



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
INSTITUTO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

DESIGN DE NANODISPOSITIVOS ELETROLUMINESCENTES  
BASEADOS NO ALQ3

ALESSANDRE SAMPAIO DA SILVA

DM 11/2013.

UFPA / ITEC / PPGEE  
Campus Universitário do Guamá  
Belém-Pará-Brasil  
2013.



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
INSTITUTO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

ALESSANDRE SAMPAIO DA SILVA

DESIGN DE NANODISPOSITIVOS ELETROLUMINESCENTES  
BASEADOS NO ALQ3.

DM 11/2013.

UFPA / ITEC / PPGEE  
Campus Universitário do Guamá  
Belém-Pará-Brasil  
2013.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
INSTITUTO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

ALESSANDRE SAMPAIO DA SILVA

DESIGN DE NANODISPOSITIVOS ELETROLUMINESCENTES  
BASEADOS NO ALQ3.

Dissertação submetida à Banca  
examinadora do Programa de  
Pós-Graduação em Engenharia  
Elétrica da UFPA para a  
obtenção do Grau de Mestre em  
Engenharia Elétrica.

UFPA / ITEC / PPGEE  
Campus Universitário do Guamá  
Belém-Pará-Brasil  
2013.

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)  
Sistema de Bibliotecas da UFPA

---

Silva, Alexandre Sampaio da, 1983-  
Design de nanodispositivos  
eletroluminescentes baseados no alq3 /  
Alexandre Sampaio da Silva. - 2013.

Orientador: Jordan Del Nero;  
Coorientador: Evaldo Gonçalves Pelaes.  
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal  
do Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de  
Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, Belém,  
2013.

1. Nanotecnologia - materiais. 2. Materiais  
nanoestruturados. 3. Monte Carlo, método de. I.  
Título.

CDD 22. ed. 620.5

---

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
INSTITUTO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

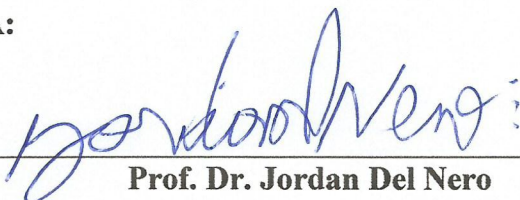
**“DESIGN DA NANODISPOSITIVOS ELETROLUMINESCENTES BASEADOS NO ALq3”**

**AUTOR: ALESSANDRE SAMPAIO DA SILVA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA À BANCA EXAMINADORA APROVADA PELO COLEGIADO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA, SENDO JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA ELÉTRICA NA ÁREA DE TELECOMUNICAÇÕES.

**APROVADA EM: 29 /04 /2013**

**BANCA EXAMINADORA:**



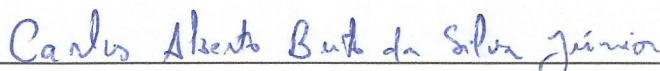
---

**Prof. Dr. Jordan Del Nero**  
(Orientador– PPGEE/UFPA)



---

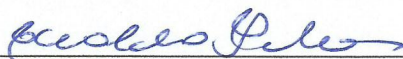
**Prof. Dr. Evaldo Gonçalves Pelaes**  
(Membro – PPGEE/UFPA)



---

**Prof. Dr. Carlos Alberto Brito da Silva Junior**  
(Membro – PPGEE/UFPA)

**VISTO:**



---

**Prof. Dr. Evaldo Gonçalves Pelaes**  
(Coordenador do PPGEE/ITEC/UFPA)

# DEDICATÓRIA

*“A Deus, família e amigos”*

*"O único homem que está isento de erros, é aquele que não arrisca aceitar."*

*Albert Einstein*



## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus, pela sua constante vigilância em minha vida, de meus amigos e familiares; e pela glória de criar e disponibilizar um universo tão lindo e complexo para ser palco da vida e objeto de estudo da ciência.

Aos meus pais, Raimundo N. F. da Silva e Ana Maria Sampaio da Silva, pelo constante apoio, incentivo, amor e carinho, tão importantes nessa trajetória.

A Karla Valente pelo apoio, companheirismo e inspiração.

Ao meu orientador, professor Jordan Del Nero, pela amizade, compreensão, ajuda e orientação.

Aos amigos de grupo de pesquisa, Carlos Alberto (Alemão), Vicente Ferrer, José Fernando, Ewerton Ramos, Samuel Maciel, Shirsley Joane, Tamires, Elaine Palheta e Marcos Alan.

Aos amigos e colaboradores, Rodrigo Gester e Aldilene Saraiva (mana) pela ajuda.

Aos amigos de universidade tão importantes nessa vitória, Mateus Gomes Lima, Bruno Wallacy, Eduardo Jack, Alex Cabral, Daniel Filho, Luis Fernando, Kleber José, Alberto Guedes, Ezequiel Belo, Samuel Maciel e Maronilson.

Aos amigos Gerinaldo Pinheiro, Marcelo Neto, Marcio Alex, José Maria Júnior, João Albino, Agnando, Roberto Parintins, Abdinel Ferreira e Francisco de Assis, pelo apoio em momentos cruciais viabilizando a realização desse sonho.

Ao PPGEE pela infraestrutura e pelo corpo docente.

A FAPESPA e ao Governo do Estado do Amapá, pelo apoio financeiro.

# SUMÁRIO

<b>Lista de Figuras</b>	x
<b>Lista de Tabelas</b>	xiii
<b>Resumo</b>	xiv
<b>Abstract</b>	xv
<b>Capítulo 1 – Introdução</b>	1
1.1 Aspectos históricos da eletrônica	1
1.2 Nanotecnologia e Nanoeletrônica	5
1.2.1 Estrutura dos OLEDs	9
1.3 Objetivo	12
<b>Capítulo 2 – Metodologia</b>	13
2.1 Método de Hartree Fock	16
2.2 Método de Hartree Fock Roothaan	19
2.3 Teoria do Funcional Densidade	22
2.3.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn	22
2.3.2 Funcional de Kohn-Sham (KS)	24
2.4 Método Monte Carlo	26
2.4.1 Potencial de interação	27

2.4.2	Ensemble	28
2.4.3	Função de distribuição radial (RDF)	29
2.4.4	Função de autocorrelação da energia	31
2.4.5	Técnica de amostragem Metrópolis	32
2.4.6	Gerador de números aleatórios	33
2.5	Função de Green de não equilíbrio	34
<b>Capítulo 3 – Resultados</b>		41
3.1	Introdução	41
3.2	Descrição geométrica e eletrostática dos sistemas	41
3.3	Meridional Alq3	45
3.3.1	Espectros de absorção	49
3.4	Facial Alq3	52
3.4.1	Espectros de absorção	56
3.5	Transmeridional Alq3	59
3.5.1	Espectros de absorção	62
3.6	Transporte eletrônico	63
<b>Capítulo 4 – Conclusões e Perspectivas</b>		67
<b>Referências Bibliográficas</b>		70
<b>Apêndices</b>		74

# Lista de Figuras

- 1 Electronic Numerical Integrator Analyzer and Computer ENIAC 4
- 2 A) Nanotubo monofolhado, largura próxima a 1 nm; B) Nanotubos bifolhado, largura de 2 a 25 nm; C) Nanotubos multicamada, é mais forte que o aço e possui um sexto do seu peso 6
- 3 Ilustração da estrutura da cadeia de dendrímero de 2<sup>a</sup> geração 8
- 4 A) Estrutura de um dispositivo OLED; B) Protótipo de display com tecnologia OLED produzido pela Sony (4.1 polegadas, resolução de 432×240 e contraste de 1000:1 e espessura de 80 μm (0,08 cm, mais fina que um fio de cabelo)) 10
- 5 Modelo de interação entre duas moléculas diatômicas  $a$  e  $b$ , considerando quatro sítios  $i_1$ ,  $i_2$ ,  $j_1$  e  $j_2$  28
- 6 (A) Ilustração dos picos da função  $G(r)$  contrapondo a distribuição das moléculas nas camadas de solvatação interna; (B) Micro-camada de solvatação da molécula de meridional Alq3 com seis moléculas de metanol 31
- 7 Função de autocorrelação para o meridional Alq3 em 700 metanóis, com parâmetros  $C(i)$  para a curva de decaimento exponencial duplo,  $C(i) = 0,45e^{-i/37,11} + 0,44e^{-i/998,38}$  32
- 8 Esboço do esquema de um sistema no cálculo do transporte eletrônico. 34
- 9 (a) Meridional Alq3 (MAIq3), (b) Facial Alq3 (FAlq3), (c) Transmeridional Alq3, (d), (e), (f) e (g) Solventes: Metanol, Etanol, Acetonitrila e DMF, respectivamente 42
- 10 Função de autocorrelação de energia para solução de Alq3 em Metanol melhor ajustados para curva  $c(i)$  45
- 11 A linha em vermelho mostra o meridional Alq3 (MAE) rodeado por 36 moléculas de Etanol na primeira camada de solvatação; a linha em preto o meridional Alq3 em Acetonitrila (MAA) rodeado por 39 moléculas de solvente; 36

- em verde o meridional Alq3 em DMF (MAD) rodeado por 28 moléculas na solução 46
- 12 Função de distribuição radial do meridional Alq3 em Metanol, com a micro camada de solvatação e a primeira camada de solvatação de primeiros vizinhos, com 6 e 53 Metanóis respectivamente 47
- 13 Gráfico característico das configurações separadas que fazem ponte de hidrogênio, relacionando energia e distância, onde a parte grifada em vermelho caracteriza o percentual do todo das configurações descorrelacionadas separadas que fazem pontes de hidrogênio 48
- 14 Configuração gerada da primeira camada de solvatação da função de distribuição radial da solução 1 MAlq3 + 39 Acetonitrilas. 48
- 15 Configuração aleatória da interação por ponte de hidrogênio entre o meridional Alq3 e Metanol. 49
- 16 Espectros de absorção experimental encontrados por T. Hoshi e M. Kobayashi, no Journal of Luminescence 128 (2008) 1353–1358, para a solvatação de Alq3 em Metanol, Etanol, Acetonitrila e DMF 50
- 17 Médias das energias para as principais transições da solvatação do meridional Alq3 em solução de metanol (1), de etanol (2), de DMF (3) e de acetonitrila (4), sendo todas as médias convertidas em aproximadamente 100 cálculos quânticos 51
- 18 A linha em vermelho mostra o facial Alq3 (FAE) rodeado por 36 moléculas de Etanol na primeira camada de solvatação; a linha em preto o facial Alq3 em Acetonitrila (FAA) rodeado por 41 moléculas de solvente; em verde o facial Alq3 em DMF (FAD) rodeado por 37 moléculas na solução 54
- 19 Função de distribuição radial do facial Alq3 em Metanol, com a micro camada de solvatação e a primeira camada de solvatação de primeiros vizinhos, com 1 e 47 moléculas de metanol, respectivamente 55
- 20 Configuração aleatória gerada da primeira camada de solvatação a partir da função de distribuição radial da solução de 1 FAlq3 + 47 CH<sub>3</sub>OH 56

- 21 Médias das energias para as principais transições da solvatação do facial Alq3 em solução de metanol (1), de etanol (2), de DMF (3) e de acetonitrila (4), sendo todas as médias convertidas em aproximadamente 100 cálculos quânticos 57
- 22 Comparação entre o espectro de absorção teórico INDOS/S-CI do facial Alq3 isolado, com o espectro de absorção experimental em soluções do Alq3 exposto por T. Hoshi e M. Kobayashi, no Journal of Luminescence 128 (2008) 1353–1358 59
- 23 A linha em vermelho mostra o transmeridional Alq3 (TMAE) rodeado por 37 moléculas de Etanol na primeira camada de solvatação; a linha em preto o transmeridional Alq3 em Acetonitrila (TMAA) rodeado por 37 moléculas de solvente; em verde o transmeridional Alq3 em DMF (TMAD) rodeado por 27 moléculas na solução 60
- 24 Função de distribuição radial do transmeridional Alq3 em Metanol, com a micro camada de solvatação e a primeira camada de solvatação de primeiros vizinhos, com 1 e 48 moléculas de metanol, respectivamente 61
- 25 Médias das energias para as principais transições da solvatação do transmeridional Alq3 em solução de metanol (1), de etanol (2), de DMF (3) e de acetonitrila (4), sendo todas as médias convertidas em aproximadamente 100 cálculos quânticos 62
- 26 Corrente (eixo y – esquerdo) calculado por NEGF/DFT, carga (eixo y – direito) calculado por semi-empírico ZINDOS como função da voltagem para o FAlq3 65
- 27 Coeficiente de transmissão para o FAlq3 como uma função da energia (eV) para diversos valores de voltagem (V). 66

# Lista de Tabelas

- 1 Distribuição de carga e parâmetros de Lennard Jones para o Alq3 para descrição das interações intermoleculares 43
- 2 Valores médios convergidos para as transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  da interação do meridional Alq3 com os solventes: metanol, etanol, DMF e acetonitrila 52
- 3 Valores médios convergidos para as transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  da interação do facial Alq3 com os solventes: metanol, etanol, DMF e acetonitrila 58
- 4 Número de moléculas e limites da RDF para micro e primeira camada de solvatação de transmeridional Alq3 em metanol, etanol, DMF e acetonitrila 61
- 5 Valores médios convergidos para as transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  da interação do transmeridional Alq3 com os solventes: metanol, etanol, DMF e acetonitrila 63

## RESUMO

Neste trabalho reportamos a investigação teórica da solvatação dos isômeros do tris-(8-hidroxiquinolinolato) de alumínio III – Alq3, as propriedades eletroluminescentes na solvatação de Alq3 em líquidos orgânicos como metanol, etanol, dimetilformamida (DMF) e acetonitrila, a fim de se entender a dependência na variação de ambientes do sistema, aperfeiçoando o funcionamento de filmes transportadores em dispositivos eletroluminescentes do tipo OLED (Organic Light-Emitting Diodes) e por fim investigamos o mecanismo do transporte eletrônico no Alq3 aplicando uma baixa corrente elétrica na molécula e evidenciando as curvas corrente-voltagem característica do dispositivo. A simulação consiste na aplicação do método sequencial Monte Carlo / Mecânica quântica (S-MC/MQ), que parte de um tratamento inicial estocástico para separação das estruturas mais prováveis de menor energia e posteriormente com um tratamento quântico para plotar os espectros eletrônicos das camadas de solvatação separadas através do método ZINDOS/S. Nas propriedades elétricas do transporte utilizamos o método da função de Green de não equilíbrio acoplado a teoria do funcional densidade (DFT) inferindo que as ramificações mais externas correspondentes aos anéis no Alq3 seriam terminais para o traslado eletrônico. Nossos resultados mostraram que a média dos espectros de absorção para solvatação do Alq3 em soluções sofre um desvio mínimo com a mudança de ambiente, estando em ótimo acordo com os resultados experimentais da literatura; e as curvas I-V confirmaram o comportamento diodo do dispositivo, corroborando com os sentidos mais pertinentes quanto aos terminais no Alq3 para se ter um transporte eletrônico satisfatório.

Palavras-chave: OLED, DFT, Alq3, transporte eletrônico.



## ABSTRACT

In this study we investigated theoretically the electronic structure of [tris-(8-hydroxyquinolinolato) aluminum (III) - Alq<sub>3</sub>, solvation properties of the electroluminescent Alq<sub>3</sub> organic liquids such as methanol, ethanol, dimethylformamide (DMF) and acetonitrile in order to understand the dependence the variation of system environments, improving the operation of conveyors films in electroluminescent devices of the type OLED (Organic Light-Emitting Diodes), and finally investigated the mechanism of Alq<sub>3</sub> in the electron transport applying a low electrical current in the molecule and current curves showing the -voltage characteristic of the device. The simulation method consists of applying the sequential Monte Carlo / Quantum Mechanics (S-MC/MQ), that part of an initial treatment for separation of stochastic structures most likely to lower energy and subsequently with a quantum treatment to plot the electronic spectra of the layers solvation separated by the ZINDOS/S method. In the electrical properties of transport we use the Green function method coupled nonequilibrium density functional theory (DFT) inferring that the ramifications outer rings corresponding to the Alq<sub>3</sub> would terminals for electronic transfer. Our results showed that the average absorption spectra of Alq<sub>3</sub> for solvation in solutions undergoes a minimum deviation with changing environment, being in good agreement with the experimental results from the literature, and the IV curves confirmed the behavior of the diode device, corroborating the senses as more relevant to the terminals in Alq<sub>3</sub> to have a satisfactory transport electronics.

Keywords: OLED, DFT, Alq<sub>3</sub>, electronic transport.

# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1 Aspectos históricos da Eletrônica

A Eletrônica é um ramo da Física onde se estudam os fenômenos das cargas elétricas elementares, as propriedades e comportamento dos elétrons, fótons, partículas elementares, ondas eletromagnéticas, até a confecção de dispositivos eletrônicos familiares ao cotidiano e em toda sociedade moderna.

A evolução da eletrônica, por sua vez de dispositivos, diodos, transistores, aparatos eletrônicos modernos, começou lentamente a princípio, no entanto, acelerou-se rapidamente em pouco tempo. Nos séculos dezessete, dezoito e dezenove, a atividade científica nessa área ficou restrita ao levantamento de informações, muitas vezes espalhadas e aleatórias. Em meados do século XIX, Munk, ao provocar centelhas nas proximidades de certo pó metálico, notou que este mudava sua condutividade elétrica, isto ficou registrado, mas não se encontrou uma utilidade prática para o fenômeno [1, 2].

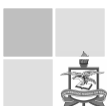
Especula-se que o primeiro dispositivo eletrônico construído foi uma célula fotovoltaica em 1839 por Becquerel [1, 2], mesmo sendo ativa, sua utilidade era meramente para curiosidade científica. A partir de 1850, a física começou a se

interessar nos fenômenos de alta tensão em gases. O físico e matemático alemão Julius Plücker fez um experimento pioneiro ao conectar tensão elétrica muito alta em dois eletrodos, implantados numa ampola de vidro a baixa pressão, mostrando um fenômeno de descarga em gases, na experiência ele observou um efeito eletroluminescente de cor púrpura sobre as paredes do vidro [1, 2]. A partir da experiência de Plücker, os físicos Hittorf, William Crookes e Goldstein, investigaram os efeitos da alta tensão, e entenderam que ao inserir um eletrodo em forma de cruz no tubo de vidro, o brilho produzido pelos raios invisíveis, se devia à aceleração de algum tipo de partícula ou raio que procedia do eletrodo negativo para o positivo, esse fenômeno foi chamado de emissão de raios catódicos [1, 2], pois acreditou-se que sua carga era negativa. No ano de 1861 foi observado o efeito fotocondutivo do selênio [2], anos mais tarde, Willoughby Smith investigou esse efeito e esboçou as primeiras leis da fotocondutividade. Em 1873, Guthrie [1, 2] observou que uma esfera metálica aquecida quando aproximada de um eletroscópio carregado o aparato se descarregava, dando origem ao estudo da válvula termiônica. No ano seguinte, Braun descobriu o efeito semicondutor estudando os sulfetos de chumbo e de ferro.

Ainda em 1874, David Edward Hughes desenvolveu um método de produzir ondas eletromagnéticas, independentemente dos trabalhos de Maxwell, a fim de observar a detecção da radiação por dispositivos semicondutores que consistia em um filme de óxido de mercúrio, tal aparato revelava o efeito de retificação por semicondutividade, sendo também uma espécie de detector de radiofrequência.

Heinrich Hertz, em 1887, observou pela primeira vez o efeito fotoemissivo, que posteriormente foi aprimorado, sendo o precursor para o desenvolvimento da primeira válvula eletrônica fotoemissiva.

Em 1899, o detector de radiofrequência de Hughes foi reinventado por



cientistas da marinha italiana, e em 1901, Guglielmo Marconi, que ficou conhecido como o inventor do telégrafo, recebeu os primeiros sinais de rádio através do Atlântico, o detector utilizado foi um retificador de ferro e mercúrio muito semelhante ao inventado por Hughes em 1874 [1, 2].

O conjunto de experimentos e observações do século XIX só vieram a ser compilados no início do século vinte, onde começaram a empregar de forma prática a emissão termiônica com diodos, na amplificação de sinais, dando origem por definitivo a eletrônica moderna com a válvula termiônica, sendo o aparato eletrônico mais sofisticado na primeira metade do século XX. Com essa tecnologia de emissão de elétrons a altas temperaturas, foi possível a construção dos primeiros computadores baseados em válvulas na década de 40, dispositivos estes compostos por milhares de válvulas sendo extremamente grandes, instáveis, caros e que consumiam muita energia e aqueciam demasiadamente.

Em decorrência das limitações do uso da válvula termiônica, um novo componente eletrônico foi inventado nos laboratórios da Bell Telephone em 1948, o transistor de silício e germânio, que rendeu o prêmio Nobel de Física em 1956 para John Bardeen, Walter Houser Brattain e William Bradford Shockley ao descobrir a amplificação de corrente no transistor bipolar, iniciando a eletrônica dos semicondutores.

Com o transistor e o desenvolvimento das técnicas de miniaturização promovido, ficou cada vez mais acelerada a confecção e projeto de componentes e equipamentos eletrônicos, isto culminou com a construção do primeiro circuito integrado no final da década de sessenta, quando apareceu o primeiro amplificador operacional integrado, este nada mais era que a montagem miniaturizada de transistores, capacitores, resistores e diodos semicondutores, todos feitos numa só base, inicialmente em germânio.



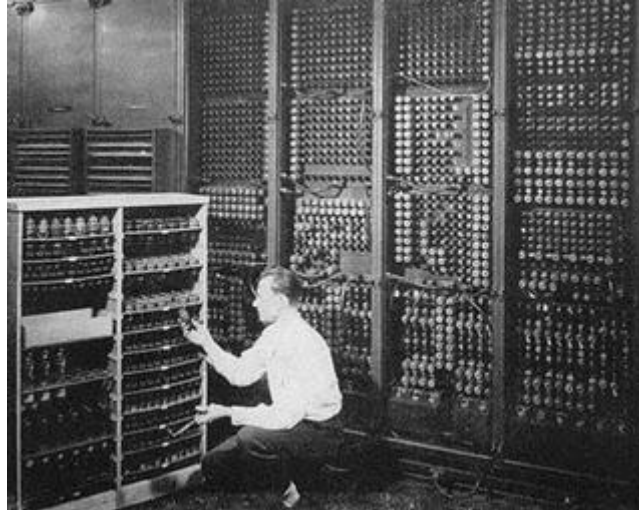


Figura 1.1: Electronic Numerical Integrator Analyzer and Computer - ENIAC, construído em 1945 o ENIAC foi um dos mais famosos computadores da era das válvulas, ele era composto por 17.468 válvulas, tendo dimensões gigantescas. A capacidade de processamento do ENIAC era correspondente a apenas 5.000 adições, 357 multiplicações e 38 divisões por segundo, bem menos até do que uma calculadora de bolso atual, das mais simples [3].

Logo após, no início da década de setenta, os componentes passaram a ser fabricados em silício, elemento de mais fácil manipulação e menos sensível aos efeitos de avalanche térmica. Foram sendo desenvolvidas assim exponencialmente novas tecnologias para a fabricação seriada em alta velocidade, estas utilizavam componentes de larga escala de integração, (LSI), e logo após, nos anos oitenta, foi desenvolvida a extra larga escala de integração, (ELSI). Esta tecnologia nos deu os microprocessadores de alta velocidade e desempenho.

Nos dias de hoje depois do trabalho de milhares, senão milhões de colaboradores anônimos a Eletrônica está finalmente entrando na era da nanotecnologia, ou melhor, da nanoeletrônica. Atualmente a tecnologia trabalha na casa limite dos 13 Micrômetros (0,000013 m), caminhando para um esgotamento no processo da miniaturização da eletrônica baseada em semicondutores como o Silício, contrariando a profetização do norte-americano, um dos fundadores da empresa Intel, Gordon Moore, em 1965, que previu a duplicação a cada 18 meses da

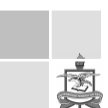
capacidade de processamento dos microprocessadores, conhecida como a lei de Moore. A convergência para escala nanométrica ( $10^{-9}$  m, um bilionésimo de metro) vem como a salvação do desenvolvimento da eletrônica, onde se prevê a estruturação dos dispositivos átomo a átomo, através da manipulação em nível atômico e molecular, não restringindo-se apenas aos materiais e dispositivos semicondutores, envolvendo também materiais plásticos (polímeros), cerâmicas, materiais isolantes e materiais metálicos de alta resistência e confiabilidade, materiais biológicos entre outros. Tal manipulação foi possibilitada pelo avanço obtido na física no século vinte, avanço este caracterizado pela formulação teórica das leis que regem o mundo subatômico, tal formalização ficou conhecida como Mecânica Quântica.

## **1.2 Nanotecnologia e Nanoeletrônica**

Com o advento das leis que regem o mundo microscópico, a ciência mostrou uma nova perspectiva para todos os ramos do conhecimento, e vem atraindo muita atenção comercial para as mais variadas possibilidades de investimento a curto e longo prazo.

A indústria de eletrônicos tem papel de protagonista quando se diz respeito à Nanotecnologia. O entendimento das aplicabilidades de nanomateriais manipulados na escala atômica, vão permitir o desenvolvimento de técnicas precisas para se sintetizar estruturas cada vez menores, mais eficazes e com um custo benefício muito superior a já conhecida eletrônica dos semicondutores.

