

LUCAS MARIANO SCHNEIDER

**PROPRIEDADES ÓPTICAS E VIBRACIONAIS DE COMPOSTOS
ORGÂNICOS VISANDO APLICAÇÕES EM OPTOELETRÔNICA**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-graduação *Stricto sensu* em Engenharia Elétrica da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Elétrica.

Orientador: Eduardo Ceretta Moreira

Alegrete

2012

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos
pelo(a) autor(a) através do Módulo de Biblioteca do
Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais) .

S359p Schneider, Lucas Mariano
PROPRIEDADES ÓPTICAS E VIBRACIONAIS DE COMPOSTOS ORGÂNICOS
VISANDO APLICAÇÕES EM OPTOELETRÔNICA / Lucas Mariano Schneider.
67 p.

Dissertação (Mestrado)-- Universidade Federal do Pampa,
MESTRADO EM ENGENHARIA ELÉTRICA, 2012.
"Orientação: Eduardo Ceretta Moreira".

1. optoeletrônica. 2. OLED. 3. Síntese e caracterização de
materiais orgânicos. 4. Simulação computacional. I. Título.

LUCAS MARIANO SCHNEIDER


**PROPRIEDADES ÓTICAS E VIBRACIONAIS DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VISANDO
APLICAÇÕES EM OPTOELETRÔNICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação
Stricto Sensu em Engenharia Elétrica da Universidade
Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção
do Título de Mestre em Engenharia Elétrica.

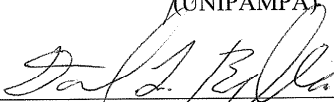
Área de concentração: Sistemas de Energia

Dissertação defendida e aprovada em: 30 de agosto de 2012.

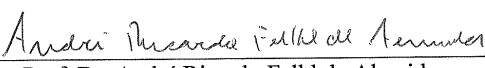
Banca examinadora:



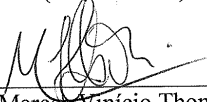
Prof. Dr. Eduardo Ceretta Moreira
Orientador
(UNIPAMPA)



Prof. Dr. Daniel Lorscheitter Baptista
(UFRGS)



Prof. Dr. André Ricardo Felkl de Almeida
(UNIPAMPA)



Prof. Dr. Marcos Vinício Thomas Heckler
(UNIPAMPA)

Dedico esta dissertação aos meus pais, Maria Elizabeth Mariano Schneider e Hugo Junior Schneider, maiores incentivadores e fontes inesgotáveis de apoio, amor e compreensão.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Hugo e Beth e meus irmão Neto e Gabriel, que são a minha fonte de valores, carinho e incentivo, sempre estiveram ao meu lado me dando suporte para que eu pudesse viver.

À minha companheira de todas as horas, Andrea, que mesmo com a dificuldade de estar cursando um mestrado distante, sempre estivemos unidos.

Ao Prof. Dr. Eduardo Ceretta Moreira pela orientação e pelo apoio para que eu realizasse o curso de mestrado.

Aos professores do mestrado, a minha gratidão pela forma de conduzir o curso em todas as etapas.

Aos Colegas de mestrado e laboratório, pelo convívio e por sempre estarem prontos para colaborar na construção do meu conhecimento.

Aos Prof. Dr. Fabiano Rodembusch, Prof. Dr. Solange Fagan e colega Ivi Lara pela colaboração e parceria de trabalho que tornou possível a realização dessa dissertação.

Ao colega Rodrigo Martins Alves pelo auxílio nas medidas de fotoluminescência.

Ao Prof. Dr. Gilberto Orenge de Oliveira por ter me apresentado o mundo científico e mudado forma de eu enxergar o mundo à minha volta.

Ao Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho, pelo suporte computacional para realização dos cálculos desse trabalho e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo suporte financeiro durante todo o período de mestrado.

Enfim, agradeço a todos que contribuíram de forma direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

A mente que se abre a uma nova ideia jamais
voltará ao seu tamanho original.

Albert Einstein

Resumo

No presente trabalho são investigadas experimental e teoricamente as propriedades ópticas e estruturais de compostos orgânicos da família hidroxifenil benzazolas visando aplicações em diodos orgânicos emissores de luz e dispositivos fotoelétricos. O estudo foi desenvolvido buscando a caracterização dos compostos e efeito da adição de um radical amina em diferentes posições de uma molécula de 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazola. Foram realizados experimentos de absorção e fotoluminescência para verificar as energias de excitação e fluorescência dos compostos, bem como o deslocamento Stokes. As propriedades ópticas e estruturais também foram investigadas teoricamente. Para tanto, utilizou-se uma abordagem computacional de cálculos de primeiros princípios, baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), implementados no programa SIESTA (*Spanish Initiative for Eletronic Simulations with Thousand of Atoms*), com as interações entre elétrons e íons descritas pela aproximação de pseudopotencial. Foi feita uma investigação da estrutura geométrica molecular, obtendo-se as distâncias interatômicas, estrutura dos orbitais eletrônicos, diagrama das bandas de energia, vibrações moleculares, e frequências dos modos vibracionais. Através da espectroscopia Raman foram obtidas as frequências dos modos vibracionais Raman ativos, que puderam ser comparados com os resultados teóricos da simulação.

Abstract

In the present work are investigated experimentally and theoretically the optical and structural properties of organic compounds of hydroxyphenyl benzazole family, aiming at applications in organic light-emitting diodes and photoelectrical devices. The study was carried out searching for the characterization of the compounds and the effect of addition of an amine radical at different positions in one molecule of 2-(2'-hydroxyphenyl) benzoxazole. Experiments were conducted to determine the absorption and photoluminescence excitation energies and the fluorescence of the compounds as well the Stokes shift. The structural and optical properties were also investigated theoretically. For this purpose, was used a computational approach to first-principles calculations based on Density Functional Theory (DFT), implemented in the program SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousand of Atoms), with interactions between electrons and ions described by pseudopotential approach. An investigation of the molecular geometric structure, obtaining the interatomic distances, the structure of the electronic orbitals, diagram of the energy bands, molecular vibrations and frequencies of vibrational modes. By Raman spectroscopy we obtained the frequencies of Raman active vibrational modes, which could be compared with the theoretical results of the simulation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Diodo orgânico emissor de luz em substrato flexível.	20
Figura 2.2: (a) Estrutura típica de um OLED e (b) esboço do diagrama de bandas do mecanismo básico de funcionamento	21
Figura 2.3: Esboço do diagrama de bandas de funcionamento de um dispositivo fotovoltaico.	23
Figura 2.4: Fórmula estrutural do 2-(2'-hidroxifenil) benzazola.	24
Figura 2.5: Fórmula estrutural dos compostos estudados.....	24
Figura 2.6: Diagrama de Jablonski	25
Figura 2.7: Mecanismo da ESIPT	26
Figura 2.8: Deslocamento Stokes	27
Figura 2.9: Representação esquemática dos processos de espalhamento de radiação pela interação com os modos vibracionais	33
Figura 3.1: Fluxograma do processo de otimização molecular.	36
Figura 3.2: Reações de síntese dos compostos.	38
Figura 3.3: Mini PL/Raman, espectrômetro utilizado para realizar os experimentos de fotoluminescência.	39
Figura 3.4: Bruker MultiRAM, equipamento utilizado para realizar as medidas de espectroscopia Raman.	40
Figura 4.1: Espectros de absorvância dos compostos.....	42
Figura 4.2: Espectros de Fotoluminescência dos compostos sobre cores do espectro visível.	43
Figura 4.3: Estruturas geometricamente otimizadas por meio da DFT.....	44
Figura 4.4: Ampliação da região onde houve alteração estrutural causada pela adição do radical amina.....	46
Figura 4.5: Direção da ligação entre o radical amina e o anel PhO ao longo da molécula.	48
Figura 4.6: Ampliação da região da ESIPT, com a variação das distâncias interatômicas dos sistemas.....	49
Figura 4.7: Intensidade de fluorescência para os compostos HBOD1 e HBOD3.	50
Figura 4.8: Energia dos estados eletrônicos dos compostos, onde o nível HOMO e estados com menor energia são ocupados por elétrons no estado fundamental, e o nível LUMO e estados de maior energia desocupados.	51

Figura 4.9: Densidade de energia dos orbitais HOMO e LUMO.....	52
Figura 4.10: Modos vibracionais.....	54
Figura 4.11: Espectro Raman do composto HBO.	55
Figura 4.12: Espectro Raman do composto HBOD1.	57
Figura 4.13: Espectro Raman do composto HBOD3.	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 Distâncias interatômicas dos compostos simulados	45
Tabela 4.2 Orbitais, gap de energia e dureza molecular(n).	53
Tabela 4.3 Modos vibracionais Raman Ativos para o Composto HBO.....	56
Tabela 4.4 Modos vibracionais Raman Ativos para o Composto HBOD1	57
Tabela 4.5 Modos vibracionais Raman Ativos para o Composto HBOD3	59

LISTA DE ABREVIATURAS

APF – Ácido polifosfórico

CENAPAD - Centro nacional de processamento de alto desempenho

DFT – Teoria do funcional da densidade

e^- – Elétron

EL – Camada Emissiva

ESIPT - Transferência protônica intramolecular no estado excitado

ETL – Camada transportadora de elétrons

FTO – Óxido de estanho dopado com flúor

FT-Raman – Raman por transformada de fourrier

h^+ – buraco

HOMO – Orbital molecular ocupado mais alto

HTL – Camada transportadora de buracos

ITO – Óxido de estanho dopado com índio

LCD – Display de cristal líquido

LDA – Aproximação de densidade local

LUMO – Orbital molecular desocupado mais baixo

OLED – Diodo orgânico emissor de luz

SIESTA – Iniciativa espanhola para simulações eletrônicas com milhares de átomos

TO – Óxido de estanho

LISTA DE SÍMBOLOS

E_g – Gap de energia;

Φ – Função trabalho;

S_0 – Estado singlete fundamental;

S_1 – Estado singlete excitado;

T_1 – Estado triplete excitado;

E_I – Enol-cis;

E_I^* – Enol-cis excitado;

C – ceto;

C^* – ceto excitado;

$\Delta\lambda_{ST}$ – Deslocamento Stokes;

\hat{H} – Operador hamiltoniano;

\hat{H}^{KS} – Operador hamiltoniano de Kohn-Shaum;

\hat{T}_e – Operador energia cinética dos elétrons;

\hat{T}_n – Operador energia cinética dos núcleos;

\hat{V}_{en} – Operador energia potencial de interação elétron-núcleo;

\hat{V}_{nn} – Operador energia potencial de interação núcleo-núcleo;

\hat{V}_{ee} – Operador energia potencial de interação elétron-elétron;

\vec{r}_N – coordenada do N-ésimo elétron;

\vec{R}_M – coordenada do M-ésimo núcleo;

$\psi(\vec{r}, \vec{R})$ – Função de onda total do sistema;

$\psi_i(\vec{r})$ – autofunções da i-ésima partícula;

ϵ_i – Energia da i-ésima partícula;

v_{ef} – Potencial efetivo de Kohn-Shaum;

$\rho(\vec{r})$ – Densidade de carga eletrônica;

$v(\vec{r})$ – Potencial nuclear;

E_{nn} – energia de interação nuclear;

$\vec{u}(\vec{R})$ – Desvio da posição de equilíbrio \vec{R} ;

U – energia potencial;

U^{eq} – Energia potencial da posição de equilíbrio;

U^{harm} – Energia potencial de deslocamento harmônico;

\vec{D} – Matriz das constantes de força de um sistema;

$D_{\mu\nu}$ – constante de força entre a μ -ésima e ν -ésima partícula;

u_{nq} – desvio do equilíbrio da n -ésima partícula na coordenada q ;

F_{μ} - Força aplicada à μ -ésima partícula;

m – Massa reduzida do sistema;

M – Massa do sistema;

\ddot{u}_{μ} - Aceleração da μ -ésima partícula;

$\vec{\epsilon}(\vec{R})$ – Vetor polarização;

ω – Frequência vibracional;

ν – Vibração de estiramento;

ν_s – Vibração de estiramento simétrico;

ν_a – Vibração de estiramento assimétrico;

δ – Vibração angular no plano;

γ – Vibração de deformação para fora do plano;

τ – Vibração torcional;

ρ – Vibração rocking;

Sumário

AGRADECIMENTOS	5
Resumo	7
Abstract	8
LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABELAS	11
LISTA DE ABREVIATURAS	12
LISTA DE SÍMBOLOS	13
Sumário	15
1. INTRODUÇÃO	17
1.1. Objetivos	18
1.2. Organização da dissertação	18
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	20
2.1. Dispositivos orgânicos emissores de luz	20
2.2. Dispositivos Fotovoltaicos	21
2.3. Compostos da família hidroxifenil benzazolas	23
2.4. Fotoluminescência por ESIPT	25
2.5. Modelagem <i>ab initio</i>	27
2.6. Teoria do funcional da densidade	28
2.7. Modos normais de vibração	30
2.8. Efeito Raman	32
3. MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1. Procedimentos computacionais	35
3.1.1. Otimização molecular	35
3.1.2. Cálculo Vibracional	37
3.2. Procedimentos experimentais	37
3.2.1. Síntese dos Compostos	37
3.2.2. Absorção e fotoluminescência	38
3.2.3. Espectroscopia Raman	39
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	42
4.1. Espectros de absorbância e fotoluminescência	42

4.2. Otimização geométrica e distâncias de ligação	44
4.3. Energia dos estados dos orbitais eletrônicos.....	50
4.4. Espectroscopia Raman e modos vibracionais	53
5. CONCLUSÕES.....	61
Referências.....	63

1. INTRODUÇÃO

Com o avanço tecnológico, os displays e televisores têm ficado cada vez mais sofisticados, com redução de espessura, aumento de brilho e resolução ^[1]. Nos últimos anos as pesquisas têm sido direcionadas para a utilização de diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) em displays de matriz ativa ^[2], e também na criação de telas flexíveis ^[3]. A utilização de OLEDs permite obter telas planas muito mais finas, leves e baratas que as atuais telas de cristal líquido (LCD) e plasma. Uma grande vantagem do uso de OLED em relação aos diodos feitos de materiais inorgânicos está na possibilidade de aplicação das moléculas diretamente sobre a superfície da tela, barateando o custo de produção. Outra vantagem dos displays de matriz ativa é a não necessidade de luz externa, pois cada pixel do sistema possui emissão independente, ocupando menos espaço e tornando a tecnologia interessante para utilização em aparelhos portáteis. A indústria de televisores com tecnologia OLED está em ascensão, com grandes retornos de investimentos, assim muitas são as pesquisas para desenvolvimento de novos materiais devido ao grande número de vantagem do uso desses dispositivos em displays.

O aumento da demanda energética no mundo, bem como a busca por fontes de energia renováveis que não causem um expressivo dano ambiental, tem direcionado os pesquisadores a procurar por novos dispositivos que possam obter vantagem da radiação solar com larga eficiência, aumentando a contribuição de fontes renováveis de energia ^[4]. A energia solar se destaca devido à sua enorme disponibilidade, além de poder ser diretamente convertida em eletricidade pela exploração do efeito fotovoltaico ^[5,6]. Dispositivos fotovoltaicos, particularmente células solares fotoeletroquímicas, tiram vantagem da energia luminosa para promover reações de oxirredução usando células solares sensibilizadas por corante (DSSC – Dye-Sensitized Solar Cell) ^[7,8]. Muitas estruturas fotoativas têm sido usadas como sensibilizadores fluorescentes, como as cumarinas e merocianinas ^[9,10].

Neste contexto, os compostos benzazóis apresentam grande potencial para aplicação em corantes DSSC, bem como mostram-se promissores para a tecnologia OLED ^[11]. A falta de uma caracterização maior dessas moléculas faz com que estudos estruturais, ópticos e vibracionais sejam de grande interesse científico e tecnológico.

Neste trabalho é realizado um estudo teórico e experimental das propriedades estruturais, ópticas e vibracionais de novos compostos de amino hidroxifenil benzoxazolas

para possível aplicação em OLEDs ou fotocélulas. Para o estudo teórico foi utilizada a modelagem molecular *ab Initio*, que utiliza os fundamentos da mecânica quântica para realização de processos de otimização da estrutura molecular e cálculo das propriedades energéticas e vibracionais. Os procedimentos experimentais foram realizados no Laboratório de Espectroscopia do Campus de Bagé da Universidade Federal do Pampa e Laboratório de Novos Materiais Orgânicos do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Foram realizados os procedimentos de fotoluminescência, absorvância de energia e espectroscopia Raman, para obter as propriedades de absorção e emissão de luz, e frequências vibracionais Raman ativas.

Foi analisado o efeito que um radical amina exerce sobre uma molécula de 2-(2'-hidroxifenil) benzoxazola ligado em diferentes posições da molécula, verificando como as alterações estruturais afetam as propriedades óticas, energéticas e vibracionais. Os resultados teóricos e experimentais foram complementares para a compreensão das mudanças nos fenômenos envolvidos na emissão de luz e modos vibracionais.

1.1. Objetivos

Caracterizar experimentalmente e teoricamente compostos orgânicos de amino hidroxifenil benzoxazolas visando à aplicação em diodos emissores de luz e dispositivos fotovoltaicos. Utilizar espectros de absorção e fotoluminescência para verificar as energias necessárias para excitação e comprimentos de onda de emissão de fluorescência. Utilizar a modelagem *ab initio* e a teoria do funcional da densidade para otimização molecular e cálculo vibracional para obtenção das bandas de energia, distribuição de carga eletrônica, densidade de energia, vetores e frequências vibracionais moleculares. Identificar as frequências experimentais Raman ativas e associá-las aos modos vibracionais teóricos. Analisar os efeitos das propriedades obtidas em função da presença e mudança de posição molecular do radical amina nos compostos.

1.2. Organização da dissertação

A exposição do presente trabalho foi dividida em cinco capítulos. No capítulo 1 foi mostrada uma sucinta descrição da importância desse estudo e os objetivos do trabalho.

No capítulo 2 é apresentada a base de fundamentação teórica para esse trabalho. Neste capítulo são abordadas as características estruturais e funcionamento básico de um dispositivo OLED, os compostos da família hidroxifenil benzazolas e estruturas dos compostos utilizados

no trabalho, o mecanismo de fotoluminescência por transferência protônica, modelagem *ab Initio*, teoria do funcional da densidade, modos vibracionais e efeito Raman.

No capítulo 3 são apresentadas as informações dos detalhes dos procedimentos teóricos e experimentais, mostrando todas as etapas de otimização molecular, cálculo vibracional, síntese dos compostos, absorção e fotoluminescência e espectroscopia Raman.

No capítulo 4 são apresentados os resultados e discussões das análises referentes às propriedades ópticas de espectroscopia de fotoluminescência e absorção, geometria molecular otimizada, energia dos estados dos orbitais eletrônicos e modos vibracionais raman ativos. Faz-se uma análise da variação das propriedades obtidas em função da presença e mudança de posição molecular do radical amina nos compostos.

