanto dos ligantes, havendo também alternância de localização majoritária entre os fragmentos. Os orbitais LUMO + n ($n = 1 - 5$) novamente apresentam o mesmo comportamento do complexo matriz, onde a localização da densidade se dá exclusivamente nos ligantes, alternando de maneira majoritária entre os fragmentos. No entanto, no complexo 1-1 é possível notar nos orbitais HOMO – n ($n=5,6$) mais externos, participações de ambos os fragmentos para suas densidades de cargas, embora a de um deles seja mais sensível e pouco apreciável. Os principais orbitais são ilustrados na Figura 32.

Figura 32. Orbitais moleculares de fronteira do complexo 1-1.

Relacionado ao complexo 1-5 este também apresenta características de transição MLCT como os demais complexos, alternando entre transições localizadas especialmente em um dos monômeros do dímero para os dois estados tripleto de menor energia. As taxas de transferência de carga permanecem bastante similares, onde é possível ver, por exemplo, que na excitação (T_1) há uma variação da composição da densidade do $\text{Ir}_{(2)}$ de 22% para 3% (-19%, doação de carga), sendo que para o ligante $\text{ppy}_{(2)}$ há um aumento dessa densidade de 55% para

89% (+34%). Do ligante $C^*C_{(2)}$ há uma transferência de carga, pois este varia em sua composição de 16% no estado inicial para apenas 4% no estado final (-12%).

No estado (T_2) há a alternância para o outro monômero, tendo sua participação majoritária nos estados iniciais e finais da transição. Aqui, há a transferência de carga do $Ir_{(1)}$ e do $C^*C_{(1)}$ para o ligante $ppy_{(1)}$, alterando suas densidades de cargas iniciais para, respectivamente, 22% $\rightarrow$ 3% (-19%) e 15% $\rightarrow$ 4% (-11%), havendo aumento da contribuição em termos de densidade do ligante $bpy_{(1)}$, de 50% para 90% (+40%).

As contribuições dos grupos ligantes de ambos os monômeros do dímero são tidas na Tabela 7, contabilizando-se os principais orbitais envolvidos nas transições dos estados tripletos de menor energia.

Tabela 7. Contribuições dos ligantes e metais para os orbitais de fronteira do complexo 1-5

Orbitais	ENERGIA	Ir1	ppy1	C^*C1	Ir2	ppy2	C^*C2
H - 5	-7.916	35	43	19	1	2	0
H - 4	-7.902	1	2	0	39	35	23
H - 3	-7.758	1	0	0	18	75	6
H - 2	-7.730	0	2	0	33	47	18
H - 1	-7.727	39	40	17	2	2	0
HOMO	-7.527	0	0	0	37	48	15
LUMO	-2.876	4	90	6	0	0	0
L + 1	-2.822	5	91	4	0	0	0
L + 2	-2.675	0	0	0	5	89	6
L + 3	-2.619	0	0	0	4	92	4
L + 4	-2.286	5	89	6	0	0	0
L + 5	-2.144	0	2	0	4	88	6

Nota-se nesta tabela, como nas outras apresentadas, a preponderância das contribuições dos centros metálicos e ligantes ppy dos monômeros para os orbitais ocupados, além de uma participação apreciável dos ligante C^*C . Lembrando, que essa ocupação ocorre de maneira alternada onde, por exemplo, o orbital H – 2 é principalmente povoado por grupos do monômero 1 e em contrapartida, o orbital H – 3 é povoado pelos grupos do monômero 2. Em relação aos orbitais desocupados, LUMO – n, a situação é redirecionada de maneira majoritária para os ligantes ppy , havendo pouca participação dos centros metálicos.

Além disso, nos orbitais extremos, HOMO – 5 e LUMO + n ($n = 4,5$) aparecem pequenas contribuições do outro monômero que compõe o dímero.

Os orbitais envolvidos nas transições dos tripletos de menor energia são ilustrados a seguir (Figura 33).

Figura 33. Orbitais de fronteira do complexo 1-5

Para o complexo 1-6 é possível notar também a degenerescência dos estados tripletos T_1 e T_2 , contando ambos com características MLCT (preponderância, como nos demais complexos) e LLCT. Transições envolvendo o primeiro estado tripleto mostram que o Ir₍₂₎ tem sua composição variada do estado inicial para o final, de aproximadamente 19% para 3% (-16%), enquanto os ligantes C[^]C₍₂₎ e ppy₍₂₎ perdem (11% → 3%) e ganham (65% → 93%) densidade de carga, respectivamente. Por outro lado, o estado tripleto T_2 alterna tais transições para o monômero 1, sendo transferidos do Ir₍₁₎ 19% de densidade de carga, concomitantemente com a transferência de carga do ligante C[^]C₍₁₎ (9%) para o ligante ppy₍₁₎. Os orbitais moleculares das principais transições são descritos na Tabela 8 juntamente das ocupações provenientes dos grupos ligantes de ambos os monômeros do dímero.

Tabela 8. Contribuições dos ligantes e metais para os orbitais de fronteira do complexo 1-6.

Orbitais	ENERGIA	Ir1	ppy1	C [^] C1	Ir2	ppy2	C [^] C2
H - 5	-7.818	0	2	0	12	83	3
H - 4	-7.811	0	2	0	40	37	21
H - 3	-7.768	27	59	14	0	0	0
H - 2	-7.671	25	62	13	0	0	0
H - 1	-7.591	0	2	0	36	48	14
HOMO	-7.499	37	47	14	0	2	0
LUMO	-2.737	0	0	0	4	91	5
L + 1	-2.719	0	0	0	6	89	5
L + 2	-2.666	4	90	6	0	0	0
L + 3	-2.618	5	91	4	0	0	0
L + 4	-2.188	0	1	0	5	87	7
L + 5	-2.111	5	88	6	0	1	0
L + 9	-1.505	8	31	45	2	5	9

Os principais orbitais das transições tripletos de menor energia são descritos na Figura 34. O grupo substituinte foi omitido por conta da complicada visualização.

Na Figura 35, por sua vez, o estado excitado singlete do dímero do complexo 1-6 é descrito pela superposição de orbitais moleculares na região intermolecular entre os anéis de piridina de ambos os monômeros (LUMO + 9 do dímero 1-6). Isso sugere a existência de uma interação supramolecular no estado excitado, possivelmente a formação de um excímero (complexo no estado excitado). A agregação no estado fundamental pode ser parcialmente

descartada, haja visto a ausência de orbitais moleculares ocupados (HOMO) com transferência de carga entre os anéis de piridina dos monômeros.

Embora exista tal possibilidade, os cálculos de estado excitado mostram que as excitações permanecem próximos aos outros complexos, mesmo estes não apresentando o mesmo tipo de interação, apenas aquelas baseadas em ligações de hidrogênio e outras forças de Van der Waals.

Figura 34. Orbitais de fronteira do complexo 1-6.

Figura 35. Sobreposição de densidade de orbitais (LUMO + 9).