O sucesso das aplicações de nanomateriais na eletrônica vai das propriedades óticas as mecânicas. Cadeias poliméricas de compostos orgânicos como o grafeno, têm notáveis propriedades mecânicas e eletrônicas Um exemplo extraordinário são os nanotubos de carbono, que mecanicamente podem ser usados para alterar



materiais deixando estes altamente resistentes, leves e eficientes.

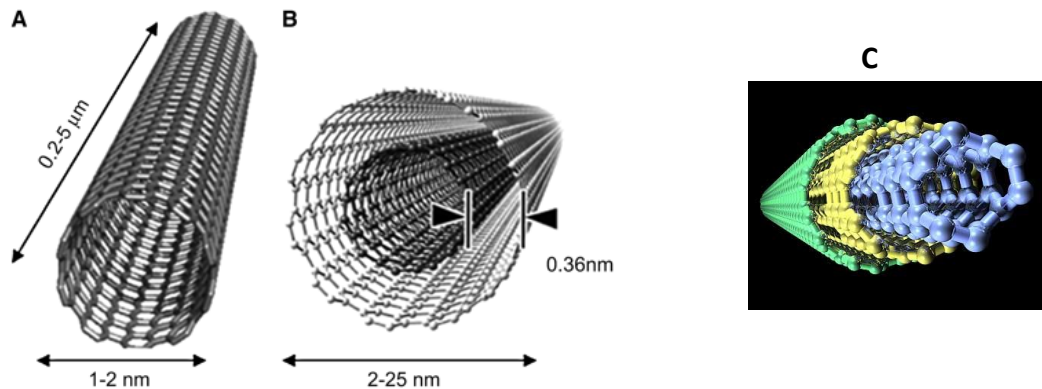


Figura 1.2: A) Nanotubo monofolhado, largura próxima a 1 nm; B) Nanotubos bifolhado, largura de 2 a 25 nm; C) Nanotubos multicamada, é mais forte que o aço e possui um sexto do seu peso [4].

O grafeno, eletronicamente, também tem um potencial revolucionário, por se encaixar perfeitamente na grande tendência de diminuição das dimensões de dispositivos eletrônicos, onde podemos citar o minúsculo transistor de campo criado a partir de uma folha de grafeno pelos cientistas do centro de nanotecnologia da IBM, com espessura das dimensões de um átomo de carbono.

As aplicações mais promissoras de materiais orgânicos estão em ótica integrada, sensores, recobrimentos para redução de fricção, agentes de superfície para orientação de camadas, nanotransistores e em dispositivos de heterojunções, como diodos emissores de luz (OLED - *organic light-emitting devices*) [5 – 8]. Recentemente a empresa inglesa Opsys desenvolveu junto com a Universidade St. Andrews materiais orgânicos foto emissores que combinam as características dos polímeros emissores de luz e dos LED orgânicos, o material é conhecido como Dendrímero [9].

Como já citado, um sucesso formidável se mostra quando se trata da fusão de propriedades elétricas e óticas para compostos orgânicos, a fim de se construir dispositivos eficientes com propriedades eletroluminescentes a partir de heterojunções de filmes moleculares orgânicos [7]. Os conhecidos diodos orgânicos

emissores de luz OLED [5] tem atraído muita atenção da indústria de dispositivos opto-eletrônicos, devido sua grande vantagem sobre os atuais displays de cristal líquido (LCD) por terem melhores propriedades mecânicas, como a flexibilidade e espessura dos mostradores, melhores desempenhos na emissão de luz, consumirem menos energia e serem altamente mais baratos e mais fáceis no âmbito da fabricação de telas multicoloridas.

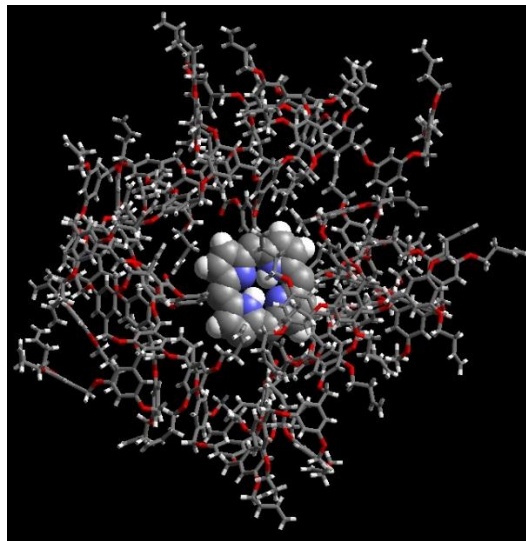


Figura 1.3: Ilustração da estrutura da cadeia de dendrímero de 2<sup>a</sup> geração [9].

Desde os primeiros estudos sobre a emissão de luz por materiais orgânicos com os cristais moleculares de antraceno [8], que vieram ser a base para o entendimento das propriedades de filmes na produção de OLEDs, a indústria de eletrônicos sempre procurou uma solução comercialmente viável para substituição futura dos monitores de tubos de raios catódicos. Assim a pesquisa nessa área teve um grande avante quando Tang e VanSlyke [5] em 1987 desenvolveram os filmes de multicamadas para confecção de OLED que consistia basicamente em conexões intercaladas de filmes orgânicos entre dois eletrodos. O produto deste trabalho foi um dispositivo com uma baixa tensão de operação e com a emissão de um alto brilho, mostrando-se muito viável para aplicação tecnológica futura em displays.





O dispositivo de Tang e VanSlyke empregou um filme de tris-(8-hidroxiquinolinolato) de alumínio (III) – Alq3, como camada emissiva e transportadora de elétrons e um filme transportador de buracos de amina aromático, interposto por eletrodos de óxido de estanho e índio.

Convêm ressaltar, que o Alq3 [tris-(8-hidroxiquinolinolato) de alumínio (III)] é um dos materiais mais empregados na pesquisa de transporte eletrônico e na confecção de dispositivos orgânicos emissores de luz - OLEDs, devido sua extraordinária estabilidade química e sua alta eficiência de luminescência [5, 6].

Os OLEDs, fisicamente falando, consistem na aplicação de um campo pré-estabelecido entre os eletrodos, fazendo com que buracos sejam injetados pelo anodo no orbital HOMO (*orbital molecular ocupado de maior energia – highest occupied molecular orbital*) e elétrons sejam injetados no outro eletrodo no orbital LUMO (*orbital molecular não ocupado de menor energia – lowest unoccupied molecular orbital*). Os elétrons e buracos passam para camada ativa, interagindo coulombianamente, dando origem a uma carga excitada chamada de éxciton, que tende a decair emitindo fótons, e conseqüentemente luz [10, 11].

Muito embora já bastante estudado devido o grande apelo comercial das novas tecnologias aplicadas na eletrônica, os OLEDs ainda são dispositivos em desenvolvimento e que necessitam um melhor entendimento dos mecanismos físicos que envolvem, sobretudo, sua eficiência e tempo de vida. A compreensão de alguns aspectos, como a baixa eficiência quântica de luminescência, a susceptibilidade a oxidação para grandes telas (acima de 50"), a degradação fotoquímica e até o entendimento mais claro do mecanismo de transporte dos pares elétron-buraco para esse dispositivo ainda são questões abertas na literatura científica. Assim, é evidente que o estudo de novos materiais e o aperfeiçoamento dos existentes é alvo constante de pesquisas e investimentos nas universidades e centros de pesquisa no mundo.

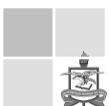
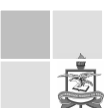




Figura 1.4: A) Estrutura de um dispositivo OLED; B) Protótipo de display com tecnologia OLED produzido pela Sony (4.1 polegadas, resolução de  $432 \times 240$  e contraste de 1000:1 e espessura de  $80 \mu\text{m}$  (0,08 cm, mais fina que um fio de cabelo)) [12, 13].

### 1.2.1 Estrutura dos OLEDs

Com a descoberta dos polímeros condutores no final da década de 50 [14], uma variedade grande de compostos orgânicos com propriedades semicondutoras e eletroluminescentes foi estudada, porém, a pesquisa de ponta que visa sintetizar materiais com aplicações tecnológicas só emergiu nos grandes institutos de pesquisa a partir do desenvolvimento do dispositivo OLED por Tang e VanSlyke [5, 6]. A estrutura desses semicondutores é basicamente composta por átomos de carbono e hidrogênio, e é modificada muitas vezes por outros compostos como o oxigênio e o nitrogênio. As características semicondutoras e eletrônicas destes materiais advêm do orbital  $p_z$  e da hibridização  $sp_2$  dos átomos de carbono, ligados por ligações simples  $\sigma$  com o resto da cadeia carbônica pelo orbital  $sp_2$ , tendo os orbitais  $p_z$  sobrepostos em um plano perpendicular ao de hibridização, gerando orbitais vazios  $\pi^*$  e ocupados  $\pi$ , formando moléculas denominadas conjugadas. Essas características fazem com que os elétrons  $\pi$  sejam ligados fracamente nos átomos de carbono por toda estrutura conjugada. Quando se analisa os orbitais moleculares de fronteira, e considera-se a deslocalização dos elétrons na região conjugada, se tem uma descrição do orbital HOMO semi-preenchida, e assim sendo o último par de elétrons, essa descrição é de um sistema de spin desemparelhado. Isso nos



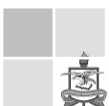
---

fornece uma diferença de energia com o próximo orbital acima, o LUMO. Essa característica é similar a dos cristais cristalinos, onde se chama isso de gap.

Convenientemente, quando se analisa um elétron tirado do HOMO indo para o LUMO de um sistema conjugado, temos como consequência um radical iônico, sendo que esse radical pode ser cátion quando perde elétron e ânion quando recebe o elétron. A energia conveniente para remover e adicionar um elétron é chamada de energia de ionização e elétron afinidade. Automaticamente após essa alteração na posição do elétron no orbital ocorre uma relaxação estrutural na molécula a fim de se ter uma nova posição de menor energia. Esses radicais iônicos são denominados de pólarons [15].

Como já foi citado anteriormente, um par ligado elétron-buraco é chamado de éxciton [16], que pode também ser visualizada como um elétron removido do HOMO, sem sair da molécula, inserido no LUMO, fazendo com que os elétrons  $\pi$  sejam redistribuídos nos orbitais excitados  $\pi^*$ , provocando também a relaxação da geometria molecular. Os éxcitons, basicamente são formados de duas maneiras, pela recombinação de um par de pólarons de sinais contrários (forma eletrônica) e pela absorção de um fóton.

A emissão de luz em moléculas orgânicas, consequentemente em OLEDs, se dá pela formação da quase-partícula éxciton. O decaimento do elétron que foi excitado pela formação da quase-partícula, por exemplo via absorção de um fóton, do orbital LUMO para HOMO faz com que um fóton seja emitido, esse processo é chamado de fluorescência. No entanto, em OLEDs, a formação de éxcitons é feita na forma eletrônica, sendo chamada essa emissão de eletroluminescência. Pode-se considerar dois tipos éxcitons, os singletos, que caracterizam o primeiro estado excitado, e os tripletos que caracterizam o segundo estado excitado. A emissão em sistemas moleculares, basicamente, é caracterizada por decaimentos para o estado



fundamental do tipo singleto, devido o fóton ter momento angular de orbital ( $l$ ) igual a uma unidade de  $\hbar$ , sendo que para haver emissão  $\Delta l = 1$ , no decaimento do tripleto ( $T^0$ ) para o fundamental ( $S^0$ ) ambos possuem o mesmo momento angular  $l$  ( $\Delta l = 0$ ), de forma que não há emissão, enquanto que no decaimento singleto ( $S^1$ ) para o fundamental ( $S^0$ ) a variação é exatamente  $\Delta l = 1$ . Existem exceções notáveis quanto a algumas moléculas, que conseguem emitir na transição de tripleto para fundamental, essa emissão é denominada de fosforescência e acontece sem absorção de fótons, ou seja, mesmo no escuro. Isso acontece, geralmente, quando um átomo é inserido em uma molécula conjugada, fazendo com que o momento angular de spin do tripleto seja repassado para o momento angular orbital devido à interação spin-órbita  $\vec{L} \cdot \vec{S}$ .

Em OLEDs, estas características de eletroluminescência são esperadas do material que é feito o filme semiconductor que fica entre os eletrodos. No entanto, quando tratamos de dispositivos de multicamadas, basicamente se escolhe uma camada para transportar buracos (HTL – *host transporting layer*) e outra para transportar elétrons (ETL – *electron transporting layer*), sendo ambas feitas de substâncias orgânicas, obviamente de materiais diferentes. As interfaces entre as camadas orgânicas precisam de especial atenção, pois é nessa região que ocorre a recombinação de pares elétron-buraco, devido se ter um acúmulo de cargas próximo a interface.

Como a recombinação de pares é o que gera a eletroluminescência, assim, idealiza-se planejar a heterojunção entre as camadas, a fim de se facilitar a injeção de buracos para camada de transporte de elétrons, bloqueando uma possível passagem de elétrons na direção contrária. Isso pode ser feito colocando o orbital HOMO do filme HTL acima do ETL, facilitando a injeção de buracos na camada ETL, já o orbital não ocupado LUMO da camada ETL abaixo do HTL, facilitando



o confinamento de elétrons em ETL, de forma a aumentar a probabilidade de formação de éxciton próximo a interface.

### 1.3 Objetivos

O objetivo deste trabalho é investigar teoricamente as características de absorção, luminescência e de transporte eletrônico do Alq3 em soluções orgânicas e isoladamente, a fim de se obter um modelo mais eficiente para funcionalização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes mediante o método sequencial QM/MC – Mecânica Quântica / Monte Carlo e o método acoplado da função de Green de não equilíbrio e a teoria do funcional densidade (NEGF/DFT) que trata das características do transporte eletrônico do sistema e mensura as curvas características do dispositivo estudado. A partir do tratamento estatístico podemos inferir a estrutura do sistema líquido e compreender com sucesso as interações da molécula de Alq3 com solventes como metanol, etanol, DMF e acetonitrila, e desta forma, desvendar o mecanismo eletroluminescente das transições eletrônicas na solvatação desta extraordinária molécula, com inúmeras aplicações na área de dispositivos orgânicos.

Os demais capítulos deste trabalho abordam esse objetivo com a seguinte organização. O capítulo 2 deste trabalho trata da fundamentação teórica utilizada, tratando do método de Hartree-Fock, da Teoria do Funcional Densidade (DFT) do método de Monte Carlo (MC) e da Função de Green de não equilíbrio (NEGF). O capítulo 3 dos resultados e discussões para os sistemas estudados. O capítulo 4 das conclusões e perspectivas do trabalho. E finalizando com as referências e apêndices deste trabalho de dissertação.



# Capítulo 2

## Metodologia

Com o advento dos computadores de alto processamento a descrição teórica da estrutura eletrônica de sistemas moleculares ganhou extraordinária atenção no mundo científico pela grande capacidade de descrição e previsão de propriedades físicas de pequenas e grandes moléculas, sendo uma vertente fenomenal para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos.

A direção inicial é resolver a equação de Schrödinger para “ $n$ ” partículas independente do tempo [17-20]. No entanto, para sistemas com vários átomos, a solução analítica desta equação não é nada trivial, fazendo o operador hamiltoniano da equação de onda tomar formas complexas e os termos de interação elétron-elétron e elétron-núcleo serem praticamente impossíveis de resolver. A equação de Schrödinger que descreve “ $n$ ” elétrons e “ $N$ ” núcleos é expressa da seguinte forma:

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

Sendo  $H$ , o operador diferencial que permite obter informações sobre a energia do sistema (Operador Hamiltoniano), que possui a seguinte estrutura completa, em unidades atômicas:

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \quad (2.2)$$

$$\begin{aligned} \hat{T}_N &= \sum_{A=1}^N \frac{\hat{P}_A^2}{2M_A} = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{\nabla_A^2}{M_A} \\ \hat{T}_e &= \sum_{i=1}^n \frac{\hat{p}_i^2}{2} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 \\ \hat{V}_{Ne} &= -\sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{R_{iA}} \\ \hat{V}_{ee} &= \sum_{i=1}^n \sum_{j<i}^n \frac{1}{r_{ij}} \\ \hat{V}_{NN} &= \sum_{A=1}^N \sum_{B=1}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \end{aligned}$$

Sendo:

$M_A$  = massa do núcleo  $A$ .

$P_A$  e  $p_i$  = Operadores diferenciais de momento dos núcleos e elétrons, respectivamente.

$Z_A$  = a carga do núcleo  $A$ .

$R_{iA}$  = a distancia entre o elétron  $i$  e o núcleo  $A$ .

$R_{AB}$  = a distancia entre o núcleo  $A$  e o núcleo  $B$ .

$r_{ij}$  = a distancia entre os elétrons  $i$  e  $j$ .

Com cada termo da equação (2.2), significando:

1º termo = Operador energia cinética dos núcleos.

2º termo = Operador energia cinética dos elétrons.

3º termo = Operador energia potencial de atração núcleo-elétron.

4º termo = Operador energia potencial de repulsão elétron- elétron.

5º termo = Operador energia potencial de repulsão núcleo-núcleo.

Com isso, temos o hamiltoniano da equação de onda completa para um sistema de muitos corpos:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{\nabla_A^2}{M_A} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{R_{iA}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j<i}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^N \sum_{B=1}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.3)$$

Para contornar as dificuldades de solução da equação de Schrödinger no caso



do hamiltoniano multieletrônico precisamos fazer aproximações que amortizem as complicações matemáticas e gerem soluções analíticas confiáveis para os sistemas estudados.

A primeira aproximação sugerida para equação de onda é conhecida como aproximação de Born-Oppenheimer [17-20], que consiste em primeira simplificação assumir que a equação de Schrödinger pode ser separada em uma parte eletrônica e outra nuclear, ou seja, dividindo o hamiltoniano do sistema entre movimento nuclear e eletrônico. Onde faremos considerações apenas referentes à componente eletrônica da equação de Schrödinger. É importante ressaltar que esta aproximação, só faz sentido devido a grande diferença de massa entre núcleo e elétrons, desta forma os núcleos se movem muito lentamente em relação aos elétrons, com isso, podemos supor que os elétrons se rearranjam a posição do núcleo muito rapidamente, o que aparenta, em qualquer instante, que o núcleo encontra-se em um estado estacionário. Portanto, se o núcleo está fixo no espaço e não se move, sua energia cinética é zero e a energia potencial devido à repulsão núcleo-núcleo é somente uma constante. Assim, o Hamiltoniano da equação de Schrödinger se reduz e é chamado de Hamiltoniano eletrônico.

$$\hat{H}_{elet} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{R_{iA}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j<i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.4)$$

A solução da equação de Schrödinger com  $H_{elet}$  é a função de onda eletrônica  $\psi_{elet}$  e a energia eletrônica  $E_{elet}$ . A função  $\psi_{elet}$  depende somente das coordenadas eletrônicas. A energia total  $E_{tot}$  é a soma da energia eletrônica com o termo de repulsão nuclear da eq. 2.2, portanto:

$$E_{tot} = E_{elet} + V_{NN} \quad (2.5)$$

Sendo a equação de Schrödinger eletrônica:





$$\hat{H}_{elet}\varphi_{elet} = E_{elet}\varphi_{elet} \quad (2.6)$$

## 2.1 Método de Hartree-Fock

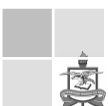
Uma vez realizada a separação dos movimentos nucleares dos eletrônicos, se considerarmos a componente eletrônica, para sistemas multieletrônicos, nos confrontaríamos ao problema da repulsão intereletrônica. Sabendo que a equação de Schrödinger pode ser resolvida para sistemas monoelétrônicos exatamente, foi sugerido um modelo por Douglas Hartree (1897 – 1958) e Vladimir Fock (1898 – 1974) [17-20] que consiste em imaginar a subdivisão do termo de repulsão em componentes monoelétrônicas, por sua vez o operador hamiltoniano de muitos elétrons  $H_{elet}(1,2,\dots,n)$  poderia ser escrito como a soma dos operadores de um elétron, desta forma, seria possível obter soluções da equação de onda através da separação de variáveis, e as soluções seriam o produto de funções de onda de um elétron:

$$\varphi(1,2,\dots,n) = \phi_1(1)\phi_2(2)\dots\phi_n(n) \quad (2.7)$$

A função de onda escrita desta forma sugere que um elétron qualquer é completamente independente de todos os outros elétrons, sendo que cada orbital depende unicamente das coordenadas do respectivo elétron. A partir dessa aproximação, podemos reescrever  $\varphi$ , considerando os efeitos de spin e não somente as coordenadas espaciais.

Em decorrência desse produto de funções de onda, conhecido como produto de Hartree, temos o hamiltoniano eletrônico  $H_{elet}$  em função de hamiltonianos  $h(\mu)$  de  $\mu$ -ésimo elétrons das  $n$  equações diferenciais geradas pelo produto:

$$\hat{H}_{elet} = \sum_{\mu=1}^n \hat{h}(\mu) + \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq \nu}^n \frac{1}{r^{\mu\nu}} \quad (2.8)$$



Sendo os termos do  $H_{elet}$  referentes aos hamiltonianos individuais  $h(\mu)$  dos  $\mu$ -ésimos elétrons e da energia potencial dos  $\mu$  e  $\nu$ -ésimos elétrons respectivamente.

Sabendo a expressão para o hamiltoniano eletrônico podemos calcular o valor esperado da energia do sistema partindo inicialmente da função de onda eletrônica:

$$E = \langle \phi_{elet} | \hat{H}_{elet} | \phi_{elet} \rangle$$

$$\langle \phi_{elet} | \sum_{\mu=1}^n \hat{h}(\mu) + \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq \nu}^n \frac{1}{r^{\mu\nu}} | \phi_{elet} \rangle \therefore \langle \phi_{elet} | \sum_{\mu=1}^n \hat{h}(\mu) | \phi_{elet} \rangle + \langle \phi_{elet} | \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq \nu}^n \frac{1}{r^{\mu\nu}} | \phi_{elet} \rangle \quad (2.9)$$

No entanto, por os elétrons serem partículas indistinguíveis, ou seja, idênticas (férmions) há a necessidade de antisimetrizar a função de onda. Esse processo implica na impossibilidade de termos elétrons idênticos no mesmo orbital, de acordo com o princípio de exclusão de Pauli. Essa antisimetrização é feita a partir da função  $\phi_{elet}$ , utilizando as propriedades dos determinantes, em que se tivermos duas linhas ou duas colunas idênticas o determinante será nulo. Este determinante ficou conhecido como determinante de Slater, sendo a função de onda total de todos os elétrons o produto de funções antissimétricas que atendem o princípio de exclusão.

$$\varphi(1,2,\dots,n) = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) & \dots & \phi_1(2n) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) & \dots & \phi_2(2n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_{2n}(1) & \phi_{2n}(2) & \dots & \phi_{2n}(2n) \end{vmatrix} \quad (2.10)$$

onde  $\frac{1}{\sqrt{(2n)!}}$  é o fator de normalização.

Fazendo as considerações de spin-orbital, finalmente chegamos no valor esperado da energia do orbital considerando a equação 2.9. Os resultados para cada termo da equação 2.9 é dado por:



$$\begin{aligned} \langle \phi_{elet} | \sum_{\mu=1}^{2n} \hat{h}(\mu) | \phi_{elet} \rangle &= 2 \sum_{i=1}^{2n} h_i \\ h_i &= \int \varphi_i^{*(\mu)} \hat{h}(\mu) \varphi_i^{(\mu)} dr^\mu \end{aligned} \quad (2.11)$$

$$\begin{aligned} \langle \phi_{elet} | \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq \nu}^{2n} \frac{1}{r^{\mu\nu}} | \phi_{elet} \rangle &= \sum_{\substack{i,j \\ i>j}}^{2n} (2J_{ij} - K_{ij}) \\ J_{ij} &= \int \varphi_i^{*(\mu)} \varphi_j^{*(\nu)} \frac{1}{r^{\mu\nu}} \varphi_i^{(\nu)} \varphi_j^{(\mu)} dr^{\mu\nu} \\ K_{ij} &= \int \varphi_i^{*(\mu)} \varphi_j^{*(\nu)} \frac{1}{r^{\mu\nu}} \varphi_i^{(\mu)} \varphi_j^{(\nu)} dr^{\mu\nu} \end{aligned} \quad (2.12)$$

As integrais  $J_{ij}$  e  $K_{ij}$  das equações 2.12 são denominadas, respectivamente, integral de Coulomb, relativa às densidades eletrônicas; e integral Troca.

Define-se dois operadores a partir de suas respectivas integrais, operador de Coulomb e operador de Troca. Utilizando a equação de autovalor para cada caso, temos:

$$\hat{J}_j^{(\mu)} | \varphi_j^{(\mu)} \rangle = J_j | \varphi_j^{(\mu)} \rangle \quad \therefore \quad \hat{J}_j^{(\mu)} | \varphi_j^{(\mu)} \rangle = \left( \int \varphi_j^{*(\nu)} \frac{1}{r^{\mu\nu}} \varphi_j^{(\nu)} dr^\nu \right) | \varphi_j^{(\mu)} \rangle \quad (2.13)$$

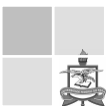
$$\hat{K}_j^{(\mu)} | \varphi_i^{(\mu)} \rangle = K_j | \varphi_j^{(\mu)} \rangle \quad \therefore \quad \hat{K}_j^{(\mu)} | \varphi_i^{(\mu)} \rangle = \left( \int \varphi_j^{*(\nu)} \frac{1}{r^{\mu\nu}} \varphi_i^{(\nu)} dr^\nu \right) | \varphi_j^{(\mu)} \rangle \quad (2.14)$$

É importante ressaltar que o operador de Coulomb representa a energia potencial média entre um elétron e a densidade eletrônica. O operador de Troca não tem interpretação física, mas está relacionado à indistinguibilidade eletrônica, isto é, a antissimétrica da função de onda.