No capítulo 5 são apresentados os aspectos mais relevantes alcançados durante a dissertação, conclusões e considerações finais. Por fim são apresentadas as referências bibliográficas utilizadas no presente trabalho.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Dispositivos orgânicos emissores de luz

Diodo orgânico emissor de luz ou OLED é uma tecnologia criada pela Kodak em 1980^[12] que pode ser utilizada para desenvolvimento de telas planas mais finas, leves e baratas que as atuais telas de cristal líquido e ainda possibilitando a fabricação de dispositivos com diferentes formas geométricas, como painéis luminosos flexíveis^[13], como mostra a figura 2.1.

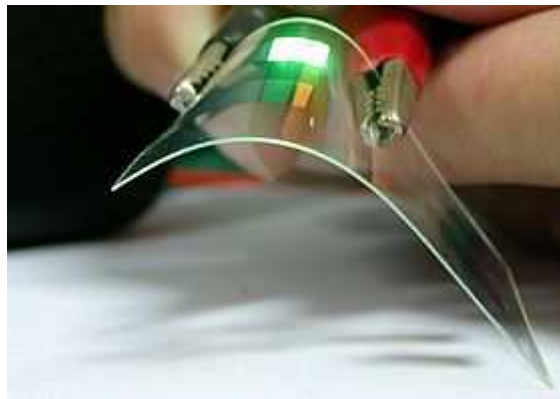


Figura 2.1: Diodo orgânico emissor de luz em substrato flexível^[13].

Atualmente muitas pesquisas estão relacionadas especialmente com a durabilidade e intensidade luminosa relativas destes dispositivos^[14, 15], as quais estão estreitamente ligadas à composição química dos seus constituintes. A estrutura típica de um OLED é formada basicamente por cinco camadas distintas como mostra Figura 2.2 (a), cada uma desempenhando um papel fundamental para o seu funcionamento que é a conversão de energia elétrica em energia luminosa. Essas camadas são um cátodo e ânodo transparente, responsáveis pela aplicação de uma diferença de potencial, uma camada transportadora de buracos (*hole transport layer* – HTL), uma camada emissiva (*Emissive Layer* – EL) e uma camada transportadora de elétrons (*electron transport layer* – ETL), responsáveis pelo mecanismo de emissão de luz.

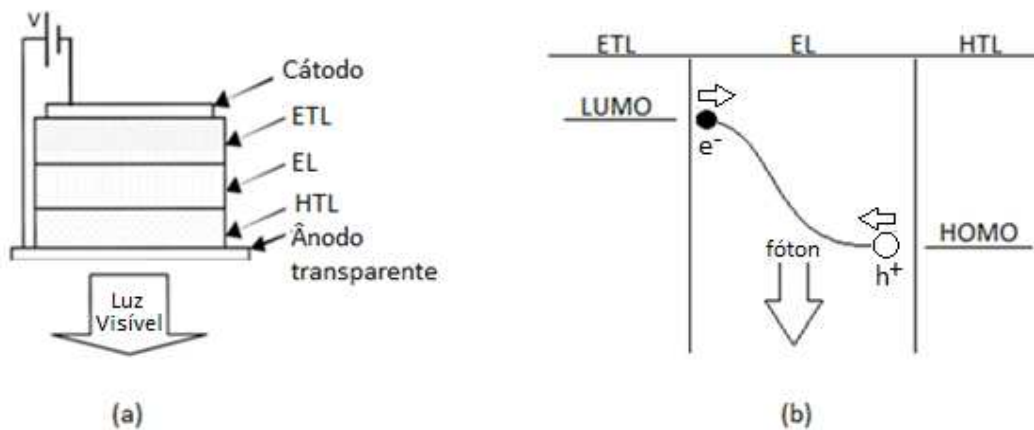


Figura 2.2: (a) Estrutura típica de um OLED e (b) esboço do diagrama de bandas do mecanismo básico de funcionamento ^[16].

De modo simplificado, o mecanismo de funcionamento de um sistema OLED se dá pela emissão de luz proveniente da diferença de energia entre os níveis LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital* – orbital molecular não ocupado mais baixo) da ETL e HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital* – orbital molecular ocupado mais alto) da HTL. Esse processo ocorre quando um campo elétrico é aplicado ao sistema forçando o movimento dos elétrons (e^-) de um componente para outro (ETL para HTL), de um estado de maior energia para um de menor energia, bem como o movimento contrário dos buracos (h^+). Desse modo ocorre a recombinação elétron-buraco na EL, emitindo um fóton com energia correspondente à diferença entre os estados ^[16].

A tecnologia OLED, vem sendo pesquisada por cerca de três décadas, e mesmo assim ainda há muito a ser aprimorado. Existem muitas linhas de pesquisa direcionadas à fatores determinantes na eficiência dos dispositivos. Dentre elas pode-se destacar, injeção de cargas nos contatos, efeitos de spin na EL, estudos morfológicos, estudos teóricos de modelagem e desenvolvimento de novos compostos ^[17,18,19,20,21].

2.2. Dispositivos Fotovoltaicos

Basicamente um dispositivo fotovoltaico converte luz em sinal elétrico. Os dispositivos fotovoltaicos são divididos em duas classes dependendo da aplicação tecnológica, os detectores de luz (fotodiodos e fotocondutores) e os conversores de energia luminosa em energia elétrica (células solares) ^[22,23].

Existem vários fenômenos que possibilitam a fabricação de um componente fotovoltaico. O primeiro a ter importância tecnológica foi o efeito fotoelétrico, descoberto no final do século XIX. Ele é a base da operação das tradicionais células fotoelétricas, feitas de um bulbo a vácuo contendo um fotocátodo e um ânodo, aos quais é aplicada uma tensão externa. Assim como ocorreu na eletrônica, o desenvolvimento dos fotodetectores e dos fotoemissores de semicondutor possibilitou a substituição das válvulas e das lâmpadas a vácuo e deu um enorme impulso à optoeletrônica [24].

A principal diferença entre um dispositivo fotovoltaico convencional inorgânico e um dispositivo fotovoltaico orgânico é o material da camada fotossensível. Dentre as vantagens dos materiais orgânicos em relação aos inorgânicos podem ser destacadas o baixo custo, a fácil processabilidade, a produção de grandes áreas ativas e propriedades mecânicas, que permitem construir dispositivos flexíveis.

O dispositivo fotovoltaico mais simples é composto por uma única camada orgânica disposta entre dois eletrodos com diferentes funções trabalho. Um desses eletrodos deve ser transparente para permitir a entrada de luz nos dispositivos, os mais utilizados são óxido de estanho dopado com flúor (FTO), óxido de estanho dopado com índio (ITO) e óxido de estanho (TO). O segundo eletrodo geralmente é de alumínio, mas metais como cálcio, ouro e magnésio também podem ser utilizados.

Para o funcionamento de um dispositivo fotovoltaico, é necessário que o material absorva fótons com energia maior ou igual ao *gap* do material. Com isso elétrons são promovidos do nível de energia do orbital HOMO para o nível LUMO. Assim, a “falta de um elétron” (ou buraco) no nível HOMO e o elétron do nível LUMO formam um par de portadores de carga ligados pela atração de Coulomb, também chamado *éxciton*. Na formação da corrente elétrica, esses *éxcitons* devem ser dissociados na forma de cargas livres para serem coletadas pelos eletrodos, como mostra figura 2.3. A dissociação do *éxciton* é um processo que ocorre em regiões de alto campo elétrico, que normalmente são encontradas próximo da interface entre a camada orgânica e o metal [25].

Após a geração de portadores de cargas, o excesso de energia dos portadores, proveniente dos fótons com energias maiores que a banda de *gap*, será dissipada por interações com a rede [26].

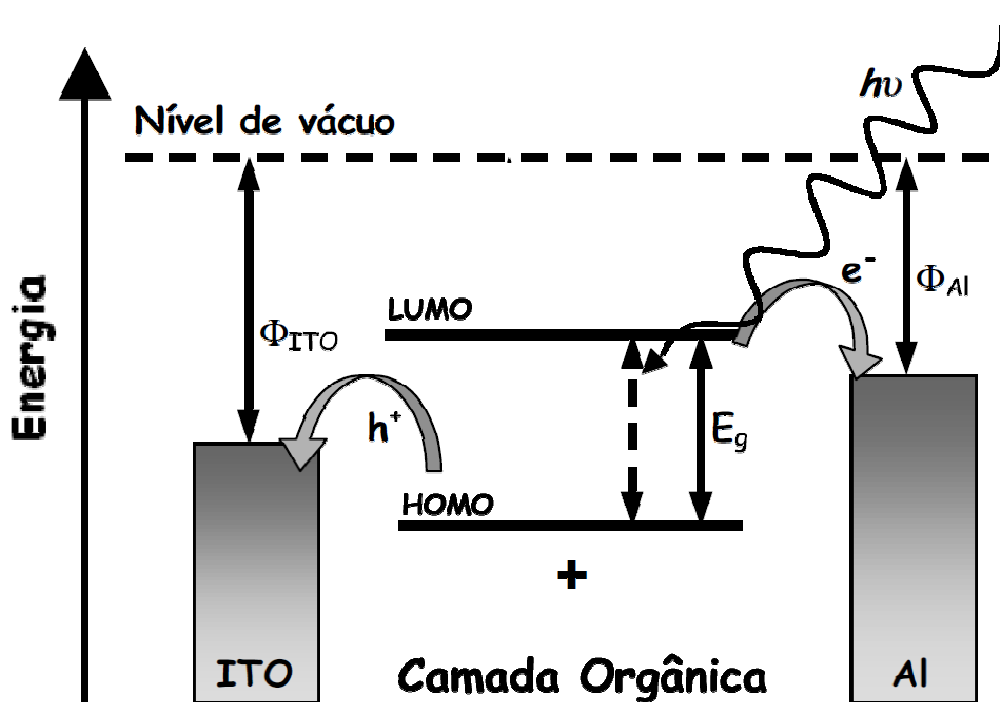


Figura 2.3: Esboço do diagrama de bandas de funcionamento de um dispositivo fotovoltaico^[22].

Somente uma pequena fração da luz absorvida contribui para a fotocorrente, basicamente nas regiões onde os *éxcitons* são criados e podem difundir até o eletrodo metálico. O tamanho dessa zona próxima à interface é dado pelo comprimento de difusão do *éxciton* e é chamado de “região ativa” do dispositivo.

2.3. Compostos da família hidroxifenil benzazolas

Um sistema que pode apresentar potencial para a construção de um OLED^[27] e de dispositivos fotovoltaicos^[6], são os compostos heterocíclicos da família das benzazolas. Estes são importantes corantes que apresentam fluorescência com grande deslocamento Stokes, devido a um mecanismo de transferência protônica intramolecular no estado excitado – ESIPT^[28], que será desenvolvido no item 2.4.

A estrutura molecular geral dos compostos da família hidroxifenil benzazola é mostrada na figura 2.4, onde o anel Ph pode conter radicais de grupos polimerizáveis, enquanto que no anel PhO os radicais adicionados afetam a transferência protônica, ou seja, a fluorescência do composto. A variação da estrutura que altera significativamente a energia de absorção da fotoluminescência é o heteroátomo X, o qual pode ser O (oxigênio) formando compostos chamados de benzoxazolas, S (enxofre) formando compostos de benzotiazolas, ou um grupamento NH (radical amina) formando as benzimidazolas.

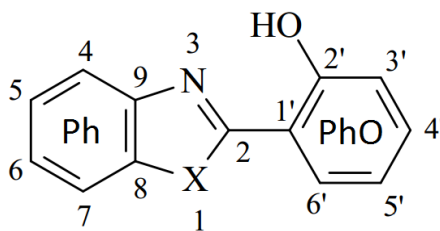


Figura 2.4: Fórmula estrutural do 2-(2'-hidroxifenil) benzazola.

Neste trabalho busca-se obter as propriedades de espécies derivadas da família hidroxifenil benzazolas, verificando o efeito da adição de um radical amina nas posições 4' e 5' de benzoxazolas. A escolha desse radical foi feita devido à sua fácil processabilidade e capacidade de alterações estruturais e eletrônicas nas moléculas de 2-(2'-hidroxifenil) benzoxazola.

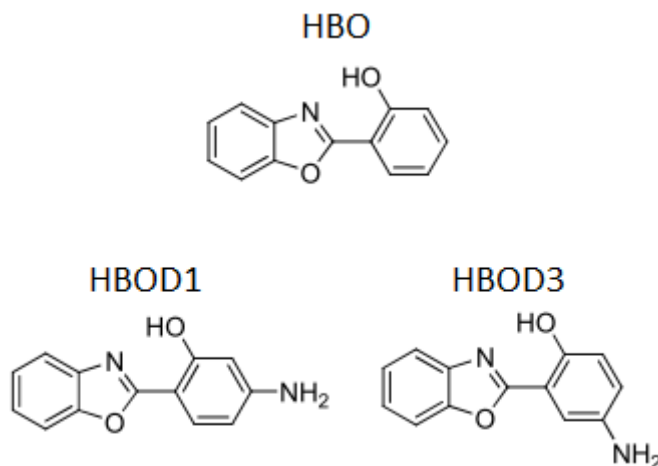


Figura 2.5: Fórmula estrutural do os compostos estudados.

As espécies de benzazolas utilizados, cujas fórmulas estruturais estão mostradas na figura 2.5, foram:

- 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazola – HBO;
- 2-(4'-amino-2'-hidroxifenil)benzoxazola – HBOD1;
- 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzoxazola – HBOD3.

O HBO é uma espécie básica de hidroxifenil benzoxazola, cuja estrutura é bastante estudada, a qual servirá como base de estudo para avaliar o efeito da adição de um radical amina em diferentes posições do anel PhO (benzeno ligado à hidroxila) formando os novos compostos HBOD1 e HBOD3, os quais têm sua primeira caracterização teórica vibracional neste trabalho.

2.4. Fotoluminescência por ESIPT

Com o fornecimento de energia a partir da absorção de luz, elétrons podem migrar do seu estado fundamental para níveis de maior energia. Quando isso ocorre, geralmente é de um estado fundamental *singlete* para um estado excitado de mesma multiplicidade (conservação de *spin*), mas podendo ocorrer também transições para estados *tripletes*. A figura 2.6, mostra o diagrama de Jablonski ^[29] com os processos responsáveis pela dissipação do excesso de energia em uma molécula excitada.

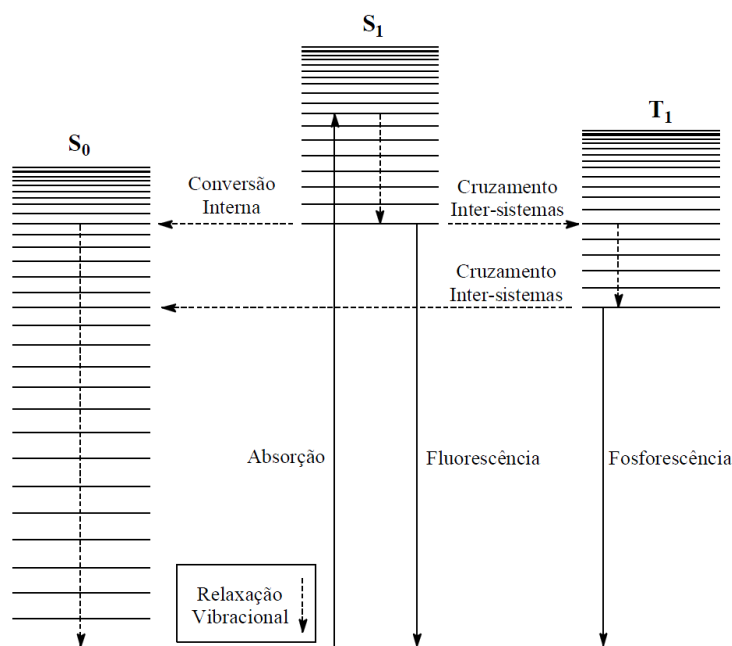


Figura 2.6: Diagrama de Jablonski ^[29].

A fluorescência ocorre na transição radioativa entre estados de mesma multiplicidade. Este processo fotofísico dissipativo é muito rápido, em intervalos entre 10^{-6} e 10^{-9} segundos, e não muito comum, exceto para moléculas diatômicas e aromáticas ^[11]. Para que ocorra a fluorescência é necessário que a molécula possua uma estrutura suficientemente rígida, minimizando perdas não radioativas da energia absorvida e assim aumentando a probabilidade de transições radioativas.

Uma característica peculiar de compostos da família benzazola é o seu mecanismo de fotoluminescência, a ESIPT, ilustrado na figura 2.7. Geralmente o confômero enol-*cis* (E₁) representa a espécie predominante no estado fundamental, com uma forte ligação de hidrogênio intramolecular entre o hidrogênio fenólico e o átomo de nitrogênio ^[11, 30]. Quando excitada, esta molécula vai para o estado S₁ na forma enol-*cis* excitado (E₁*). Porém, no

estado S_1 há uma configuração geométrica que possui um poço de potencial mais intenso é a configuração ceto excitado (C^*). Assim, quando chega em S_1 a molécula é convertida nesse tautômero através da transmissão protônica do hidrogênio fenólico para o átomo de nitrogênio. O tautômero ceto excitado, relaxa emitindo fluorescência indo para seu estado fundamental, ceto (C). Porém, retornando ao estado S_0 a configuração mais estável é a forma E_I , assim, o próton retorna para a posição original retornando a forma enol-*cis*.

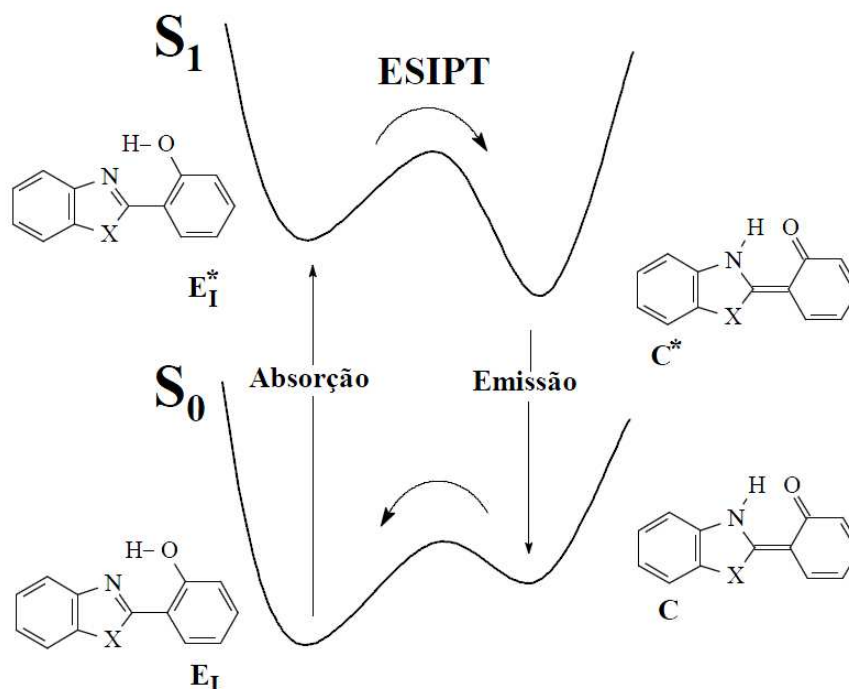


Figura 2.7: Mecanismo da ESIPT^[11].