4.5 Cálculo da energia de interação com BSSE para o complexo 1

O principal objetivo do estudo levantado até aqui é entender a tendência verificada para a energia de interação entre os monômeros, por intermédio da correção BSSE. Portanto, as interações foram avaliadas segundo os distintos grupos substituintes empregados no presente trabalho (Figura 36).

Figura 36. Energias de interação entre monômeros no dímero com e sem correção BSSE.

De modo geral, a tendência verificada é a diminuição da energia de interação (valores cada vez mais positivos) com consequente desestabilização desses sistemas, embora haja aumentos sensíveis do complexo **1-1** para o **1-2** e do **1-5** para o **1-6**, sendo que os valores das energias de interação são dados em **kcal/mol**. Os números acima das barras indicam o aumento do valor energético da excitação tripleto de menor energia (**eV**) em relação ao complexo matriz. O complexo que apresentou o maior aumento da energia do estado tripleto T_1 foi o **1-5** (**+0.042 eV**), seguido dos complexos **1-7** (**+0.027 eV**), **1-4** (**+0.023 eV**) e **1-2** (**+0.022 eV**). É de se notar ainda que tais variações da energia do tripleto seguem a mesma tendência da energia de interação, ou seja, como está havendo menor agregação maior é a energia de excitação, pois o dímero manteve conservada as propriedades da natureza de estados excitados do monômero, o que concede bons resultados na promoção destes complexos para o desenvolvimento de novos emissores de luz azul.

Percebe-se também, que as energias de interação que não levam em conta a correção de counterpoise (BSSE) são bem menores que aquelas corrigidas, além de que a tendência de desestabilização entre o complexo **1-6** e **1-7** torna-se contrária (há estabilização sem correção BSSE).

As energias dos estados de menor energia são dados na figura xxxx. Nota-se que os Dímeros 5 e 7 foram aqueles que tiveram a maior energia do estado tripleto (T_1), em consonância com desestabilização da energia interativa.

Figura 37. Energias dos estados tripletos de menor energias para os dímeros do complexo 1 substituído.

Com isso, pode-se ordenar os grupos segundo a diminuição de tendência de agregação, como segue (Figura 38). A sequência posta nos diz quais grupos são menos estabilizantes da

dimerização, ou seja, o grupo **7** é mais desestabilizador que o **5**, o **5** mais desestabilizador que o **1** e assim por diante. Quanto mais desestabilizante melhor é o grupo substituinte, pois ele previne e/ou evita a agregação e mantém as energias dos estados excitados altas o suficiente para que se tenha emissão de luz na região azul.

Figura 38. Tendência de agregação para os grupos investigados no complexo 1.

4.6 Cálculos dos estados excitados para o dímero do complexo 2

Os resultados dos cálculos de estados excitados para o complexo 2 em meio dielétrico simulado ($\epsilon_{dieletrico}=3.00debye$) permitiu obter o espectro de absorção da Figura 39. É importante dizer que os cálculos TDDFT para o dímero 3-4 não são exibidos no espectro, já que não houve tempo de calcular as excitações necessárias, apenas os tripletos de menor energia, os quais serão apresentados mais. No entanto, dá para se ter uma ideia da tendência dos dímeros do complexo 2. Nota-se a princípio que o monômero exibe um pico de absorção em torno de 254 nm, bem próximo do valor encontrado experimentalmente de 250 nm, embora experimentalmente tenha sido medido em CH₃CN, mas com constante dielétrica bem próxima ao simulado neste estudo ($\epsilon_{CH_3CN}=3.92debye$). No entanto, o dímero correspondente a esse monômero (dímero 2-0) passa a ter uma absorção em torno de 306 nm (uma variação de 52 nm, ou o equivalente a uma energia a uma redução de 0.83 eV de energia de absorção). Tal variação pode ser assumida como um deslocamento batocrômico devido a algum tipo de agregação.

Ao observar-se a estrutura otimizada (Figura 40) nota-se que os grupos pzpy estão sobrepostos a uma distância de aproximadamente 3.4 Å, numa conformação que parece ser um empilhamento do tipo $\pi - \pi$. Em relação aos demais complexos, estes tiveram seus picos de absorção máximos praticamente coincidentes em torno de 291 nm.

Num primeiro momento isso pode indicar que a adição de grupos substituintes diminuiu a tendência de agregação. E de fato, não se observou o mesmo tipo de conformação para os demais complexos, mesmo os colocando sobrepostos. A geometria final sempre revelava dímeros com conformações que evitavam ficar sobrepostos como no complexo 2-0. Vide complexo 2-2, Figura 41. Neste há apenas interações do tipo hidrogênio, onde os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor demonstrar a distância e conformação final. A inclusão dos grupos parece ocasionar um impedimento estérico que dificulta a sobreposição dos ligantes pzpy de ambos os monômeros.

Figura 39. Espectro de absorção para o monômero matriz e dímeros substituídos do complexo 2

Figura 40. Interação entre monômeros no complexo 2-0.

Figura 41. Distância entre monômeros no dímero 2-2 otimizado. Hidrogênios foram suprimidos para uma melhor visualização.

Os gaps energéticos são dados na Figura 42, onde nota-se uma grande variação quando se compara o monômero 2-0 com o dímero correspondente, indo de um gap de 4.04 eV para 3.81 eV (**-0.23 eV**). A mudança no gap revela aquilo que fora observado nos espectros de absorção, onde o dímero teve um deslocamento batocrômico em relação ao seu monômero. Os demais dímeros (substituídos revelam maiores valores de gap energéticos e similaridades entre todos os orbitais de fronteira (HOMO's e LUMO's). Dessa forma, percebe-se que adição de grupos substituintes parecem diminuir a agregação, além de manter os níveis de energia mais próximos do monômero original (2-0).

Figura 42. Gaps energéticos para os dímeros do complexo 2 em dieleto ($\epsilon=3.0$).

Para avaliar a natureza dos estados excitados é importante observar as contribuições dos orbitais moleculares para as excitações de menor energia. A próxima seção tratará dessa análise.

4.7 Análise populacional das excitações tripleto do complexo 2

Foi realizada a análise populacional para os dímeros do complexo 2, sendo exposta na tabela mmm as composições dos estados excitados tripleto de menor energia em termos de HOMO – X → LUMO + Y. São aqui descritos apenas os complexos 2-0, 2-1, 2-3 e 2-6, mediante mesmo critério do complexo anterior, ou seja, estes complexos representam as pequenas variações nas energias dos orbitais de fronteira, além da tendência nas energias de ligação calculadas pelo método BSSE (adiante).

Tabela 9. Análise populacional dos estados excitados tripleto de menores energias do complexo 2.