Podemos reescrever as integrais de Coulomb e de Troca em função dos operadores:

$$\begin{aligned} J_{ij} &= \int \varphi_i^{*(\mu)} \hat{J}_j^{(\mu)} \varphi_i^{(\mu)} dr^\mu \\ K_{ij} &= \int \varphi_i^{*(\mu)} \hat{K}_j^{(\mu)} \varphi_i^{(\mu)} dr^\mu \end{aligned} \quad (2.15)$$

No entanto, o determinante de Slater não é a solução do problema, ele apenas



antissimetriza a função de onda; assim substituindo as equações 2.11 e 2.12 na equação 2.9 finalmente temos a energia do hamiltoniano eletrônico:

$$E = 2 \sum_{i=1}^{2n} h_i + \sum_{\substack{i,j \\ i>j}}^{2n} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.16)$$

Podemos reescrever esta equação utilizando o processo de minimização da energia HF utilizando o método variacional na energia eletrônica, obtendo assim:

$$\varepsilon_i = h_i + \sum_j (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.17)$$

Sendo  $\varepsilon_i$  o autovalor de energia do hamiltoniano de Hartree-Fock descrito pela equação  $\hat{F}\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i$ , sendo  $F$  o operador de Fock e  $\varphi_i$  os orbitais moleculares do estado fundamental.

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_{j=1}^n (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \quad (2.18)$$

## 2.2 Método de Hartree-Fock Roothaan

O método de Hartree-Fock mostrou-se bastante adequado, entretanto havia outro problema extremamente importante a ser solucionado: qual deveria ser a forma matemática das funções orbitais. Enquanto que para cálculos atômicos as equações de Hartree-Fock podiam ser resolvidas numericamente, para moléculas, este mesmo procedimento mostrou-se ser computacionalmente inadequado, daí surgindo o método proposto por Roothaan [17-22].

Roothaan sugeriu que as funções que fossem utilizadas para representar orbitais moleculares poderiam ser obtidas em termos de funções que representassem orbitais atômicos, ou seja, ele propôs expandir orbitais espaciais como uma combinação linear de funções de base de um elétron. Este método ficou conhecido como o método de combinação linear de orbitais atômicos (Linear Combination of



Atomic Orbitals – LCAO). Inicialmente consideramos que orbitais moleculares podem ser escritos a partir de orbitais atômicos:

$$\varphi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \psi_{\mu} \quad (2.19)$$

$\psi_{\mu}$  são funções atômicas.

Substituindo a equação 2.18 na equação de Hartree Fock (2.17), obtemos a energia eletrônica em termos de orbitais atômicos:

$$H_{ii} = \sum_{\mu\nu} c_{\mu i} c_{\nu j} H_{\mu\nu} = \int \psi_{\mu}^*(1) H \psi_{\nu}(1) dr_1 \quad (2.20)$$

$$J_{ij} = \sum_{\mu\lambda\nu\sigma} c_{\mu i}^* c_{\nu j}^* c_{\lambda i} c_{\sigma j} (\mu\nu | \lambda\sigma) \quad (2.21)$$

$$K_{ij} = \sum_{\mu\lambda\nu\sigma} c_{\mu i}^* c_{\lambda j}^* c_{\nu i} c_{\sigma j} (\mu\lambda | \nu\sigma) \quad (2.22)$$

$$(\mu\nu | \lambda\sigma) = \iint \psi_{\mu}^* \psi_{\nu}^* \frac{1}{r_{12}} \psi_{\lambda} \psi_{\sigma} dr_1 dr_2 \quad (2.23)$$

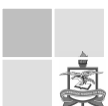
Podemos, a partir destas equações, obter uma nova expressão para energia eletrônica:

$$\varepsilon = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu | \lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda | \nu\sigma)] \quad (2.24)$$

Fazendo uso do princípio variacional e da técnica de multiplicadores de Lagrange, chegamos facilmente em:

$$\sum_{\mu} (F_{\sigma\mu} - \varepsilon_i S_{\sigma\mu}) c_{\mu i} = 0 \quad (2.25)$$

Sendo  $S_{\sigma\mu}$  a integral de recobrimento. A equação 2.25 é denominada equação de Roothaan.



Escrevendo na forma matricial:

$$\bar{F}\bar{C} = \bar{S}\bar{C}\bar{\epsilon} \quad (2.26)$$

Sendo  $C$ ,  $F$ ,  $S$  matrizes quadradas e  $\epsilon$  uma matriz diagonal correspondente às energias dos orbitais.

Esta equação apresenta características que permitem aplicar técnicas numéricas eficientes para determinar os coeficientes da combinação linear e as energias dos orbitais moleculares.

Como os elementos das matrizes dependem uns dos outros, ou seja, os coeficientes são utilizados para o cálculo dos orbitais e desta forma calcular os elementos da matriz de Fock. Isto nos leva a um método auto-consistente (SCF, Self Consistent Field), ou seja, o procedimento de cálculo é repetido até que os coeficientes atinjam uma tolerância numa interação repetida, isto é, atingindo a convergência. É conveniente salientar que todos os processos descritos até o momento não representam os efeitos de correlação eletrônica, efeito proveniente da interação causada pela posição dos elétrons no espaço. No entanto, a correção desse efeito é de súbita importância para o cálculo de propriedades como: polarizabilidade, momento dipolar e etc. Portanto na próxima sessão mostraremos um método que inclui os efeitos de correlação eletrônica, que o método da teoria do funcional densidade (DFT).

É importante ressaltar que o modelo de Hartree Fock é um tipo de ponto de bifurcação, onde quaisquer tipos de aproximações adicionais considerada conduzem a métodos semi-empíricos, ou pode ser aperfeiçoada somando determinantes adicionais, gerando soluções que podem fazer convergir para a solução exata da equação de Schrödinger eletrônica.



## 2.3 Teoria do Funcional Densidade

A base para Teoria do Funcional Densidade (DFT) foi provada por Hohenberg e Kohn [23-25], dizendo que a energia eletrônica do estado fundamental é determinada completamente pela densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ , ao invés da função de onda do método de Hartree-Fock, em outras palavras, existe uma correspondência uma para uma entre densidade eletrônica e energia.

O passo inicial do DFT é análogo ao da teoria de Hartree-Fock, ou seja, começando do intuito de resolver a equação de Schrödinger independente do tempo para um sistema multieletrônico, usando a aproximação de Born-Oppenheimer, temos o hamiltoniano eletrônico dado pela equação 2.4.

$$\hat{H}_{elet} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{R_{iA}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j<i}^n \frac{1}{r_{ij}}$$

Sendo que os termos são respectivamente correspondentes a energia cinética dos elétrons, potencial núcleo-elétron (potencial externo) e potencial elétron-elétron. Da mesma forma, a energia total corresponde à soma da energia eletrônica com o termo de repulsão nuclear dada pela equação 2.5.

Como o objetivo é definir uma densidade eletrônica que seja a variável básica para a obtenção da energia do sistema, vamos especificar essa densidade eletrônica e posteriormente enunciar os teoremas de *Hohenberg-Kohn* [23-25] para a solução da energia.

$$\rho(\vec{r}) = N \int dr_1 dr_2 \dots dr_N \phi^*(r_1, r_2, \dots, r_N) \phi(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (2.27)$$

### 2.3.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn.

*Teorema 1:* (A densidade eletrônica como variável básica): *O potencial externo  $V_{ext}$  é univocamente determinado, a menos de uma constante física aditiva*



irrelevante, pela densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ .

Esta afirmação possui consequências de grandes alcances. Desde que a partir de  $\rho(\vec{r})$  se determina  $V_{ext}$ , e trivialmente  $n$  (número de elétrons), consequentemente  $\rho(\vec{r})$  determina o hamiltoniano  $H$ ; daí implicitamente, todas as propriedades deriváveis do  $H$ . Então para  $n$  elétrons num potencial externo, a energia total do sistema considerando nesse potencial pode ser escrita como um funcional da densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ . Desta forma, podemos escrever a energia para o estado fundamental  $E_0$  da equação 2.5 em função da densidade eletrônica do estado fundamental  $\rho_0$ .

$$\begin{aligned} E_0(\rho_0) &= T(\rho_0) + V_{ee}(\rho_0) + V_{ext}(\rho_0) \\ E_0(\rho_0) &= T(\rho_0) + V_{ee}(\rho_0) + \int \rho_0(\vec{r})Vd\vec{r} \end{aligned} \quad (2.28)$$

Os termos referentes à energia cinética  $T(\rho_0)$  e a interação elétron-elétron  $V_{ee}$  são independentes de  $n$ ,  $Z_A$  e  $R_{AB}$  e que para todas as funções de onda de densidade eletrônica aplicadas esses termos fornecem resultados referentes a mais baixa energia do sistema. Desta maneira, podemos generalizar:

$$\langle \phi | T(\rho_0) + V_{ee}(\rho_0) | \phi \rangle = T(\rho) + V_{ee}(\rho) \quad (2.29)$$

essa soma da equação 2.29 é chamada de Funcional de Hohenberg-Kohn  $F(\rho)$ :

$$F(\rho) = T(\rho) + V_{ee}(\rho) \quad (2.30)$$

As expressões matemáticas completas dos funcionais  $T$  e  $V_{ee}$  são desconhecidas, sendo apenas parcialmente descrita a interação elétron-elétron ( $V_{ee}$ ) por um fragmento ( $J$ ) ser definido classicamente por uma interação de coulomb.

$$\begin{aligned} V_{ee} &= J(\rho) + E_{corr}(\rho) \\ V_{ee} &= \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{corr}(\rho) \end{aligned} \quad (2.31)$$





onde o termo  $E_{corr}$  é a parte da interação elétron-elétron que leva em consideração à auto interação, a correlação coulombiana e a troca.

Teorema 2: (o princípio variacional da densidade): A energia do estado fundamental  $E_0$  é mínima para densidade  $\rho_0(r)$ , ou seja, para uma densidade  $\rho(r)$  a energia  $E[\rho(r)] \geq E_0$ , assim como,  $\int \rho(r)dr = n$ .

### 2.3.2 Funcional de Kohn-Sham (KS)

Como mostrado na seção anterior, o funcional de energia cinética das equações 2.28 e 2.30 não possui representação matemática definida a partir dos teoremas de *Hohenberg-Kohn*. Com isso, Kohn e Sham [25] introduziram uma maneira aproximada de representar essa energia cinética como em um sistema referencial não interagente, que se aproxima do sistema interagente por um fator de correção correspondente a energia de Troca e Correlação  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ . Logo o funcional de Hohenberg-Kohn ficou descrito:

$$F[\rho(\vec{r})] = T_{KS}[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (2.32)$$

Por conseguinte, a expressão geral do funcional de energia a partir da equação 2.28 é mostrada:

$$E[\rho(\vec{r})] = T_{KS}[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (2.33)$$

considerando que o funcional de energia cinética de Kohn-Sham opera como orbitais não interagentes, similar ao que acontece com o determinante de Slater na aproximação de Hartree-Fock  $\left(T_{KS} = -\frac{1}{2} \sum_i^n \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle\right)$ , reescrevemos o funcional de energia da equação 2.33:

$$E[\rho] = T_{KS}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] = T_{KS}[\rho] + \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}[\rho] + \int \rho(r)Vdr$$



$$E[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i^n \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle + \sum_i^n \sum_j^n \iint \frac{|\phi_i(\vec{r}_1)|^2 |\phi_j(\vec{r}_2)|^2}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}[\rho] - \sum_i^n \int \sum_A^Z \frac{Z_A}{r_{iA}} |\phi_i(\vec{r}_1)|^2 d\vec{r}_1 \quad (2.34)$$

Observamos, no entanto, que o termo troca-correlação ainda não possui uma expressão analítica, portanto o termo da energia de troca é o que infere um maior trabalho para o desenvolvimento do cálculo DFT, sendo este descrito através de várias aproximações, as mais conhecidas aproximações são a Aproximação de Densidade Local (LDA – *Local Density Approximation*), a Aproximação de Densidade de Spin Local (LSDA – *Local-Spin-Density Approximation*), a Aproximação de Gradiente Generalizado (GGA – *Generalized-Gradiente Approximation*) e as aproximações híbridas. No método LDA assumimos que a energia de troca tem um caráter local como num gás homogêneo de elétrons:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.35)$$

sendo que as contribuições são tratadas separadamente:

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x + \varepsilon_c \quad (2.36)$$

Para sistemas altamente correlacionados, ou seja, um gás de elétrons não uniforme o método LDA falha, necessitando de correção, pois a energia de troca não dependerá somente da densidade, mas também do gradiente da mesma, nestes casos usamos a aproximação GGA.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r}), \nabla^2 \rho(\vec{r}), \dots] d\vec{r} \quad (2.37)$$

Os funcionais de correlação corrigidos pelo gradiente de uso mais comum incluem o de Lee-Yang-Parr (LYP), o funcional de correção de Perdew (P86 e Pc86), o funcional de correlação de Perdew-Wang 1991 (PW91) e os funcionais Becke conhecidos como Bc95 ou B96 [23]. O funcional híbrido Becke (B) e Lee-Yang-Parr (LYP), que mistura termos da teoria Hartree Fock e DFT (B3LYP),



com os orbitais KS expandidos com o conjunto de funções de base 6-31G\* foi utilizado neste trabalho, sendo esta aproximação uma das mais amplamente utilizadas a sistemas que possuem metais de transição.

$$E_{XC}^{B3LYP}[\rho(\vec{r})] = (1 - a_0 - a_X)E_X^{LSDA} + a_0E_X^{HF} + a_XE_X^{B88} + (1 - a_C)E_C^{VWN} + a_CE_C^{LYP} \quad (2.37)$$

onde  $a_X = 0,72$ ,  $a_0 = 0,20$  e  $a_C = 0,81$ ; sendo que, assim como na aproximação LDA, os termos de correlação podem ser tratados separadamente, onde  $E_C^{VWN}$  é o funcional de correlação de Vosko-Wilk-Nusair do LSDA [26] e os termos  $E_X$  são os funcionais de troca.

## 2.4 Método Monte Carlo

O modelo de geração de configurações estocástico, ou seja, onde posições atômicas sucessivas são selecionadas aleatoriamente, para um sistema de  $N$  átomos ou moléculas interagindo com um potencial  $U$ , confinados em uma caixa; sendo no equilíbrio térmico obtido configurações de acordo com a distribuição de Gibbs é conhecido como método Monte Carlo (MC) [27].

Uma simulação MC exige a escolha de procedimentos adicionais ao método. Estes algoritmos são principalmente: a opção da técnica de amostragem, do modelo para o potencial de interação, do ensemble a ser utilizado e do gerador de números aleatório.

A evolução estocástica do cálculo se dá através de passos MC, que são definidos como a inspeção aleatória do sistema de  $N$  moléculas. Esta inspeção define um movimento aleatório para o sistema, que pode ser aceito ou não, sendo o aceite determinado pela técnica de amostragem, que tem como objetivo gerar configurações de acordo com a distribuição de equilíbrio do ensemble.



Com isso, precisamos apenas caracterizar o potencial de interação, a fim de se gerar uma descrição correta do sistema molecular.

### 2.4.1 Potencial de interação

O potencial de interação em uma simulação MC é descrito em primeira aproximação através de um tratamento clássico-estatístico mecânico. Neste tratamento o potencial de interações moleculares é escrito da seguinte forma:

$$U(r) = \sum_i u_1(\vec{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} u_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} u_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) + \dots \quad (2.38)$$

Sendo o primeiro termo  $u_1$  o potencial que atua em um corpo e representa o efeito de forças externas no sistema, o segundo termo  $u_2$  é o potencial de pares (interação entre dois corpos), o terceiro representa interação entre três corpos e assim sucessivamente [27].

Uma excelente aproximação é considerar que o potencial efetivo de pares inclui todos os efeitos de muitos corpos e também que não existem efeitos provenientes de forças externas, assim, o potencial usado será:

$$U(r) = \sum_i \sum_{j>i} u_2^{eff}(\vec{r}_{ij}) \quad (2.39)$$

Este potencial é dividido em uma parte intramolecular e outra intermolecular. Como estamos interessados na interação intermolecular faremos referência a este através da sua descrição mais usada, que é soma do potencial de Lennard-Jones (LJ) com o potencial de Coulomb:

$$U(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2.40)$$

onde o potencial de Lennard-Jones (LJ) tem descrição geral para sítios  $i$  de uma



molécula  $a$  e sítios  $j$  de uma molécula  $b$ :

$$U_{LJ} = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] = \frac{A}{r_{ij}^{12}} - \frac{B}{r_{ij}^6} \quad (2.41)$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} \quad \sigma_{ij} = \sqrt{\sigma_i \sigma_j}$$

sendo  $\varepsilon_i$  e  $\sigma_i$  são parâmetros de Lennard Jones e  $q_i$  a carga do sítio  $i$ .

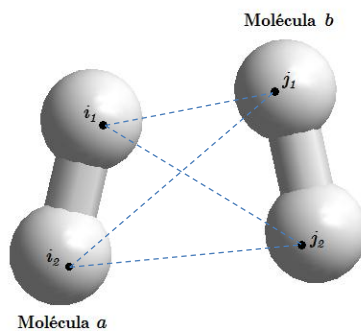


Figura 2.1: Modelo de interação entre duas moléculas diatômicas  $a$  e  $b$ , considerando quatro sítios  $i_1$ ,  $i_2$ ,  $j_1$  e  $j_2$ .

## 2.4.2 Ensemble

Um sistema é representado termodinamicamente por variáveis que chamamos de variáveis de estado. Os ensembles são configurações que compartilham valores iguais para as variáveis de estado de um determinado sistema. Os ensembles mais utilizados na simulação de líquidos com o método Monte Carlo são os agrupamentos  $NVT$  e  $NPT$ . Para um ensemble  $NVT$  o número de moléculas  $N$ , temperatura  $T$  e volume  $V$  são mantidos fixos, enquanto que as grandezas como potencial químico  $\mu$ , pressão  $P$  e energia interna  $E$  são deixadas livres. O ensemble  $NPT$  diferencia-se do  $NVT$  apenas devido à variação do volume  $V$ , sendo este mudado aleatoriamente com a movimentação das moléculas [28].

Como vêm da definição de ensemble (sistemas interagentes que possuem



propriedades termodinâmicas iguais, como por exemplo, número de moléculas  $N$ , temperatura  $T$  e volume  $V$ ), usando conhecimentos de termodinâmica, podemos descrever as propriedades do sistema. Para o ensemble NVT, a partir do método MC, calculamos as seguintes propriedades: Energia interna  $\langle E \rangle$ , Calor específico a volume constante  $C_V$ , Pressão  $P$ , Coeficiente de pressão térmica  $\gamma_V$ , Compressibilidade isotérmica  $k_T$ , Coeficiente de expansão térmica  $\alpha_P$ , Calor específico a pressão constante  $C_P$ . Para o NVT, calculamos: Entalpia  $H$ , Calor específico a pressão constante  $C_P$ , Compressibilidade isotérmica  $k_T$ , Coeficiente de expansão térmica  $\alpha_P$ , Coeficiente de pressão térmica  $\gamma_V$ , Calor específico a volume constante  $C_V$ .

Partindo da definição da energia livre de Helmholtz [28], de um ensemble canônico:

$$F(N, V, T) = -\frac{1}{\beta} \ln Z \quad (2.42)$$

utilizando as equações de estado, temos a representação dos valores médios de pressão, potencial químico, entropia  $S$ , calor específico a volume constante, coeficiente de pressão térmica e compressibilidade isotérmica:

$$\begin{aligned} P &= -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{N,T} & \mu &= \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{V,T} & S &= \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{N,T} \\ C_V &= \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V & \gamma_V &= -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V & k_T &= -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T & \alpha_P &= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \end{aligned} \quad (2.43)$$

### 2.4.3 Função de distribuição radial (RDF)

As propriedades estruturais para os ensembles são descritas através da função de distribuição radial (RDF) de pares  $G(r)$ , ela dá a probabilidade de encontrar um par de átomos a uma distância  $r$  concernente a probabilidade de um gás ideal de



mesma densidade, ou seja, intui como está radialmente distribuído o par no espaço.

A RDF pode ser calculada integrando a função para o ensemble em todo espaço exceto para os sítios  $i$  e  $j$  abrangidos, assim:

$$G_{ij}(r) = \frac{N(N-1)}{\rho^2 Z} \int e^{-\beta U(\vec{R})} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_{i-1} d\vec{r}_{i+1} \dots d\vec{r}_{j-1} d\vec{r}_{j+1} \dots d\vec{r}_N \quad (2.44)$$

onde  $\rho$  é densidade do sistema.

A RDF na simulação MC, considerando átomos adjacentes  $i$  e  $j$ , pode ser calculada de forma mais simples:

$$G_{ij}\left(r + \frac{1}{2} dr\right) = \frac{n_{ij}(r, r + dr)}{n^{id}(r, r + dr)} \quad (2.45)$$

onde o fator  $n_{ij}(r, r + dr)$  é o número de pares de sítios separados entre  $r$  e  $r + dr$ .

Integrando  $G_{ij}(r)$  podemos analisar o número de moléculas se distribui radialmente em torno de outra:

$$N_s(r) = 4\pi \frac{N}{V} \int_0^r G_{ij}(r) r^2 dr \quad (2.46)$$

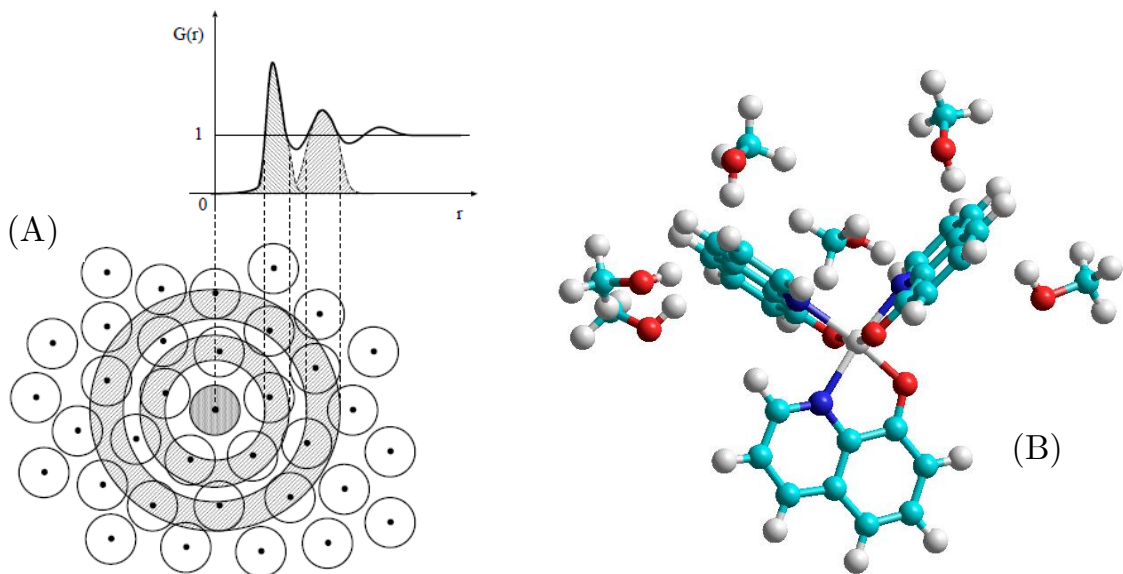


Figura 2.2: (A) Ilustração dos picos da função  $G(r)$  contrapondo a distribuição das moléculas nas camadas de solvatação interna [27]; (B) Micro-camada de solvatação da molécula de meridional Alq3 com seis moléculas de metanol.

#### 2.4.4 Função de autocorrelação da energia

Em uma simulação MC é imprescindível mensurar a eficiência estatística. Dizemos que uma simulação possui eficiência considerável quando sua correlação estatística é pequena para duas configurações sucessivas [27]. Desta forma, calculamos a função de autocorrelação para evidenciar a eficácia do processo. A correlação temporal é descrita:

$$C_{AB}(t) = \frac{\langle \delta A(0) \delta B(t) \rangle}{\langle \delta A \rangle \langle \delta B \rangle} \quad (2.47)$$

onde  $\langle \delta A \rangle$  é o desvio padrão de A, sendo  $A = B$  para funções de autocorrelação. No método MC o tempo é uma variável dispensável, pois não analisamos qualquer evolução temporal da simulação, sendo o mesmo substituído pelo intervalo de passos Monte Carlo. Assim a função de autocorrelação é melhor descrita:

$$C(t) = \sum_i c_i e^{-t/\tau_i} \quad (2.48)$$

Operacionalmente a função de autocorrelação também é muito bem descrita por um decaimento exponencial de segunda ordem [29], assim, substituindo a variável de tempo pelos passos MC ( $t = i$ ), temos:

$$C(i) = c_1 e^{-i/\tau_1} + c_2 e^{-i/\tau_2} \quad (2.49)$$

Sabendo que as variáveis  $\tau_1 \gg \tau_2$ , podemos calcular o intervalo de separação de configurações descorrelacionadas:





$$\tau = \int_0^{\infty} C(i) di = c_1 \tau_1 + c_2 \tau_2 \quad (2.50)$$

Na prática, usamos uma correlação estatística na faixa de 16% [27], representando configurações separadas em intervalos de correlação de  $i \geq 2\tau$ .