As moléculas orgânicas que apresentam o mecanismo de ESIPT são capazes de absorver luz com energias na região do visível e ultravioleta e emitir na região do visível, devido ao fato delas apresentarem um grande deslocamento Stokes. O deslocamento Stokes ($\Delta\lambda_{ST}$) é definido como a diferença entre os comprimentos de onda dos máximos de absorção e emissão, como mostra a figura 2.8.

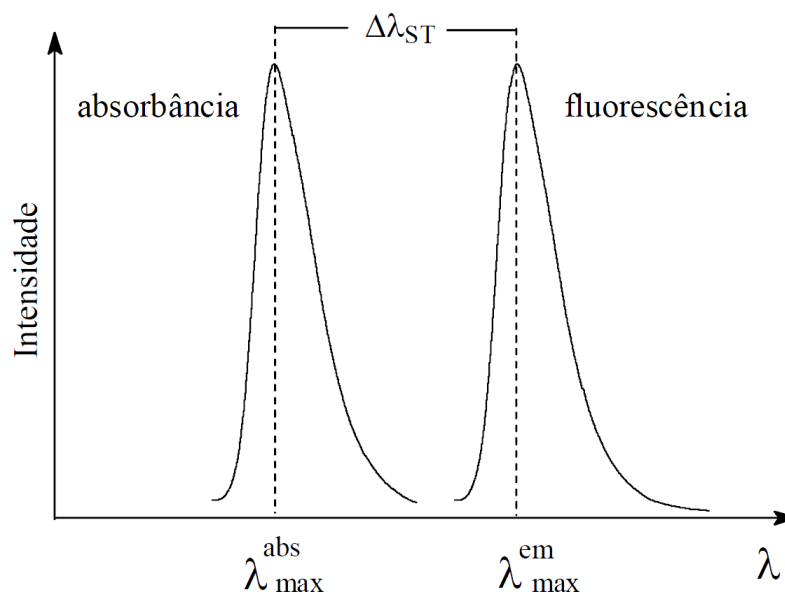


Figura 2.8: Deslocamento Stokes ^[19].

O deslocamento Stokes da maioria das espécies fluorescentes encontra-se na faixa de 30 a 70 nm. No caso de espécies que sofrem o mecanismo de ESIPT, com mudanças estruturais, assumindo uma estrutura de menor energia antes da fluorescência, o deslocamento Stokes tende a ser maior, na faixa de 100 a 250 nm ^[31].

2.5. Modelagem *ab initio*

Atualmente uma metodologia muito utilizada para obter informações de um sistema é a simulação computacional. Com ela é possível descrever o comportamento de fenômenos químicos, físicos e biológicos, possibilitando uma estreita relação entre teoria e experimento ^[32]. As propriedades dos materiais, a nível atômico, têm sido investigadas por três métodos de simulação distintos: *ab initio*, semi-empírico e empírico. Os métodos *ab initio*, também chamados de primeiros princípios, são puramente teóricos descrevendo a natureza quântica das partículas envolvidas no sistema, desta forma requerendo um alto esforço computacional. Os métodos empíricos e semi-empíricos fornecem resultados baseados em dados experimentais de sistemas semelhantes, assim exigindo uma menor capacidade de processamento, porém não apresentam resultados tão acurados para novos sistemas quanto os métodos de primeiros princípios.

O estudo da estrutura de moléculas e sólidos, bem como sua descrição microscópica, estão baseados na mecânica quântica obedecendo a equação de Schroedinger. Estes princípios são capazes de descrever o comportamento dos elétrons nos átomos possibilitando a resolução de uma vasta quantidade de problemas de estrutura eletrônica, assim descrevendo o

comportamento microscópico da matéria nas mais diversas áreas ^[33]. A equação de Schroedinger independente do tempo e não-relativística para um sistema composto de M núcleos e N elétrons é dada por:

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

onde \hat{H} é o operador Hamiltoniano do sistema, $\psi(\vec{r}, \vec{R})$ é a função de onda do sistema, $\vec{r} = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N)$ e $\vec{R} = (\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_3, \dots, \vec{R}_M)$ são as coordenadas dos elétrons e núcleos constituintes do sistema. O operador Hamiltoniano pode ser escrito para um sistema atômico como:

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

onde \hat{T}_e é o operador que representa a energia cinética dos elétrons, \hat{T}_n a energia cinética dos núcleos, \hat{V}_{en} os potenciais de atração elétron-núcleo, \hat{V}_{ee} os potenciais de repulsão elétron-elétron, e \hat{V}_{nn} os potenciais de repulsão elétron-núcleo. Assim a equação de Schroedinger pode ser expressa por

$$\hat{T}_e\psi(\vec{r}, \vec{R}) + \hat{T}_n\psi(\vec{r}, \vec{R}) + \hat{V}_{en}\psi(\vec{r}, \vec{R}) + \hat{V}_{ee}\psi(\vec{r}, \vec{R}) + \hat{V}_{nn}\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\psi(\vec{r}, \vec{R}). \quad (2.3)$$

Considerando o fato de que as massas dos núcleos são 10^4 a 10^5 vezes maiores que as massas dos elétrons, bem como suas velocidades muito inferiores, a aproximação de Born-Oppenheimer ^[34] surge para desacoplar o movimento eletrônico do nuclear, sugerindo que os elétrons movem-se em um campo de núcleos fixos. Assim um problema de muitos corpos é reduzido à resolução do problema eletrônico. Desta forma pode-se reescrever o hamiltoniano como

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee}. \quad (2.4)$$

Mesmo com essa aproximação, a resolução desta equação para um sistema com centenas e até mesmo milhares de átomos é um problema que exige uma grande capacidade de processamento. Por este motivo foi desenvolvida a Teoria do Funcional da Densidade.

2.6. Teoria do funcional da densidade

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT - *Density Functional Theory*) fornece as propriedades do estado fundamental de sistemas multieletrônicos. A sua aplicabilidade vem

crescendo nos últimos anos e seu sucesso levou a concessão do Prêmio Nobel de Química, em 1998, a Walter Kohn^[32].

Ao trabalhar com a equação de Schroedinger tratando-a em termos de função de onda total Ψ , é necessário lidar com uma função dependente de $3N$ variáveis, onde N é o número de partículas do sistema. A DFT foi desenvolvida para reduzir este problema, tratando a equação de Schroedinger em termos de um observável, a densidade eletrônica do sistema $\rho(\vec{r})$, a qual depende apenas de três coordenadas.

Na DFT, baseando-se nos teoremas de Hohenberg-Kohn^[35], a densidade de carga é representada por:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2, \quad (2.5)$$

sendo $\psi_i(\vec{r})$ as auto funções de cada partícula de energia ϵ_i do sistema, e a equação de Schroedinger é tida como

$$\hat{H}^{KS} \psi_i(\vec{r}) = \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ef}[\rho] \right) \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}), \quad (2.6)$$

onde v_{ef} é o potencial efetivo de Kohn-Sham, dado em função do potencial criado pelos núcleos $v(\vec{r})$ e a interação criada pelos elétrons mostrada pela integral da densidade de carga na equação

$$v_{ef} = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'. \quad (2.7)$$

As equações 2.5 e 2.6 são conhecidas como equações de Kohn-Sham, e devem ser resolvidas de forma auto consistente, utilizando um critério de convergência para a densidade de carga. Atingido o critério de convergência, é realizado o cálculo para a energia do estado fundamental do sistema

$$E[\rho] = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{nn}, \quad (2.8)$$

onde E_{nn} representa a energia associada à interação entre os núcleos dos átomos e o termo central configura a influência mútua da densidade de carga eletrônica, representando a interação entre os elétrons.

Assim, a teoria do funcional da densidade se torna um método prático para resolução do problema eletrônico de muitos corpos como um caso autoconsistente de um corpo sujeito à um potencial efetivo.

2.7. Modos normais de vibração

Um sistema molecular não pode ser considerado estático, nele todas as partículas estão em constante interação eletrostática de forma que cada elemento apresenta um movimento vibratório em torno de um ponto de equilíbrio. Considerando um sistema molecular constituído por N íons, onde cada um está vibrando em torno de uma posição de equilíbrio. Seja $\vec{r}(\vec{R})$ a posição do i -ésimo íon cuja posição de equilíbrio é \vec{R} . Neste sistema podemos dizer que

$$\vec{r}(\vec{R}) = \vec{R} + \vec{u}(\vec{R}) \quad (2.9)$$

onde $\vec{u}(\vec{R})$ é o desvio do equilíbrio da i -ésima partícula.

No sistema de aproximação harmônica, a energia potencial é escrita como:

$$U = U^{eq} + U^{harm} \quad (2.10)$$

onde o primeiro termo é a energia potencial do sistema estático, ou das posições de equilíbrio, e o segundo é dado por ^[36]

$$U^{harm} = \frac{1}{2} (\vec{u} \cdot \vec{\nabla})^2 U \Big|_{\vec{R}} = \frac{1}{2} (u_{1x} \frac{\partial}{\partial u_{1x}} + \dots + u_{Nz} \frac{\partial}{\partial u_{Nz}}) (u_{1x} \frac{\partial}{\partial u_{1x}} + \dots + u_{Nz} \frac{\partial}{\partial u_{Nz}}) U \Big|_{\vec{R}} \quad (2.11)$$

sendo que u_{1x} é o desvio do equilíbrio do núcleo 1 cuja posição de equilíbrio é dada por \vec{R} , logo $u_{1x} = u_x(\vec{R})$, $u_{2x} = u_x(\vec{R}')$ e $u_{Nz} = u_z(\vec{R}^{(N-1)})$. Assim pode-se reescrever a equação 2.11 como

$$U^{harm} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mu, \vartheta \\ \vec{R}, \vec{R}'}} u_{\mu}(\vec{R}) \left(\frac{\partial^2 U}{\partial u_{\mu}(\vec{R}) \partial u_{\vartheta}(\vec{R}')} \right) \Big|_{\vec{R}} u_{\vartheta}(\vec{R}') = \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} \vec{u} \vec{D}(\vec{R} - \vec{R}') \vec{u}. \quad (2.12)$$

Portanto, aplicando o termo da energia potencial harmônica da equação 2.12 na equação 2.10 é obtida a energia potencial do sistema, dada por

$$U = U^{ea} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} \vec{u} \vec{D} (\vec{R} - \vec{R}') \vec{u} \quad (2.13)$$

onde \vec{D} é dada por

$$\vec{D} = \begin{bmatrix} \left. \frac{\partial^2 U}{\partial u_{x1} \partial u_{x1}} \right|_{\vec{R}} & \cdots & \left. \frac{\partial^2 U}{\partial u_{x1} \partial u_{zN}} \right|_{\vec{R}} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \left. \frac{\partial^2 U}{\partial u_{zN} \partial u_{x1}} \right|_{\vec{R}} & \cdots & \left. \frac{\partial^2 U}{\partial u_{zN} \partial u_{zN}} \right|_{\vec{R}} \end{bmatrix} \quad (2.14)$$

Para o μ -ésimo átomo do sistema, temos a força aplicada sobre ele igual a

$$F_{\mu} = - \frac{\partial U}{\partial u_{\mu}} , \quad (2.15)$$

e sua variação em relação ao ν -ésimo átomo do sistema, cuja posição de equilíbrio é \vec{R} , é dada por

$$\left. \frac{\partial F_{\mu}}{\partial u_{\nu}} \right|_{\vec{R}} = - \left. \frac{\partial^2 U}{\partial u_{\nu} \partial u_{\mu}} \right|_{\vec{R}} = -D_{\mu\nu} \quad (2.16)$$

ou seja, os elementos da matriz \vec{D} , equação 2.14, representam as constantes de força de interação entre todas as partículas em todas as direções.

Assim, são obtidas $3N$ equações de movimento, onde cada átomo terá uma equação para cada uma das três direções de movimento:

$$m \ddot{u}_{\mu}(\vec{R}) = \frac{\partial U^{harm}}{\partial u_{\mu}(\vec{R})} = - \sum_{\vartheta, \vec{R}'} \left. \frac{\partial^2 U}{\partial u_{\mu}(\vec{R}) \partial u_{\vartheta}(\vec{R}')} \right|_{\vec{R}} u_{\vartheta}(\vec{R}') = \sum_{\vartheta, \vec{R}'} D_{\mu\vartheta} (\vec{R} - \vec{R}') u(\vec{R}'), \quad (2.17)$$

onde m é a massa da μ -ésima partícula. Em notação matricial a equação do movimento é escrita como:

$$M\vec{\ddot{u}}_{\mu}(\vec{R}) = -\sum_{\vec{R}'} \vec{D}(\vec{R} - \vec{R}')\vec{u}(\vec{R}') \quad (2.18)$$

As soluções da equação do movimento possuem ondas planas^[36], dadas por:

$$\vec{u}(\vec{R}, t) = \vec{\varepsilon}(\vec{k})e^{i(\vec{k}\cdot\vec{R}-\omega t)} , \quad (2.19)$$

onde $\varepsilon(\vec{R})$ é chamado de vetor polarização dos modos normais, a ser determinado, que descreve a direção em que os íons se movem.

Para obter a solução do problema de autovalores tridimensional, substitui-se a equação 2.19 em 2.18, resultando em:

$$M\omega^2\vec{\varepsilon} = \vec{D}(\vec{k})\vec{\varepsilon}, \quad (2.20)$$

onde $\vec{D}(\vec{k})$ é conhecida como matriz dinâmica, dada por $\vec{D}(\vec{k}) = \sum_{\vec{R}'} \vec{D}(\vec{R} - \vec{R}') e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}$. Assim as três soluções para os N valores permitidos de \vec{k} , resultam em $3N$ modos normais de vibração.

2.8. Efeito Raman

O efeito Raman é o fenômeno responsável pela espectroscopia Raman que é muito utilizada para estudo e caracterização de uma grande quantidade de materiais e substâncias. Seu método de medida não requer condições especiais, operando em condições normais de temperatura e pressão^[36]. O espalhamento Raman é conhecido como espalhamento inelástico da radiação eletromagnética monocromática pela interação com os modos normais de vibração de um material^[28]. Este espalhamento é caracterizado pela mudança na energia da radiação quando espalhada, cuja diferença fornece informação característica da energia de vibração particular de cada substância.

No efeito Raman a atividade está ligada ao momento de dipolo induzido da molécula pelo campo elétrico da radiação. Nesta interação podem ocorrer três situações – espalhamento Stokes, Rayleigh e anti Stokes, como mostra a figura 2.9.

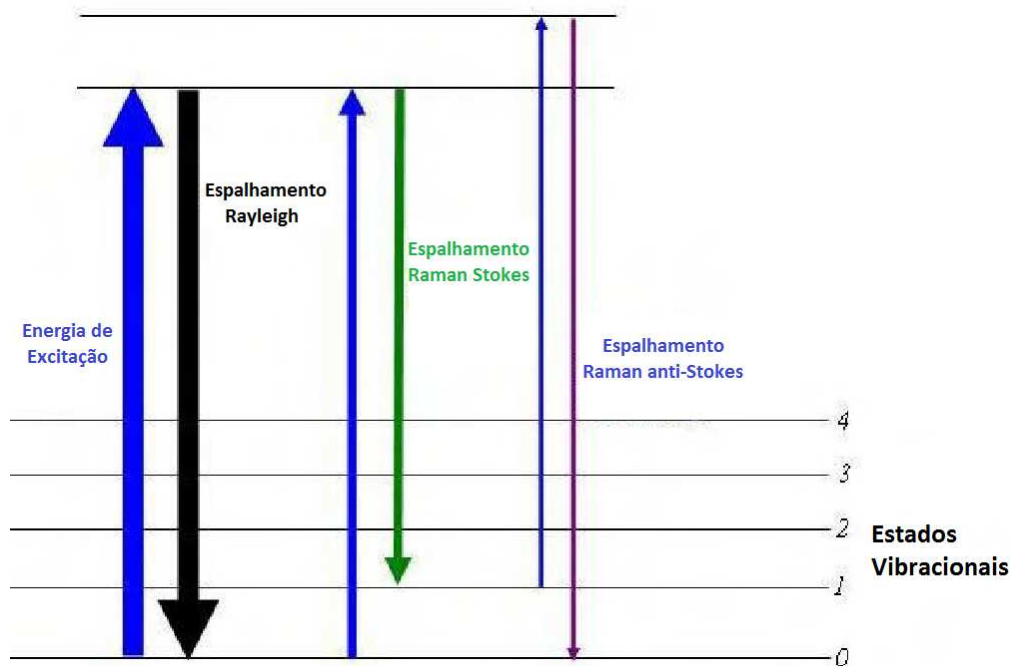


Figura 2.9: Representação esquemática dos processos de espalhamento de radiação pela interação com os modos vibracionais ^[36].

No espalhamento Rayleigh um fóton interage com um elétron de um estado vibracional fundamental fornecendo sua energia e o promovendo para um nível virtual superior. A seguir, este elétron retorna para seu estado original emitindo um fóton com mesma energia que o incidente. Desta forma não há diferença entre as frequências, ou comprimentos de onda, da radiação incidente e radiação espalhada, por isso este é conhecido por espalhamento elástico. Porém, nos processos Raman, as frequências da radiação incidente e espalhada mostram uma diferença. No espalhamento Raman Stokes, após o fóton excitar o elétron, este retorna para um nível acima do original, emitindo assim um fóton com a diferença de um estado do original, ou seja, o fóton espalhado terá menor energia que o incidente. Ao contrario, no espalhamento Raman anti-Stokes, o fóton incidente interage com um elétron de um estado superior. Assim, quando esse elétron retorna para seu estado original, emite um fóton com energia maior que a energia incidente. Como a diferença dos estados vibracionais é dada como múltiplos da frequência vibracional da molécula do material, pode-se afirmar que a diferença de energia entre as radiações incidente e espalhada fornece exatamente a energia de vibração molecular, ou a frequência de vibração.