Dímeros	Estados	λ (nm)	Excitações Dominantes	Ir1	Ir2	DiFppy ₍₁₎	pzpy1	diFppy(2)	pzpy2
Dímero 2-0	T ₁	438	H-5→L+3 (31%) H-1→L+3 (27%) H-3→L+3 (11%) H-5→L+8 (6%).	0→1	15→4	1→1	0→9	81→79	2→6
	T ₂	434	HOMO→L+5 (35%) H-4→L+5 (16%) H-2→L+5 (14%) H-2→L+6 (10%) H-4→L+9 (3%).	17→5	0→0	80→88	2→4	1→1	0→2
Dímero 2-1	T ₁	429	HOMO→L+6 (29%) H-2→L+7 (21%) H-3→L+6 (13%) HOMO→L+5 (6%) H-3→L+5 (4%)	18→4	0→0	79→75	2→21	0→0	0→0
	T ₂	428	H-1→L+2 (31%) H-4→L+3 (15%) H-4→L+2 (12%) H-4→L+4 (8%) H-5→L+2 (7%) H-1→L+3 (3%)	0→0	19→4	0→1	0→0	78→78	3→16

Dimero 2-3	T ₁	429	HOMO→L+5 (26%) H-2→L+5 (18%) H-3→L+5 (9%) H-2→L+7 (9%) H-2→L+4 (5%) HOMO→L+4 (5%)	17→4	0→0	81→76	2→19	0→0	2→19
	T ₂	428	H-5→L+2 (31%) H-1→L+2 (27%) H-4→L+2 (16%) H-1→L+3 (2%)	0→0	17→5	0→1	0→0	81→83	2→11
Dimero 2-6	T ₁	425	HOMO→L+6 (33%) H-2→L+7 (20%), H-3→L+6 (14%) H-2→L+11 (5%) H-3→L+10 (3%) H-2→L+6 (3%)	18→4	0→0	80→85	2→9	0→1	0→0
	T ₂	424	H-1→L+2 (30%) H-4→L+2 (19%) H-4→L+4 (12%) H-6→L+2 (6%) H-4→L+9 (4%) H-1→L+4 (3%)	0→0	18→4	0→1	0→1	80→76	2→17

Nota-se, à princípio, que o complexo 2 tem uma ligeira queda energética dos estados tripletos em relação ao complexo 1, o que é refletido também nas demais energias de excitação e consequente absorção com deslocamento batocrômico.

Quanto as demais características, constata-se uma característica um pouco diferente, onde as transferências de cargas são menos sensíveis. Ao se examinar apropriadamente o estado T₁ verifica-se que a carga fica centrada no ligante dfppy₍₂₎, havendo uma pouca transferência de carga a partir do Ir₍₂₎ (15% → 4%). Podemos caracterizar esta transição como sendo um mescla de uma participação pequena da transferência metal-ligante e majoritariamente uma transição centrada no ligante (LC, do inglês *ligand centered*).

Para o estado T₂ ainda prevalece tal caráter natural, mas centrada nos ligantes do monômero 1. Nesse estado é distinguido uma transição centrada no ligante bpy₍₁₎, onde no estado inicial a composição média do estado inicial era descrita por 80%, passando a ser de 88% no estado final. A Tabela 10 mostra as composições dos principais orbitais envolvidos nas excitações de menor energia.

Tabela 10. Contribuições dos ligantes e metais para os orbitais de fronteira do complexo 2-0.

Orbitais	ENERGIA	Ir1	dfppy1	pzpy1	Ir2	dfppy2	pzpy2
H - 5	-8.073	0	0	0	35	41	24
H - 4	-7.973	10	89	1	0	0	0
H - 3	-7.898	0	0	0	9	90	1
H - 2	-7.866	6	94	0	0	0	0
H - 1	-7.525	0	0	0	39	58	3
HOMO	-7.479	40	57	3	0	0	0
LUMO	-3.672	0	0	6	4	5	85
L + 1	-3.640	4	4	86	0	0	6
L + 2	-3.271	0	3	38	1	5	53
L + 3	-3.219	0	0	11	5	80	4
L + 4	-3.085	1	3	46	1	8	41
L + 5	-3.044	5	87	4	0	0	4

Verifica-se que em todos os orbitais exibidos os ligantes têm papel central e denotam maior composição percentual de participação. Os centros metálicos tem pequenas contribuições, com destaque para aquele de um dos monômeros, na tabela representado por Ir₍₂₎. Este centro metálico tem boa contribuição para os orbitais H – 1 e H – 5, embora a composição do ligante dfppy₍₂₎ seja maior e a do ligante pzpy₍₂₎ intermediária. No outro monômero a única participação mais efetiva do Ir₍₁₎ se dá no orbital HOMO. Mas, de modo geral estes ligantes tem participação muito maior que o centro metálico. Consonantemente, os orbitais LUMO + n (n = 1-5) apresentam maiores participações dos ligantes, especialmente dos ligantes pzpy.

A Figura 43 ilustra alguns orbitais importantes para as excitações dos estados tripletos T₁ e T₂.

Figura 43. Orbitais de fronteira do complexo 2-0

Para o complexo 2-1, há a mesma natureza de excitação, uma vez que a densidade de carga fica centrada nos ligantes. No estado T_1 há carga centrada no ligante dfppy₍₁₎, onde houve a mudança de composição de 79% para 75%, ao passo que o Ir₍₁₎ perdeu densidade de carga, de 18% para apenas 4%, além do aumento de carga do ligante pzpy₍₁₎ de 2% para 21%. Dessa forma a excitação T_1 pode ser caracterizada como um misto de LC e MLCT.

Para a excitação T_2 ocorre o mesmo, mas com as transições sendo localizadas, especialmente no outro monômero (2). Neste há transferência de carga do Ir₍₂₎ para o ligante pzpy₍₂₎, já que sua contribuição varia de 19% para 4% e a do ligante varia de 3% para 16%. Além disso, a contribuição do ligante dfppy₍₂₎ permaneceu com 78% (LC). Portanto, a natureza da excitação é caracterizada como sendo mista de LC e MLCT, igualmente ao complexo 3-0. As contribuições dos distintos grupos dos fragmentos são listados na Tabela 11 para os orbitais aqui descritos.

Tabela 11. Contribuições de ligantes e metais para os orbitais de fronteira do complexo 2-1.

Orbitais	ENERGIA	Ir1	dfppy1	pzpy1	Ir2	dfppy2	pzpy2
H - 5	-7.912	0	0	0	19	79	2
H - 4	-7.778	0	0	0	10	89	1
H - 3	-7.653	13	86	1	0	0	0
H - 2	-7.533	8	91	1	0	0	0
H - 1	-7.368	0	2	0	42	55	3
HOMO	-7.137	41	56	3	0	0	0
LUMO	-3.224	0	0	0	4	3	93
L + 1	-3.151	4	3	93	0	0	0
L + 2	-2.822	0	0	0	5	89	6
L + 3	-2.763	0	0	0	5	62	33
L + 4	-2.681	0	0	0	3	35	62
L + 5	-2.672	2	17	78	2	1	0

Os dados repetem a mesma tendência verificada para o complexo 2-0, onde os centros metálicos desempenham pouca contribuição, com exceção dos orbitais HOMO e HOMO – 1, onde temos praticamente a mesma contribuição do Ir₍₁₎ e Ir₍₂₎, em torno de ~42%. Para os orbitais mais externos essa contribuição cai bastante, sendo estabelecida especificadamente nos ligantes dfppy e pzpy de ambos os fragmentos. A única contribuição mútua entre os fragmentos ocorre no orbital LUMO + 5, mas de forma mínima. Os orbitais relevantes são descritos na Figura 44.