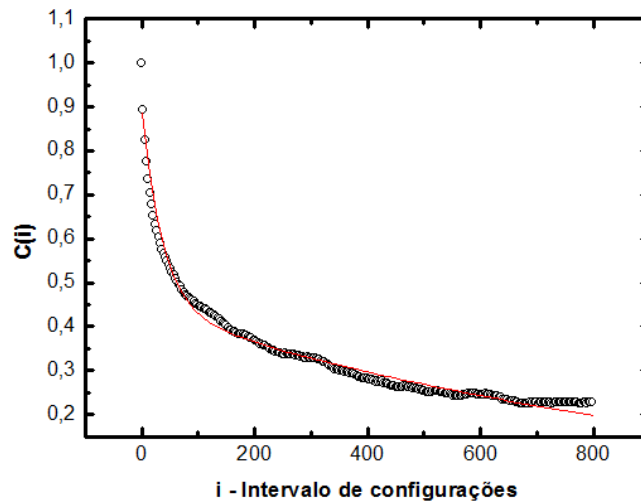


Figura 2.3: Função de autocorrelação para o meridional Alq3 em 700 metanóis, com parâmetros  $C(i)$  para a curva de decaimento exponencial duplo,  $C(i) = 0,45e^{-i/37,11} + 0,44e^{-i/998,38}$ .

### 2.4.5 Técnica de amostragem Metropolis

A mais significativa inovação no modelo MC aconteceu quando Metropolis (1953) descreveu uma aproximação onde ao invés de escolher configurações aleatoriamente [27], nós escolhemos configurações com uma probabilidade de  $\exp(-E / k_B T)$  pesando uniformemente.

A técnica de Amostragem Metropolis é utilizada para transformar as informações microscópicas dos ensembles em informações macroscópicas, através de calculo de médias. Desta forma, temos o valor médio:

$$\langle f \rangle_{ens} = \langle f \rangle_i = \frac{1}{l} \sum_{i=1}^l f(\Gamma_i) \quad (2.51)$$

onde  $f$  é uma grandeza mensurável e  $\Gamma$  um espaço de configurações.



A aproximação típica começa com algumas razoáveis configurações  $\Gamma_1$ . O valor da propriedade  $f$  é computado como o primeiro elemento da soma da equação 2.41, e então  $\Gamma_1$  é permutado aleatoriamente para dar uma nova configuração  $\Gamma_2$ . Para um ensemble com número de moléculas constante, volume constante, temperatura constante ( $NVT$ ), a probabilidade  $P$  do ponto de aceitação  $\Gamma_2$  é:

$$P = \min \left[ 1, \frac{\exp(-E_2/k_B T)}{\exp(-E_1/k_B T)} \right] \quad (2.52)$$

a solução deste problema é uma cadeia de markoviana de configurações.

### 2.4.6 Gerador de números aleatórios

Para finalizar, o método MC necessita de um gerador de números aleatórios, o gerador que utilizamos é o de operações multiplicativas para gerar duas cadeias aleatórias e operações binárias para misturar os bits de números selecionados das duas cadeias, que o `ran2`, implementado no programa DICE [30].



## 2.5 Função de Green de não-equilíbrio (NEGF)

Este método é utilizado para calcular as propriedades do transporte eletrônico coerente no sistema em processos não-dissipativos, inspirado na proposição de Landauer [31,32], calculando corrente em sistemas fora do equilíbrio. Não descreveremos de maneira aprofundada este método, devido sua grande complexidade o que acabaria fugindo dos objetivos deste trabalho, no entanto, mostraremos sua significativa vantagem no cálculo das matrizes de densidade de forma auto-consistente, como uma combinação linear de funções de base; e também sua extraordinária relevância para comparação com resultados adquiridos no equilíbrio com o método de Hartree-Fock.

O dispositivo eletrônico idealizado é esquematicamente composto por dois eletrodos, sendo um deles uma fonte e o outro um dreno, e uma região espalhadora, caracterizada por uma molécula orgânica, no nosso caso, o Alq3. O desequilíbrio é proveniente da aplicação de uma diferença de potencial entre os eletrodos, qualificado pelos potenciais químicos  $\mu_1$  e  $\mu_2$ , figura 2.4.

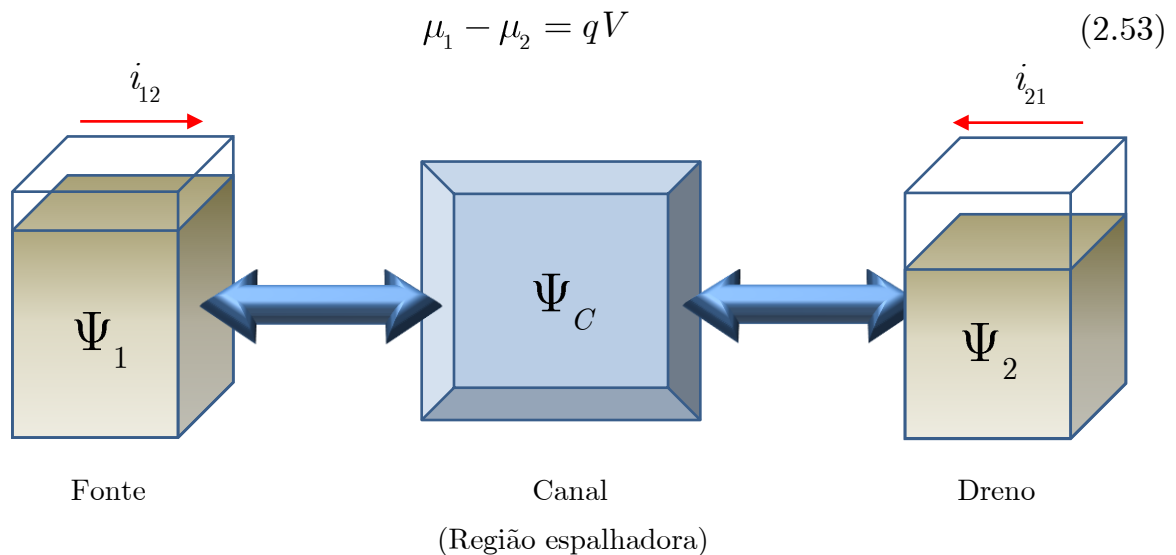


Figura 2.4: Esboço do esquema de um sistema no cálculo do transporte eletrônico.

Decorrendo diretamente dessa diferença de potencial, temos um fluxo de corrente no circuito evidenciado pela injeção de elétrons da fonte para região espalhadora e pela retirada de elétrons com o dreno. Desta maneira, podemos determinar o hamiltoniano do sistema e por sua vez definir a densidade de carga e a corrente no transporte.

Partindo da equação de Schrödinger de um sistema em equilíbrio  $H\Psi = E\Psi$ , introduzimos uma perturbação  $\nu$  (desequilíbrio) nesta equação. Podemos representar essa perturbação como um agente externo (como o campo elétrico externo) e expressar o estado do sistema em desequilíbrio da seguinte maneira:

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle + \nu|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle + |\nu\rangle \quad (2.54)$$

Isolando a perturbação

$$\begin{aligned} (E - H)|\Psi\rangle &= -|\nu\rangle \\ |\Psi\rangle &= -(E - H)^{-1}|\nu\rangle \end{aligned}$$

Chamando a função de Green do sistema perturbado de tal forma que,

$$G(E) = (E - H)^{-1} \quad (2.55)$$

Portanto, a solução da equação de Schrodinger é efetuada com a definição da função de Green,

$$|\Psi\rangle = -G(E)|\nu\rangle. \quad (2.56)$$

A melhor maneira de solucionar a equação é utilizando a representação matricial, atendendo os subespaços dos contatos dos eletrodos com o canal,

$$\begin{bmatrix} H_1 & \tau_1^\dagger & 0 \\ \tau_1 & H_c & \tau_2 \\ 0 & \tau_2^\dagger & H_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} |\psi_1\rangle \\ |\psi_c\rangle \\ |\psi_2\rangle \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} |\psi_1\rangle \\ |\psi_c\rangle \\ |\psi_2\rangle \end{bmatrix} \quad (2.57)$$



Sendo  $H_1$ ,  $H_2$  e  $H_c$  os hamiltonianos dos eletrodos 1 e 2; e da região espalhadora, respectivamente.  $\tau_1$  e  $\tau_2$  representam os hamiltonianos do acoplamento eletrodos-canal.

A partir da representação matricial, podemos determinar  $|\Psi_2\rangle$

$$\begin{aligned} H_2|\Psi_2\rangle + \tau_2^\dagger|\Psi_c\rangle &= E|\Psi_2\rangle \\ (E - H_2)|\Psi_2\rangle &= \tau_2^\dagger|\Psi_c\rangle \\ |\Psi_2\rangle &= (E - H_2)^{-1}\tau_2^\dagger|\Psi_c\rangle \\ |\Psi_2\rangle &= g_2(E)\tau_2^\dagger|\Psi_c\rangle \end{aligned} \quad (2.58)$$

Onde  $g_2(E)$  é a função de Green do eletrodo 2 isoladamente. Repetindo o procedimento para eletrodo 1, temos

$$|\Psi_1\rangle = g_1(E)\tau_1^\dagger|\Psi_c\rangle \quad (2.59)$$

Agora com  $g_1(E)$  representando a função de Green do eletrodo 1 isolado.

Podemos, portanto, reescrever a forma matricial da equação 2.57 incluindo uma matriz que representa as funções de Green, e solucionar a função de Green da região espalhadora (canal) sem precisar solucionar a função de Green do sistema todo.

$$\begin{bmatrix} E - H_1 & -\tau_1^\dagger & 0 \\ -\tau_1 & E - H_c & -\tau_2 \\ 0 & -\tau_2^\dagger & E - H_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} G_{11} & G_{1c} & G_{12} \\ G_{c1} & G_{cc} & G_{c2} \\ G_{21} & G_{2c} & G_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} I & 0 & 0 \\ 0 & I & 0 \\ 0 & 0 & I \end{bmatrix}. \quad (2.60)$$

Fazendo o produto das matrizes, pretendemos isolar o termo da função de Green do canal  $G_{cc}$ , logo

$$(E - H_1)G_{1c} - \tau_1^\dagger G_{cc} = 0 \quad (2.61)$$

$$-\tau_1^\dagger G_{1c} + (E - H_c)G_{cc} - \tau_2 G_{2c} = I \quad (2.62)$$

$$(E - H_2)G_{2c} - \tau_2^\dagger G_{cc} = 0 \quad (2.63)$$



Rearranjando as equações (2.61),(2.62) e (2.63), podemos facilmente isolar  $G_{cc}$ ,

$$\begin{aligned} G_{cc} &= (E - H_c - \tau_1 g_1 \tau_1^\dagger - \tau_2 g_2 \tau_2^\dagger)^{-1} \\ G_{cc} &= (E - H_c - \Sigma_1 - \Sigma_2)^{-1} \end{aligned} \quad (2.64)$$

Sendo  $\Sigma_1$  e  $\Sigma_2$  as auto-energias dos contatos ( $\Sigma_1 = \tau_1 g_1 \tau_1^\dagger$  e  $\Sigma_2 = \tau_2 g_2 \tau_2^\dagger$ )

A próxima etapa é a separação da região espalhadora dos contatos e obter a auto-energia correspondente da atuação dos contatos no canal  $\Sigma_{1,2}$ . Essa auto-energia pode ser entendida como uma alteração no hamiltoniano do canal. Comumente definimos essa auto-energia como uma matriz que é a parte anti-hermitiana do hamiltoniano, que chamaremos de matriz de alargamento  $\Gamma(E)$

$$\Gamma(E) = i[\Sigma(E) - \Sigma^\dagger(E)] \quad (2.65)$$

Fisicamente, essa matriz é responsável pelo alargamento do nível de energia conjecturando com probabilidade de tunelamento de elétrons na estrutura.

Utilizando a matriz de alargamento, podemos relacionar a densidade de estados em cargo da função de Green, no entanto, precisamos definir uma nova matriz  $A[E]$  chamada de função espectral que por meio de uma transformação matemática sofisticada não trivial obtemos uma função de Green remodelada em comparação com a já definida na equação 2.55, que chamaremos de função de Green adiantada  $G(E)$  e função de Green retardada  $G^\dagger(E)$ , sendo uma o complexo conjugado da outra, cuja relação com a matriz de alargamento é dada por,

$$\begin{aligned} D(E) &= \frac{1}{2\pi} T[A(E)] \\ A(E) &= i[G(E) - G^\dagger(E)] \\ \Gamma(E) &= i[\tau G(E)\tau^\dagger - \tau G^\dagger(E)\tau^\dagger] \end{aligned} \quad (2.66)$$

Sendo  $\tau$  e  $\tau^\dagger$  são as matrizes de acoplamento.



Após as definições anteriores para os contatos, vamos definir a função de onda do canal e generalizar para o sistema todo. Considerando a auto-função para o contato 1 isolado  $|\psi_{1,n}\rangle$  que é refletida na borda, ao se acoplar com o canal e o contato 2 teremos uma função de onda resposta do sistema  $|\psi_R\rangle$  que se espalha. Logo, a função de onda total do sistema é dada por  $|\psi_{1,n}\rangle + |\psi_R\rangle$ . Com isso, a equação do sistema completo fica,

$$H^* |\psi_{1,n}\rangle + |\psi_R\rangle = E |\psi_{1,n}\rangle + |\psi_R\rangle \quad (2.67)$$

É fácil notar, que apenas os hamiltonianos da primeira coluna da equação 2.57 atuarão em  $|\psi_{1,n}\rangle$ , no entanto, todos os operadores atuarão na função resposta. Portanto, podemos evidenciar  $|\psi_R\rangle$  da seguinte maneira,

$$\begin{aligned} H_1 |\psi_{1,n}\rangle + \tau_1 |\psi_{1,n}\rangle + H |\psi_R\rangle &= E |\psi_{1,n}\rangle + E |\psi_R\rangle \\ |\psi_R\rangle &= G \tau_1 |\psi_{1,n}\rangle \end{aligned} \quad (2.68)$$

Onde  $G(E) = (E - H^*)^{-1}$  e que  $H_1 |\psi_{1,n}\rangle = E |\psi_{1,n}\rangle$ , assim finalmente definimos  $\psi_c$ ,  $\psi_1$  e  $\psi_2$  considerando 2.58 e 2.59,

$$\begin{aligned} |\psi_c\rangle &= G_{cc} \tau_1 |\psi_{1,n}\rangle \\ |\psi_2\rangle &= g_2 \tau_2^\dagger G_{cc} \tau_1 |\psi_{1,n}\rangle \\ |\psi_1\rangle &= |\psi_{1,n}\rangle + g_1 \tau_1^\dagger |\psi_c\rangle \\ &= (1 + g_1 \tau_1^\dagger G_{cc} \tau_1) |\psi_{1,n}\rangle \end{aligned} \quad (2.69)$$

Por razões óbvias, em problemas fora do equilíbrio, estamos interessados na densidade de carga e de corrente. Podemos definir a densidade de carga fazendo a somatória em todos os estados ocupados do sistema  $\alpha$  com o número de ocupações dado pela função de distribuição de Fermi-Dirac atentando que no desequilíbrio temos potenciais químicos diferentes nos eletrodos, logo

$$\rho = \sum_{\alpha} f(\varepsilon_{\alpha}, \mu) |\psi_{\alpha}\rangle \langle \psi_{\alpha}| \quad (2.70)$$



$$f_i(\varepsilon_\alpha, \mu) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)} + 1}, \quad i = 1, 2 \quad (2.71)$$

Desta maneira, estamos interessados na densidade de carga na região espalhadora, já que ela sofre a contribuição dos dois eletrodos  $i$ . Usando a função de onda da região espalhadora (2.69) e a densidade de estados  $D(E)$ , integrando sobre a probabilidade de ocupação do estado tendo  $E$  como variável contínua,

$$\rho_c^i = \gamma \int_{-\infty}^{+\infty} f(E, \mu_i) |\psi_c\rangle \langle \psi_c| D(E) dE \quad (2.71)$$

Substituindo a função de onda da região espalhadora e a expressão da matriz de alargamento (2.66) e considerando a degenerescência de spin ( $\gamma = 2$ ), obtemos a densidade de carga total somando sobre os dois eletrodos,

$$\rho_c^i = \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dE f(E, \mu_i) G_{cc} \Gamma_i G_{cc}^\dagger \quad (2.72)$$

A corrente elétrica que atravessa o sistema estudado pode ser calculada pela equação da continuidade na região espalhadora, o que nos leva a mensurar a densidade de probabilidade de encontrar um elétron neste canal. Considerando uma função de onda  $\Psi$  proveniente de uma combinação  $\psi_c$ ,  $\psi_1$  e  $\psi_2$  sobre todo o subespaço  $k$  da região espalhadora,

$$0 = \sum_k \frac{\partial \langle \psi | k \rangle \langle k | \psi \rangle}{\partial t} \quad (2.73)$$

Utilizando a equação de Schrodinger dependente do tempo com operadores hamiltonianos associados ao canal  $H^* = H_c + \tau_1 + \tau_2$ , identificando posteriormente os termos de corrente provenientes de cada eletrodo, chegamos numa expressão para a corrente de uma determinada energia.





$$i_j = -\frac{ie}{\hbar} \langle \psi_j | \tau_j^\dagger | \psi_c \rangle - \langle \psi_c | \tau_j | \psi_j \rangle \quad (2.74)$$

Podemos generalizar e encontrar a expressão geral da corrente considerando as componentes de  $i_j$  em função de  $|\psi_{1,n}\rangle$  e em função das matrizes  $G$  e  $\Gamma$

$$i_2 = \frac{ie}{\hbar} \langle \psi_{1,n} | \tau_1^\dagger G_{cc}^\dagger \Gamma_2 G_{cc} \tau_1 | \psi_{1,n} \rangle \quad (2.75)$$

Integrando sobre a energia e somando todos os estados  $n$  e observando a degenerescência de spin, obedecendo a função de distribuição  $f$ , podemos encontrar a corrente no eletrodo 2 ( $I_2$ ) que é similar a corrente no eletrodo 1 ( $I_1$ ) por um sinal.

A corrente total no sistema é alcançada pela soma de  $I_1$  e  $I_2$ ,

$$I = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} dE [f(E, \mu_1) - f(E, \mu_2)] T(E) \quad (2.76)$$

Onde  $T(E)$  é chamada de transmitância, dada por:

$$T(E) = \sum_i \frac{\Gamma_1 \Gamma_2}{(E - \varepsilon_i)^2 + \frac{\Gamma_1 + \Gamma_2}{2}} \quad (2.77)$$

A equação 2.76 é conhecida como equação de Landauer [31].

A função transmitância é inversamente proporcional à resistência e diretamente proporcional a condutância do sistema. Fisicamente, entendemos como uma função de mensura a permeabilidade do canal para a passagem de elétrons com energia  $E$  oriundos dos eletrodos. É importante ressaltar, que o termo  $\Gamma$  caracteriza os efeitos do contato sobre a corrente, enquanto que a função de Green evidencia os efeitos do dispositivo sobre a corrente.



# Capítulo 3

## Resultados

### 3.1 Introdução

Neste capítulo mostraremos os resultados obtidos da solvatação teórica dos isômeros meridional, facial e transmeridional do Alq3 em metanol, etanol, acetonitrila e DMF (Dimetilformamida). A evolução dos resultados a partir da otimização das geometrias até a extração das mais importantes propriedades eletrônicas da interação no sistema líquido, como os espectros de absorção teóricos, serão descritos parte a parte considerando os métodos utilizados e os estágios da simulação Monte Carlo (MC). As estruturas moleculares dos isômeros de Alq3 e dos solventes estudados estão dispostas nas figuras 3.1a, 3.1b, 3.1c, 3.1d, 3.1e, 3.1f, 3.1g.

### 3.2 Descrição geométrica e eletrostática dos sistemas:

A descrição geométrica dos isômeros de Alq3 foi feita a partir da teoria do funcional densidade (DFT) usando o funcional densidade B3LYP, com funções de base 6-311++G\*\*. O sistema líquido foi obtido com a solvatação do Alq3 em 700 moléculas de solvente (metanol, etanol, acetonitrila e DMF), sendo que esta solvatação foi feita separadamente para cada solvente, com a simulação clássica de um ensemble NVT através do método Monte Carlo, à pressão de 1 atm e a uma

temperatura de 298,15 K em uma caixa cúbica com as interações descritas por um potencial do tipo Lennard Jones adicionado ao de Coulomb, onde os parâmetros de potencial  $\sigma_i$  e  $\varepsilon_i$  foram adquiridos da OPLS (*Optimized Parameters for Liquid Simulations*) [33], e as cargas  $q_i$  foram calculadas por funcionais B3LYP/6-311++G\*\* com o procedimento CHELPG [18] (tabela 3.1), onde essas interações foram restringidas por um raio de corte de módulo igual a metade da caixa de confinamento do sistema líquido. Os cálculos utilizando os funcionais híbridos B3LYP foram feitos usando o software GAUSSIAN 03 [34] e a simulação Monte Carlo com o programa DICE [30].

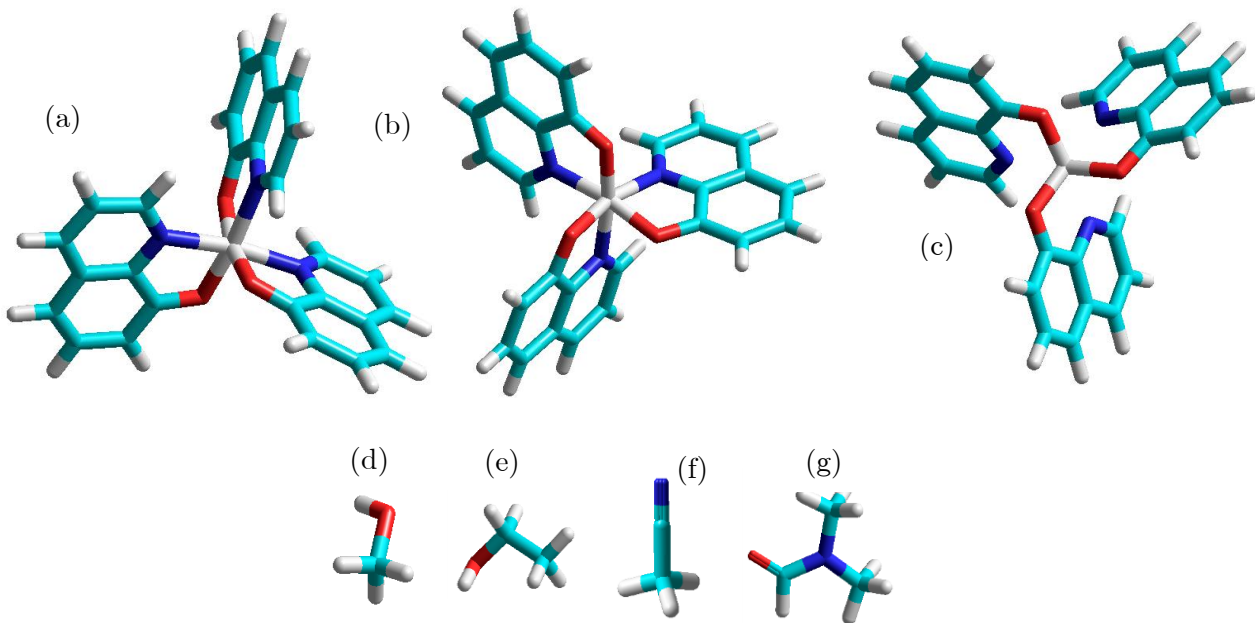


Figura 3.1: (a) Meridional Alq3 (MAlq3), (b) Facial Alq3 (FAlq3), (c) Transmeridional Alq3 (TMAq3), (d), (e), (f) e (g) Solventes: Metanol, Etanol, Acetonitrila e DMF, respectivamente.

O começo do processo de amostragem Monte Carlo, parte de uma configuração aleatória da solução Alq3 e 700 moléculas de solvente, termalizadas por  $84 \times 10^6$  passos MC e posteriormente por mais  $98 \times 10^6$  passos MC no estágio de equilíbrio, sendo que um passo MC consiste em inspeções aleatórias sistemáticas, independentes do tempo, em todas as moléculas do sistema, transladando

infinitesimalmente de forma aleatória cada eixo das moléculas, posteriormente, rotacionando a ângulos infinitesimais na faixa de  $\delta\theta = \pm 15^\circ$ , testando as interações a partir de um potencial do tipo Lennard-Jones adicionado ao de Coulomb [27].

Tabela 3.1: Distribuição de carga e parâmetros de Lennard Jones para o Alq3 para descrição das interações intermoleculares.