Na espectroscopia Raman é realizada a medida da diferença de frequências entre a radiação monocromática incidente e a espalhada, resultando em um espectro vibracional com todas as frequências Raman ativas de um material. Pelo fato de a probabilidade de ocorrência

do espalhamento anti-Stokes ser muito menor que o Stokes, e seus deslocamentos Raman serem iguais em módulo, somente o espalhamento Stokes é avaliado experimentalmente.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Procedimentos computacionais

Devido ao alto custo computacional, todos os processos de simulação foram realizados no Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho de São Paulo – CENAPAD/SP^[38], sendo utilizado o ambiente IBM P750, que é um sistema composto por 40 nós computacionais que utilizam processadores *Power7* de 3,55 GHz. São 32 núcleos de processamento, 128 GB de memória RAM e 908,8 GFlops de desempenho teórico em cada nó computacional, totalizando 1280 núcleos, 5 TB de memória RAM e capacidade de processamento de aproximadamente 37 TFlops. Os tempos de processamento para os compostos simulados foram de cerca de sete horas para a fase de otimização e nove horas para o cálculo vibracional, utilizando oito nós do sistema em paralelo.

3.1.1. Otimização molecular

Para as simulações dos compostos foi utilizada modelagem *ab Initio*, ou de primeiros princípios, por meio do software SIESTA (*Spanish Initiative for Electronics Simulations with Thousands of Atoms*)^[39], que aplica a teoria do funcional da densidade (DFT) para resolução das equações de Kohn-Sham^[40] de maneira autoconsistente. O potencial de troca e correlação foi descrito através da aproximação de densidade local (LDA), parametrizada por Perdew e Zunger^[41]. Utilizou-se do conceito de pseudopotenciais atômicos de Troullier-Martins^[42], onde a energia potencial atômica é representada por duas parcelas, uma correspondente ao potencial efetivo da interação entre o núcleo e elétrons de caroço, e outra correspondente ao potencial dos elétrons de valência.

Os procedimentos computacionais realizados para os compostos foram divididos em duas partes, a primeira baseada na otimização da estrutura molecular e cálculo das propriedades energéticas, e a segunda sendo o cálculo vibracional. A modelagem dos sistemas foi feita colocando cada uma das moléculas em uma célula de simulação cúbica de 40 Å de lado, garantindo que cada molécula não interaja com sua própria imagem visto que o programa adota condições periódicas de contorno.

Na fase de otimização molecular, foi realizado um processo no qual foi obtida a estrutura molecular em equilíbrio dinâmico, esboçado no fluxograma da figura 3.1. Inicialmente foram fornecidos ao SIESTA os parâmetros de simulação como tamanho da caixa, tipo de cálculo e critérios de convergência. Os pseudopotenciais dos átomos

participantes da simulação também foram fornecidos nesta etapa, juntamente com uma configuração molecular inicial, a qual será convergida para a estrutura em equilíbrio. A seguir, deu-se início o processo com o cálculo das funções de onda das partículas do sistema com base na configuração inicial. Com as funções de onda foi realizado o cálculo do funcional da densidade de carga, utilizando a equação 2.5.

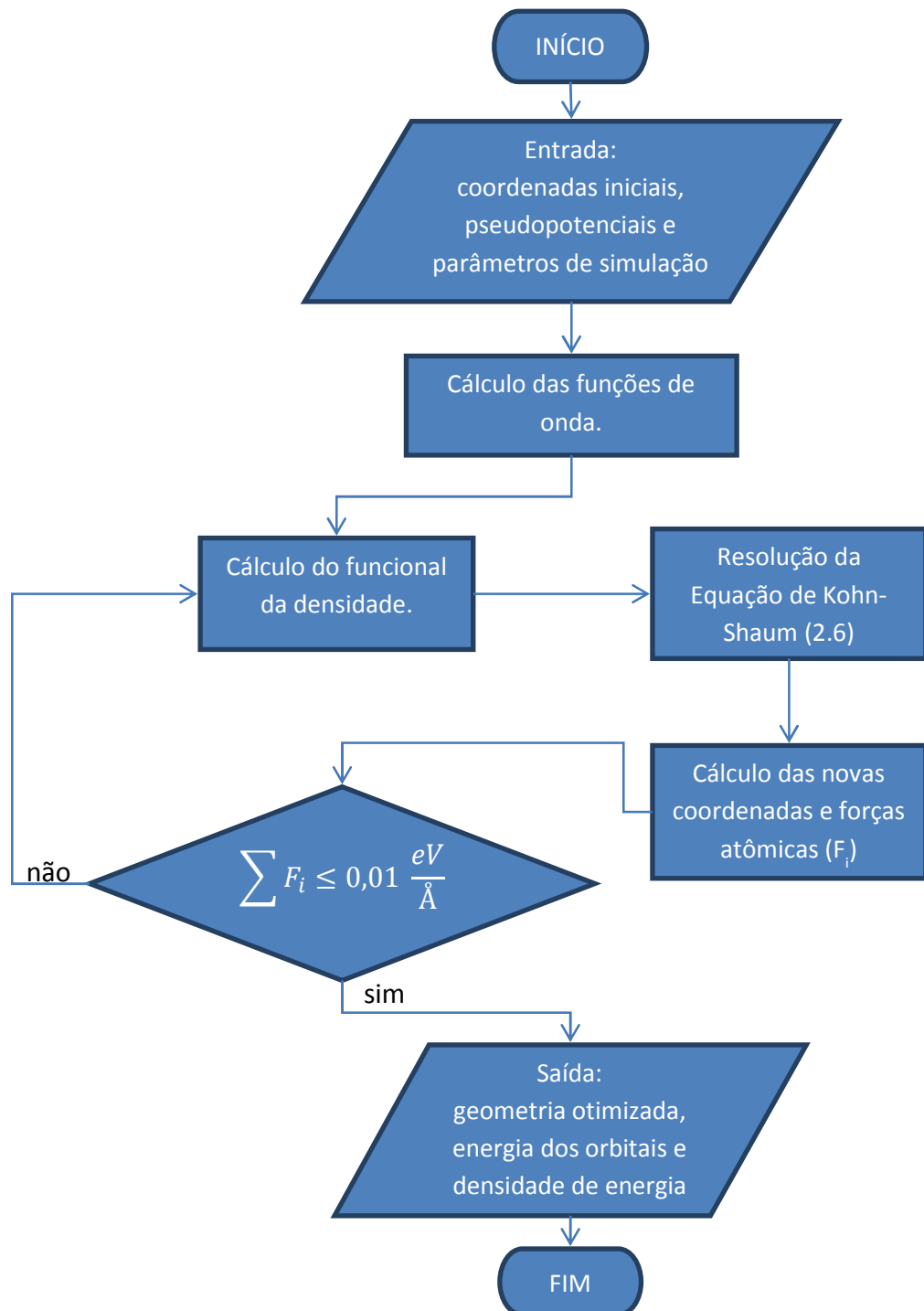


Figura 3.1: Fluxograma do processo de otimização molecular.

A próxima etapa foi resolver as equações de Kohn-Sham (2.6) para obter as novas funções de onda, e assim obter a nova configuração geométrica para o cálculo das forças atômicas. Se o somatório das forças atômicas fosse maior que o critério de convergência, 0,01 eV/Å, o processo retornaria e seria calculado um novo funcional da densidade com as novas funções de onda. Caso fosse satisfeito o critério das forças atômicas, o processo seria finalizado fornecendo a configuração otimizada e as propriedades energéticas obtidas por meio da equação 2.8 como energia dos estados dos orbitais eletrônicos e densidade de energia.

3.1.2. Cálculo Vibracional

Com a configuração molecular otimizada, foi possível dar início à segunda fase dos procedimentos computacionais, o cálculo vibracional. Nesta etapa o programa SIESTA utiliza o método de diferenças finitas para calcular as constantes de força de interação entre todos os átomos do sistema em todas as direções de vibração, ou seja, os elementos da matriz da equação 2.14:

$$D_{\mu\vartheta} = \left. \frac{\partial^2 U}{\partial u_\mu(\vec{R}) \partial u_\vartheta(\vec{R}')} \right|_{\vec{R}} = - \left. \frac{\partial F_\mu}{\partial u_\vartheta} \right|_{\vec{R}} \approx - \left. \frac{\delta F_\mu}{\delta u_\vartheta} \right|_{\vec{R}} . \quad (3.1)$$

No processo, um átomo na posição \vec{R} é retirado da sua posição de equilíbrio por um deslocamento u em uma de suas direções μ . Novamente é feito o cálculo da energia do sistema, como na primeira fase, mas sem otimização. A diferença entre as energias do sistema relaxado e na nova configuração foi utilizada para o cálculo da força agindo sobre o átomo:

$$F_\mu = - \frac{\delta U}{\delta u_\mu(\vec{R})} , \quad (3.2)$$

esse processo foi realizado para todos os átomos do sistema em todas as direções x, y e z. Finalmente foi resolvida a equação 2.20 e obtido as frequências e vetores dos modos vibracionais.

3.2. Procedimentos experimentais

3.2.1. Síntese dos Compostos

A síntese dos compostos ^[11] foi realizada no Laboratório de Novos Materiais Orgânicos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. As reações que constituem a síntese dos

compostos consistem na condensação dos ácidos salicílicos (1), 4-aminosalicílico (2) e 5-aminosalicílico (3) com *orto*-aminofenol (4) em ácido polifosfórico (APF) à temperatura de 180 °C por cinco horas. As reações estão apresentadas a seguir, na figura 3.2.

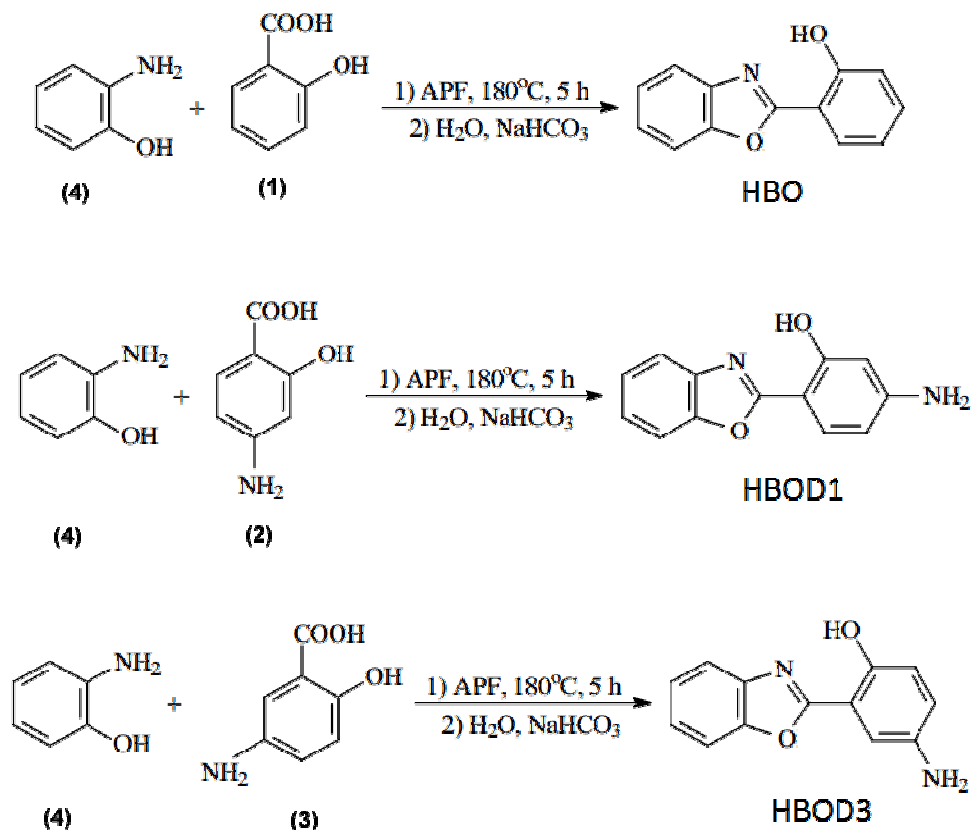


Figura 3.2: Reações de síntese dos compostos.

As reações foram acompanhadas por cromatografia em camada delgada, utilizando diclorometano como eluente. As misturas reacionais foram vertidas em gelo picado e os sólidos resultantes foram filtrados e neutralizados com uma solução de bicarbonato de sódio (NaHCO₃) 10%, secos à temperatura ambiente e purificados por cromatografia em coluna utilizando diclorometano como eluente.

3.2.2. Absorção e fotoluminescência

Os espectros de absorção UV-vis foram realizados no Laboratório de Novos Materiais Orgânicos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Para as medições foi utilizando o espectrômetro Shimadzu UV-1601PC.

Os procedimentos de fotoluminescência foram realizados no laboratório de espectroscopia no campus de Bagé da Universidade Federal do Pampa. Os espectros de fotoluminescência foram obtidos utilizando o espectrômetro miniPL/Raman, figura 3.3, que utiliza laser de excitação de 248,6 nm (5,0 eV), monocromador de 1/8m Czerny-Turner, grade de difração de 600 g/mm e como detector uma fotomultiplicadora (PMT, “*photomultiplier tube*”) operando na região de 190 a 800 nm e resolução espectral do sistema na ordem de 0,2 nm. A excitação com tão alta energia é devido aos *gaps* de absorção dos compostos de benzazolas na forma enol serem na região do ultravioleta. As medições foram realizadas com as amostras no estado sólido no intervalo de comprimento de onda do espectro visível.



Figura 3.3: Mini PL/Raman, espectrômetro utilizado para realizar os experimentos de fotoluminescência.

3.2.3. Espectroscopia Raman

Os procedimentos experimentais de espectroscopia Raman foram realizados no laboratório de espectroscopia no campus de Bagé da Universidade Federal do Pampa. Foi utilizado o espectrômetro modelo MultiRAM, marca Bruker Optik GmbH. A configuração deste espectrometro permite detecção de espectros Raman na faixa espectral de 50 a 3600 cm^{-1} (deslocamento Stokes). Está equipado com um divisor de feixe e interferômetro sem atrito que fornece alta sensibilidade e estabilidade. O sistema utiliza um laser Nd:YAG com comprimento de onda de excitação de 1064 nm operando em temperatura ambiente. O detector de germânio, por sua vez, é resfriado com nitrogênio líquido e a óptica utilizada no interior do equipamento oferece ultra-baixa detecção de sinal com o mínimo ruído, garantindo excelente sensibilidade.

A figura 3.4 mostra o equipamento MultiRam, onde são destacados os principais componentes que constituem o aparato, A – compartimento do detector de Ge resfriado com

nitrogênio líquido; B – compartimento dos componentes eletrônicos; C – compartimento óptico; D – reservatório de Nitrogênio líquido, e E – porta amostras.

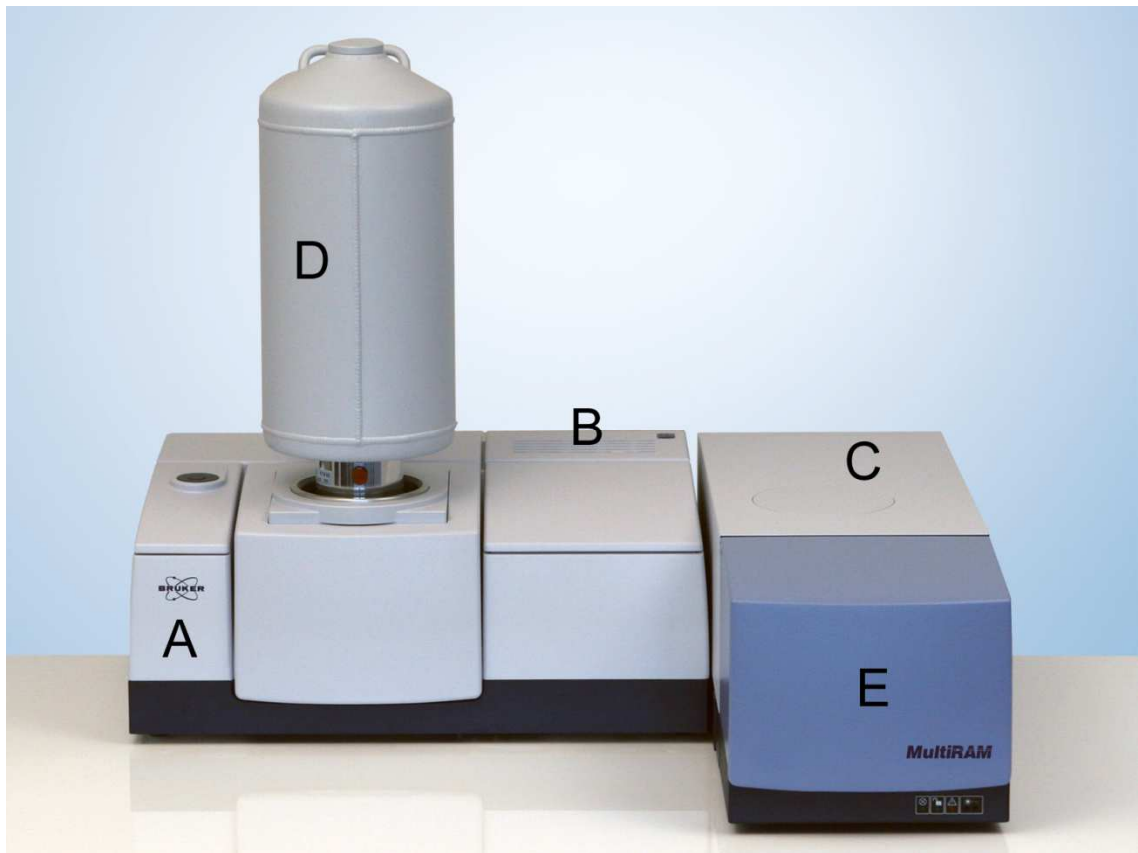


Figura 3.4: Bruker MultiRAM, equipamento utilizado para realizar as medidas de espectroscopia Raman.

Uma das importantes vantagens da utilização da espectroscopia Raman por Transformada de Fourier (FT-Raman) está associada à diminuição de fluorescência da amostra. A utilização de laser com grandes comprimentos (neste caso, 1064 nm) significa que uma baixa energia de excitação é fornecida, de modo que o estado virtual é menor sendo assim menos provável que sobreponha um estado eletrônico superior. Desta forma, as interferências de fluorescência diminuem significativamente, uma vez que estas podem mascarar os sinais de Raman que são menos intensos. A espectroscopia FT-Raman utiliza um interferômetro para produzir um interferograma, que "codifica" as frequências exclusivas do espalhamento Raman em um único sinal. O interferômetro emprega um divisor de feixe otimizado para infravermelho próximo, que divide a dispersão de entrada Raman em dois feixes ópticos, uma transmitida e uma refletida. Dependendo da diferença de caminho, os dois feixes interferem de forma construtiva e destrutivamente uns com os outros. O interferograma produzido é processado matematicamente por uma transformada de Fourier que, por sua vez, é enviada ao detector de germânio. O sinal coletado no detector é processado pelo software

OPUS resultando no espectro *intensidade x deslocamento Raman*. A intensidade é dada em unidades arbitrárias enquanto que o eixo das abcissas é dado em cm^{-1} . Esta é uma diferença de energia que é característica de cada molécula/composto, tal como uma impressão digital, e é obtida pela diferença entre a energia de excitação e a energia refletida.