Figura 44. Orbitais de fronteira do complexo 2-1.

O complexo 2-3 apresentou as mesmas características do anterior, com transições envolvendo a transferência de carga do centro metálico para o ligante pzpy, além é claro da predominância da centralização de carga nos ligantes bpy dos fragmentos em ambos os estados tripleto. Não obstante, a análise dos orbitais e composição dos centros metálicos e ligantes dos monômeros apresentam, também, as mesmas definições (Tabela 12).

Tabela 12. Contribuições de ligantes e metais para os orbitais de fronteira do complexo 2-3

Orbitais	ENERGIA	Ir1	bpy1	pzpy1	Ir2	bpy2	pzpy2
H - 5	-7.871	0	0	0	14	85	1
H - 4	-7.701	0	0	0	9	89	2
H - 3	-7.657	13	86	1	0	0	0
H - 2	-7.536	6	93	1	0	0	0

H - 1	-7.304	0	0	0	40	57	3
HOMO	-7.140	40	56	4	0	0	0
LUMO	-3.217	0	0	0	4	3	93
L + 1	-3.165	4	4	92	0	0	0
L + 2	-2.822	0	0	0	5	83	12
L + 3	-2.717	0	0	0	2	18	80
L + 4	-2.665	2	14	84	0	0	0
L + 5	-2.601	5	84	11	0	0	0

Neste complexo não é verificada a contribuição mútua dos dois monômeros para a composição dos orbitais analisados, não indicando uma interação forte pelo menos nestes orbitais envolvendo os dois estados excitados de mais baixa energia. Seguem os orbitais (Figura 45):

Figura 45. Orbitais de fronteira do complexo 2-3

No complexo 3-6 é percebida, como esperado, a mesma natureza de excitação LC e MLCT. Para o Ir₍₁₎ há uma variação de densidade de carga proporcional aos complexos anteriores, indo de uma contribuição de cerca de 18% para 4%, enquanto que o ligante pzpy₍₁₎ aumenta sua contribuição de 2% para 9% no estado T₁. A contribuição do ligante dfppy₍₁₎ experimenta uma pequena queda, indo de 80% para 85%. Dessa forma, são possíveis outros tipos de interações, tais como a entre ligantes (LLCT).

Por fim, a natureza de excitação é predominantemente centrada nos ligantes (LC) para este complexo. Aqui é possível verificar um pouco da contribuição mútua dos dois monômeros para a densidade de carga dos orbitais LUMO + 4 e LUMO + 5, ainda que praticamente desprezível (Tabela 13). No entanto, o fato de haver este tipo de contribuição nos orbitais mais externos pode evidenciar a possibilidade de interações em outros orbitais que caracterizam as demais excitações tripletos.

Tabela 13. Contribuições de ligantes e metais para os orbitais de fronteira do complexo 2-6.

Orbitais	ENERGIA	Ir1	bpy1	pzpy1	Ir2	bpy2	pzpy2
H - 5	-7.879	60	30	10	0	0	0
H - 4	-7.744	0	0	0	8	91	1
H - 3	-7.623	12	86	2	0	0	0
H - 2	-7.495	6	93	1	0	0	0
H - 1	-7.336	0	0	0	41	56	3
HOMO	-7.105	40	57	3	0	0	0
LUMO	-3.216	0	0	0	4	3	93
L + 1	-3.131	4	4	92	0	0	0
L + 2	-2.755	0	0	0	5	76	19
L + 3	-2.729	0	0	0	4	48	48
L + 4	-2.648	0	0	4	4	61	31
L + 5	-2.645	2	8	86	0	3	1

A elucidação de alguns orbitais está contida na figura zzzz.

Figura 46. Orbitais de fronteira do complexo 2-6.

4.8 Cálculo da energia de interação com BSSE para o complexo 2

As energias de interação calculadas para o complexo 2, levando em conta a correção BSSE é tida na Figura 47.

Figura 47. Energias de interação com e sem correção BSSE para o complexo 2.

Neste complexo foi possível verificar uma mudança mais acentuada que no complexo 1, a partir da mudança inicial do dímero matriz (2-0) para aqueles substituídos. Como já foi sugerido em análises anteriores, o cálculo das interações energéticas entre os fragmentos no dímero demonstram uma grande energia de interação no dímero 2-0, sendo que ao adicionar-se os grupos substituintes há uma acentuada desestabilização da ligação. Além disso, a desestabilização ocasionou um aumento das energias dos estados tripletos de menor energia (valores acima das barras indicam o aumento da energia dos tripletos de menor energia com relação ao complexo matriz 2-0).

A tendência segue de maneira não estritamente regular, mas bem definida desde o primeiro complexo substituído até o último. O complexo 2-0 apresentou uma energia de interação da ordem de **39.78 kcal/mol**, caindo para **20,26 kcal/mol** quando se adicionou o grupo 1. A menor energia de interação verificada foi no complexo 2-7, cujo valor foi de **19.01 kcal/mol**. Os demais complexos apresentaram a mesma média, entre **19 e 20 kcal/mol**. A

Figura 48 mostra a variação dos estados excitados em que nota-se um ligeiro aumento das energias dos estados tripletos de menor energia. Como já verificado, as energias praticamente permanecem as mesmas entre os dímeros substituídos.

Figura 48. Energias dos estados excitados de menor energia para o complexo 2.

Por fim, ordenando os grupos na ordem de desestabilização (decrecente) tem-se que o grupo 7 é mais desestabilizante que o 6, que por sua vez é mais que o 5, e etc. (Figura 49)

Figura 49. Tendência de desestabilização das interações entre monômeros no dímero 2

4.9 Avaliação das cargas naturais pela análise de população natural (NPA)

Para ter uma visão acerca das interações entre os monômeros nos sistemas estudados, tal como as ligações de hidrogênio, foram avaliadas as cargas naturais dos átomos do dímero e do monômero. Assim, as diferenças subsequentes podem indicar se o método permite elucidar tais tipos de interações, visto que é comumente utilizado para representar a densidade eletrônica localizada, como aquelas que serão aqui verificadas. As cargas foram obtidas pela análise de população natural (NPA) usando os orbitais naturais de ligação (NBO).

Complexo 1-0

Com base nas figuras 50 e 51 verifica-se que há uma ligeira mudança nas cargas naturais dos átomos de hidrogênio, especialmente nos átomos correspondentes aos números 43 e 49 (Hidrogênios), onde as cargas no monômero isolado (Figura 51) são +0.254 e +0.259, respectivamente, enquanto que no dímero passam a ser de +0.249 e +0.266. No primeiro átomo houve uma recepção de carga (-0.005) e no segundo caso uma doação de carga (+0.007).

Figura 50. (a) Número de referência para os átomos no dímero. (b) cargas naturais calculadas para os átomos interagentes.

Figura 51. cargas avaliadas para os átomos no monômero isolado.