Átomo	$\epsilon$ (kcal/mol)	$\sigma$ (Å)	$q$ (a.u.)
C1	3.550	0.070	0.592
C2	3.300	0.066	-0.694
C3	3.550	0.070	0.740
C4	3.550	0.070	0.314
C5	3.550	0.070	-0.373
C6	3.550	0.070	-0.171
C7	3.550	0.070	-0.813
C8	3.550	0.070	-0.163
C9	3.300	0.066	0.308
C10	3.550	0.070	0.934
C11	3.550	0.070	-0.642
C12	3.550	0.070	-0.244
C13	3.550	0.070	-0.627
C14	3.550	0.070	-0.765
C15	3.300	0.066	0.535
C16	3.300	0.066	0.193
C17	3.550	0.070	-0.105
C18	3.550	0.070	-0.533
C19	3.550	0.070	0.802
C20	3.550	0.070	-0.867
C21	3.550	0.070	-0.078
C22	3.550	0.070	-0.877
C23	3.550	0.070	0.500
C24	3.300	0.066	-0.005



---

---

C25	3.550	0.066	-0.059
C26	3.550	0.070	-0.037
C27	3.300	0.070	-0.157
O1	2.900	0.140	-0.694
O2	2.900	0.140	-0.651
O3	2.900	0.140	-0.611
N1	3.200	0.170	-0.214
N2	3.200	0.170	-0.386
N3	3.200	0.170	-0.314
A11	2.620	0.240	2.086
H1	2.420	0.030	0.129
H2	2.420	0.030	0.165
H3	2.420	0.030	0.160
H4	2.420	0.030	0.160
H5	2.420	0.030	0.185
H6	2.420	0.030	0.172
H7	2.420	0.030	0.167
H8	2.420	0.030	0.172
H9	2.420	0.030	0.136
H10	2.420	0.030	0.240
H11	2.420	0.030	0.190
H12	2.420	0.030	0.184
H13	2.420	0.030	0.157
H14	2.420	0.030	0.170
H15	2.420	0.030	0.133
H16	2.420	0.030	0.182
H17	2.420	0.030	0.196
H18	2.420	0.030	0.176

Após os estágios de termalização e equilíbrio do sistema líquido, a próxima etapa para o processo de amostragem é selecionar as estruturas estatisticamente



descorrelacionadas, obtendo assim as configurações para podermos simular os espectros eletrônicos através da média estatística das transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  das configurações selecionadas. Essas médias são feitas para estruturas pouco correlacionadas na faixa de 15% [35-37], analisando a função de autocorrelação. Analisando o Alq3 em solução consideramos por volta de 100 configurações estatisticamente descorrelacionadas.

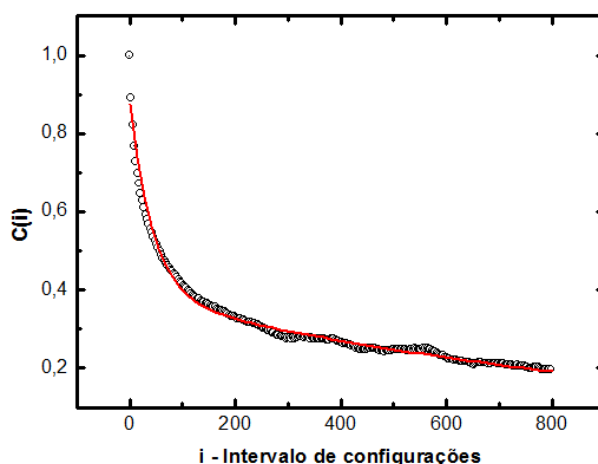


Figura 3.2: Função de autocorrelação de energia para solução de Alq3 em Metanol melhor ajustados para curva  $c(i)$ .

As energias de transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  foram obtidas através do método semi-empírico INDO/S-CI, no pacote ZINDO [38], e na sequência as médias estatísticas dessas energias para as configurações descorrelacionadas.

### 3.3 Meridional Alq3:

Após a preparação do equilíbrio do sistema líquido e o estabelecimento das configurações descorrelacionadas, utilizamos a função de distribuição radial (RDF - *Radial Distribution Functions*) para entendermos como os solventes se distribuem em torno do soluto, separando apenas algumas configurações descritas pela função de autocorrelação, integrando a mesma. Neste trabalho observamos a RDF de



primeiros vizinhos para a solvatação em Metanol, Etanol, Acetonitrila e DMF.

As soluções em Etanol, Acetonitrila e DMF mostraram comportamento parecido, quando se considera a estrutura do gráfico da RDF de primeiros vizinhos (figura 3.3), mostrando a predominância de uma camada de solvatação principal, isso ocorre pelo fato destes solventes não terem como características a formação de ligações fortes, como as pontes de hidrogênio, o que é evidenciado no gráfico da RDF por uma micro camada de solvatação.

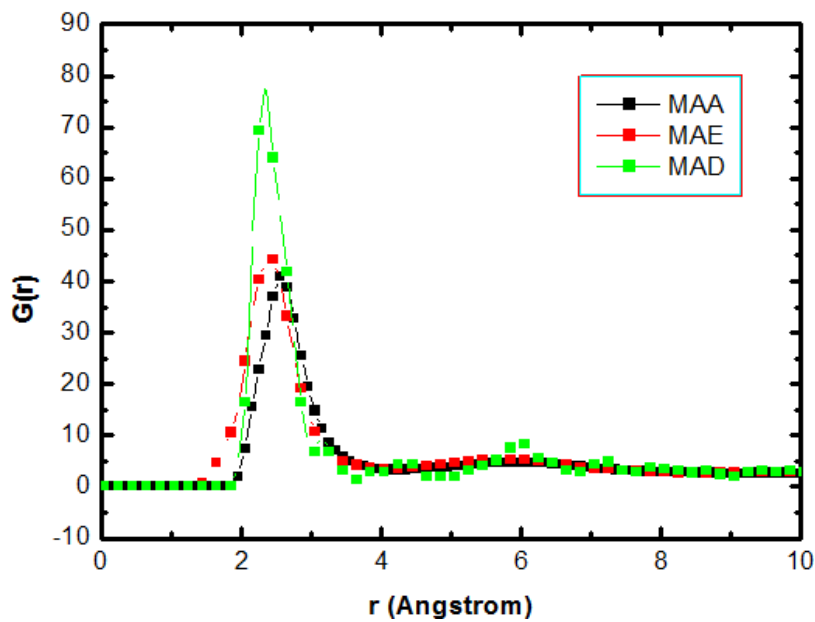


Figura 3.3: A linha em vermelho mostra o meridional Alq3 (MAE) rodeado por 36 moléculas de Etanol na primeira camada de solvatação; a linha em preto o meridional Alq3 em Acetonitrila (MAA) rodeado por 39 moléculas de solvente; em verde o meridional Alq3 em DMF (MAD) rodeado por 28 moléculas na solução.

Para solvatação em Etanol a RDF de primeiros vizinhos a primeira camada de solvatação começa em 1,55 Å, tem pico em 2,45 Å e finda em 4,15 Å. Para a solução com acetonitrila a primeira camada de solvatação começa em 1,95 Å, máximo em 2,55 Å e acaba em 4,25 Å. Em solução de meridional Alq3 com DMF a primeira camada começa em 1,95 Å, tem ponto máximo em 2,35 Å e termina em 3,65 Å.

No entanto, quando estudamos a solvatação do meridional Alq3 em Metanol, observamos o aparecimento de uma micro camada de solvatação na função RDF (figura 3.4), indicando a possíveis ligações do tipo pontes de hidrogênio. Contudo, em investigação, observamos que o número de configurações que fazem pontes de hidrogênio é praticamente irrelevante devido à conformação geométrica do Alq3 na configuração de sítios doador-aceitador entre os oxigênios do Alq3 e o grupo hidroxila do Metanol, como podemos ver no percentual do histograma de energia na figura 5.5. Sendo assim, temos na micro camada para a solução de meridional Alq3 em Metanol, 1 molécula de soluto e 6 moléculas de solvente, iniciando em 1,55 Å e pico em 2,15 Å; e na primeira camada de solvatação o Alq3 rodeado por 53 moléculas de solvente começa em 2,25 Å, ponto máximo em 2,45 Å e término em 4,65 Å.

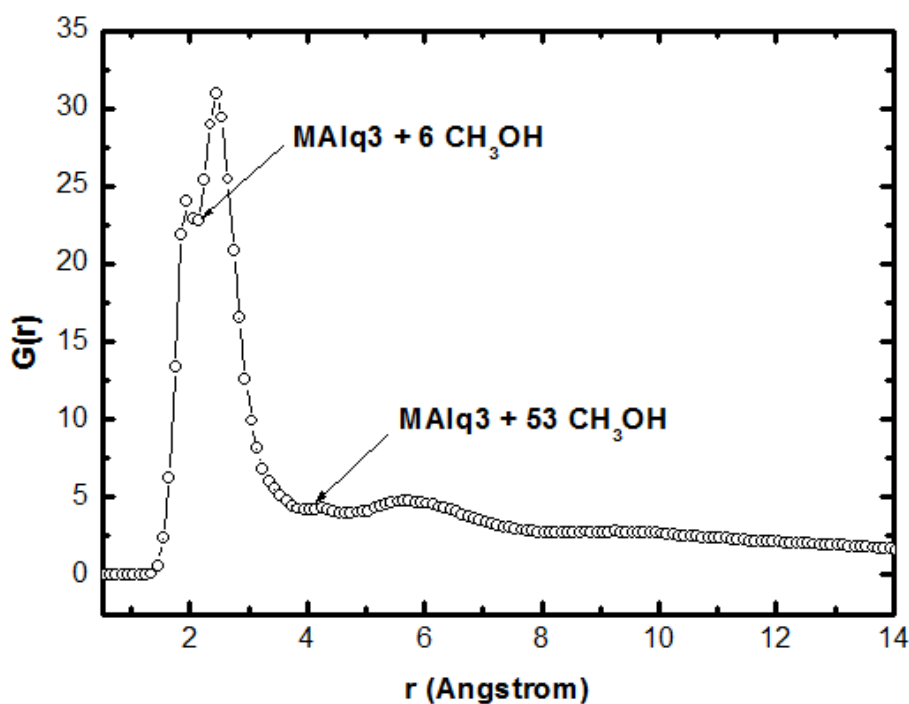


Figura 3.4: Função de distribuição radial do meridional Alq3 em Metanol, com a micro camada de solvatação e a primeira camada de solvatação de primeiros vizinhos, com 6 e 53 Metanóis respectivamente.





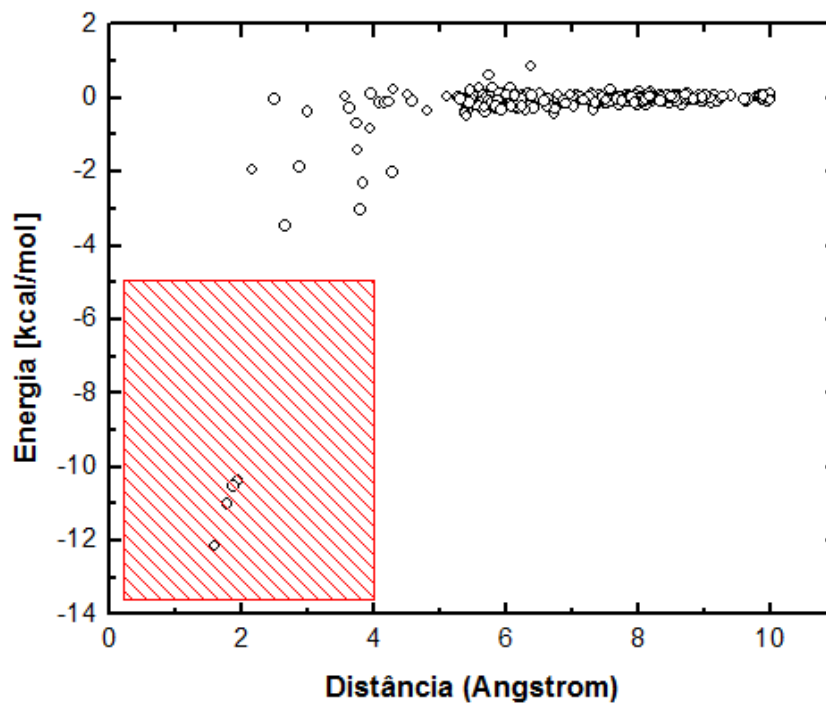


Figura 3.5: Gráfico característico das configurações separadas que fazem ponte de hidrogênio, relacionando energia e distância, onde a parte grifada em vermelho caracteriza o percentual do todo das configurações descorrelacionadas separadas que fazem pontes de hidrogênio.

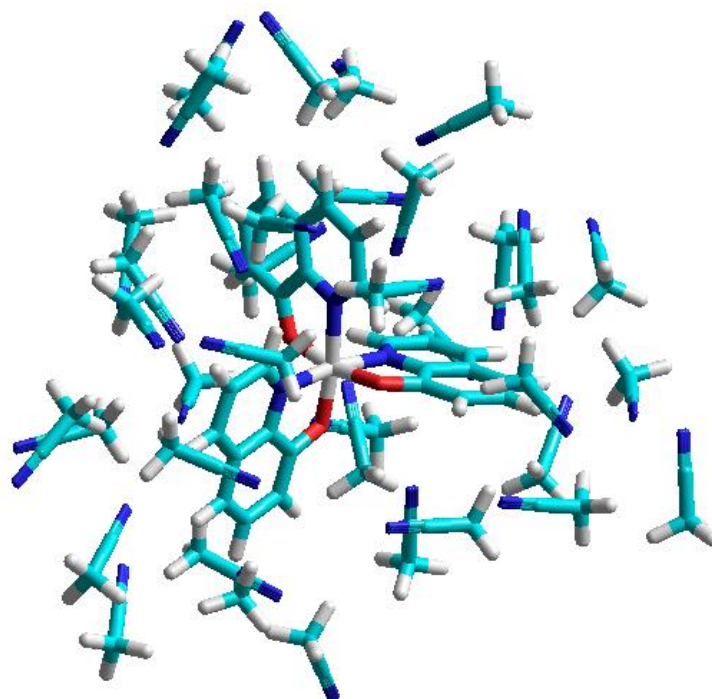


Figura 3.6: Configuração gerada da primeira camada de solvatação da função de distribuição radial da solução 1 MAIq3 + 39 Acetonitrilas.

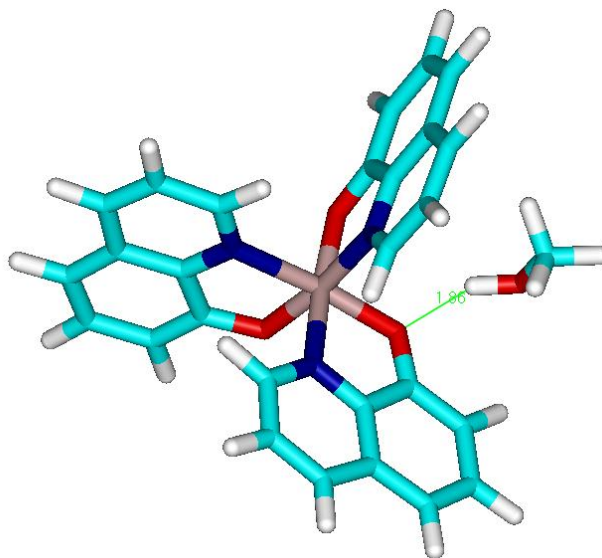


Figura 3.7: Configuração aleatória da interação por ponte de hidrogênio entre o meridional Alq3 e Metanol.

### 3.3.1 Espectros de absorção:

Em 2008, T. Hoshi e M. Kobayashi [39] fizeram uma investigação experimental detalhada sobre a absorção e a emissão de Alq3 em soluções orgânicas, mostrando as principais bandas de absorção e emissão do tris-(8-hidroxiquinolinolato) de alumínio (III), mostrando os mecanismos de deslocamento para regiões de baixa energia com a variação de polaridade dos solventes, encontrando uma absorção na banda principal na faixa de  $\approx 381$  nm (figura 3.8). Um pouco antes, Cölle e Brütting [40] descreveu a luminescência do Alq3 baseado no comportamento de diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs), estudando tempo de vida de fluorescência para várias temperaturas.

Motivados nesses trabalhos [1,39,40], nesta dissertação fizemos o estudo teórico das transições eletrônicas de maior interesse  $\pi \rightarrow \pi^*$  a partir das configurações separadas da primeira camada se solvatação nos solventes metanol, etanol, acetonitrila e DMF, comparando com os resultados experimentais de T.



Hoshi e M. Kobayashi [39]. O método que utilizamos foi o semi-empírico INDO/S-CI, fazendo o valor médio da energia de transição para cada configuração separada, revelando uma excelente concordância com os resultados experimentais da literatura.

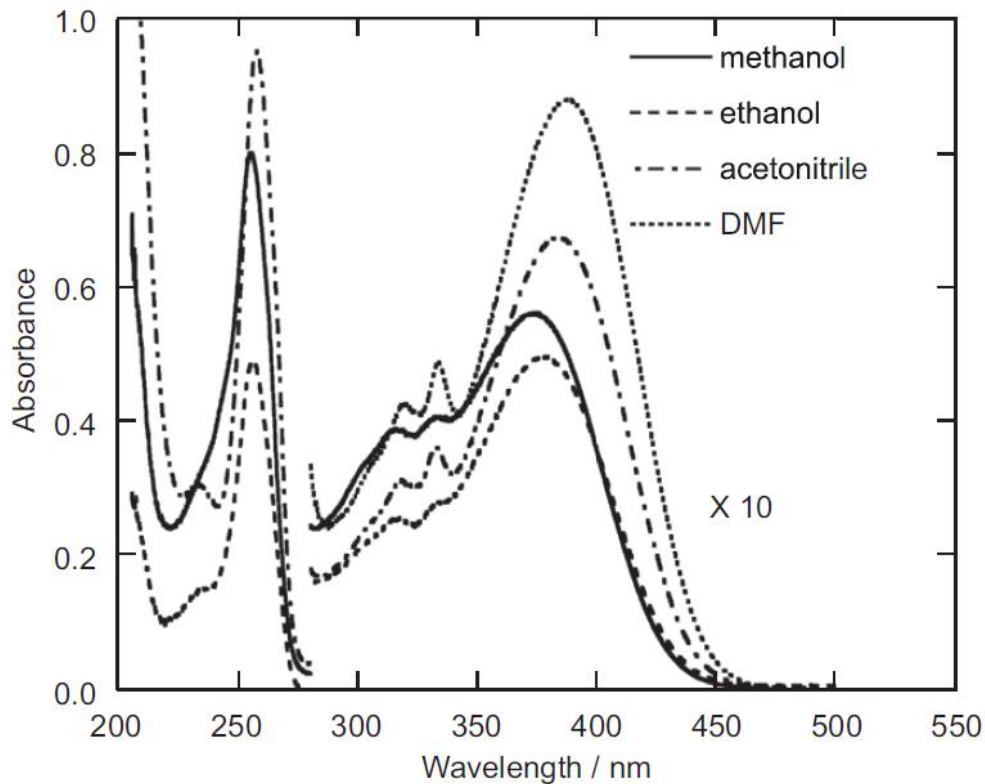


Figura 3.8: Espectros de absorção experimental encontrados por T. Hoshi e M. Kobayashi, no *Journal of Luminescence* 128 (2008) 1353–1358 [39], para a solvatação de Alq3 em Metanol, Etanol, Acetonitrila e DMF.

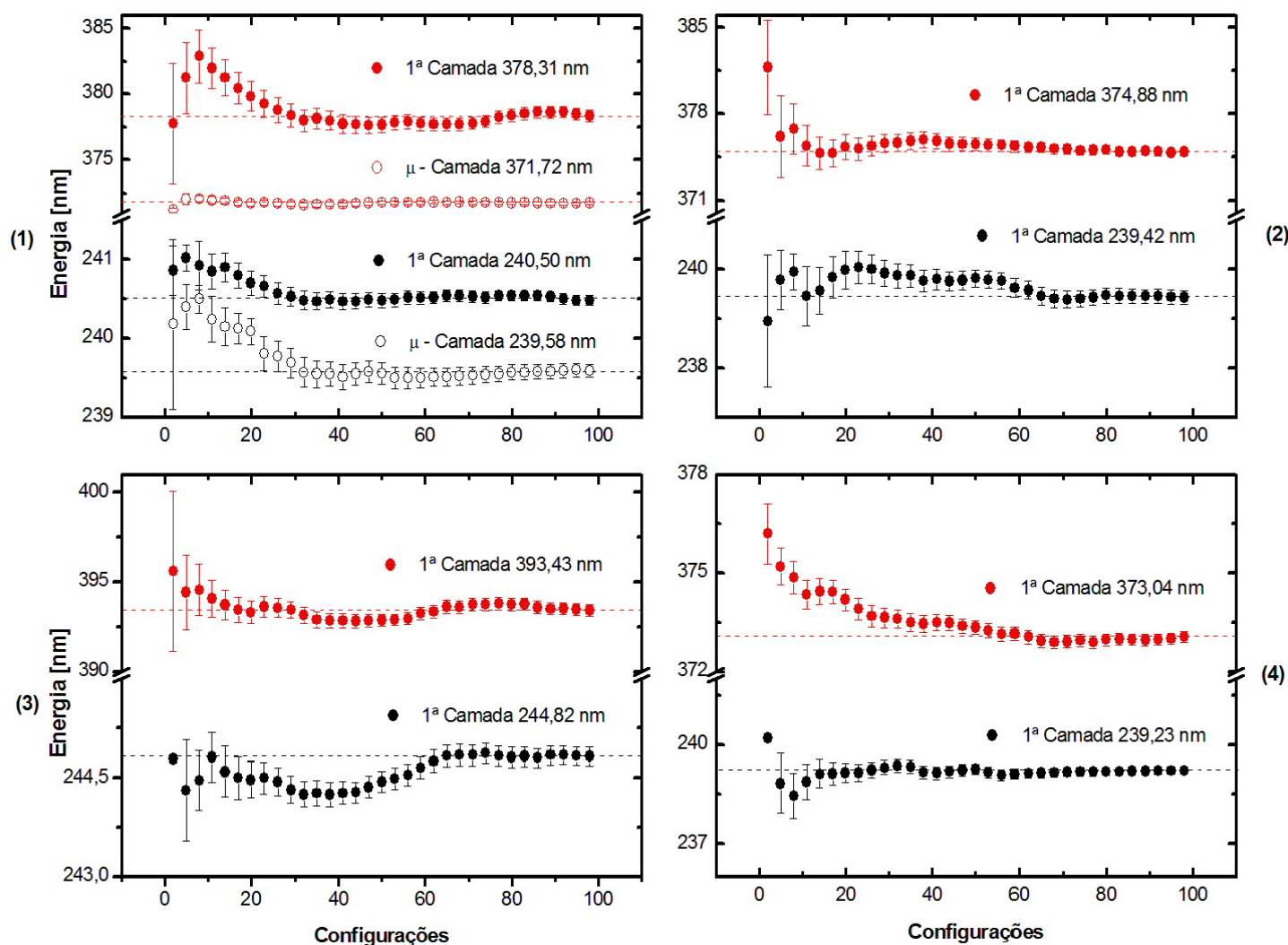


Figura 3.9: Médias das energias para as principais transições da solvatação do meridional Alq3 em solução de metanol (1), de etanol (2), de DMF (3) e de acetonitrila (4), sendo todas as médias convertidas em aproximadamente 100 cálculos quânticos.

Para o meridional Alq3, encontramos os valores médios da transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  (tabela 3.2), das configurações da primeira camada de solvatação para a solução em metanol de  $378,31 \pm 0,41$  nm, para a de etanol  $374,88 \pm 0,33$  nm, para a de DMF  $393,43 \pm 0,31$  nm e para a de acetonitrila em  $373,04 \pm 0,15$  nm. Na solvatação em metanol computamos também a micro camada de solvatação  $\mu$  com valores para principal transição de  $371,72 \pm 0,12$  nm. Os resultados obtidos para o isômero meridional estão de bom acordo com os experimentais descritos na literatura, tendo um deslocamento ínfimo para o vermelho na banda principal em comparação com os



resultados de T. Hoshi e M. Kobayashi. Muito embora, os resultados estejam satisfatórios para banda principal, observamos um pequeno desvio na banda secundária em torno de 10 nm. Entende-se, que esse deslocamento é decorrente do próprio MAIq3 e não de um efeito de solvatacromismo evidenciado pela mudança de solvente, pois como veremos mais a frente, nossos resultados estão em bom acordo com os experimentais para os isômeros facial e transmeridional do Alq3 nesta banda. É importante ressaltar também, que no tratamento experimental, as amostras de Alq3 estudadas contemplavam todos os isômeros no mesmo experimento, sem discriminação das quantidades de cada um na amostra.

Bandas	MAIq3 + Metanol	MAIq3 + Etanol	MAIq3 + DMF	MAIq3 + ACN
Banda principal	378,31 ± 0,41 nm	374,88 ± 0,33 nm	393,43 ± 0,31 nm	373,04 ± 0,15 nm
2ª Banda	240,50 ± 0,06 nm	239,42 ± 0,14 nm	244,82 ± 0,13 nm	239,23 ± 0,09 nm
μ camada/BP	371,72 ± 0,12 nm	-	-	-
μ camada/2ªB	239,58 ± 0,08 nm	-	-	-
Experimental	≈ 377 nm / 250 nm	≈ 378 nm / 250 nm	≈ 385 nm/252 nm	≈ 380 nm/250 nm

Tabela 3.2: Valores médios convergidos para as transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  da interação do meridional Alq3 com os solventes: metanol, etanol, DMF e acetonitrila.

### 3.4 Facial Alq3:

A geometria de menor energia do Facial Alq3 foi obtida através da teoria do funcional densidade, com o funcional híbrido B3LYP e funções de base 6-311++G\*\* (figura 3.1). Para simulação clássica com os solventes metanol, etanol, DMF e acetonitrila, novamente utilizamos o potencial de interação de Lennard Jones adicionado ao de Coulomb com os parâmetros  $\sigma_i$  e  $\epsilon_i$  extraídos da OPLS e as cargas



$q_i$  pelo procedimento CHELPG, onde as interações ficaram restritas a uma caixa cúbica em condições normais de pressão e temperatura. Sendo que, todos os cálculos foram computados com o software GAUSSIAN 03 [34] e o DICE [30].

De forma análoga também, a simulação Monte Carlo passou por um estágio de termalização com  $84 \times 10^6$  passos MC e um de equilíbrio de mais  $98 \times 10^6$  passos MC para podermos selecionar as estruturas estatisticamente descorrelacionadas através da função de autocorrelação, numa faixa de 14%. Com isso, consideramos cerca de 100 configurações estatisticamente descorrelacionadas.