As medidas de espectroscopia Raman dos compostos, foram efetuadas com as amostras no estado sólido, sendo expostas ao laser com potência constante de 50 mW. Para cada medição foram feitas 300 leituras no intervalo de 200 a 3600 cm^{-1} , com resolução espectral de 1,5 cm^{-1} .

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Espectros de absorbância e fotoluminescência

Por meio dos espectros de absorção foram obtidas as energias de excitação dos compostos. Este valor é utilizado para estabelecer a energia mínima do laser de excitação na realização de medidas de fotoluminescência e para energia potencial mínima aplicada em um experimento de eletroluminescência. Essa energia também é um dado necessário no projeto de um OLED e de um dispositivo fotovoltaico. Assim foi realizado o procedimento experimental para obter os espectros de absorção dos compostos, mostrados na figura 4.1. Com os espectros de absorção é possível identificar a energia necessária para excitar os compostos.

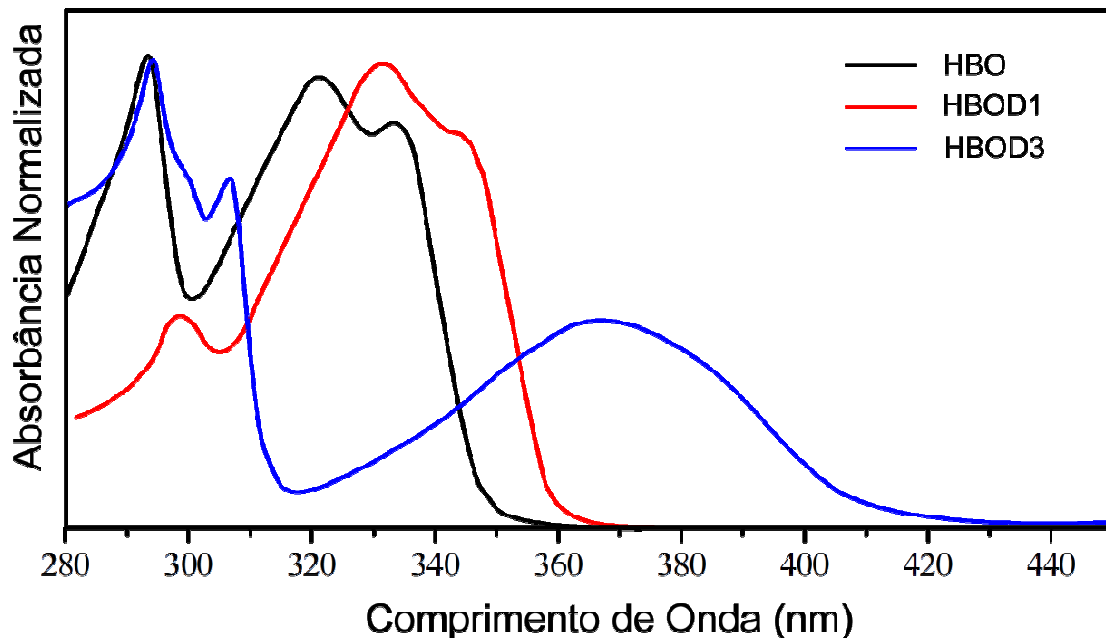


Figura 4.1: Espectros de absorbância dos compostos.

A obtenção dos espectros foi feita na faixa de comprimentos de onda entre 280 e 700 nm, sendo apresentada a região com atividade mostrando três valores de comprimento de onda de absorção de energia. O composto HBO apresentou os valores mais energéticos com comprimentos de onda de 293, 322 e 334 nm. Para o composto HBOD1 os valores ficaram em uma faixa mais estreita, com comprimentos de onda de 298, 321 e 346nm, e para o HBOD3, composto que apresentou maior faixa de absorção, os comprimentos de onda foram 294, 308 e 367nm.

Com a absorção de energia, estes compostos vão para o estado excitado, mudando sua estrutura química por meio da ESIPT, e retornam para o estado fundamental emitindo luz com

uma energia menor que absorvida, fenômeno este denominado fotoluminescência. Para um material ser utilizado em uma camada emissiva de um OLED é necessário que seja fotoluminescente na região do espectro visível, assim, para verificação do fenômeno e obtenção do comprimento de onda da energia de emissão dos compostos foi realizado o experimento de fotoluminescência, obtendo os espectros de emissão apresentados na figura 4.2.

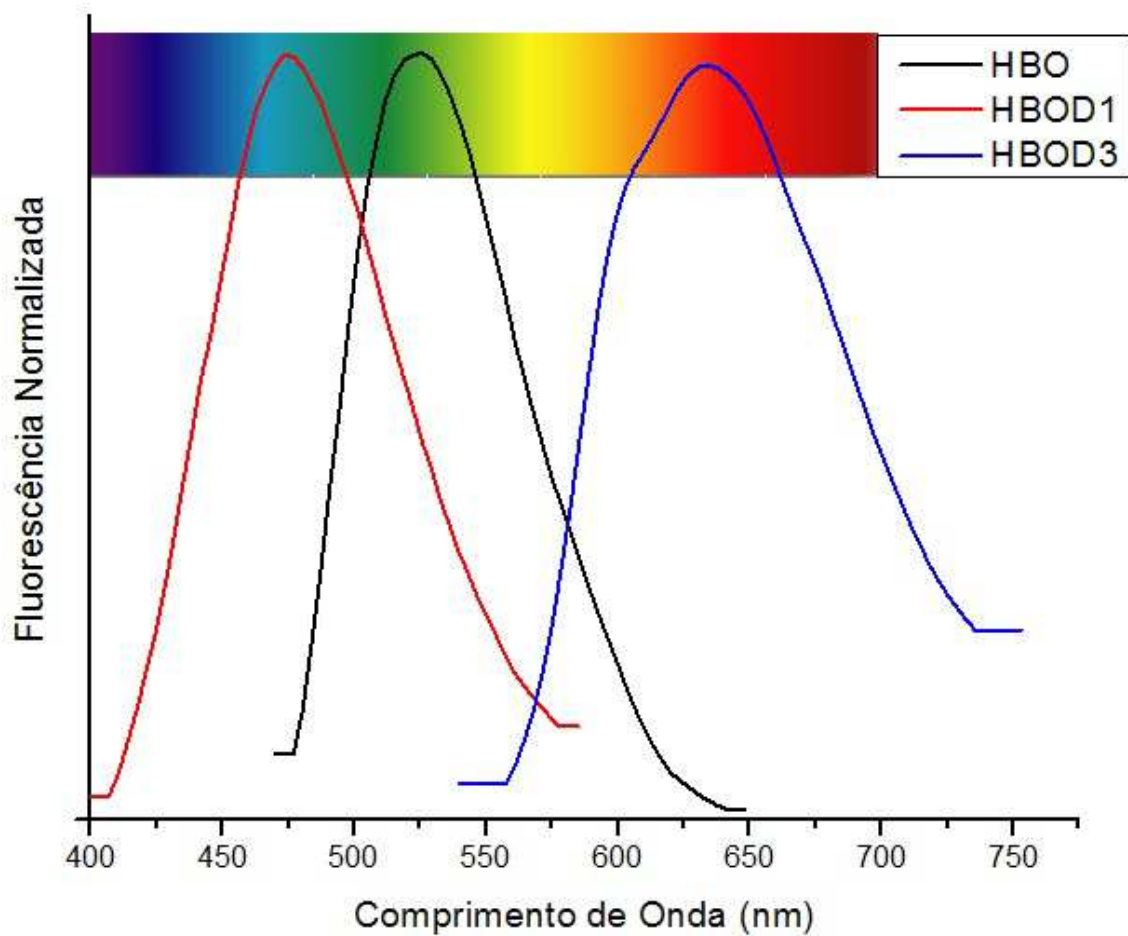


Figura 4.2: Espectros de Fotoluminescência dos compostos sobre cores do espectro visível.

Todos os compostos apresentaram emissão na região visível, o que os torna interessantes para o desenvolvimento de dispositivos emissores de luz. As emissões ocorreram em diferentes comprimentos de onda, ou seja, cores diferentes, sendo que para o composto HBO o pico da emissão ocorreu em 524 nm, emissão na cor verde, para o composto HBOD1 em 474 nm, emissão na cor azul, e para o HBOD3 em 628 nm, emissão na cor vermelha. Os deslocamentos Stokes foram de 231, 153 e 334 nm para os compostos HBO, HBOD1 e HBOD3.

Verificou-se que existem diferenças significativas nos comprimentos de onda de absorção e emissão mesmo com pequenas mudanças na estrutura dos compostos, que é devido à diferença de energia dos orbitais eletrônicos dos compostos. Assim, se faz necessário avaliar a mudança estrutural e energética dos compostos em função da presença e posição do radical amina nos compostos. No item 4.2 são apresentados os resultados da simulação computacional das moléculas desses compostos.

4.2. Otimização geométrica e distâncias de ligação

Com a modelagem e simulação computacional foram obtidas as configurações geométricas otimizadas das moléculas. Essas configurações apresentam as estruturas moleculares em equilíbrio, onde a força resultante aplicada sobre todos os átomos do sistema é menor que $0,01 \text{ eV/\text{Å}}$. A figura 4.3 mostra as estruturas otimizadas, onde as posições dos núcleos atômicos são representadas pelas esferas, e a identificação representa a espécie atômica seguida pelo número do átomo.

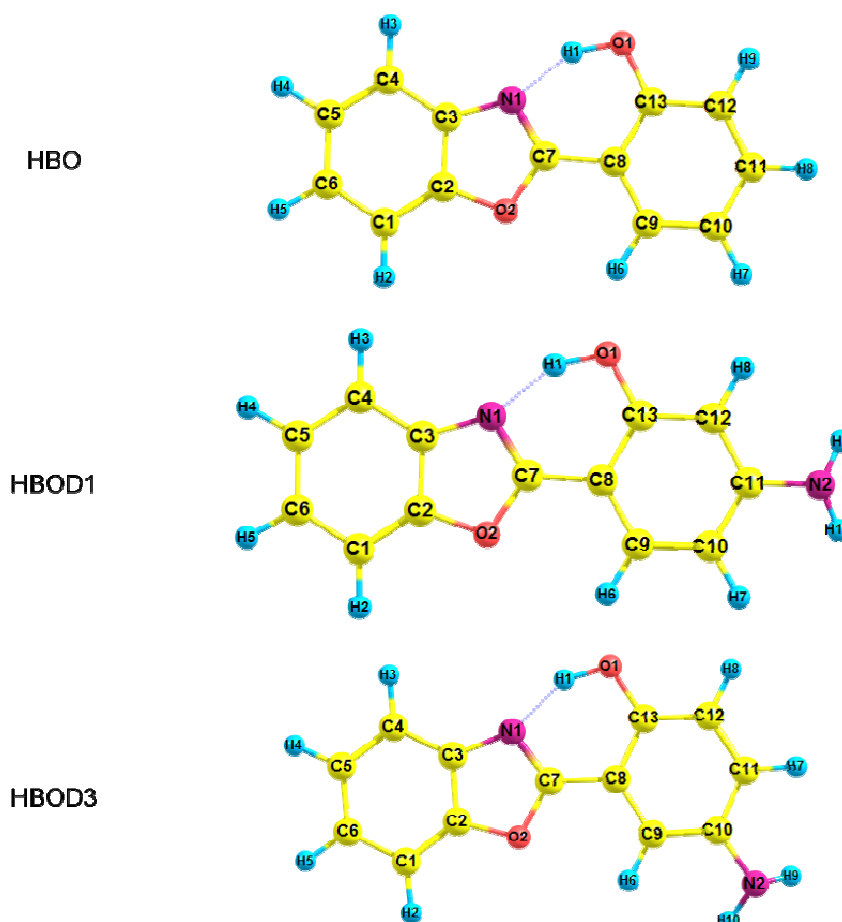


Figura 4.3: Estruturas geometricamente otimizadas por meio da DFT.

Todas as propriedades moleculares são dependentes da sua estrutura, assim as variações dessas propriedades geralmente são dependentes de uma variação estrutural. Por isso, na tabela 4.1, foram comparadas as distâncias de ligações entre os átomos dos sistemas. Estas distâncias foram obtidas utilizando o programa *chemcraft* para graficar as coordenadas moleculares. São apresentados os desvios relativos das diferenças das distâncias de ligação entre os compostos com radical amina e o HBO, ou seja, representa as alterações estruturais causadas pela adição deste radical.

Tabela 4.1
Distâncias interatômicas dos compostos simulados

Ligação	HBO	HBOD1		HBOD3		
	Distância (Å)	Distância (Å)	Desvio em Relação ao HBO (‰)	Distância (Å)	Desvio em Relação ao HBO (‰)	Desvio em Relação ao HBOD1 (‰)
C1-C2	1,396	1,395	1	1,395	1	0
C2-C3	1,415	1,416	1	1,415	0	1
C3-C4	1,407	1,407	0	1,407	0	0
C4-C5	1,403	1,404	1	1,404	1	0
C5-C6	1,415	1,414	1	1,414	1	0
C1-C6	1,407	1,408	1	1,407	0	1
C2-O2	1,369	1,37	1	1,368	1	1
C7-O2	1,363	1,366	2	1,365	1	1
C7-N1	1,322	1,325	2	1,323	1	2
C3-N1	1,382	1,382	0	1,381	1	1
C7-C8	1,439	1,432	5	1,438	1	4
C8-C9	1,414	1,414	0	1,415	1	1
C9-C10	1,396	1,39	4	1,403	5	9
C10-C11	1,414	1,426	8	1,422	6	3
C11-C12	1,398	1,411	9	1,396	1	11
C12-C13	1,415	1,407	6	1,414	1	5
C8-C13	1,433	1,437	3	1,429	3	6
C13-O1	1,327	1,328	1	1,334	5	5
O1-H1	1,040	1,043	3	1,035	5	8
H1-N1	1,563	1,559	3	1,582	12	15
C1-H2	1,113	1,113	0	1,113	0	0
C4-H3	1,113	1,113	0	1,113	0	0
C5-H4	1,114	1,114	0	1,114	0	0
C6-H5	1,114	1,114	0	1,114	0	0

C9-H6	1,115	1,115	0	1,115	0	0
C10-H7	1,113	1,114	1	-	-	-
C11-H8/H7	1,115	-	-	1,116	1	-
C12-H9/H8	1,114	1,114	0	1,114	0	0
C11/C10-N2	-	1,372	-	1,389	-	12
N2-H9	-	1,024	-	1,026	-	2
N2-H10	-	1,024	-	1,026	-	2

Analisando as variações das distâncias de ligações dos compostos, verifica-se que existem algumas alterações estruturais significativas. Estas variações, da ordem de 10 % em relação às distâncias interatômicas, são suficientemente grandes para alterar significativamente as distribuições de carga eletrônica e alterar as energias dos sistemas. Na tabela 4.1 estão destacadas as ligações que tiveram uma alteração desta ordem. Podem ser analisados dois tipos de modificações, referente ao surgimento do radical amina e outra devido à posição do radical. Devido à adição do radical amina, as principais alterações estruturais ocorrem no anel PhO, nas distâncias de interação entre os carbonos onde é adicionado o radical amina, C10 para HBO3 e C11 para HBOD1, como pode ser observado na figura 4.4.

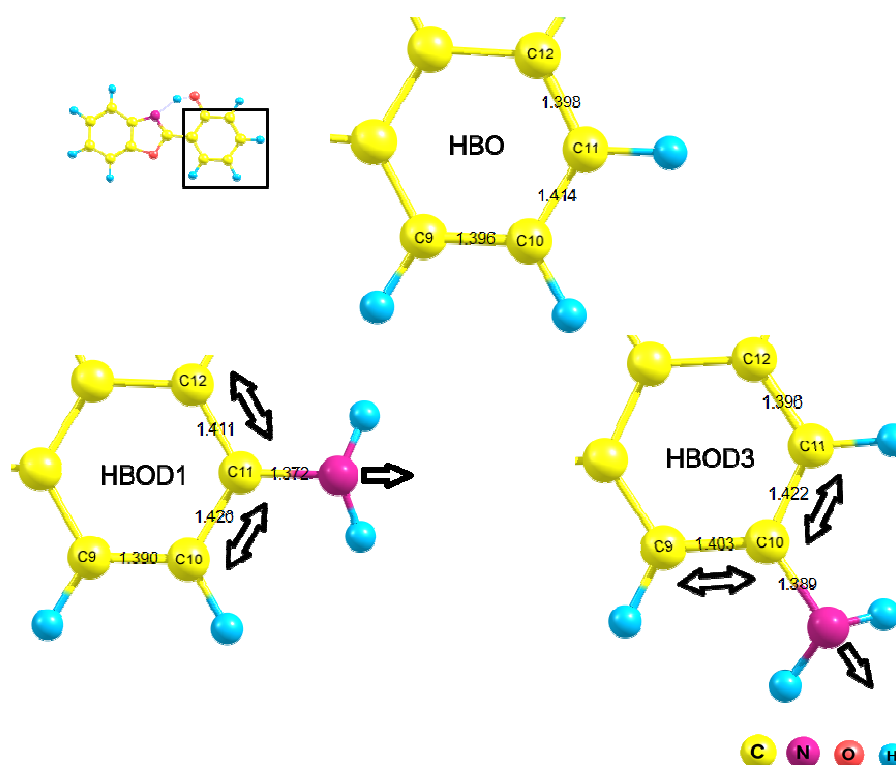


Figura 4.4: Ampliação da região onde houve alteração estrutural causada pela adição do radical amina.

A razão para esta mudança, causada pela adição do radical amina, é a influência do átomo de nitrogênio cuja interação com os carbonos é diferente da relação com o hidrogênio. Devido ao núcleo de nitrogênio ser mais eletropositivo, existe uma força eletrostática de repulsão maior com o átomo de carbono do que aquela com o hidrogênio, no caso do HBO. Assim os átomos de carbono adjacentes ao carbono ligado ao radical amina sofrerão essa influencia e tenderão a afastar o nitrogênio. Ao ser afastado, o nitrogênio atrai o seu carbono ligante aumentando a distância de ligação com os carbonos adjacentes.