A maior variação de carga ocorre no átomo 108 (Nitrogênio), em que ocorre uma variação de -0.015, o que demonstra uma transferência de carga, mediante ligação de hidrogênio entre o nitrogênio de um monômero e o hidrogênio de outro. Há de se salientar que a carga natural é avaliada como a diferença entre a carga nuclear do átomo e o número relativo de elétrons que o ocupam em determinada conformação. Assim, a carga +0.259 no átomo 49 (hidrogênio) é a diferença da carga nuclear padrão do hidrogênio ($Z = +1$) e o número de elétrons que estão ocupando na situação dada.

Complexo 1-1

A análise foi feita também para o complexo 1-1, onde foram comparadas as cargas naturais para o monômero e seu dímero correspondente. Na Figura 53 estão os átomos de referência no dímero, com os quais podemos fazer a análise das interações existentes entre os monômeros. Logo abaixo (Figura 54) constam as cargas naturais calculadas para o mesmo.

Figura 52. átomos de referência no dímero do complexo 1-1.

Figura 53. Cargas naturais calculadas para o dímero.

Para a comparação com as cargas no monômero isolado, tomou-se a conformação que este adotaria no dímero, avaliando-se os átomos correspondentes em ambas estruturas. É certo

a)

b)

As principais mudanças que ocorrem são o aumento da carga natural dos átomos 78 (Flúor), 79 (Nitrogênio) e 80 (Carbono) para o dímero, apresentando acréscimos de carga de -0.007, -0.013 e -0.01, respectivamente. Observando o outro monômero as variações tornam-se pouco aparentes, tendo especialmente o átomo 68 (Nitrogênio) recebendo -0.009 de carga ao interagir com outro monômero.

Complexo 1-2

Nas Figuras 55(a) estão os átomos de referência do dímero do complexo 1-2, juntamente com as cargas naturais 55(b).

Figura 55. Átomos de referência no dímero.

Na Figura 56 são apresentados os átomos interagentes dos correspondentes monômeros:

Figura 56. Átomos interagentes dos correspondentes monômeros no dímero.

A maior mudança foi observada no átomo 108 (Nitrogênio), o qual apresentou uma elevação de carga de aproximadamente -0.025, bem maior que qualquer interação do dímero anterior. Outras alterações menores se deram nos átomos 49 e 117, com diminuição de carga no primeiro (+0.005) e aumento de carga no segundo (-0.006).

Complexo 1-5

Na Figura 57 constam os átomos de referência e cargas naturais do dímero do complexo 1-5.

Figura 57. Átomos de referência para o dímero do complexo 1-5. (b) cargas calculadas.

a)

b)

Analisando a Figura 58 verifica-se a maior variação de carga no átomo 58 (Nitrogênio), ocorrendo um ganho de carga de -0.022. O átomo 61 (Flúor) também recebeu mais carga (-0.007), além dos átomos 79 (Flúor) e 105 (Nitrogênio) que receberam -0.008 de carga adicional.

Figura 58. cargas no monômero isolado em correspondente conformação no dímero.

Complexo 1-6

Para o complexo 1-6 são mostrados dois pontos distintos da estrutura, aquele referente a um suposto empilhamento entre os anéis aromático (Figura 59 (a)) e a da ligação de hidrogênio Figura 59(b).

Figura 59. Átomos de referência para o dímero 1-6. (a) local do empilhamento π . (b) local de interações de hidrogênio.

a)

b)

A Figura 60 mostra as respectivas cargas naturais para as imagens acima. Os monômeros análogos são mostrados na Figura 61.

Análise de carga natural para o complexo 2

Para uma avaliação das interações existentes nos dímeros do complexo 2 foram também obtidas as cargas naturais dos seus átomos. Aqui são apresentadas aquelas de maior importância e que representam graficamente as possíveis interações de hidrogênio ou empilhamento $\pi - \pi$.

Complexo 2-0

Os átomos de referência e as cargas naturais calculadas são ilustrados na Figura 62. Nesta está presente a estrutura do dímero otimizada, ao passo que na Figura 63 encontra-se o monômero isolado e respectivas cargas naturais. As cargas podem ser comparadas mediante as conformações análogas do monômero isolado e dos monômeros no dímero.

Figura 62. Átomos de referência e as cargas naturais no complexo 2-0.

Figura 63. Cargas no monômero do complexo 2-0 nos pontos de interação formadas no dímero.

Percebe-se que há pouca alteração das cargas naturais, sendo que as mudanças mais efetivas ocorrem nos átomos de número 54 (Hidrogênio) e 56 (Hidrogênio). O primeiro varia 0.278 até 0.269 (recebeu -0.011 de carga), ao passo que o segundo variou de 0.274 para 0.265 (-0.009). Essas são variações muito pequenas. O restante das interações consta de mudanças menores. Talvez a pouca variação se dê pelo fato de os fragmentos do sistema serem de mesma natureza (mesmo complexo), sendo que as cargas NBO consideram o sistema estabilizado pela constante doação e retrodoação entre as espécies químicas.

É de se supor tal argumento devido a força de interação calculada para este dímero representar a de maior intensidade dentre os dímeros analisados, aliado ainda a conformação adotada pela otimização do sistema. Essa conformação parece apontar para um tipo de empilhamento entre os anéis aromáticos. Possivelmente, as cargas naturais calculadas pelo método NBO não sejam apropriadas para a descrição desse tipo de sistema interagente.

Figura 65. cargas naturais no monômero do complexo 2-1

As figuras 64 e 65 mostram as cargas dos átomos envolvidos nas interações intermoleculares, respectivamente. As variações mais nítidas são aquelas verificadas nos átomos 85 (C), 86 (H), 87 (c) e 90 (F), que apresentam variações de -0.405 para -0.410 (-0.005), +0.283 para +0.278 (-0.005), +0.468 para +0.459 (-0.011). Novamente, foram poucas variações de carga e com intensidades pequenas de doação e retrodoação.

Complexo 3-3

Figura 66. Átomos de referência no dímero do complexo 3-3 (a) e cargas naturais calculadas (b).

Figura 67. Cargas naturais no monômero correspondente do complexo 2-3 no dímero.

Para o dímero 2-6 (Figura 66) nota-se um ganho de carga nos átomos 87 e 90, possivelmente devido a uma interação de hidrogênio por intermédio do Flúor (90). As cargas naqueles átomos variam do monômero (Figura 67) para o dímero, respectivamente, de +0.466 para +0.457 (-0.009) e de -0.329 para -0.341 (-0.011). Lembrando que os grupos interagentes no dímero são representados pelos mesmos grupos no monômero (Figura 67, (a) esquerda e (b) direita). As demais interações são pouco relevantes e por isso não são demonstradas.

A análise das cargas naturais dos demais complexos não são aqui descritas, devido apresentarem a mesma tendência daqueles já discutidos, contando com poucas interações e baixa transferência de carga entre os monômeros, pelo menos, segundo a previsão realizada pelo método NBO. De modo geral, as cargas obtidas tanto para o complexo 1 quanto para o complexo 2 mostram, ainda que de maneira débil, a presença de interações entre os monômeros. Tal fato vem por sugerir tais interações como as responsáveis pelo deslocamento batocrômico da absorção e excitações previstas para o dímero dos complexos analisados.