Feito o procedimento estatístico com a função de autocorrelação, utilizamos a função de distribuição radial RDF, para selecionar apenas algumas configurações descritas pela autocorrelação, a fim de se obter a distribuição dos solventes primeiros vizinhos em torno do facial Alq3.

Seguindo as mesmas características da solvatação do meridional Alq3, as soluções do isômero facial em etanol, acetonitrila e DMF mostraram as mesmas estruturas do gráfico da RDF, onde entendemos novamente que esse comportamento se justifica pelas propriedades dos solventes em fazerem ligações fracas, o que se mostra bem evidenciado no gráfico da RDF pela ausência de micro camadas de solvatação (gráfico 3.10).



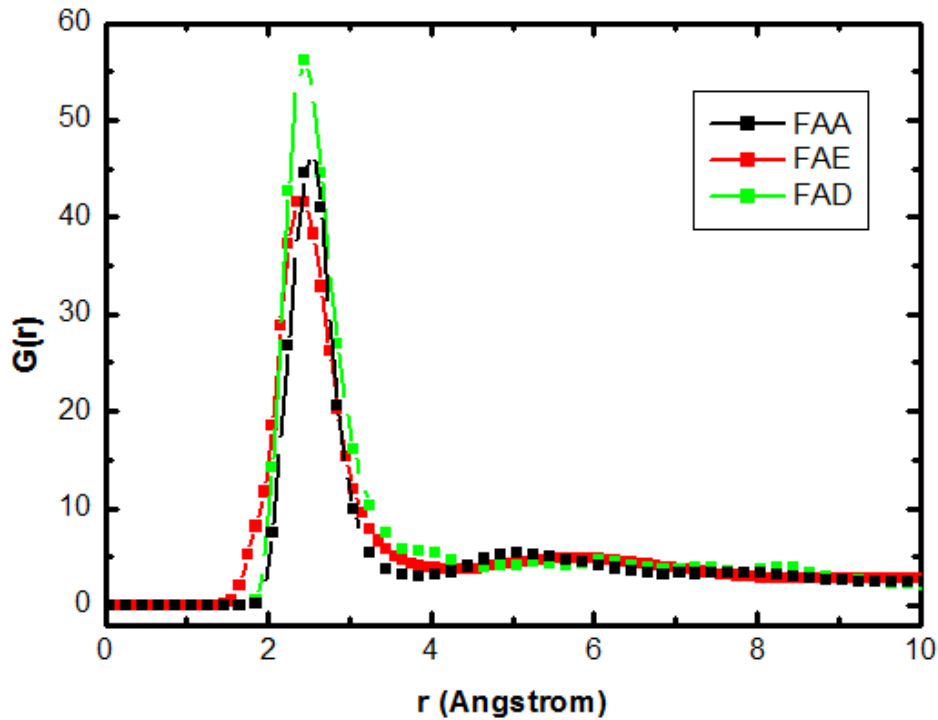


Figura 3.10: A linha em vermelho mostra o facial Alq3 (FAE) rodeado por 36 moléculas de Etanol na primeira camada de solvatação; a linha em preto o facial Alq3 em Acetonitrila (FAA) rodeado por 41 moléculas de solvente; em verde o facial Alq3 em DMF (FAD) rodeado por 37 moléculas na solução.

Quando analisamos a primeira camada de solvatação da solução do isômero facial em etanol, temos pela integração esférica da RDF começo, máximo, término em 1,65 Å, 2,45 Å e 4,15 Å respectivamente, encontrando 36 moléculas de etanol como primeiros vizinhos. Na solvatação em acetonitrila temos o ponto máximo da camada em 2,55 Å e término em 3,85 Å, encontrando 41 moléculas de acetonitrila. Na solução de facial Alq3 e DMF encontramos 2,45 Å (máximo), 4,55 Å (término) e 37 moléculas de solvente na primeira camada.

Quando analisamos a RDF para solução em metanol, novamente observamos o aparecimento de uma micro camada de solvatação, semelhante ao resultado obtido para o isômero meridional. Portanto, entendemos definitivamente que esse efeito é decorrente das características do metanol, sendo único solvente estudado capaz de formar ligações mais fortes com átomos do Alq3, como pontes de

hidrogênio, sendo o sítio doador os oxigênios da estrutura do Alq3. Muito embora possível, nossas investigações mostraram que o percentual de ligações por pontes de hidrogênio são praticamente insignificantes para interação de todos os isômeros de Alq3 com metanol, no entanto, a função de distribuição radial consegue mostrar integrando esfericamente para o facial Alq3 em metanol, 1 molécula de solvente na micro camada de solvatação, com pico em 1,75 Å. Já a primeira camada de solvatação da solução em metanol tem ponto máximo em 2,55 Å e término em 4,35 Å, com 47 moléculas de solvente (figura 3.11).

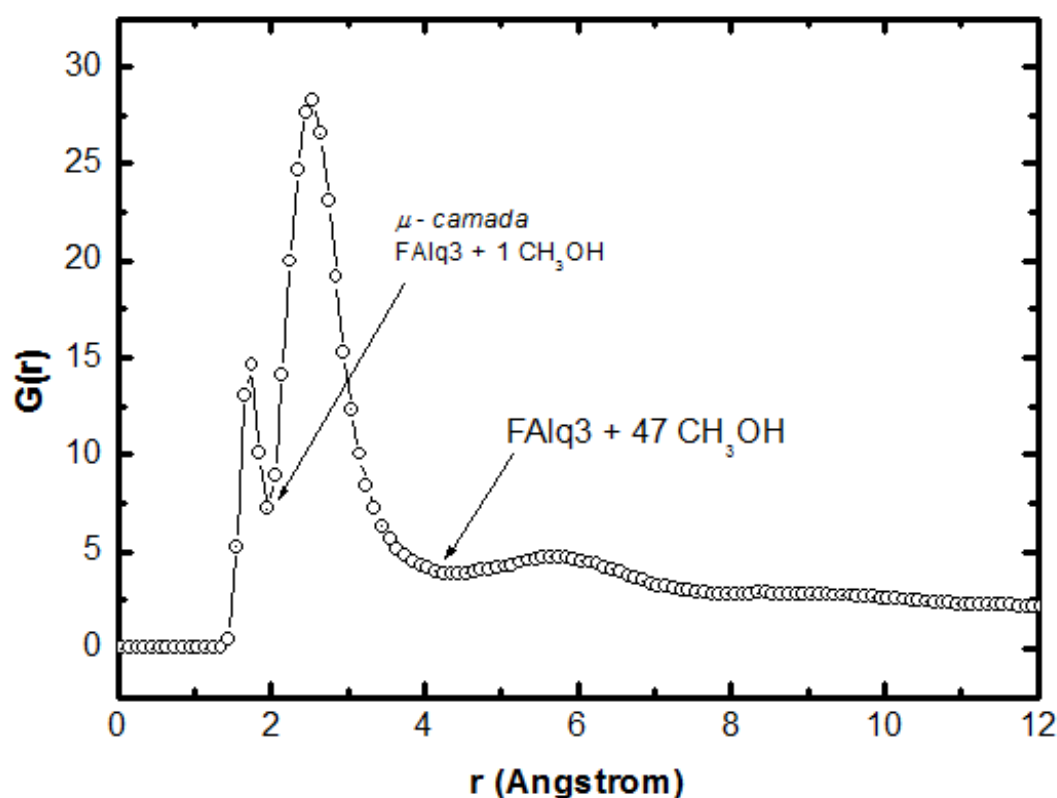


Figura 3.11: Função de distribuição radial do facial Alq3 em Metanol, com a micro camada de solvatação e a primeira camada de solvatação de primeiros vizinhos, com 1 e 47 moléculas de metanol, respectivamente.





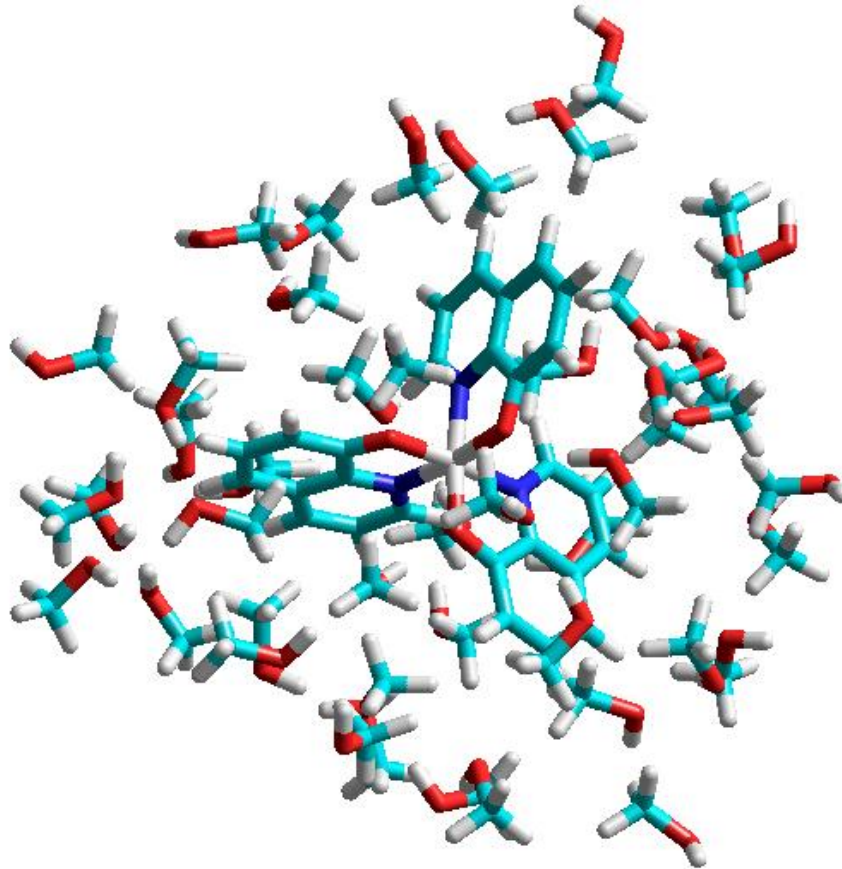


Figura 3.12: Configuração aleatória gerada da primeira camada de solvatação a partir da função de distribuição radial da solução de 1 FAIq3 + 47 CH<sub>3</sub>OH.

### 3.4.1 Espectros de absorção:

Usando parametrizações semi-empíricas INDOS/S-CI, calculamos as transições eletrônicas  $\pi \rightarrow \pi^*$  das configurações separadas pela função de distribuição radial RDF, posteriormente fazendo o valor médio dos espectros calculados, considerando o fator de Boltzmann [37], descrevendo desvio padrão e erro estatístico do montante de estruturas separadas.

Nossos resultados para o isômero facial de Alq3 em soluções revelaram excelente concordância com os resultados experimentais já citados na literatura (tabela 3.3), com os desvios para regiões de baixas energias pouco maiores aos encontrados na solvatação do meridional Alq3 em soluções na banda principal.

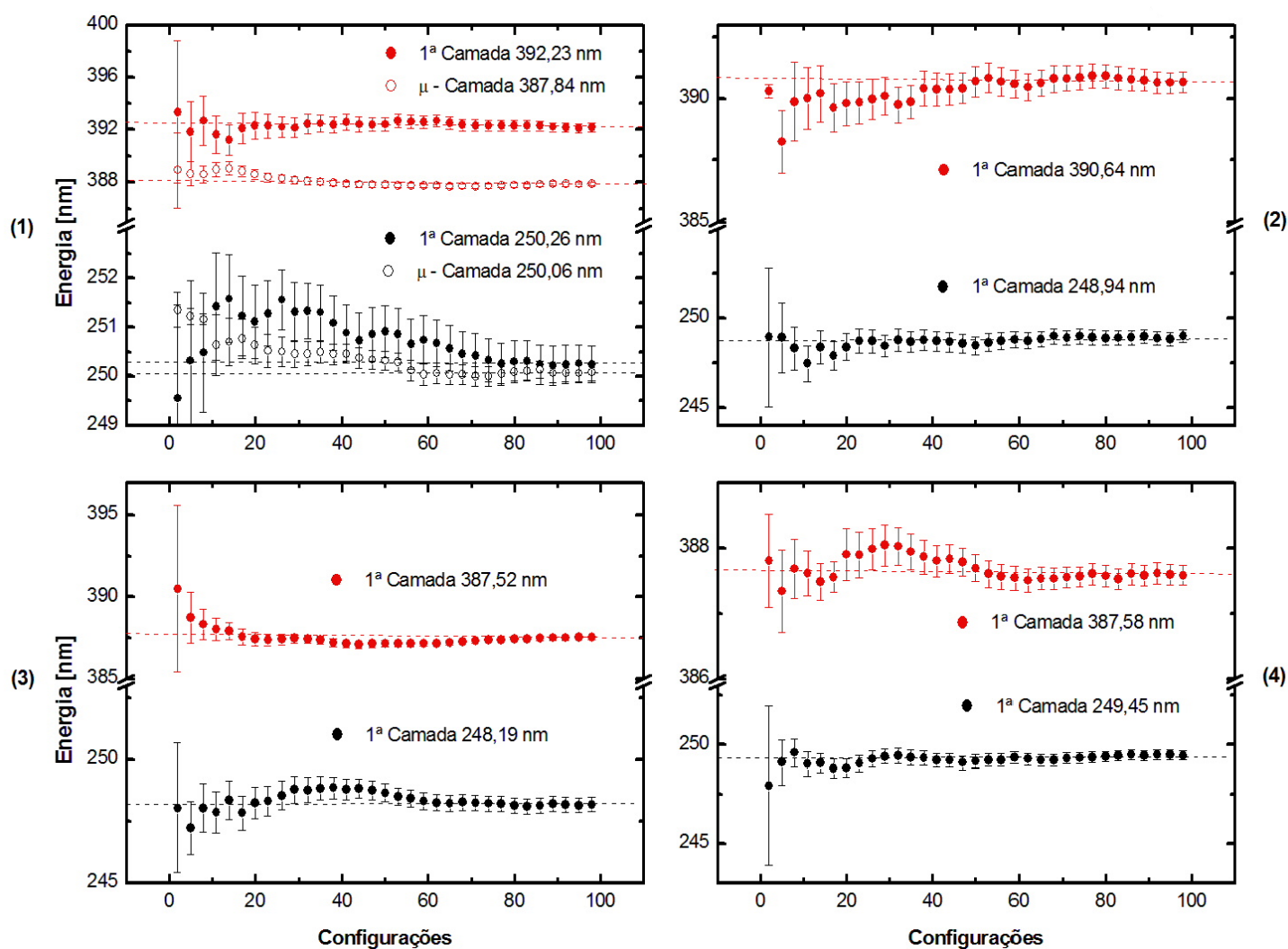


Figura 3.13: Médias das energias para as principais transições da solvatação do facial Alq3 em solução de metanol (1), de etanol (2), de DMF (3) e de acetonitrila (4), sendo todas as médias convertidas em aproximadamente 100 cálculos quânticos.

Os valores das médias dos espectros calculados para o isômero facial estão descritos em detalhes na tabela 3.3. Entretanto, é relevante expor, o quase imperceptível deslocamento do espectro quando mudamos de solvente na solução. Por conseguinte, inferimos que o desvio solvatocrômico, ou seja, o *shift* esperado no espectro com a permuta de solventes é praticamente inexistente na solvatação do facial Alq3 nas soluções estudadas. Compreende-se que o solvatocromismo de uma molécula está ligado a mudança de polaridade do meio em que ela se encontra. Os



solventes estudados todos são polares, porém, não tendem a fazer ligações de hidrogênio, salvo para o nosso caso, as raras ligações apresentadas com o metanol. Com isso, pela importância das ligações de hidrogênio, na descrição da interação soluto-solvente, entendemos que essa ausência de ligações está intimamente ligada ao pequeno desvio para as regiões de baixa energia, onde justamente o maior deslocamento foi para a solução em metanol.

Bandas	FAlq3 + Metanol	FAlq3 + Etanol	FAlq3 + DMF	FAlq3 + ACN
Banda principal	392,23 ± 0,34 nm	390,64 ± 0,41 nm	387,52 ± 0,11 nm	387,58 ± 0,15 nm
2ª Banda	250,26 ± 0,36 nm	248,94 ± 0,35 nm	248,19 ± 0,28 nm	249,45 ± 0,23 nm
μ camada/BP	387,84 ± 0,15 nm	-	-	-
μ camada/2ªB	250,06 ± 0,16 nm	-	-	-
Experimental	≈ 377 nm / 250 nm	≈ 378 nm / 250 nm	≈ 385 nm/252 nm	≈ 380 nm/250 nm

Tabela 3.3: Valores médios convergidos para as transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  da interação do facial Alq3 com os solventes: metanol, etanol, DMF e acetonitrila.

Uma discussão importante é estabelecida quando analisamos a estrutura do espectro de absorção teórico do Alq3 isolado através da parametrização semi-empírica INDOS/S-CI (figura 3.14). Comparando com os resultados experimentais de T. Hoshi e M. Kobayashi, observamos novamente um ínfimo desvio da banda principal quando é adicionado algum solvente. Apesar de sabermos que as transições da molécula isolada possuem seus níveis eletrônicos bem definidos, enquanto que inserida em solventes os diversos níveis eletrônicos da molécula se diferenciaram com a interação, ainda assim, temos deslocamentos mínimos nas bandas do espectro.



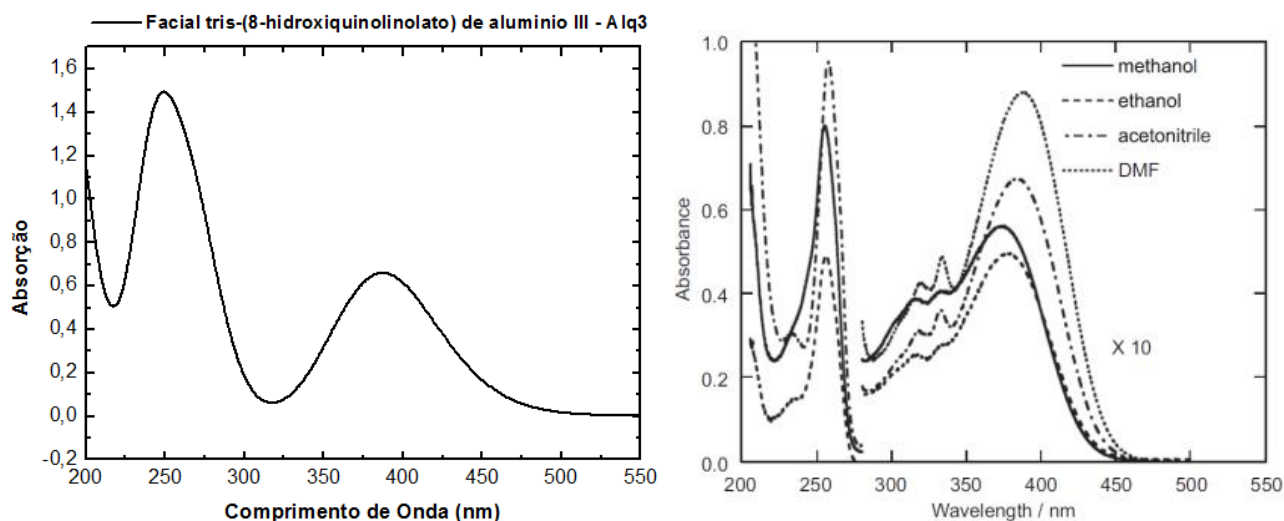


Figura 3.14: Comparação entre o espectro de absorção teórico INDOS/S-CI do facial Alq3 isolado, com o espectro de absorção experimental em soluções do Alq3 exposto por T. Hoshi e M. Kobayashi, no Journal of Luminescence 128 (2008) 1353–1358 [39].

### 3.5 Transmeridional Alq3:

Repetimos os mesmos passos e utilizamos os mesmos métodos empregados anteriormente nos cálculos referentes aos isômeros meridional e facial, tanto para obtenção da geometria de menor energia quanto para a estrutura do sistema líquido da interação do transmeridional tris-(8-hidroxiquinolinolato) de alumínio III – TMAIq3 em solução de metanol, etanol, DMF e acetonitrila.

Após o tratamento estatístico do método Monte Carlo, distinguimos as configurações descorrelacionadas da solvatação do TMAIq3 em soluções. Posteriormente separamos algumas das estruturas descorrelacionadas pela integração esférica da função de distribuição radial RDF, para os solventes: metanol, etanol, DMF, acetonitrila.



Nossos resultados revelaram novamente a similaridade da estrutura do gráfico da RDF para a solvatação em etanol, DMF e acetonitrila. Enquanto que para a solução em metanol, mais uma vez, ocorreu o aparecimento de uma micro-camada de solvatação, sendo esta, com máximo em 1,75 Å e término em 1,95 Å, com uma molécula de solvente apenas interagindo com o soluto, como podemos esboçar melhor nas figuras 3.15 e 3.16.

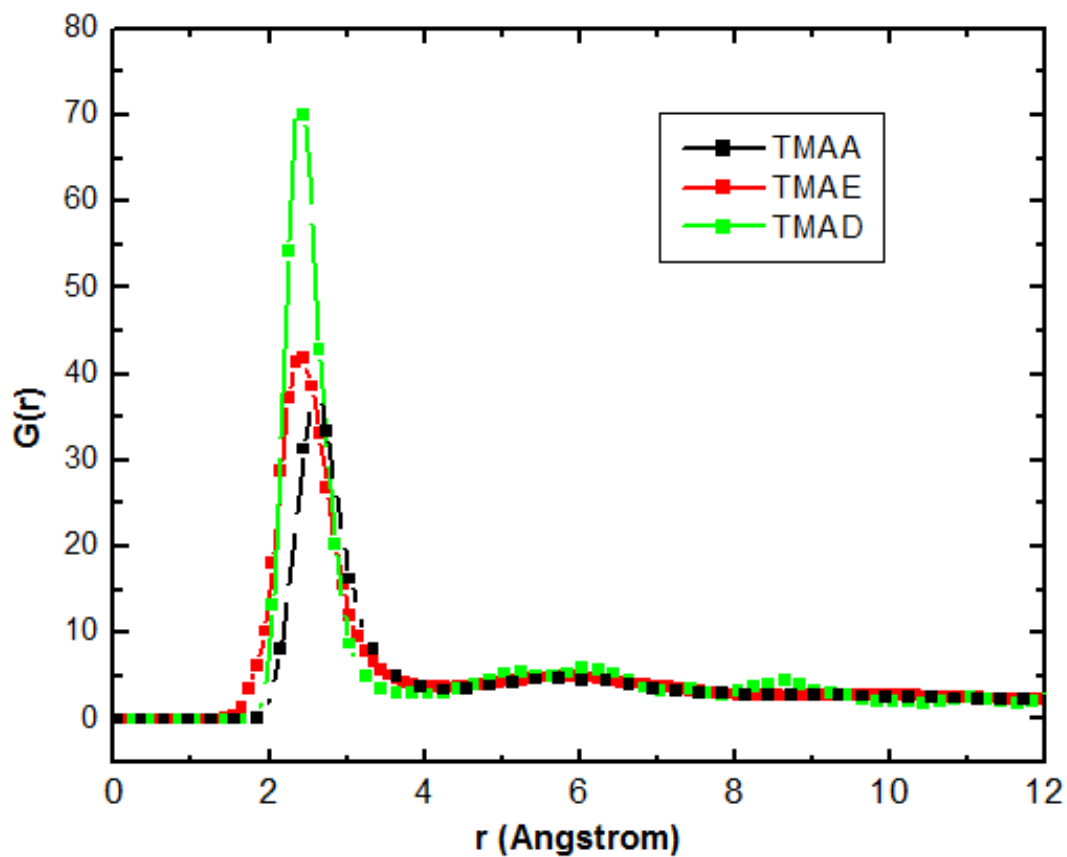


Figura 3.15: A linha em vermelho mostra o transmeridional Alq3 (TMAE) rodeado por 37 moléculas de Etanol na primeira camada de solvatação; a linha em preto o transmeridional Alq3 em Acetonitrila (TMAA) rodeado por 37 moléculas de solvente; em verde o transmeridional Alq3 em DMF (TMAD) rodeado por 27 moléculas na solução.