As alterações estruturais que dependem da posição onde o radical amina é adicionado é verificada pela comparação dos composto HBOD1 e HBOD3. Foram observadas duas alterações deste tipo, uma referente à ligação do radical amina ao anel PhO, e outra na região do ESIPT. Na primeira é verificada uma alteração de 12‰ nas distâncias de ligação entre o nitrogênio do radical amina e o carbono do anel aromático. Estas são devidas às diferentes interações eletrostáticas sofridas pelo nitrogênio nos dois casos. As interações eletrostáticas interatômicas são de tal forma que a curta distância (da ordem de um angstrom) são de repulsão, ou seja, os núcleos atômicos se repelem, e é atrativa a longa distância, ou seja, o núcleo atômico é atraído pela eletrosfera de outro átomo. Assim, a alteração na distância entre o radical amina e o PhO é causada pela disposição dos átomos ao longo da direção da ligação. A figura 4.5 ilustra esta direção nos compostos HBOD1 e HBOD3. Verifica-se que para o composto HBOD1 existe um maior número de átomos que na direção da ligação de HBOD3, por isso o radical amina sofre uma força maior de atração em direção ao átomo de carbono ao qual está ligado, tornando essa distância menor que no composto HBOD3.

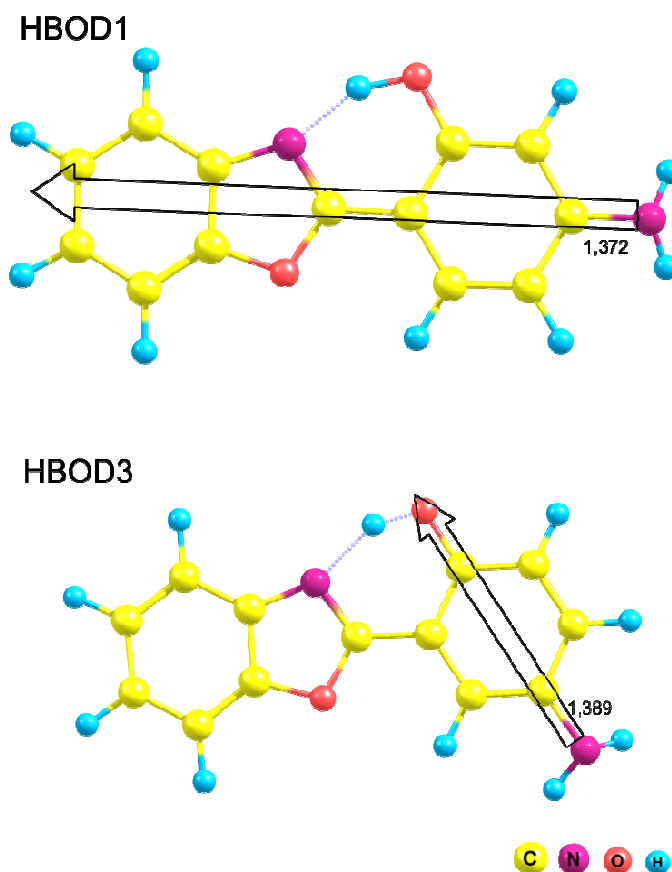


Figura 4.5: Direção da ligação entre o radical amina e o anel PhO ao longo da molécula.

Outra alteração estrutural que depende da posição onde o radical amina é adicionado é observada na região responsável pela ESIPT. Essa alteração é causada pelo mesmo motivo da anterior, porém, neste caso, o radical no HBOD3 cria uma atração com o hidrogênio H1 de tal forma que aumenta o ângulo entre os átomos C13, O1 e H1 alterando as distâncias de interação entre os átomos N1, H1 e O1, responsáveis pela ESIPT. Essa alteração foi a mais significativa e importante que ocorreu nas estruturas dos compostos, as modificações estão mostradas na figura 4.6.

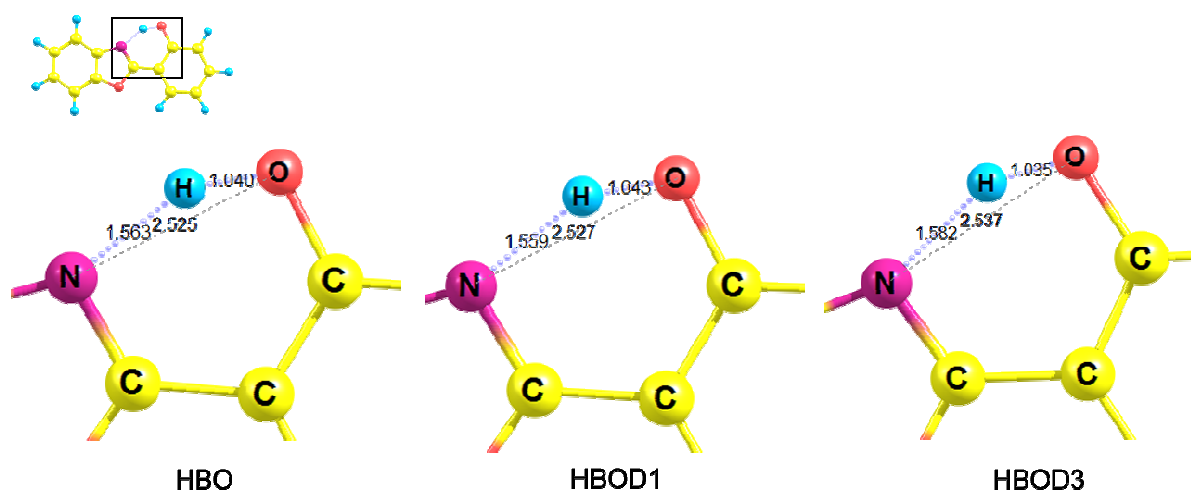


Figura 4.6: Ampliação da região da ES IPT, com a variação das distâncias interatômicas dos sistemas.

Com a adição do radical amina na posição 4' (HBOD1) há uma redução da distância entre os átomos de hidrogênio e nitrogênio da ES IPT, porém, com o radical amina na posição 5' (HBOD3) existe um aumento dessa distância. A probabilidade de ocorrência da ES IPT é diretamente dependente das posições desses átomos, sendo que quanto mais próximos, mais provável é o acontecimento do fenômeno. Também é verificada uma redução na distância OH (entre os átomos O1 e H1) para o HBOD3, isto significa que o hidrogênio está sofrendo menos influência do nitrogênio o que desfavorece a transferência protônica. Assim pode-se afirmar que probabilidade de ocorrência do ES IPT é maior no composto HBOD1 que no HBOD3. Visto que a fotoluminescência é dependente da transferência protônica, e como os compostos HBOD1 e HBOD3 possuem mesma fórmula química, espera-se que a fotoluminescência realizada sob mesmas condições experimentais, seja mais intensa no composto HBOD1. A figura 4.7 mostra uma comparação entre as intensidades da fluorescência destes compostos.

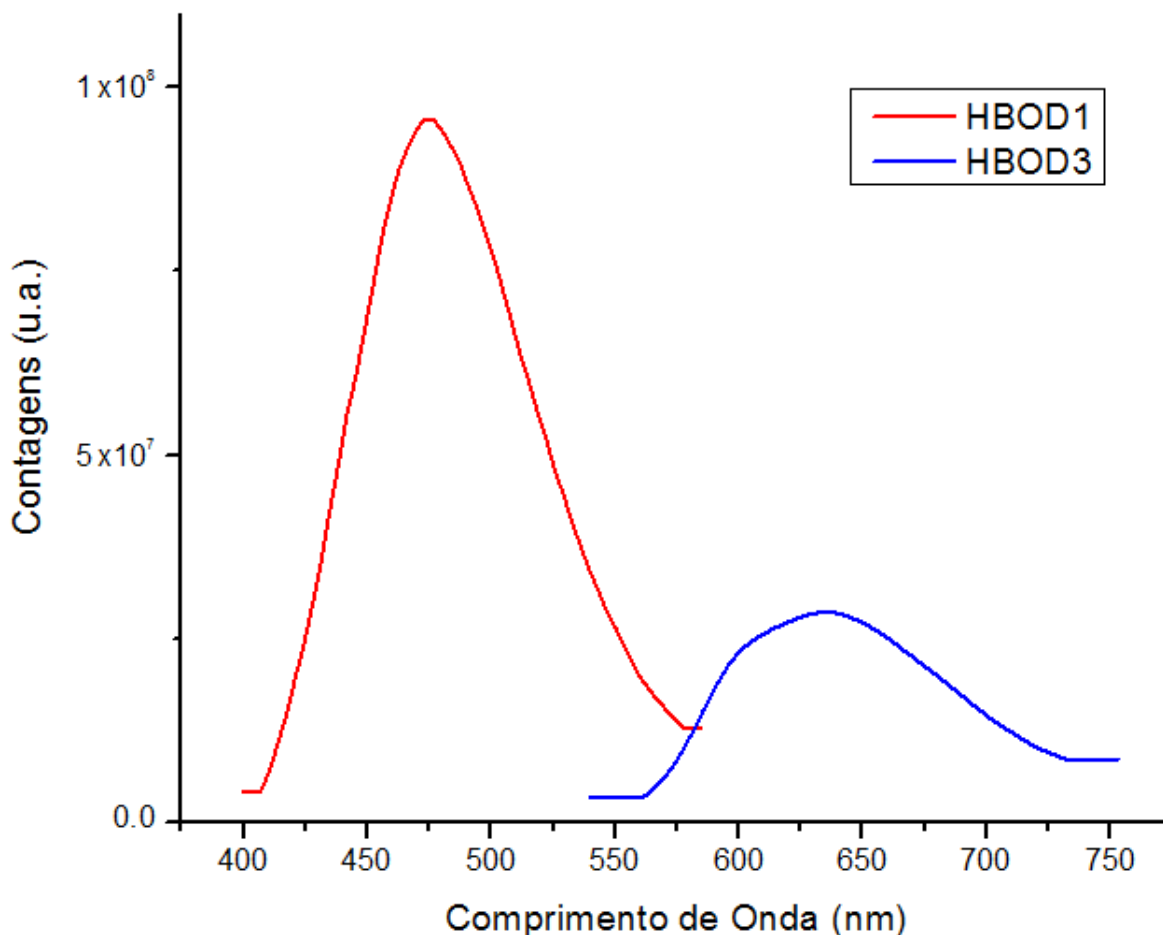


Figura 4.7: Intensidade de fluorescência para os compostos HBOD1 e HBOD3.

A contagem máxima de fótons emitidos por fluorescência do composto HBOD1 foi de cerca de $9,5 \times 10^7$, enquanto que para o composto HBOD3 foi de aproximadamente $2,8 \times 10^7$. Assim, é verificado que mesmo pequenas modificações nas posições dos átomos responsáveis pela ESIPT da ordem de $0,02 \text{ \AA}$, causam uma diferença de cerca de 60% na emissão de fotoluminescência.

4.3. Energia dos estados dos orbitais eletrônicos

Visto que as distintas emissões de fotoluminescência nos compostos são dependentes da estrutura molecular, é possível afirmar que variações na geometria das moléculas dos compostos também são responsáveis por modificações energéticas nos orbitais eletrônicos. Para avaliar esta propriedade, foi realizado o cálculo das energias dos estados dos orbitais eletrônicos para o estado fundamental dos compostos, obtendo as bandas de energias apresentadas na figura 4.8.

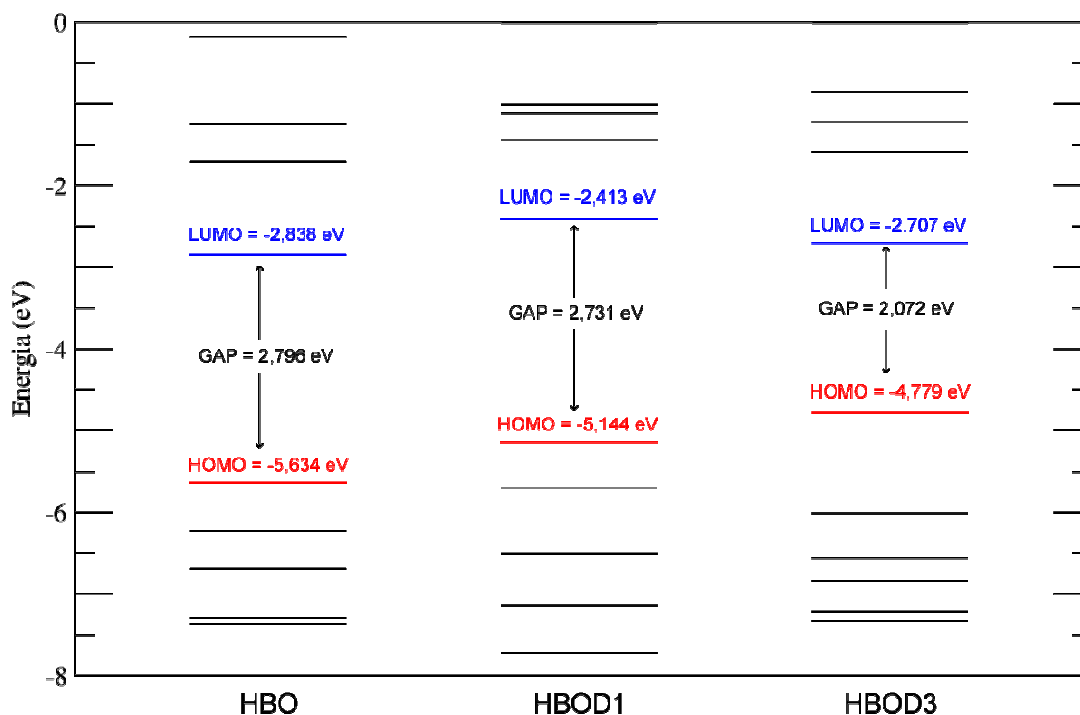


Figura 4.8: Energia dos estados eletrônicos dos compostos, onde o nível HOMO e estados com menor energia são ocupados por elétrons no estado fundamental, e o nível LUMO e estados de maior energia desocupados.

Observando as bandas de energia dos compostos, é possível verificar as modificações nos orbitais em função da modificação da posição do radical amina. Os níveis HOMO e LUMO são utilizados como auxiliares nas interpretações de reações químicas envolvendo os compostos químicos, onde o nível HOMO fornece informações sobre o caráter elétron-doador e o LUMO, elétron-receptor. Desta forma verifica-se que o composto HBOD3, por possuir um maior valor do nível HOMO, tem a maior capacidade elétron-doadora, e também, por possuir menor valor do nível LUMO, menor será a resistência em aceitar elétrons em uma reação química. Os valores das energias dos níveis HOMO e LUMO para materiais componentes de OLED são de extrema importância para a construção do dispositivo. Tais níveis de energia devem apresentar valores que permitam o transporte de cargas nos dispositivos, ou seja, os níveis HOMO e LUMO dos materiais componentes do dispositivo devem apresentar valores de energia em que os “degraus” formem barreiras de potencial que possam ser transpostas pelos elétrons^[43].

Complementando as bandas de energia, foram obtidas as distribuições geométricas dos orbitais HOMO e LUMO, mostrados na figura 4.9, indicando a densidade de energia desses orbitais. Essa informação também é útil para análises de reatividade química, ou seja, para um caráter elétron-doador, o sítio ativo da reação química será mais provável onde há distribuição

de energia do orbital HOMO, e para um caráter elétron-receptor, o sítio ativo será mais provável nas regiões do orbital LUMO.

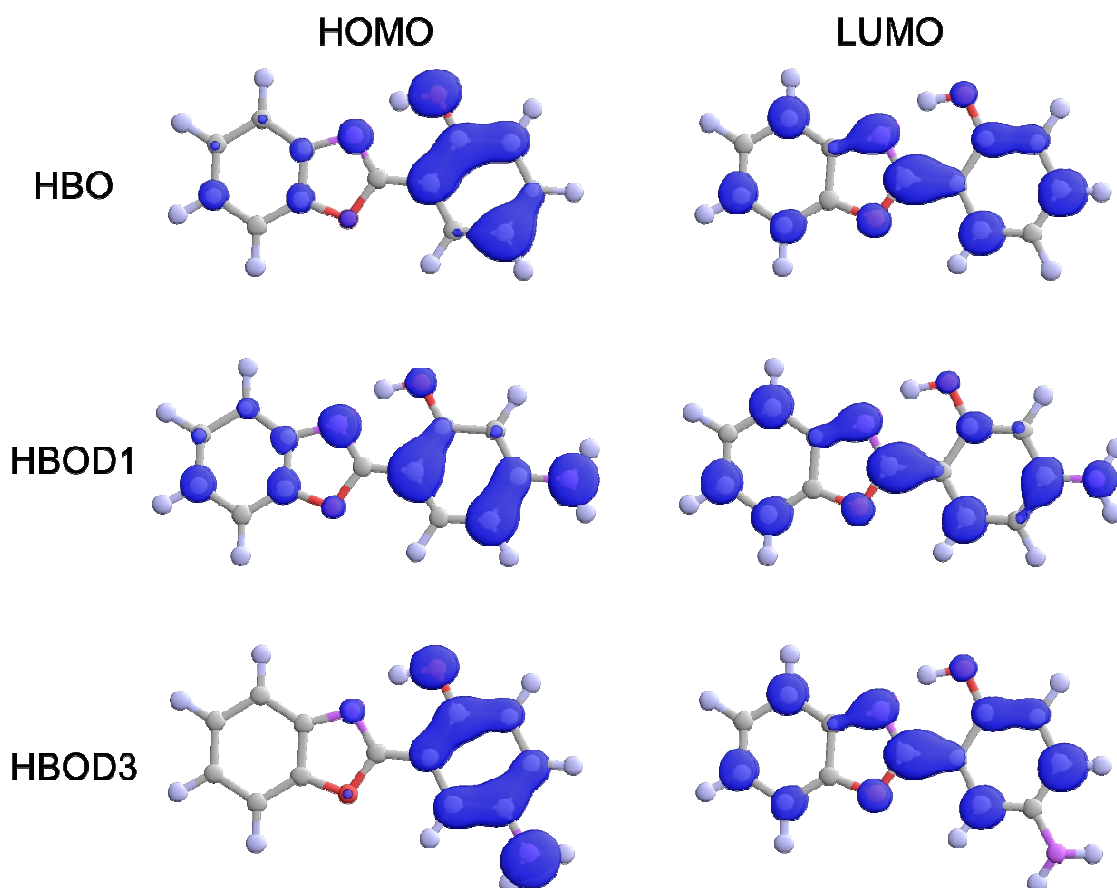


Figura 4.9: Densidade de energia dos orbitais HOMO e LUMO.

Analisando a figura 4.9, verifica-se que as distribuições de energia dos níveis HOMO tem maior concentração no anel PhO, com exceção da posição 6' em HBO e 6' e 3' em HBOD1; nos radicais amina (HBOD1 e HBOD3); no nitrogênio da posição 3; e uma pequena distribuição no anel Ph nos compostos HBO e HBOD1. A distribuição do orbital LUMO apresentou pouca variação entre os compostos, distribuído nas posições 4, 6, 7, 3, 2-1', 2'-3', 4' e 6', porém no radical amina mostrou-se presente em HBOD1 e não em HBOD3.