5 Conclusões

Em resumo, foi realizado um estudo teórico sobre complexos catiônicos de irídio, sendo estes já reportados na literatura. Os cálculos de TDDFT revelaram bom acordo com os dados experimentais, uma vez que para os monômeros obteve-se picos de absorção em torno de ~240 e 254 nm para os respectivos complexos 1 e 2, sendo estes valores próximos de 236 e 250 obtidos experimentalmente^{17,104}. Observou-se que o meio química pode favorecer a estabilização das energias dos orbitais, uma vez que a diferença de gaps energéticos verificados para o complexo 1 comparando o vácuo e o dieleto cedeu resultados interessantes que prevêm uma maior energização do sistema sob potencial. Pôde se perceber que o complexo matriz 1-0 teve um aumento considerável de gap (**~0.40 eV**), seguido dos complexos 1-2 e 1-3, que aumentaram em **0.37 e 0.36 eV**, respectivamente. Os gaps dos dímeros substituídos foram todos superiores ao complexo matriz, mostrando que as substituições podem promover excitações de maior energia, já que a excitação está relacionada ao desnível energético existente entre os orbitais de fronteira.

Além do mais, verificou-se que a inclusão dos grupos substituintes não alterava a natureza dos estados excitados de maneira a diminuir energeticamente as excitações tripletos de menor energia. Na verdade, houve uma tendência a favorecer o deslocamento para a região do azul, embora por fatores não tão pronunciáveis. O maior aumento da energia do tripleto no complexo 1 se deu com o grupo substituinte **5**, onde houve um aumento de **+0.042 eV** em relação a energia do complexo matriz. Quanto ao complexo 2, o aumento foi mais acentuado, havendo aumento de até **+0.087 eV** para o dímero 2-5, além de **+0.086, +0.084** para os dímeros 2-4 e 2-7, respectivamente. Em relação a agregação, percebeu-se que o uso dos grupos sugeridos diminuiu bastante a energia de interação entre os monômeros, especialmente no complexo 2, onde havia sido observado um empilhamento π no dímero matriz (2-0).

Com os cálculos da correção de BSSE foi possível verificar uma grande desestabilização na energia de interação, variando do dímero 2-0 para o dímero 2-1, que apresentaram respectivamente **39,78 kcal/mol e 20 kcal/mol** de energia. Ou seja, diminuiu praticamente o dobro da energia de interação. Os demais complexos tiveram energia de interação similar ao 2-1, variando entre **19 e 20 kcal/mol**.

Foi obtido as seguintes tendências de desestabilização do maior para o menor para os complexos 1 e 2, respectivamente.:

Referências

- (1) H. Yersin, W. J. Finkenzeller In: *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials* (Ed. H. Yersin), 2007, 1, 1.
- (2) K. T. Kamtekar, A. P. Monkman, M. R. Bryce, *Adv. Mater.* 2010, 22, 572.
- (3) J. M. Fernández-Hernández, C.-H. Yang, J. I. Beltrán, V. Lemaure, F. Polo, R. Frohlich, J. Cornil, L. De Cola, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 10543.
- (4) L. R. F. Pereira, *Organic Light-Emitting Diodes: The use of rare earth and transition metals*, Pan Stanford Publishing Pte. Ltd., Singapore, 2012.
- (5) Y. Kawamura, K. Goushi, J. Brooks, J. J. Brown, H. Sasabe, C. Adachi, *Appl. Phys. Lett.* 2005.
- (6) a) Y. You, S. Y. Park, *Dalton Trans.* 2009, 1267; (b) Y. Chi, P.-T. Chou, *Chem. Soc. Rev.* 2010, 39, 638.
- (7) M. K. Nazeeruddin, M. Graetzel In: *Photofunctional Transition Metal Complexes. Structure and Bonding* (Ed.: V. W. W. Yam), 2007, 123, 113.
- (8) S. Campagna.; F. Puntoriero.; F. Nastasi.; G. Bergamini and V. Balzani, in Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds I, Springer-Verlag, Berlin, 2007, vol. 280, pp. 117–214.
- (09) P. T. Chou and Y. Chi. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2006, 3319–3332.
- (10) S. Y. Chang.; J. L. Chen.; Y. Chi.; Y. M. Cheng.; G. H. Lee.; C. M. Jiang and P. T. Chou. *Inorg. Chem.*, 2007, 46, 11202–11212.
- (11) Jiang, X. Z.; Jen, A. K. Y.; Carlson, B.; Dalton, L. R. *Appl. Phys. Lett.* 2002, 80, 713–715.
- (12) M. E. Thompson, P. E. Djurovich, S. Barlow, S. Marder In: *Organometallic Complexes for Optoelectronic Applications. In Comprehensive Organometallic Chemistry III* (Eds.: R. Crabtree and D. M. P. Mingos), 2007, 12, 101.
- (13) Fan, C.; Li, Y.; Yang, C.; Wu, H.; Qin, J.; Cao, Y. *Chem. Mater.* 2012, 24, 4581–4587.

- (14) Huang, W. S.; Lin, J. T.; Chien, C. H.; Tao, Y. T.; Sun, S. S.; Wen, Y. S. *Chem. Mater.*, 2004, 16, 2480–2488.
- (15) (a) Holmes, R. J.; Forrest, S. R.; Tung, Y.-J.; Kwong, R. C.; Brown, J. J.; Garon, S.; Thompson, M. E. *Appl. Phys. Lett.* 2003, 82, 2422. (b) Tokito, S.; Iijima, T.; Suzuri, Y.; Kita, H.; Tsuzuki, T.; Sato, F. *Appl. Phys. Lett.* 2003, 83, 569.
- (16) E. Orselli, R. Q. Albuquerque, P. M. Fransen, R. Fröhlich, H. M. Janssen, L. De Cola. *J. Mater. Chem.* 2008, 18, 4579.
- (17) S. B. Meier, W. Sarfert, J. M. Junquera-Hernández, M. Delgado, D. Tordera, E. Ortí, H. J. Bolink, F. Kessler, R. Scopelliti, M. Graetzel, M. K. Nazeeruddin, E. Baranoff, *J. Mater. Chem. C* 2013, 1, 58.
- (18) S. Stagni, S. Colella, A. Palazzi, G. Valenti, S. Zacchini, F. Paolucci, M. Marcaccio, R. Q. Albuquerque, L. De Cola, *Inorg. Chem.* 2008, 47, 10509
- (19) J. Li.; P. I. Djurovich.; B. D. Alleyne.; M. Yousufuddin.; N. N. Ho.; J. C. Thomas.; J. C. Peters, R. Bau and M. E. Thompson, *Inorg. Chem.*, 2005, 44, 1713–1727.
- (20) H. J. Bolink.; E. Coronado.; S. G. Santamaria.; M. Sessolo.; N. Evans.; C. Klein.; E. Baranoff.; K. Kalyanasundaram.; M. Graetzel and M. K. Nazeeruddin. *Chem. Commun.*, 2007, 3276–3278.
- (21) Adachi, C.; Kwong, R. C.; Djurovich, P.; Adamovich, V.; Baldo, M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Appl. Phys. Lett.* 2001, 79, 2082.
- (22) Ragni, R.; Plummer, E. A.; Brunner, K.; Hofstraat, J. W.; Babudri, F.; Farinola, G. M.; Naso, F.; De Cola, L. *J. Mater. Chem.* 2006, 16, 1161.
- (23) Tsuboyama, A.; Iwawaki, H.; Furugori, M.; Mukaide, T.; Kamatani, J.; Igawa, S.; Moriyama, T.; Miura, S.; Takiguchi, T.; Okada, S.; Hoshino, M.; Ueno, K. *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 12971.
- (24) Mydlak, M.; Bizzarri, C.; Hartmann, D.; Sarfert, W.; Schmid, G.; De Cola, L. *Adv. Funct. Mater.* 2010, 20, 1812–1820.
- (25) Seo, H.-L.; Yoo, K.-M.; Song, M.; Park, J. S.; Jin, S.-H.; Kim, Y. I.; Kim, J.-J. *Org. Electron.* 2010, 11, 564.
- (26) Tordera, D.; Delgado, M.; Orti, E.; Bolink, H. J.; Frey, J.; Nazeeruddin, M. K.; Baranoff, E. *Chem. Mater.*, 2012, 24 (10), 1896–1903.
- (27) Chang, C.-F.; Cheng, Y.-M.; Chi, Y.; Chiu, Y.-C.; Lin, C.-C.; Lee, G.-H.; Chou, P.-T.; Chen, C.-C.; Chang, C.-H.; Wu, C.-C. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2008, 120, 4618.