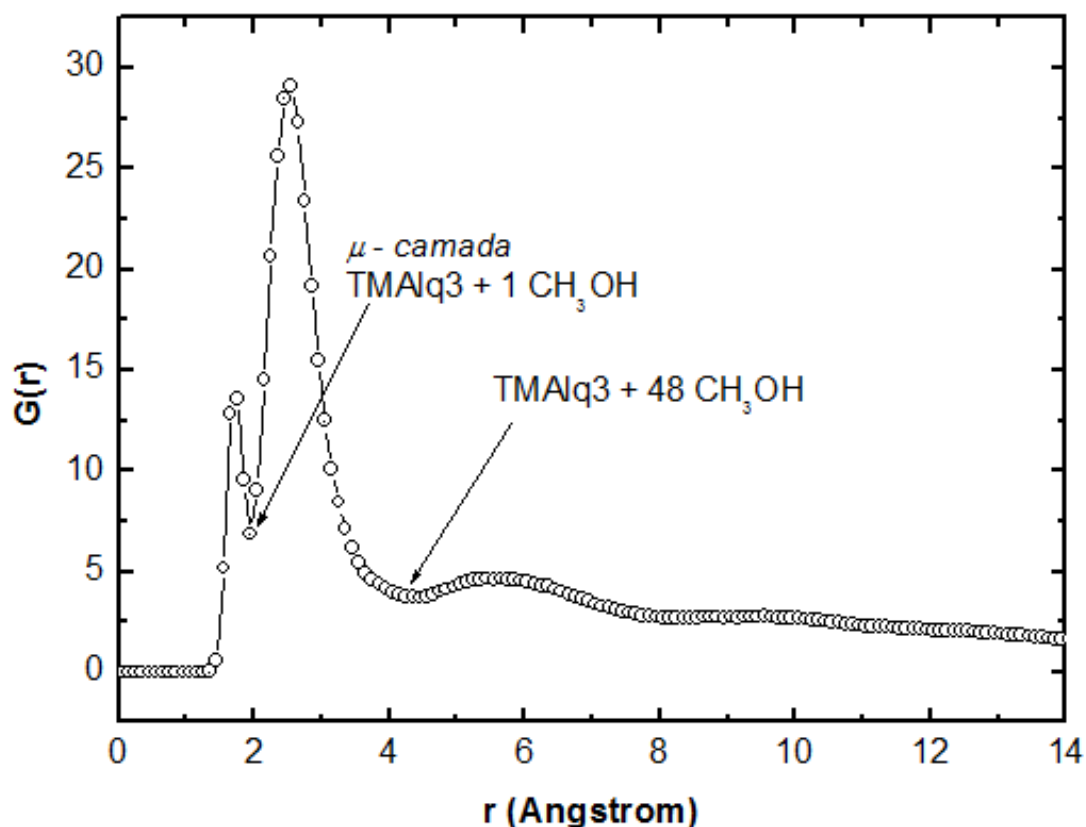


Figura 3.16: Função de distribuição radial do transmeridional Alq3 em Metanol, com a micro camada de solvatação e a primeira camada de solvatação de primeiros vizinhos, com 1 e 48 moléculas de metanol, respectivamente.

RDF	1ª Camada / Primeiros vizinhos				μ - Camada / Primeiros vizinhos			
	Início	Máximo	Fim	N°	Início	Máximo	Fim	N°
TMAM	2,05 Å	2,55 Å	4,45 Å	48	1,55 Å	1,75 Å	1,95 Å	1
TMAE	1,65 Å	2,45 Å	4,35 Å	37	-	-	-	-
TMAD	1,95 Å	2,35 Å	3,65 Å	27	-	-	-	-
TMAA	2,05 Å	2,65 Å	4,25 Å	37	-	-	-	-

Tabela 3.4: Número de moléculas e limites da RDF para micro e primeira camada de solvatação de transmeridional Alq3 em metanol, etanol, DMF e acetonitrila.



### 3.5.1 Espectros de absorção:

Para a análise das transições eletrônicas dos orbitais de fronteira utilizamos o método semi-empírico INDOS/S-CI, e depois novamente calculamos o valor médio das transições, fazendo o espectro das médias, descrevendo assim também desvio padrão e erro estatístico associado. A convergência das médias ficou em torno de 100 configurações.

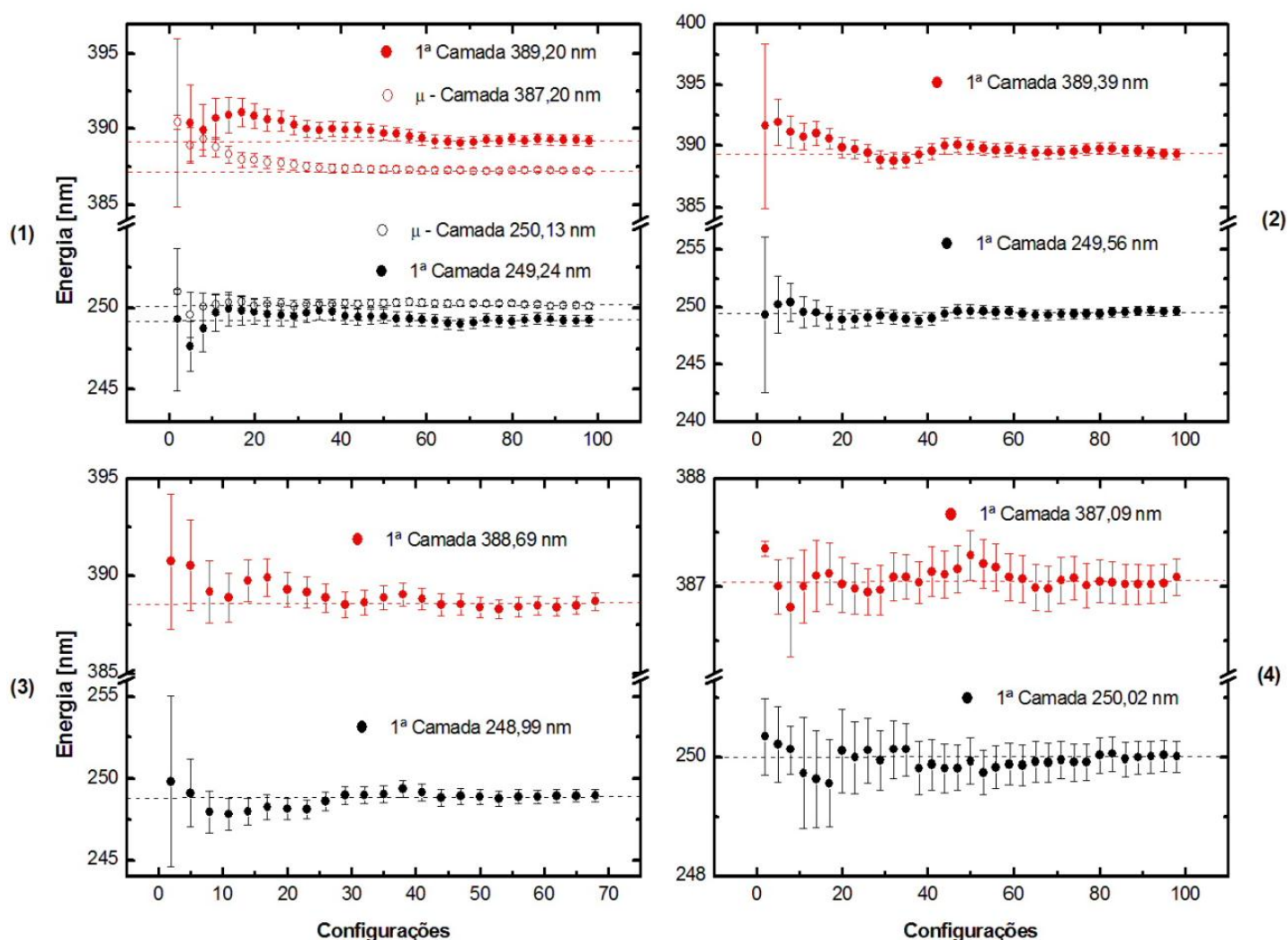


Figura 3.17: Médias das energias para as principais transições da solvatação do transmeridional Alq3 em solução de metanol (1), de etanol (2), de DMF (3) e de acetonitrila (4), sendo todas as médias convertidas em aproximadamente 100 cálculos quânticos.

Nossos resultados para as transições eletrônicas do isômero transmeridional do Alq3 em soluções aproximam-se bastante com os obtidos experimentalmente na literatura, mantendo o perfil de desvios mínimos para regiões de baixa energia (menores que 10 nm) já observados para o isômero facial.

É fácil notar, que mais uma vez o efeito de solvatocromismo é praticamente imperceptível, ratificando a tese de que a interação entre soluto e solvente é quase que integralmente por forças de Van der Waals, onde as interações por ligações de hidrogênio acabam não influenciando de forma incisiva na natureza das interações do Alq3 com os solventes estudados, e por consequência o deslocamento das bandas nas transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  são quase que irrelevantes, sendo esta transição a mais sensível às mudanças de meio ou de solvatação.

Bandas	TMAIq3 + Metanol	TMAIq3 + Etanol	TMAIq3 + DMF	TMAIq3 + ACN
Banda principal	389,20 $\pm$ 0,34 nm	389,39 $\pm$ 0,41 nm	388,69 $\pm$ 0,44 nm	387,09 $\pm$ 0,16 nm
2ª Banda	249,24 $\pm$ 0,32 nm	249,56 $\pm$ 0,38 nm	248,99 $\pm$ 0,37 nm	250,02 $\pm$ 0,25 nm
$\mu$ camada/BP	387,20 $\pm$ 0,14 nm	-	-	-
$\mu$ camada/2ªB	250,13 $\pm$ 0,17 nm	-	-	-
Experimental	$\approx$ 377 nm / 250 nm	$\approx$ 378 nm / 250 nm	$\approx$ 385 nm/252 nm	$\approx$ 380 nm/250 nm

Tabela 3.5: Valores médios convergidos para as transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  da interação do transmeridional Alq3 com os solventes: metanol, etanol, DMF e acetonitrila.

### 3.6 Transporte eletrônico

A proposta inicial para o sistema consiste em considerar as três ramificações da molécula de Alq3 como terminais doadores-aceitadores [32], aplicar um campo elétrico externo e verificar o transporte eletrônico, assim como, a curva característica I-V a fim de identificar o tipo de dispositivo peculiar do gráfico. Partindo da geometria otimizada em DFT, a molécula foi submetida a um





campo elétrico externo na direção “ $x$ ” de intensidade variável nos três isômeros de Alq3. Com isso, foram contadas as cargas nos três terminais de cada isômero, como uma ideia inicial para o entendimento do transporte entre as ramificações da molécula. No entanto, dos sistemas apresentados na figura 3.1 o FAlq3 apresentou tendências mais evidentes a um diodo em um nível molecular em regiões máximas de voltagem submetidas na estrutura. A figura 3 mostra as características do transporte eletrônico na estrutura do Alq3, analisando um espectro de pequenas voltagens entre -3,5 V e 3,5 V. Observamos que a estrutura não simétrica da molécula evidencia a operação geralmente em dois caminhos para a configuração dos terminais, sendo que, esta análise foi feita avaliando a soma das cargas de dois em dois terminais. Quando consideramos a soma das cargas entre outros dois terminais, temos o comportamento típico invertido no gráfico, o que entendemos como sendo apenas a polarização inversa, que ocorre simplesmente pela convenção da orientação do campo aplicado (Terminal 1 + Terminal 2 e Terminal 1 + Terminal 3). Com isso, identificamos um acúmulo de cargas nos terminais 1 e 3 para baixas tensões e um acúmulo nos terminais 1 e 2 para tensões mais elevadas. Foi notado que em torno de -3,0 V temos uma ressonância eletrônica, posteriormente as curvas passam a apresentar um comportamento quase linear, ôhmico (entre aproximadamente -1,5 V e 1,5 V), que entendemos como sendo proveniente do alinhamento do nível de Fermi e do orbital HOMO [41], depois um decréscimo mais acentuado na corrente para os terminais 1 e 3; e na sequência a segunda ressonância próximo a 3,0 V, nos gráficos correspondentes a soma dos terminais 1 e 2 e terminais 1 e 3. Esses pontos de ruptura podem ser explicados pelo emparelhamento de orbitais moleculares ocupados com orbitais moleculares desocupados, o que resulta em um tunelamento de elétrons pela estrutura [42]. Na curva concernente a soma das cargas do terminal 2 e 3, identificamos uma resistência diferencial negativa (NDR) por volta de 2,8 V e -1,4 V, que entendemos ser decorrência da sobreposição de orbitais moleculares de



fronteira e pela supressão da corrente devido a combinação das regiões do transporte eletrônico entre os terminais 1 e 3 e terminais 2 e 3, respectivamente [42,43]. É importante salientar, que os gráficos I-V obtidos via calculo ZINDO com as geometrias HF/DFT, estão em ótimo acordo com os do modelo empregando a função de Green de não equilíbrio NEGF. Sendo assim, nosso estudo contemplou o comportamento das curvas I-V tanto para o equilíbrio, quanto para o não equilíbrio, estando ambas as curvas em grande conformidade.

Essas mudanças de operação entre terminais para a mesma molécula, nos leva a inferir que existe um sentido de transporte mais eficaz, caracterizado pela soma entre os terminais 1 e 3 no Alq3. Desta forma, entendemos que a melhor aptidão deste sentido, tipicamente com a curva I-V confirmando um dispositivo diodo LED, é a mais promissora quanto às características de transporte eletrônico nesta molécula.

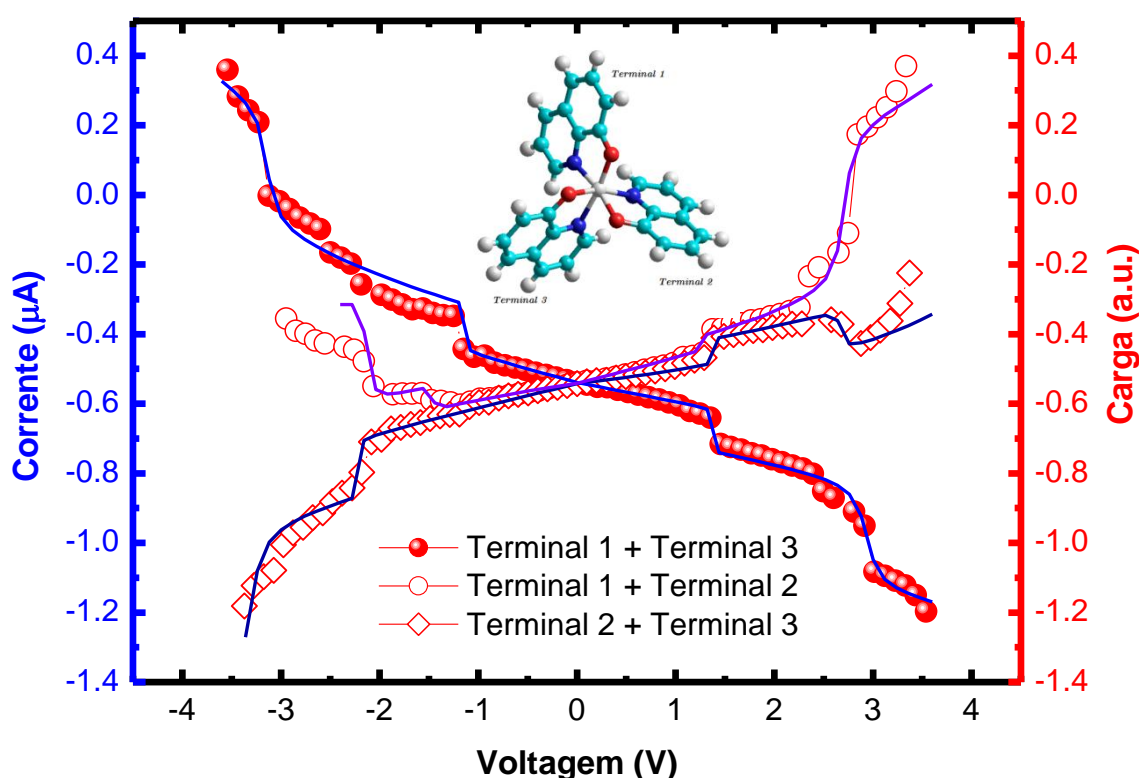


Figura 3.18: Corrente (eixo y – esquerdo) calculado por NEGF/DFT, carga (eixo y – direito) calculado por semi-empírico ZINDOS como função da tensão para o FAIq3.



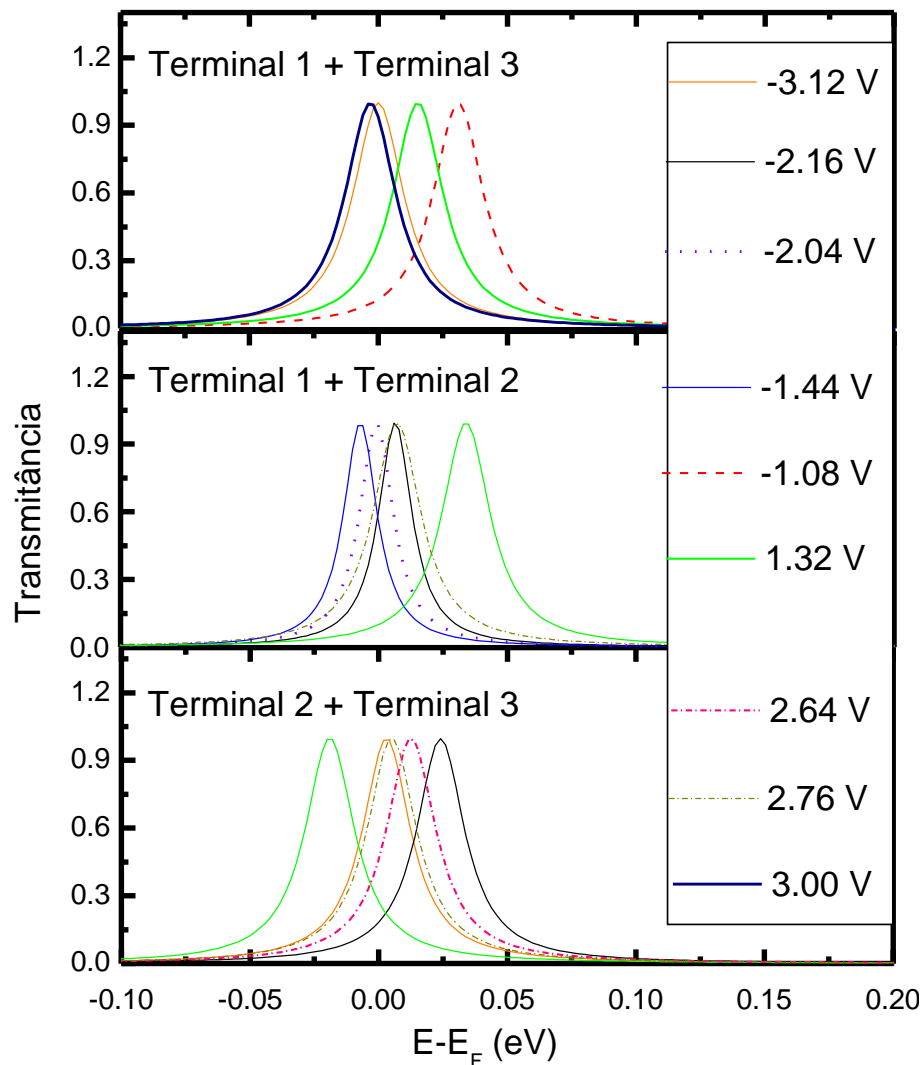


Figura 3.19: Coeficiente de transmissão para o FAlq3 como uma função da energia (eV) para diversos valores de voltagem (V).

A figura 3.19 descreve a probabilidade de transmissão em função das energias dos níveis para as respectivas regiões de voltagens das janelas de ressonâncias e NDR's. Estes resultados nos confirmam que os picos de transmissão nas vizinhanças do nível de Fermi indicam uma diminuição na banda de energia (Gap) entre os Orbitais Moleculares de Fronteira permitindo que os estados eletrônicos vazios LUMO's possam ser acessados por um número excessivo de portadores minoritários em relação em um curto intervalo de voltagem.

# Capítulo 4

## Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho desenvolvemos o estudo teórico da estrutura eletrônica e da solvatação dos isômeros meridional, facial e transmeridional do tris-(8-hidroxiquinolinolato) de alumínio III nos solventes metanol, etanol, DMF e acetonitrila. A estrutura do ambiente líquido foi descrito pelo método estatístico da simulação clássica Monte Carlo, enquanto que as propriedades eletrônicas foram investigadas a partir de métodos quânticos, como a teoria do funcional densidade (DFT) e a parametrização semi-empírica para as transições eletrônicas INDOS/S-CI.

Na análise do isômero meridional do  $Alq_3$  em sistema líquido investigamos a disposição dos solventes na interação com o soluto através da função de distribuição radial RDF, assimilando a estrutura do gráfico da primeira camada de solvatação e dos casos específicos de aparecimento da micro camada na solvatação em metanol, que na ocasião entendemos como sendo ligações de hidrogênio em poucos sítios, mas que confirmaram ser irrelevantes para a estrutura dos espectros de absorção não corroborando para um deslocamento acentuado do mesmo. Posteriormente estudamos as transições eletrônicas  $\pi \rightarrow \pi^*$  para a identificação das bandas do

espectro de absorção da solvatação. Adotamos o critério do fator de boltzmann da técnica de amostragem metrópoles, inferindo desta forma o valor médio das transições estudadas, assim como, os respectivos desvios e erros relativos em um tratamento estatístico. Os resultados revelaram para a solvatação do meridional Alq3 um pequeno desvio para regiões de baixa energia, quando comparados com os resultados experimentais na literatura, dos espectros de absorção. Sendo que, para solução em metanol, por exemplo, o máximo observado experimentalmente aponta a banda principal em 377 nm enquanto que o teórico converge em  $378,31 \pm 0,41$  nm, evidenciando o mínimo *shift* para o vermelho, estando de excelente acordo.

Na solvatação do isômero facial obtivemos novamente bom ajuste dos nossos resultados teóricos para o valor médio das transições eletrônicas em relação ao espectro experimental das soluções para todos os solventes, onde o deslocamento ficou em torno de 10 nm do valor experimental para o vermelho.

A concordância com os resultados experimentais também foi observada na investigação do isômero transmeridional, com um desvio para o vermelho do valor médio convergido das transições eletrônicas em relação ao pico experimental de cerca de 10 nm.

Com os nossos resultados concluímos que o efeito solvatocrômico para os isômeros de Alq3 em soluções de metanol, etanol, DMF e acetonitrila é praticamente irrelevante na análise do estado fundamental. No entanto, para uma etapa futura será importante entender o mecanismo de interação da molécula do soluto com os solventes nos estados excitados, e por sua vez, investigar o movimento eletrônico nos orbitais para identificar os possíveis deslocamentos das transições nas bandas de fluorescência e fosforescência. Desta forma, relacionando as mudanças de momento de dipolo aos estados fundamental e excitado, e por consequência, com o aumento ou diminuição da interação soluto - solventes.



Investigamos também as características do transporte eletrônico no Alq3 isolado supondo as ramificações da estrutura molecular como terminais doadores-aceitadores, aplicando um campo elétrico externo variável. Desta forma, obtendo, a curva característica Q-V para uma direção de aplicação do campo elétrico, somando as cargas nos terminais e confirmando com a curva I-V a partir do método acoplado NEGF/DFT. Esse estudo nos mostrou as especificações da corrente para várias voltagens, identificando as características do dispositivo, as ressonâncias em pontos discretos de voltagem e a incidência da NDR quando analisamos o acúmulo de cargas da somatória proveniente dos terminais 2 e 3, onde justificamos essa incidência oriunda da sobreposição de orbitais moleculares de fronteira. Finalmente, intuímos que o mais preponderante dispositivo associado à curva I-V da molécula é um dispositivo diodo LED, com operação mais satisfatória no sentido dos terminais evidenciados no gráfico da figura 3.18.

Finalmente entendemos que nossos resultados de modelagem sequencial mecânica quântica / Monte Carlo para descrição de sistemas líquidos obteve grande êxito na descrição das propriedades eletrônicas da solvatação do Alq3 em metanol, etanol, DMF e acetonitrila, conseguindo reproduzir com sucesso os resultados experimentais da literatura.

Como perspectiva futura para o trabalho, almeja-se aprofundar o estudo das propriedades óticas das soluções, simulando os espectros de fluorescência e fosforescência e quanto ao cálculo do transporte eletrônico, comparar os resultados já adquiridos, reproduzindo estes, com o uso de outros métodos muito utilizados em eletrônica molecular, como o modelo de Fowler-Nordheim (FN) e Millikan-Lauritsen (ML).



# Referências Bibliográficas

- [1] J.M.F. Bassalo, Nascimentos da Física 3500 a.c - 1900 d.c, EDUFPA (1996).
- [2] J.M.F. Bassalo, Nascimentos da Física 1901 - 1950 d.c, EDUFPA (2000).
- [3] T. J. Bergin; 50 Years of Army Computing From ENIAC to MSRC, Progressive Management (2003).
- [4] Acessado em: <http://ciencia.hsw.uol.com.br/nanotecnologia2.htm>; “Nanofios e nanotubos” (02/01/2011).
- [5] C. W. Tang e S. Av. Slyke; Applied Physics Letters, 51 (1987) 913.
- [6] C. W Tang, S. A. VanSlyke e C. H. Chen; Journal Applied Physics, 65 (1989) 3610.
- [7] A. Bernanose; British Journal of Applied Physics, 4 (1955) 54.
- [8] M. Pope, H. P. Kallmann e P. Magnante; Journal of Chemical Physics, 38 (1963) 2042.
- [9] T. Cagin, G. Wang, R. Martin e W. A. Goddard, Nanotechnology, 11 (2000) 77.

- [10] Acessado em: <http://comboled-project.eu/>; "Brief OLED history", Comboled Project. (10/03/2010).
- [11] Acessado em: [http://en.wikipedia.org/wiki/Organic\\_light-emitting\\_diode](http://en.wikipedia.org/wiki/Organic_light-emitting_diode); Organic light-emitting diode. (10/03/2010).
- [12] Acessado em: <http://techcrunch.com/2010/05/26/video-sonys-new-super-thin-oled-display-wraps-around-a-pencil/>; "Sony's new, super-thin OLED display wraps around a pencil" (09/09/2011).
- [13] Acessado em: <http://eletronicos.hsw.uol.com.br/led-tv2.htm>; "Oled TV" (03/01/2011).
- [14] A. Kraft, A. C. Grimsdale e A. B. Holmes; *Angewandte Chemie*, 37 (1998) 402.
- [15] W. Brütting, S. Berleb e A. G. Mückl; *Organic Electronics*, 2 (2001) 1.
- [16] P.E. Burrows, Z. Shen, V. Bulovic, D.M. McCarty, S.R. Forrest, J.A. Cronin e M.E. Thompson; *Journal Applied Physics*, 79 (1996) 7991.
- [17] A. Szabo e N.S. Ostlund; *Modern Quantum Chemistry. Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, McGraw-Hill (1992).
- [18] J.D.M. Viana, A. Fazzio e S. Canuto; *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional*, Editora Livraria da Física (2004).
- [19] D.C. Young; *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems*, Wiley-Interscience (2001).
- [20] F. Jensen; *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley (1999).
- [21] C.C.J. Roothaan; *Reviews of Modern Physics*, 23 (1951) 69.
- [22] C.C.J. Roothaan; *Reviews of Modern Physics*, 32 (1960) 179.