Outra propriedade química que pode ser obtida através das bandas de energia é a dureza molecular (n), que é utilizada para avaliar a resistência de um elétron se dispersar na molécula^[44], fato este que altera a reatividade química. A dureza molecular pode ser obtida através da equação:

$$n = \frac{1}{2}(\epsilon_{HOMO} + \epsilon_{LUMO}), \quad (4.1)$$

onde ϵ_{HOMO} é a energia do estado HOMO e ϵ_{LUMO} é a energia do estado LUMO. Os valores de dureza molecular, apresentados na tabela 4.2, indicam uma relação com a distância dos átomos hidrogênio e nitrogênio do ESIPT, de tal forma que ao aumentar essa distância reduz a dureza molecular. Na tabela também estão retomadas as energias dos níveis HOMO e LUMO e os *gaps* de energia para cada composto.

Tabela 4.2
Orbitais, gap de energia e dureza molecular(n).

	HBO	HBOD1	HBOD3
LUMO (eV)	-2,838	-2,4126	-2,7074
HOMO (eV)	-5,6341	-5,1441	-4,779
GAP (eV)	2,7961	2,7315	2,0716
GAP (nm)	443,5	454	598,6
n (eV)	-1,4	-1,37	-1,04

O *gap* de energia, obtido pela diferença de energia entre os níveis HOMO e LUMO, para os compostos HBO e HBOD1 possuem valores próximos, enquanto que o composto HBOD3 apresenta valor 25% menor. O *gap* de energia é uma propriedade que está estreitamente ligada à condutividade elétrica dos materiais, de tal forma que quanto menor é o *gap* de energia, maior é a condutividade. Verifica-se que a adição do radical amina contribuiu para o aumento da condutividade dos materiais, visto que o composto HBO possui maior *gap*. Porém, como o HBOD1 possui um valor de *gap* mais próximo de HBO que de HBOD3, a adição do radical não é o principal responsável pelo aumento da condutividade. Assim a modificação estrutural que mais deve contribuir para essa propriedade são as distâncias de ligação dos átomos participantes da ESIPT.

4.4. Espectroscopia Raman e modos vibracionais

Para complementar a caracterização dos materiais foi realizado um estudo vibracional, utilizando espectroscopia Raman e simulação dos modos vibracionais dos compostos. Em espectroscopia Raman os picos dos espectros representam as frequências dos modos vibracionais Raman ativos dos compostos. Estas frequências e os vetores vibracionais foram obtidos teoricamente via modelagem computacional descrita no item 3.1.2. Desta forma

tornou possível a identificação e associação dos picos dos espectros Raman aos seus modos vibracionais. Para o composto HBO, os resultados puderam ser comparados com os já existentes na literatura ^[45], porém para os compostos HBOD1 e HBOD3 este estudo ainda não havia sido realizado.

Os modos vibracionais ^[46] são divididos em seis grupos como apresentado na figura 4.10. A vibração de estiramento (ν) é caracterizada pela variação na distância de ligação, se analisada em um radical triatômico pode ser classificada como simétrica (ν_s) e antissimétrica (ν_a). A vibração de deformação angular no plano (δ) é caracterizada pela vibração angular entre os átomos envolvidos. A vibração de rotação (ρ) apresenta uma deformação angular no plano, porém dois átomos têm seus ângulos em relação ao terceiro alterado igualmente. O modo vibracional deformação fora do plano (γ), que é diferente da vibração torcional (τ) apenas pela simetria, a vibração ocorre fora do plano molecular.

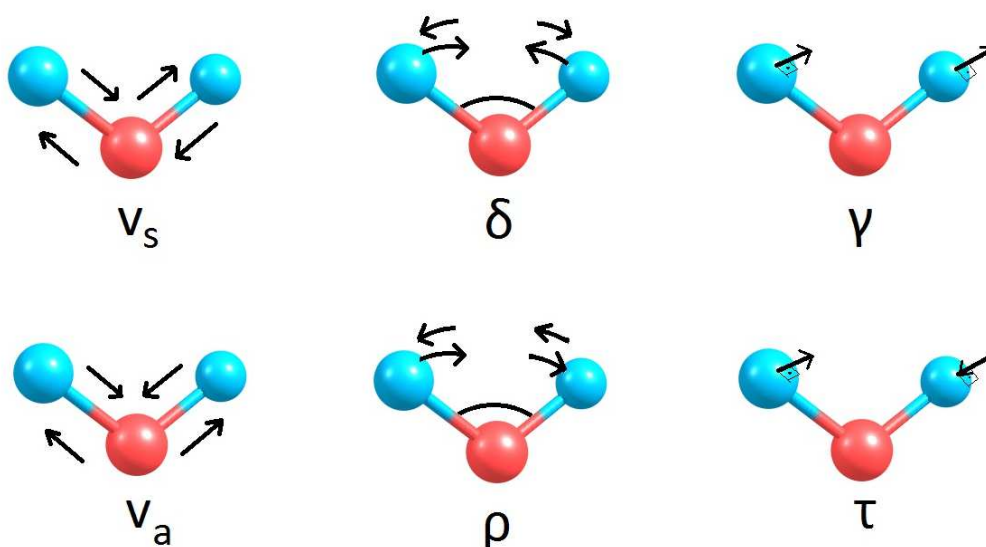


Figura 4.10: Modos vibracionais.

Experimentalmente foram obtidos os espectros Raman dos compostos para deslocamentos de 200 a 3600 cm^{-1} . A intensidade dos espectros representa a contagem de fótons captados pelo equipamento, onde modificações mínimas dos métodos experimentais podem apresentar grandes variações nas contagens. Assim, os espectros foram normalizados e a intensidade é relativa ao pico mais intenso para cada composto, este tendo sua intensidade fixada em 2,0.

O espectro do composto HBO, apresentado na figura 4.11, mostrou uma maior atividade na região entre 1200 e 1700 cm^{-1} , onde estão as vibrações de estiramento e deformação angular no plano dos anéis benzenos, deformação angular do radical hidroxila e ligações carbono-hidrogênio, e estiramento do anel benzazol. Foi verificado também atividade para deslocamentos maiores que 3000 cm^{-1} , correspondentes às vibrações de estiramento simétrico e assimétrico das ligações carbono-hidrogênio.

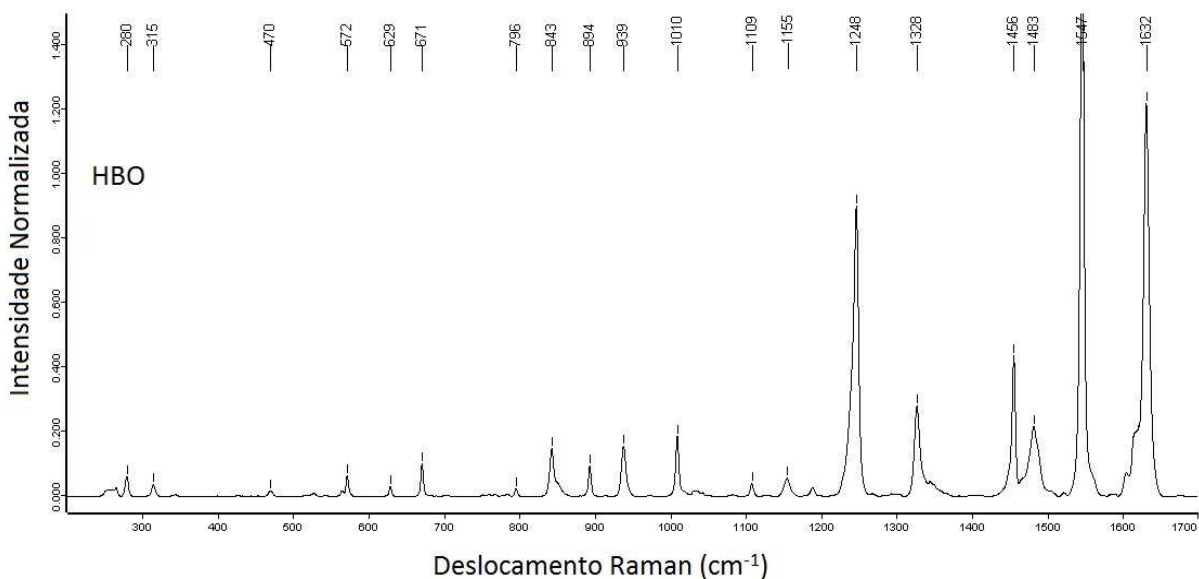


Figura 4.11: Espectro Raman do composto HBO.

A Tabela 4.3 apresenta uma abordagem mais detalhada dos modos vibracionais Raman ativos, mostrando todas as frequências obtidas experimentalmente e teoricamente junto com seus modos vibracionais associados. Para construção dessa tabela foi utilizado o programa *Molekel* para visualizar os resultados do cálculo vibracional fornecidos pelo programa *SIESTA*, e assim associar as frequências Raman ativas obtidas experimentalmente aos às vibrações de frequência correspondente visualizadas no programa.

Tabela 4.3
Modos vibracionais Raman Ativos para o Composto HBO

Deslocamento Raman			Modo Vibracional
Experimental (cm ⁻¹)	Literatura (cm ⁻¹)	Teórico (cm ⁻¹)	
3082 W	-	3113	$\nu_s(\text{CH})\text{Ph}+\nu_s(\text{CH})\text{PhO}$
3063 W	-	3089	$\nu_a(\text{CH})\text{Ph}+\nu_a(\text{CH})\text{PhO}$
1632 S	1630 S	1636	$\delta(\text{OH})+\nu(\text{Pho})+\delta(\text{CH})\text{Ph}$
1547 S	1548 S	1534	$\delta(\text{OH})+\nu(\text{Pho})+\nu(\text{C-N})$
1483 W	1475 W	1481	$\nu(\text{C-OH})+\delta(\text{CH})\text{PhO}+\delta(\text{CH})\text{Ph}+\nu(\text{Pho})+\nu(\text{Ph})$
1456 M	1457 M	1457	$\nu(\text{PhO})+\delta(\text{PhO})+\nu(\text{Ph})+\delta(\text{Ph})$
1328 W	1330 W	1326	$\nu(\text{C-O})+\nu(\text{C-N})+\delta(\text{Ph-N})+\nu(\text{phO})$
1248 S	1249 S	1225	$\nu(\text{Ph-O})+\delta(\text{CH})\text{Ph}$
1155 W	1144 W	1177	$\nu(\text{Ph-O})+\delta(\text{CH})\text{Ph}+\delta(\text{CH})\text{PhO}$
1109 W	-	1089	$\nu(\text{C-O})+\nu(\text{PhO})$
1038 W	-	1043	$\nu(\text{C-O})+\delta(\text{PhO})$
1010 W	-	1005	$\nu(\text{PhO})$
939 W	941 W	932	$\delta(\text{O-C-N})$
894 W	894 W	887	$\gamma(\text{PhO})$
843 W	844 W	831	$\delta(\text{PhO})+\delta(\text{CH})\text{PhO}+\delta(\text{CH})\text{Ph}$
796 W	-	797	$\gamma(\text{Ph})$
671 W	-	679	$\gamma(\text{O-C-N})+\tau(\text{PhO})+\tau(\text{Ph})$
629 W	-	615	$\delta(\text{ph})+\delta(\text{C-O-C})$
572 W	569 W	556	$\nu(\text{CH})\text{Ph}+\nu(\text{CH})\text{PhO}+\delta(\text{PhO-C})+\delta(\text{PhO-OH})$
470 W	-	481	$\nu(\text{OH})+\delta(\text{Ph-O})$
315 W	309 W	321	$\gamma(\text{PhO})+\gamma(\text{O-C-N})+\gamma(\text{Ph})$
280 W	280 W	279	$\nu(\text{OH})+\nu(\text{CH})\text{Ph}+\nu(\text{CH})\text{PhO}$

As intensidades dos deslocamentos Raman estão representadas na tabela pelas letras W (intensidade fraca), M (intensidade média) e S (intensidade forte). PhO indica o anel benzeno ligado ao radical hidroxila (OH) e Ph representa o anel benzeno sem radicais. Os valores dos deslocamentos Raman obtidos experimentalmente e teoricamente para o HBO apresentaram um erro médio de 10,7 cm⁻¹. Quando comparados com os valores encontrados na literatura, verifica-se que além dos valores serem muito próximos, mais frequências vibracionais puderam ser identificadas com a utilização do equipamento do laboratório de espectroscopia da Unipampa.

O espectro do composto HBOD1, apresentado na figura 4.12, também mostrou maior atividade na região entre 1200 e 1700 cm⁻¹ mostrando as mesmas vibrações que o HBO. No entanto, se observa a vibração de deformação angular no plano para o radical amina. Para

deslocamentos maiores que 3000 cm^{-1} , verificaram-se os modos vibracionais de estiramento assimétrico das ligações carbono-hidrogênio, e estiramento simétrico do radical amina.

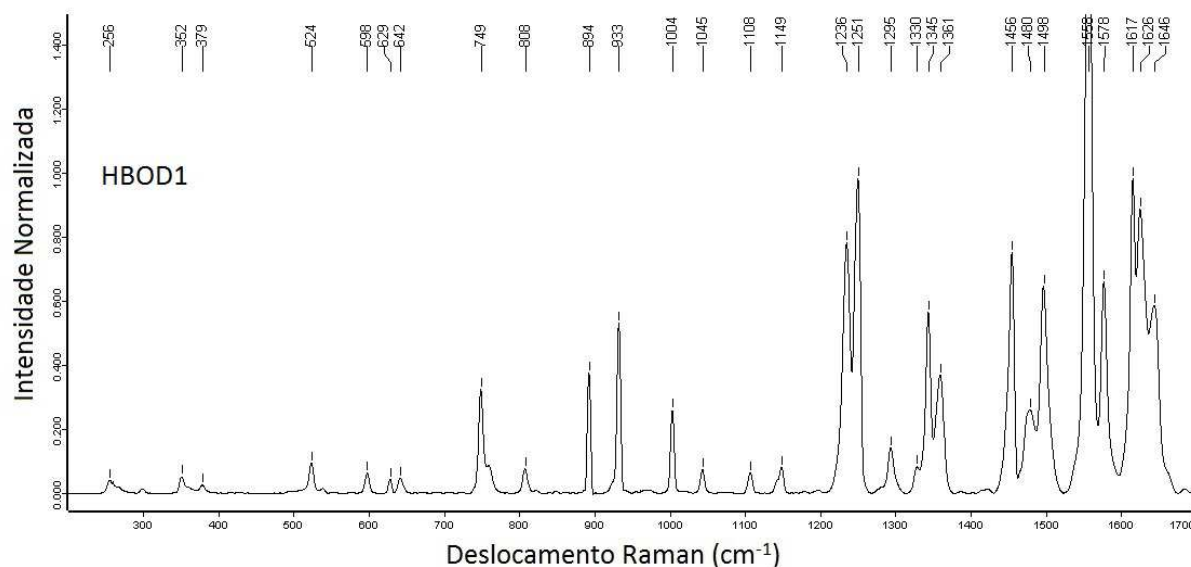


Figura 4.12: Espectro Raman do composto HBOD1.

As frequências obtidas teoricamente para o composto HBOD1 estão apresentadas na tabela 4.4, junto com os deslocamentos Raman do espectro experimental e as associações aos modos vibracionais.

Tabela 4.4
Modos vibracionais Raman Ativos para o Composto HBOD1

Deslocamento Raman		Modo Vibracional
Experimental (cm^{-1})	Teórico (cm^{-1})	
3383 W	3372	$\nu_s(\text{NH}_2)$
3060 W	3088	$\nu_a(\text{CH})\text{PhO}$
1646 M	1654	$\nu(\text{Ph})+\nu(\text{PhO})+\delta(\text{C-H})\text{Ph}+\delta(\text{C-H})\text{PhO}$
1626 M	1629	$\delta(\text{OH})+\nu(\text{PhO})+\delta(\text{C-N})$
1617 M	1604	$\delta(\text{OH})+\nu(\text{C-NH}_2)+\nu(\text{C-N})$
1578 M	1539	$\delta(\text{OH})+\delta(\text{NH}_2)+\nu(\text{C-N})+\nu(\text{PhO})+\nu(\text{Ph})$
1558 S	1533	$\delta(\text{OH})+\nu(\text{PhO})+\delta(\text{C-N})$
1498 M	1506	$\delta(\text{NH}_2)+\nu(\text{C-OH})+\nu(\text{PhO})$
1480 W	1490	$\nu(\text{Ph})+\nu(\text{PhO})+\nu(\text{Ph-N})+\nu(\text{Ph-O})$
1456 M	1471	$\nu(\text{Ph})+\nu(\text{PhO})+\nu(\text{C-OH})+\nu(\text{C-NH}_2)$
1361 M	1363	$\nu_a(\text{N-C-O})+\nu(\text{PhO})$
1345 M	1355	$\delta(\text{OH})+\nu(\text{C-O})+\nu(\text{C-OH})$
1295 W	1317	$\nu(\text{C-OH})+\nu_a(\text{N-C-O})+\nu(\text{PhO})$
1251 M	1226	$\nu(\text{Ph-O})+\delta(\text{C-H})\text{Ph}$
1236 M	1290	$\nu(\text{Ph-N})+\nu(\text{Ph})+\delta(\text{C-H})\text{Ph}$

1149 W	1165	$\delta(\text{CH})\text{PhO}+\rho(\text{NH}_2)$
1108 W	1092	$\nu(\text{C-O})+\nu(\text{PhO})+\delta(\text{CH})\text{Ph}+\delta(\text{CH})\text{PhO}$
1045 W	1047	$\nu(\text{C-O})+\rho(\text{NH}_2)+\delta(\text{CH})\text{PhO}$
1004 W	999	$\gamma(\text{OH})+\delta(\text{CH})\text{Ph}$
933 M	927	$\delta(\text{N-C-O})+\rho(\text{NH}_2)$
894 M	910	$\gamma(\text{CH})\text{Ph}$
808 W	818	$\gamma(\text{CH})\text{PhO}$
749 W	749	$\gamma(\text{CH})\text{PhO}+\gamma(\text{N-C-O})$
642 W	622	$\nu(\text{CH})\text{Ph}+\nu(\text{CH})\text{PhO}$
629 W	620	$\tau(\text{NH}_2)+\tau(\text{PhO})$
598 W	615	$\delta(\text{Ph})+\delta(\text{Ph-N})+\delta(\text{Ph-O})$
524 W	517	$\nu(\text{CH})\text{Ph}+\nu(\text{CH})\text{PhO}$
379 W	357	$\tau(\text{NH}_2)+\tau(\text{OH})+\tau(\text{CH})\text{Ph}+\tau(\text{CH})\text{PhO}$
352 W	353	$\tau(\text{OH})+\tau(\text{NH}_2)+\tau(\text{CH})\text{PhO}+\tau(\text{CH})\text{Ph}$
265 W	259	$\gamma(\text{C-O-C})+\tau(\text{OH})+\tau(\text{CH})\text{PhO}+\tau(\text{CH})\text{Ph}$

Nos modos vibracionais do composto HBOD1 é observado o surgimento das vibrações para o radical amina, com estiramento próximo de 3400 cm^{-1} , deformação no plano em 1570 cm^{-1} , rotação na região entre 900 e 1200 cm^{-1} , e torcional entre 300 e 650 cm^{-1} . Os valores dos deslocamentos Raman obtidos experimentalmente e teoricamente para o HBOD1 apresentaram um erro médio de $14,2\text{ cm}^{-1}$.