- (28) H. J. Bolink.; L. Cappelli.; E. Coronado.; A. Parham.; P. Stössel. *Chem.Mater.* 2006, 18, 2778.
- (29) H. J. Bolink.; L. Cappelli.; S. Cheylan.; E. Coronado.; R. D. Costa.; N.Lardiés.; M. K. Nazeeruddin.; E. Ortí. *J. Mater. Chem.* 2007, 17, 5032.
- (30) (a) Su, H.-C.; Chen, H.-F.; Fang, F.-C.; Liu, C.-C.; Wu, C.-C.; Wong, K.-T.; Liu, Y.-H.; Peng, S.-M. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 3414. (b) He, L.; Qiao, J.; Duan, L.; Dong, G.; Zhang, D.; Wang, L.; Qiu, Y. *Adv. Funct. Mater.* 2009, 19, 2950.
- (31) G.-G. Shan, H.-B. Li, H.-Z. Sun, H.-T. Cao, D.-X. Zhu, Z.-M. Su, *Dalton Trans.* 2013, 42,11056.
- (32) M.J. Mayoral, C. Rest, V. Stepanenko, J. Schellheimer, R.Q. Albuquerque, G. Fernández. *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 2148
- (33) E. Margapoti, V. Shukla, A. Valore, A. Sharma, C. Dragonetti, C. C. Kitts, D. Roberto, M. Murgia, R. Ugo, M. Muccini, *J. Phys. Chem. C* 2009, 113, 12517.
- (34) E. Baranoff, B. F. E. Curchod, J. Frey, R. Scopelliti, F. Kessler, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, M. Graetzel, M. K. Nazeeruddin, *Inorg. Chem.* 2012, 51, 215.
- (35) F. De Angelis, S. Fantacci, N. Evans, C. Klein, S. M. Zakeeruddin, J.-E. Moser, K. Kalyanasundaram, H. J. Bolink, M. Graetzel, M. K. Nazeeruddin, *Inorg. Chem.* 2007, 46, 5989.
- (36) C.-H. Yang, Y.-M. Cheng, Y. Chi, C.-J. Hsu, F.-C. Fang, K.-T. Wong, P.-T. Chou, C.-H. Chang, M.-H. Tsai, C.-C. Wu, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 2418.
- (37) Queiroz, T.B.; Botelho, M. B. S.; Hernández-Fernández, J. M.; Eckert, H.; Albuquerque, R. Q.; Camargo, A. S. S. *J. Phys. Chem. C*, 2013, 117, 2966.
- (38) Avilov.; P. Minoofar.; J. Cornil and L. De Cola. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129, 8247–8258.
- (39) A. B. Tamay.; B. D. Alleyne.; P. I. Djurovich.; S. Lamansky.; I. Tsyba.; N. N. Ho.; R. Bau and M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 7377–738.
- (40) U. Mitschke, P. Bauerle, *J. Mater. Chem.* 2000, 10, 1471.
- (41) M.Pope, H. Kallmann, P. Magnante, *J. Chem. Phys.* 1963, 38, 2042.
- (42) C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* 1987, 51, 913.
- (43) J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature* 1990, 347, 539.

- (44) A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 402.
- (45) F. Cacialli, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **2000**, 358, 173.
- (46) Haskal, E.I.; Büchel, M.; Duineveld, P.C.; Sempel, A.; van de Weijer, P. Passive-Matrix Polymer Light-Emitting Displays. *MRS Bull.* 2002, 864-869.
- (47) Nuyken, O.; Jungermann, S.; Wiederhirn, V.; Bacher, E.; Meerholz, K. Modern Trends in Organic Light-Emitting Devices (OLEDs). *Monatsh. Chem.* 2006, 137, 811-824.
- (48) Kido, J.; Matsumoto, T. Bright Organic Electroluminescent Devices Having a Metal-doped Electron-injecting Layer. *Appl. Phys. Lett.* 1998, 73, 2866-2868.
- (49) Walzer, K.; Maennig, B.; Pfeiffer, M.; Leo, K. Highly Efficient Organic Devices Based on Electrically Doped Transport Layers. *Chem. Rev.* 2007, 107, 1233-1271.
- (50) Sović, T.; Kappaun, S.; Koppitz, A.; Zojer, E.; Saf, R.; Bartl, K.; Fodor-Csorba, K.; Vajda, A.; Diele, S.; Pelzl, G.; Slugovc, C.; Stelzer, F. Main-Chain Liquid Crystalline Polymers Based on Bis-Etherified 9,9-Dihexyl-2,7-bis(40-hydroxy-1,10-biphen-4-yl)fluorenes. *Macromol. Chem. Phys.* 2007, 208, 1458-1468.
- (51) E. Holder, B. M. W. Langeveld, U. S. Schubert, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 1109.
- (52) Shuai, Z.; Beljonne, D.; Silbey, R.J.; Brédas, J.L. Singlet and Triplet Exciton Formation Rates in
- (53) Conjugated Polymer Light-Emitting Diodes. *Phys. Rev. Lett.* 2000, 84, 131-134.
- (54) Yang, X.; Neher, D. Polymer Electrophosphorescence Devices. In *Organic Light-Emitting Devices*; Müllen, K., Scherf, U., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2006; p. 333.
- (55) Kido, J.; Kimura, M.; Nagai, K. Multilayer White Light-Emitting Organic Electroluminescent Device. *Science* 1995, 267, 1332-1334.
- (56) S. Jung, N. G. Park, M. Y. Kwak, B. O. Kim, K. H. Choi, Y. J. Cho, Y. K. Kim, Y. S. Kim, *Opt. Mater.* 2003, 21, 235.
- (57) N. G. Park, M. Y. Kwak, B. O. Kim, O. K. Kwon, Y. K. Kim, B. You, T. W. Kim, Y.S. Kim, *Jpn. J. Appl. Phys.* 2002, 41, 1523.
- (58) Z. Y. Zhong, Y. D. Jiang, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 2006, 34, 173.
- (59) W.-L. Yu, J. Pei, Y. Cao, W. Huang, *J. Appl. Phys.* 2001, 89, 2343.
- (60) F.-Ch. Chen, , , , L.-J. Kung T.-H. Chen Y.-Sh. Lin *Appl. Phys. Lett.* 2007, 90, 073504.
- (61) B. S. Bettington, I. D. W. Samuel, Z. Wang, *J. Mater. Chem.* 2003, 13, 80.