Para o composto HBOD3, o espectro apresentado na figura 4.13, mostrou um menor número de picos em relação ao composto HBOD1, onde a maior atividade foi na região entre 1200 e 1700 cm^{-1} , com estiramento e deformação angular no plano dos anéis benzeno, anel oxazol e radical amina, e deformação angular no plano do radical hidroxila, anel oxazol e ligações carbono-hidrogênio. Não foi observado no espectro o estiramento do radical amina presente no HBOD1, somente o estiramento assimétrico do anel benzeno.

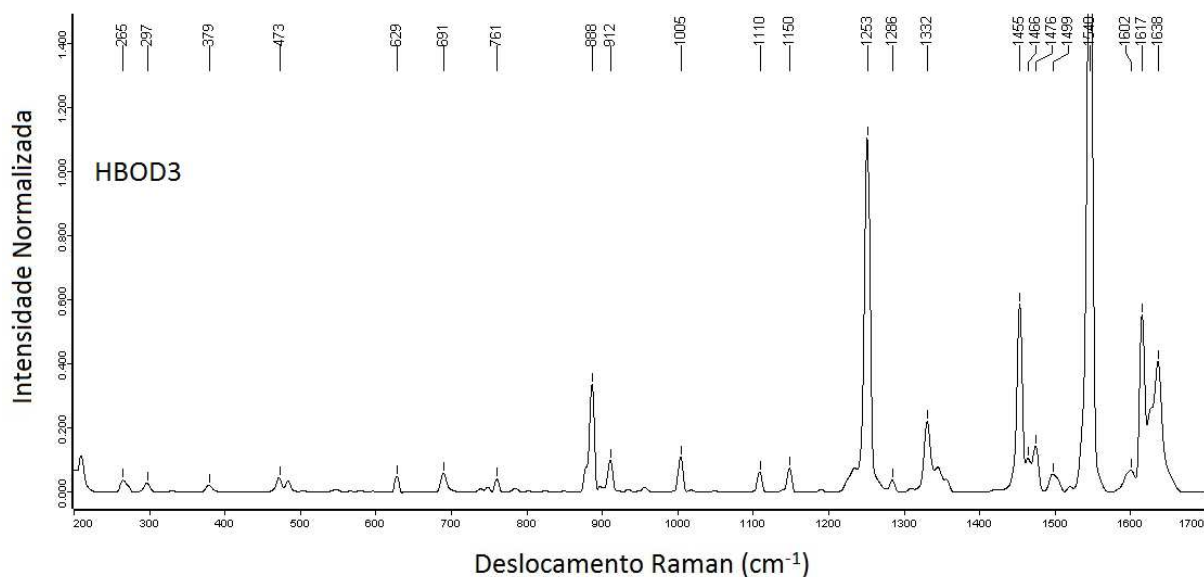


Figura 4.13: Espectro Raman do composto HBOD3.

As frequências obtidas teoricamente para o composto HBOD3 estão apresentadas na tabela 4.5, junto com os deslocamentos Raman do espectro experimental e as associações aos modos vibracionais.

Tabela 4.5
Modos vibracionais Raman Ativos para o Composto HBOD3

Deslocamento Raman		Modo Vibracional
Experimental (cm ⁻¹)	Teórico (cm ⁻¹)	
3060 W	3072	$\nu_a(\text{PhO})$
1638 M	1656	$\nu(\text{Ph})+\nu(\text{PhO})+\delta(\text{C-H})\text{Ph}+\delta(\text{C-H})\text{PhO}$
1617 M	1634	$\delta(\text{OH})+\delta(\text{C-NH}_2)+\nu(\text{C-N})+\nu(\text{PhO})+\nu(\text{Ph})$
1548 S	1535	$\delta(\text{OH})+\delta(\text{NH}_2)+\nu(\text{PhO})+\delta(\text{C-N})$
1476 W	1468	$\nu(\text{Ph})+\nu(\text{PhO})+\nu(\text{Ph-N})$
1455 M	1462	$\nu(\text{Ph})+\nu(\text{PhO})+\nu(\text{C-OH})+\nu(\text{N-C-O})$
1332 W	1349	$\nu(\text{PhO})+\nu(\text{C-OH})+\nu(\text{C-NH}_2)$
1253 S	1236	$\nu(\text{Ph-O})+\delta(\text{C-H})\text{Ph}+\nu(\text{C-NH}_2)$
1150 W	1166	$\delta(\text{CH})\text{PhO}+\rho(\text{NH}_2)$
1110 W	1079	$\delta(\text{CH})\text{Ph}$
1005 W	984	$\delta(\text{CH})\text{Ph}+\nu(\text{CH})\text{Ph}$
912 W	912	$\gamma(\text{CH})\text{Ph}$
888 W	878	$\gamma(\text{CH})\text{PhO}$
761 W	771	$\delta(\text{PhO})+\nu(\text{C-OH})+\delta(\text{NH}_2)$
691 W	695	$\gamma(\text{CH})\text{Ph}+\gamma(\text{CH})\text{PhO}$
629 W	614	$\delta(\text{Ph})+\delta(\text{Ph-N})+\delta(\text{Ph-O})$
473 W	481	$\rho(\text{Oxazola})$
379 W	368	$\tau(\text{NH}_2)+\tau(\text{OH})+\tau(\text{CH})\text{Ph}+\tau(\text{CH})\text{PhO}$
297 W	299	$\rho(\text{Ph})+\rho(\text{PhO})+\rho(\text{NH}_2)$

265 W	257	$\tau(\text{N-C-O})+\tau(\text{PH})$
-------	-----	--------------------------------------

Verificando os modos vibracionais do HBOD3 foram observados alguns dos modos vibracionais do radical amina presentes no espectro do HBOD1 e também a deformação angular no plano em 761 cm^{-1} . Foi observada também a vibração de rotação do anel oxazola em 473 cm^{-1} , e torcional em 265 cm^{-1} . Os valores dos deslocamentos Raman obtidos experimentalmente e teoricamente para o HBOD3 apresentaram um erro médio de $12,2\text{ cm}^{-1}$.

Analisando os espectros dos três compostos, é possível verificar que o pico mais intenso é o correspondente às mesmas vibrações em todos os compostos, próximos de 1550 cm^{-1} . O modo vibracional que mais contribui para esta frequência é a deformação angular do radical hidroxila, sendo neste radical onde ocorre a ESIPT. O espectro Raman do composto HBOD1 apresenta um maior número de vibrações que os outros. Comportamento que pode ser explicado pelo fato de que a magnitude do pico mais intenso é menor em relação ao HBO e HBOD3, o que ocasiona um aumento relativo dos picos de baixa intensidade tornando-os perceptíveis, já que a intensidade é normalizada.

O fato da contribuição da vibração angular no plano do radical hidroxila ser menor no composto HBOD1 pode ser explicado relacionando-o com as distâncias entre os átomos hidrogênio do radical e o nitrogênio com o qual ocorre o ESIPT, como visto na figura 4.6. Foi observado que para o HBOD1 essa distância é menor, o que implica em um aumento da interação eletrostática entre esses átomos. O aumento dessa força ocasiona uma redução da amplitude de vibração do radical hidroxila, tornando menor a seção de choque de espalhamento Raman.

5. CONCLUSÕES

A caracterização teórica e experimental das propriedades ópticas e vibracionais dos compostos de amino hidroxifenil benzoxazolas permitiu obter as energias de absorção e emissão de luz, níveis de energia dos orbitais eletrônicos, densidade de energia dos orbitais e uma completa caracterização vibracional Raman ativa.

Com os resultados experimentais de absorção e fotoluminescência foram observados grandes deslocamentos Stokes caracterizando a ocorrência do mecanismo de ESIPT, mostrando que os compostos absorvem energia luminosa com frequências na região do ultravioleta e emitem na região visível. Considerando os compostos HBOD1 e HBOD3, que possuem a mesma fórmula molecular, apenas diferem na posição do radical amina, verificou-se que a luz emitida na fotoluminescência apresentou diferenças nos comprimentos de onda suficientes para mudar a cor da emissão, o que torna os compostos interessantes para a utilização em diodos orgânicos emissores de luz.

Foi verificado que a variação das emissões de luz pelos compostos provém de pequenas modificações na estrutura molecular dos compostos, mais especificamente na distância entre os átomos hidrogênio e nitrogênio, participantes da ESIPT. Como a interação entre estes dois átomos é responsável pela ocorrência do mecanismo de fotoluminescência, a redução desta distância aumenta a probabilidade da transferência protônica e também o *gap* de energia ocasionando a diferença na emissão, tanto em intensidade quanto energia.

A interação entre os átomos hidrogênio e nitrogênio da ESIPT também é a principal responsável pelo efeito Raman nos compostos, mostrando que os picos mais intensos correspondem à vibração angular deste hidrogênio. Ainda, que a distância entre os átomos altera significativamente a intensidade de emissão visto que a força de interação entre os átomos modifica a seção de choque de espalhamento Raman.

Informações de reatividade química também foram obtidas, tais como dureza molecular e sítios de reações por meio das densidades de energia dos orbitais HOMO e LUMO, que servem para análises de reações químicas envolvendo os compostos.

Também foi observado que a condutividade de elétrica, que está estreitamente ligada ao *gap* de energia, é aumentada com a adição do radical amina, e sendo maior no composto HBOD3.

Verificou-se que existiram várias modificações nas propriedades dos compostos pela adição do radical amina e mudança de posição. As mudanças que surgiram com a adição do radical foram menos significativas que as modificações ocorridas pela mudança de posição, as propriedades dos compostos HBO e HBOD1 são muito semelhantes porém diferentes das propriedades do composto HBOD3. Assim, é possível concluir que a maior variação nas propriedades moleculares dos compostos depende da interação entre os átomos responsáveis pela transferência protônica intramolecular no estado excitado.

Embora os resultados de absorvância não tornem os compostos estudados interessantes para a utilização em dispositivos fotovoltaicos, devido ao fato de absorverem energia apenas na região do ultravioleta, estes compostos apresentam grande potencial para aplicação em OLEDs, devido às diferentes faixas de emissão no espectro visível, onde cada um destes três compostos emitem em uma cor do padrão RGB (*Red, Green, Blue*), tornando possível a composição de qualquer cor a partir de combinações de emissões destes compostos. Este trabalho será continuado, com a análise de novos compostos similares de hidroxifenil benzazolas e aplicação dos materiais em novos dispositivos OLED e fotovoltaicos.

Referências

- [1] Tombling, C; Tilin, M. *Innovations in LCD technology. Synthetic Metals 122, 2001, 209-214.*
- [2] Chung-Chih Wu, Chieh-Wei Chen, Chun-Liang Lin, and Chih-Jen Yang, "Advanced Organic Light-Emitting Devices for Enhancing Display Performances". *J. Display Technol.* 1, 248- (2005)
- [3] Sugimoto, A.; Ochi, H.; Fujimura, S.; Yoshida, A.; Miyadera, T.; Tsuchida, M.; , "Flexible OLED displays using plastic substrates," *Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of* , vol.10, no.1, pp. 107- 114, Jan.-Feb. 2004.
- [4] Armaroli, N.; Balzani, V. "The Future of Energy Supply: Challenges and Opportunities". *Angew. Chem., Int. Ed.* 2007, 46, 52-66.
- [5] Fujishima, A.; Honda, K. "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode". *Nature* 1972, 238, 37-38.
- [6] Santos F.S.; Costa T.M.; Stefani V.; Gonçalves P.F.; Descalzo R.R., Benvenutti E.V., Rodembusch F.S."Synthesis, characterization, and spectroscopic investigation of benzoxazole conjugated Schiff bases". *J. Phys. Chem. A.* 2011, 115, 1390-1398.
- [7] Kim, D.; Song, K.; Kang, M. S.; Lee, J. W.; Kang, S. O.; Ko, J. *Efficient organic sensitizers containing benzo[cd]indole: Effect of molecular isomerization for photovoltaic properties"*. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 2009, 201, 102-110.
- [8] Baik, C.; Kim, D.; Kang, M. S.; Kang, S. O., Ko, J.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.* 2009, 201, 168-174.
- [9] Ohmori, Y.; Itoh, E.; Miyairi, K. *Thin Solid Films* 2006, 499, 369-373.
- [10] Ismail, Y. A. M.; Soga, T.; Jimbo, T. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2010, 94, 1406-1411.
- [11] Rodembusch, F. S. *Síntese, caracterização e estudo fotofísico de heterociclos fluorescentes por ESIPT e suas aplicações na preparação de novos materiais.* Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005.
- [12] TANG, C. W.; VANSLYKE, S. A. "Organic electroluminescent diodes". *Applied Physics Letters* 51, 1987.
- [13] Johnson, S. *The solid state lighting initiative: An industry/DOE collaborative effort.* Lawrence Berkeley National Laboratory, 2000.
- [14] Sakamoto, G.; Adachi, C.; Koyama, T.; Taniguchi, Y.; Merritt, C.D.; Murata, H.; Kafafi, Z.H. *Significant improvement of device durability in organic light-emitting diodes by doping both hole transport and emitter layers with rubrene molecules* *Appl. Phys. Lett.* **75**, 766 (1999).
- [15] Nakayama, T.; Hiyama, K.; Furukawa, K.; Ohtani, H.; *J. Soc. Inf. Display* 16, 231 (2008).

- [16] Veinot, J. G. C.; Marks, T. J. *Acc. Chem. Res.* 2005, 38, 632-643.
- [17] Bäessler, H. (1998), *Injection, transport and recombination of charge carriers in organic light-emitting diodes*. *Polym. Adv. Technol.*, 9: 402–418.
- [18] Malinsky, J. E., Jabbour, G. E., Shaheen, S. E., Anderson, J. D., Richter, A. G., Marks, T. J., Armstrong, N. R., Kippelen, B., Dutta, P. and Peyghambarian, N. (1999), *Self-Assembly Processes for Organic LED Electrode Passivation and Charge Injection Balance*. *Adv. Mater.*, 11: 227–231.
- [19] Kalinowski J., Cocchi M., Virgili D., Di Marco P., Fattori V. *Magnetic field effects on emission and current in Alq₃-based electroluminescent diodes*. (2003) *Chemical Physics Letters*, 380 (5-6), pp. 710-715.
- [20] Smith, A. R. G., Ruggles, J. L., Cavaye, H., Shaw, P. E., Darwish, T. A., James, M., Gentle, I. R. and Burn, P. L. (2011), Investigating Morphology and Stability of Fac-tris (2-phenylpyridyl)iridium(III) Films for OLEDs. *Adv. Funct. Mater.*, 21: 2225–2231.
- [21] Gao, H.-Z., Su, Z.-M., Qin, C.-S., Mo, R.-G. and Kan, Y.-H. (2004), Electronic structure and molecular orbital study of the first excited state of the high-efficiency blue OLED material bis(2-methyl-8-quinolinolato)aluminum(III) hydroxide complex from ab initio and TD-B3LYP. *Int. J. Quantum Chem.*, 97: 992–1001.
- [22] Nodari, F. M. *Propriedades opto-elétricas de Dispositivos fotovoltaicos orgânicos em Bicamadas*. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Paraná, 2005.
- [23] Roman, L.S. *Organic Photodiodes*, Dissertation n° 619, Linköping Studies in Science and Technology (2000).
- [24] S. M. Rezende, *Materiais e Dispositivos Eletrônicos* (Editora Livraria da Física, 2004).
- [25] M. G. Harrison, J. Grüner, G. C. W. Spencer, *Phys. Rev. B* **55**, 7831 (1997).
- [26] C. J. Brabec, *Sol. Energy. Mater. & Sol. Cells* 83, 273 (2004).
- [27] M. L. Ferrer, A. U. Acuña, F. Amat-Guerri, A. Costela, J. M. Figuera, F. Florido, R. Sastre, *Appl. Opt.*, 1994, 33, 2266.
- [28] Rodembusch, F.S.; Campo, L.F. et al. *J. Lumin.* 2007, 126, 728.
- [29] Elumalai, P., Atkins, P., de Paula, J. *Atkins' Physical Chemistry*, Oxford University Press, 2002.
- [30] Frey, W.; Laermer, F; Elsaesser, T. *J. Phys. Chem.* 1991, 95, 10391.
- [31] Krasovitskii, B. M.; Bolotin, B.M. *Organic Luminescent Materials*. VCH: Weinheim, 1988, p88.

- [32] Lara, I. *nanotubos de carbono carboxilados e sua interação com moléculas de água: uma abordagem empírica e de primeiros princípios*. Dissertação (Mestrado) – Centro Universitário Franciscano, 2010.
- [33] SCHROEDINGER, E. Quantum. *Ann. Physik*, p. 489–527, 1926.
- [34] BORN, M.; OPPENHEIMER, J. R. On the quantum theory of molecules. *Ann. Phys. Leipzig*, v. 84, p. 457, 1927.
- [35] HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, v. 136, p. B864–B871, 1964.
- [36] Carneiro, M. A. *Cálculos de primeiros princípios das propriedades eletrônicas e vibracionais de nanotubos de carbono funcionalizados ou sobre strain*. Universidade Federal Fluminense, 2009.
- [37] Sala, O. *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*. Editora UNESP, 1995.
- [38] <http://www.cenapad.unicamp.br/> - acessada em agosto de 2012.
- [39] SOLER, J. M. et al. The siesta method for ab initio order-n materials simulation. *J. Phys.-Condes. Matter*, v. 14, n. 11, p. 2745–2779, 2002.
- [40] KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlations effects. *Phys. Rev.*, v. 140, p. A1133–A1138, 1965.
- [41] PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B*, v. 23, p. 5048–5079, 1981.
- [42] TROULLIER, N., MARTINS, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B*, v.43, p.1993, 1991.
- [43] NIYAMA, E. *Complexos de terras raras trivalentes (Eu, Tb, Tm, e Nd) com ligantes orgânicos utilizados como emissores em OLED*. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008.
- [44] PAIVA, Yen G. de et al. Correlation between electrochemical and theoretical studies on the leishmanicidal activity of twelve Morita-Baylis-Hillman adducts. *J. Braz. Chem. Soc.*[online]. 2012, vol.23, n.5, pp. 894-904.
- [45] Kozich, V., Dreyer, J., Vodchits, A., Werncke, W. “*Time-resolved resonance Raman scattering of the excited singlet state of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzoxazole after excited state intramolecular transfer*”. *Chem. Phys. Letters* 415, 2005, 121-125.
- [46] S. Califano, “*Vibrational states*”. Wiley, 1976.