- (62) J.-P. Duan, P.-P. Sun, C. H. Cheng, *Adv. Mater.* 2003, 15, 224.
- (63) M. A. Baldo S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* 1999, 75, 4.
- (64) C. Qiu, H. Chen, M. Wong, H. S. Kwok, *IEEE Trans. Electron Devices* 2002, 49, 1540.
- (65) Y. Kim, W. B. Im, *Phys. Stat. Sol. A* 2004, 201, 2148.
- (66) X.-M. Yu, H.-S. Kwok, W.-Y. Wong, G.-J. Zhou, *Chem. Mater.* 2006, 18, 5097.
- (67) R. Ragni, E. A. Plummer, K. Brunner, J. W. Hofstraat, F. Babudri, G. M. Farinola, F. Naso, L. D. Cola, *J. Mater. Chem.* 2006, 16, 1161.
- (68) F.-I. Wu, P.-I. Shih, Y.-H. Tseng, G.-Y. Chen, C.-H. Chien, C.-F. Shu, Y.-L. Tung, Y. Chi, A. K.-Y. Jen, *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 14000.
- (69) B. J. Chang, J. H. Park, K. H. Lee, Y. C. Kim, J.-W. Yu, J. K. Kim, *Curr. Appl. Phys.* 2006, 6, 658.
- (70) Tsai, H.-W. Lin, H.-C. Su, T.-H. Ke, C.-C. Wu, F.-C. Fang, Y.-L. Liao, K.-T. Wong, C.-I. Wu, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 1216.
- (71) **V. Bernard. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. 2001 Wiley-VCH Verlag**
- (72) BORN, M.; OPPENHEIMER, J. R. 1. Zur Quantentheorie der Molekeln. **Ann. Phys.**, v. 84, p. 457–484, 1927. doi:10.1002/andp.19273892002.
- (73) BORN, MAX e OPPENHEIMER, J. R. *ANN. Physik.*, **84**: 1927.
- (74) HARTREE, D. The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods. **Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.**, v. 24, p. 89–110, 1928. doi:10.1017/S0305004100011919.
- (75) FOCK, V. „Selfconsistent field” mit austausch für natrium. **Z. f. Physik**, v. 62, n. 11–12, p. 795–805, 1930. doi:10.1007/BF01330439.
- (76) ROOHTAAN, C. C. J. New Developments in Molecular Orbital Theory. *Rev. Mod. Phys.*, v. 23, p. 69–89, 1951.
- (77) SZABO, A. e OSTLUND, N. S. *Modern Quantum Chemistry*. New York : Dover, 1996.
- (78) **P. Drude, *Annalen der Physik*, 1, 566, 1900.**

- (79) **E. Fermi**, *Rend. Accad. Liincei*, 6, 602, (1927).
- (80) HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Phys. Rev.**, v. 136, p. B864–B871, 1964. doi:10.1103/PhysRev.136.B864.
- (81) KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Phys. Rev.**, v. 140, p. A1133–A1138, 1965. doi:10.1103/PhysRev.140.A1133.
- (82) DREIZLER, R. M.; GROSS, E. K. U. **Density functional theory**. Berlin: Springer-Verlag, 1990. 302p.
- (83) ZIEGLER, T. *Can. J. Chem.* **73**: 743, 1995
- (84) BECKE, A. D. *Phys. Rev. A*. **38**: 3098, 1988
- (85) LEE, C., YANG, W. E PARR, R. G. *Phys. Rev. B*. **37**: 785, 1988
- (86) VOSKO, S. J. E NUSAIR, M. *Can. J. Phys.* **58**: 1200, 1980
- (87) **J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof**, *Physical Review Letters*, 77, 3865, (1996).
- (88) J. Paier, R. hirschi, M. Marsman, G. Kresse, *Journal of Chemical Physics*, 122, 234102, (2005).
- (89) JENSEN, F. *Introduction to Computational Chemistry*. John Wiley & Sons Ltd, 2007.
- (90) Boys, S. F., *Proceedings of the Royal Society of London Series A*, 200, 542, 1950.
- (91) CRAMER, C. J. *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*. Chichester: WILEY, 2004.
- (92) ALCÁCER, L. *Introdução à Química Quântica Computacional*. Lisboa: Press. 2007, p. 165.
- (93) Miertus, S.; Scrocco, E.; Tomasi, J. *Chem. Phys.*, 1981, 55, 117.
- (94) Miertus, S.; Tomasi, J. *Chem. Phys.*, 1982, 65, 239.
- (95) Alemán, C.; Galembeck, S. E. *Chem. Phys.*, 1998, 232, 151.
- (96) Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *Chem. Rev.*, 1999, 99, 2161
- (97) Grimme, S. J. *Chem. Phys.* 2006, 124, 034108

- (98) Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. **J. Chem. Phys.** 2010, 132(19), 154104.
- (99) J. P. P. Ramalho, J. R. B. Gomes, F. Illasc. **RSC Adv.**, 2013,3, 13085-13100
- (100) S. F. Boys.; F. Bernardi. *Mol. Phys.* 1970, 19, 553-556.
- (101) Tamayo, A. B.; Garon, S.; Sajoto, T.; Djurovich, P. I.; Tsyba, I. M.; Bau, R.; Thompson, M. E. *Inorg. Chem.* 2005, 44, 8723–8732
- (102) Xie, L.H.; Zhu, R.; Qian, Y.; Liu, R.R.; Chen, S.F.; Lin, J.; Huang, W. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, 1 (1), 272–276.
- (103) Yeh, S.J.; Wu, M.F.; Chen, C.T.; Song, Y.H.; Chi, Y.; Ho, M.H.; Hsu, S.F.; Chen, C.H. *Adv Mater*, 2005, 17, 285–289.
- (104) L. He, L. Duan, J. Qiao, R. J. Wang, P. Wei, L. D. Wang. Y. Qiu, *Adv. Funct. Mater.* 2008,18, 2123.