- [23] W. Koch e C.M. Holthausen; *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH (2001).
- [24] P. Hohenberg e W. Kohn; *Physical Review* 136 (1964) B864.
- [25] W. Kohn e L.J. Sham; *Physical Review* 140 (1965) A1133.
- [26] S. H. Vosko, L. Wilk e M. Nusair; *Canadian Journal of Physics*, 58 (1980) 1200.
- [27] K. Coutinho; *Método Monte Carlo Aplicado à simulação de Líquidos*, VII Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica, Goiânia (2000).
- [28] S. R. Salinas; *Introdução à Física Estatística*, EDUSP (1997).
- [29] S. Canuto, K. Coutinho e M. C. Zerner; *Journal of Chemical Physics*, 112 (2000) 9874.
- [30] K. Coutinho e S. Canuto; *DICE Program*, Universidade de São Paulo (2000).
- [31] S. Datta; *Quantum Transport: Atom to transistor*, Cambridge University (2005).
- [32] A. Aviram e M. A. Ratner; *Chemical Physics Letters*; 29 (1974) 277.
- [33] W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell. e J. Tirado-Rives; *Journal of American Chemistry Society* 118 (1996) 11225.
- [34] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery Jr., R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, A.G. Baboul, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.



Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E.S. Replogle e J.A. Pople; GAUSSIAN 03, Revisão A.11, Gaussian Inc.(2003).

[35] R.M. Gester; Investigação da Dinâmica Seqüencial de Monte Carlo / Mecânica Quântica para Sistemas Moleculares Orgânicos, Dissertação de Mestrado, Departamento de Física, Universidade Federal do Pará, (2007).

[36] T. Andrade-Filho, T.C.S. Ribeiro e J. Del Nero; The European Physical Journal E. 1140 (2009) 10485.

[37] Sheila C.S. Costa, R.M. Gester, J.R. Guimarães, J.G. Amazonas, J.Del Nero, S.B.C. Silva e A. Galembeck; Optical Materials 30 (2008) 1432.

[38] M.C. Zerner; Zindo: A Semiempirical Program Package, University of Florida (1999).

[39] T. Hoshi, K. Kumagai, K. Inoue, S. Enomoto, Y. Nobe e M. Kobayashi; Journal of Luminescence 128 (2008) 1353.

[40] M. Cölle e W. Brütting; Physica Status Solidi (a), 201 (2004) 1095.

[41] J. A. Malen, P. Doak, K. Baheti, T. Don Tilley, A. Majumdar e R. A. Segalman; Nano Letters, 9 (2009) 3406.

[42] G. M. Silva e P. H. Acioli; Synthetic Metals, 87 (1997) 249.

[43] R. Pati, M. McClain e A. Bandyopadhyay; Physics Review Letters, 100 (2008) 246801.



# Apêndices

1 – Alexandre Sampaio-Silva, Vicente Ferrer Pureza Aleixo, Samuel Maciel Correa, Jordan Del Nero – Investigation of electronic transport in Organic Electroluminescent Device composed by AlQ3 molecules – Journal of Computational and Theoretical Nanoscience. American Scientific Publishers. v. X, p. YY-ZZ, 2013. (*Paper aceito para publicação*).

2 – Alexandre Sampaio-Silva, Jordan Del Nero – Investigação Teórica de Dispositivos Orgânicos Eletroluminescentes via o método sequencial Monte Carlo / Mecânica Quântica (MC/MQ) – (*Artigo completo*) – I Congresso de Matemática Aplicada e Computacional da Região Norte, Macapá-AP, 26 a 29 de Junho de 2012.

3 – Samuel Maciel Correa, Alexandre Sampaio-Silva, Jordan Del Nero – Determinação do espectro de absorção das Rodaminas B e 6G em soluções de Metanol e Etanol via Método sequencial Monte Carlo / Mecânica Quântica – XXX Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, Salvador-BA, 05 a 09 de novembro de 2012.

4 – Alexandre Sampaio-Silva, Samuel Maciel Correa, Jordan Del Nero – Investigação Teórica via o Método Sequencial Monte Carlo / Mecânica Quântica de Alq<sub>3</sub> em Solução de Metanol – 5º Encontro da Rede Nacional de Pesquisa em Nanotubos de Carbono & 2º Encontro do INCT de Nanomateriais de Carbono, Fortaleza - CE, Pag 141, 3 a 5 de Novembro de 2010.

5 – Alexandre Sampaio-Silva, Samuel Maciel Correa, Jordan Del Nero – Investigação Teórica via o Método Sequencial Monte Carlo / Mecânica Quântica de Alq<sub>3</sub> em Solução de Etanol – XXVIII Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, Teresina-PI, 9 a 12 de Novembro de 2010.



## Investigation of electronic transport in Organic Electroluminescent Device composed by Alq<sub>3</sub> molecules

<sup>1</sup> Alexandre Sampaio-Silva, <sup>1,2</sup> Vicente Ferrer Pureza Aleixo, <sup>3,4</sup> Samuel Maciel Correa, <sup>5</sup> Jordan Del Nero

<sup>1</sup> Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, Universidade Federal do Pará, 66075-900, Belém, PA, Brazil

<sup>2</sup> Faculdade de Engenharia Elétrica, Universidade Federal do Pará, 68455-700, Tucuruí, PA, Brazil

<sup>3</sup> Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Pará, 66075-110, Belém, PA, Brazil

<sup>4</sup> Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal do Pará, 68440-000, Abaetetuba, PA, Brazil

<sup>5</sup> Departamento de Física, Universidade Federal do Pará, 66075-110, Belém, PA, Brazil

### **Abstract:**

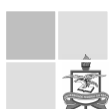
*In this study we investigated theoretically the electronic structure of [tris-(8-hidroxiquinolinolato) aluminum (III) - Alq<sub>3</sub>, solvation properties of the electroluminescent Alq<sub>3</sub> organic liquids such as methanol and ethanol in order to understand the dependence the variation of system environments, improving the operation of conveyors films in electroluminescent devices of the type OLED (Organic Light-Emitting Diodes), and finally investigated the mechanism of Alq<sub>3</sub> in the electron transport applying a low electrical current in the molecule and current curves showing the -voltage characteristic of the device. The simulation method consists of applying a classic dynamic methodology and subsequently with a quantum treatment to plot the electronic spectra of the layers of Alq<sub>3</sub> by ZINDO/S method. In the electrical properties of transport we use the Green function method coupled nonequilibrium density functional theory (DFT) inferring that the ramifications outer rings corresponding to the Alq<sub>3</sub> would terminals for electronic transfer. Our results showed that the average absorption spectra of Alq<sub>3</sub> for solvation in solutions undergoes a minimum deviation with changing environment, being in good agreement with the experimental results from the literature, and the IV curves confirmed the behavior of the diode device, corroborating the senses as more relevant to the terminals in Alq<sub>3</sub> to have a satisfactory transport electronics.*

Keywords: *Quantum Mechanics, nanodevice, OLED.*

## 1 Introduction

In recent years, organic light emitting diode OLED [1-5] has attracted much attention from industry opto-electronic devices because of their promising advantages over current liquid crystal displays (LCD) to have better mechanical properties, such as flexibility and thickness of dials, better performance in light emission, consume less energy and are highly cheaper and easier in the fabrication of multicolor screens.

OLEDs consist of devices made from microfilm heterojunction organic semiconductor materials between two electrodes that function occurs when applying a predetermined field between the electrodes, causing holes to be injected by the anode in the HOMO orbital (molecular orbital Busy



higher energy - highest occupied molecular orbital) and electrons are injected into the other electrode in the LUMO (unoccupied molecular orbital of lowest energy – lowest unoccupied molecular orbital). The electrons and holes move to the active layer, interacting coulomb potential, yielding a load excited called exciton, which tends to decay emitting photons and hence light [1-5]. Since the first results of Tang and Van slike in 1987 [1], when it established the multilayer films, the operation of glimpsing devices operating at low voltage and high emission brightness OLEDs many studies have been conducted in order to optimize parameters, structures, methods and troubleshooting functionality of this technology, such as the lifetime, low quantum efficiency of luminescence, susceptibility to oxidation for large screens, the photochemical degradation [3-5] and even more understanding course of the transport mechanism of electron-hole pairs for this device that are still open questions in the scientific literature.

Thus, in this work, we studied the Alq3 [tris-(8-hidroxiquinolinolato) aluminum (III)] because this material has a fantastic ability in researching electronic transport, having a formidable chemical stability and high luminescence efficiency [2] a substance being highly suitable for use as electron transport layer in the manufacture of organic light emitting diodes [1-5]. It is worth mentioning that in this paper, we investigate for different values of the voltage variation of the current in the molecule, designing the model with the most satisfactory way to transport electronic assuming the three ends of the molecule act as donor-acceptor terminals at the junctions with electrodes large (reservoirs), the most common procedure of calculation methodologies transport [6-7]. Also, by Fowler-Nordheim technique were addressed

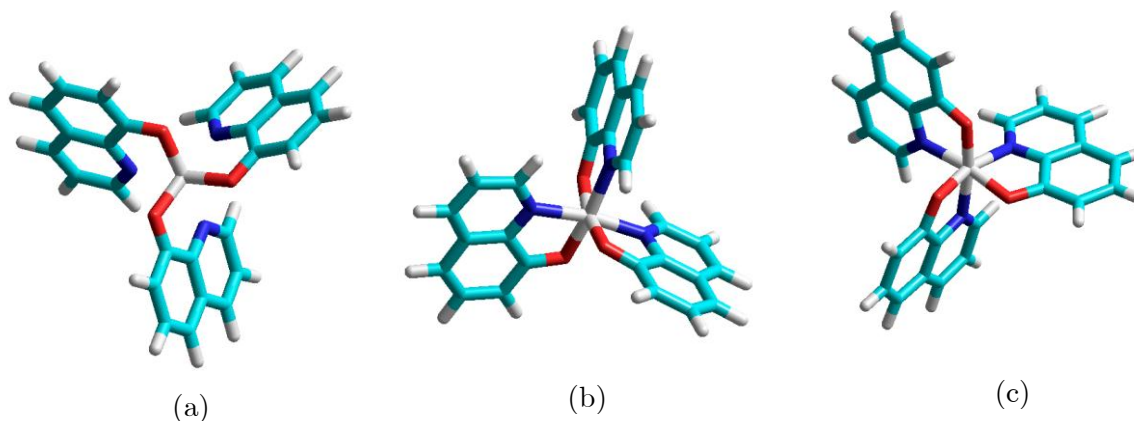


Fig. 1. Molecular structure of the isomers of Alq3, (a) Meridional Alq3 (MAIq3), (b) Facial Alq3 (FAIq3), (c) Transmeridional Alq3 (TMAIq3).

## 2 Methodology

Used to calculate the electronic structure density functional theory (DFT) with B3LYP/6-31G \*\* [10-12] getting the geometric structure of minimum energy, as well as employ this to determine the accumulation of charge in the sectors the molecule as a function of an external electric field as done before [13]. The model adopted to acquire the current reproducing the behavior of the



accumulation of charges was the Green function nonequilibrium (NEGF) coupled to the density functional theory NEGF / DFT, which can be best described by [7, 14], and this calculation implemented by FORTRAN code [14-15]. The structure interaction simulation of the liquid was obtained by sequential Monte Carlo (MC) [16] with an NVT ensemble at room temperature and atmospheric pressure, with potential Lennard-Jones type added to the Coulomb using the open-software DICE [17] emphasizing the separation of the layers of solvation for obtaining curves absorption spectrum by the method ZINDO [18].

### 3 Results and Discussion

The simulation of absorption spectra for different liquid media with the three isomers of Alq3 (solution in methanol and ethanol) was understood in a broad range between 200 and 450 nm, being the major band from the statistical average of the calculated spectra for settings separate transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  was around  $389.20 \pm 0.34$  nm for isomer transmeridional,  $392.23 \pm 0.34$  nm for the facial isomer and  $378.31 \pm 0.41$  nm for both in southern methanol, which is in good agreement with the experimental results published by T. Hoshi and M Kobayashi ( $\approx 380$  nm) [2].

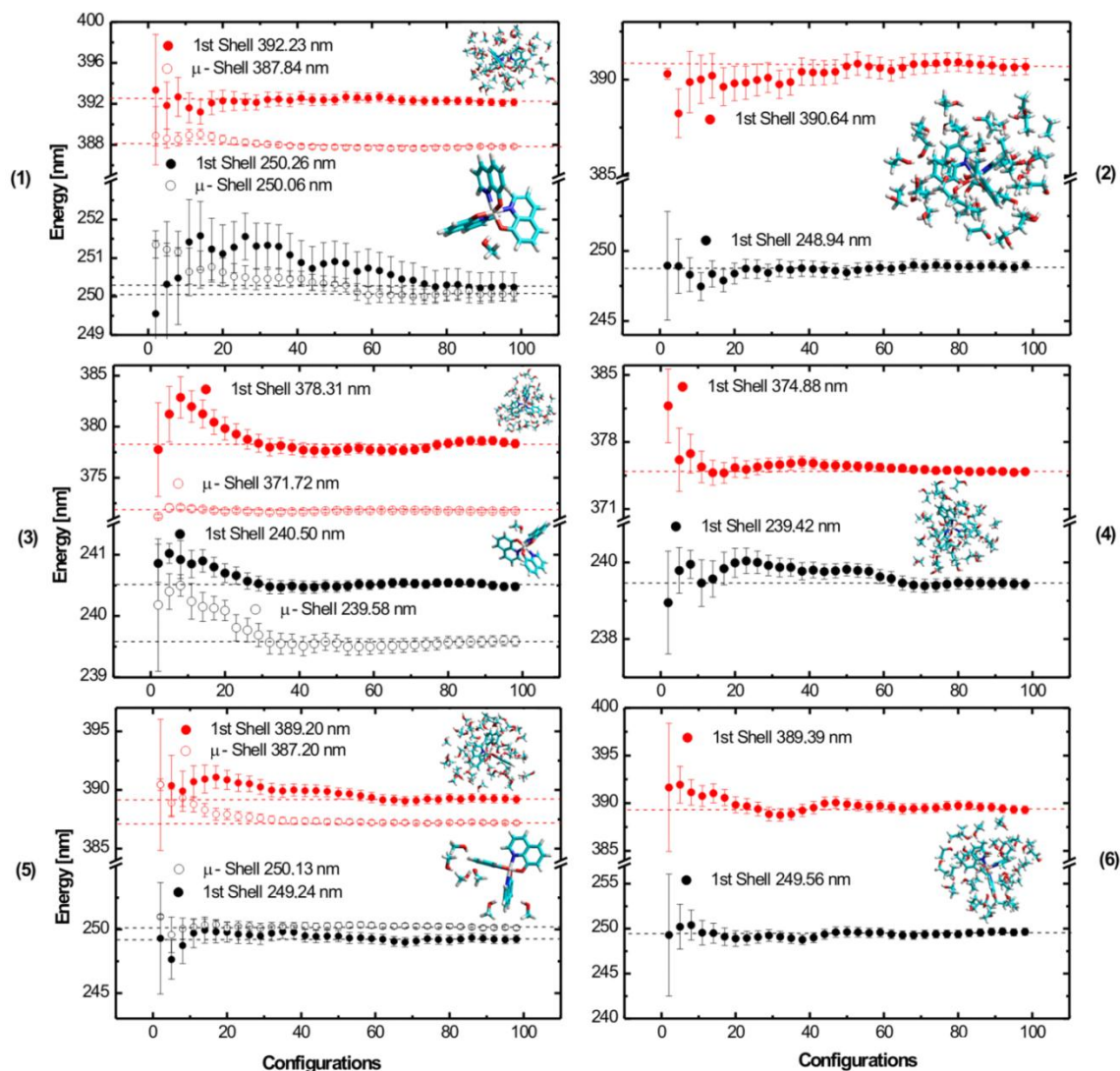


Fig. 2. Averages of energy for the transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  solvation of the isomers of Alq3, facial (1) e (2), meridional (3) and (4) and transmeridional (5) and (6) in metanol and etanol respectively, uncorrelated with the settings and separated after  $8 \times 10^6$  MC steps.

Our results showed a profile of minor deviations in regions with low energy (less than 10 nm). It is important to expose the almost imperceptible shift of the spectra change when the solvent solution. Therefore, we infer that the solvatochromic shift, ie the expected shift in the spectrum with the solvent exchange is virtually nonexistent in solvation of isomers of Alq3 in the solutions studied. It is understood that the solvatochromism of a molecule in solution is on the change of polarity of the medium in which it lies. The solvents are polar all studied, however, does tend to make hydrogen bonds, except for the rare case of connections made with the methanol, evidenced by micro-layers of solvation of the graphs (1) (3) (5) of Figure 2 . Therefore, we believe that the interaction between solute and solvent is almost entirely by Van der Waals forces, and consequently the displacement of the bands in  $\pi \rightarrow \pi^*$  transitions are almost irrelevant, and the transition is more sensitive to changes in environment or solvation.

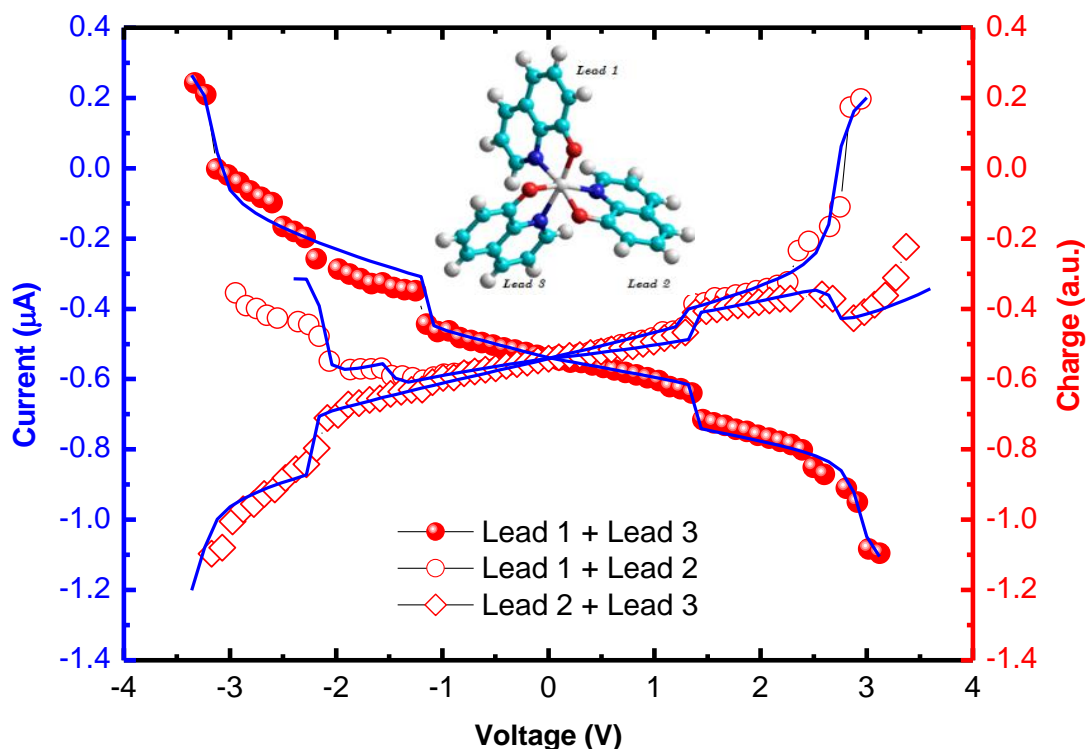


Fig. 3. Current (left y-axis) calculated NEGF/DFT, Charge (right y axis) calculated on semi-empirical ZINDOS a function of voltage for FAlq3.

System shown in Figure 1, the FAlq3 showed trends evident to a diode on a molecular level in areas subjected maximum voltage on the structure. Figure 3 shows the characteristics of electron transport in the structure of FAlq3, analyzing a spectrum of small voltages between 3.5 V and -3.5 V. We note that the structure asymmetry of the molecule displays the operation generally in two ways for configuring terminals, and, this analysis was performed by evaluating the sum of charges





of two by two terminals. When we consider the sum of the charges between two other terminals have inverted the behavior in the graph, which we believe to be just the reverse polarization, which occurs simply by convention the direction of the applied potential (for example, Terminal 1 added Terminal 2 and Terminal 1 added Terminal 3). Thus, we identified a backlog of cargo at terminals 1 and 3 for low voltages and a build up at terminals 1 and 2 for higher voltages. It was noted that around -3.0 V have an electronic resonance, then the curves start to behave almost linear, ohmic (between approximately -1.5 V and 1.5 V), as we understand from the alignment the Fermi level and the HOMO orbital [28], then a steeper decrease in the current to the terminals 1 and 3, and following the second resonance near 3.0 V, the graphs corresponding to the sum of the first and second terminals and Terminals 1 and 3. These breakpoints can be explained by pairing occupied molecular orbital to unoccupied molecular orbitals, which results in an electron tunneling through the structure [29]. In the curve concerning the sum of charges of terminal 2 and 3, identified a negative differential resistance (NDR) around 2.8 V and -1.4 V, which we believe is due to the overlap of molecular orbitals boundary and suppression of the current due to combination of regions of electron transport between terminals 1 and 3 and terminals 2 and 3, respectively [29- 33]. Importantly, the IV plots obtained by calculating the geometries ZINDO with HF / DFT, are in good agreement with the model employing the nonequilibrium Green's function NEGF. Thus, our study looked at the behavior of IV curves both for balance, and for the non-equilibrium, with both large curves accordingly.

These changes operating between terminals to the same molecule, leads us to infer that there is a sense of more effective transport, characterized by respective curve the sum between terminals 1 and 3, the FAlq3. Thus, we believe that the best fitness this sense, typically with the IV curve confirming a device diode LED, is the most promising on the characteristics of electron transport in this molecule.

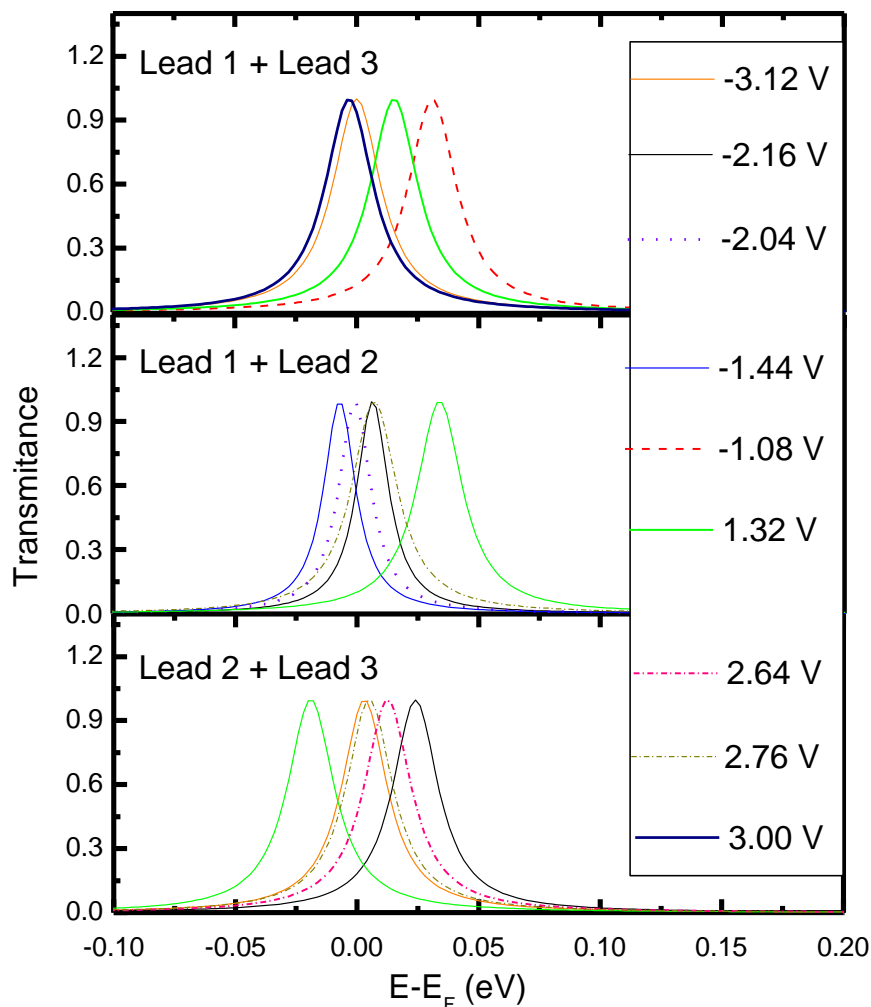


Fig. 4. Transmission coefficients for FAlq3 as a function of energy (eV) for several different values of the external applied voltage (V).

The figure 3 depicts the probability of transmission as a function of energy levels for the respective regions voltages from the windows of resonances and NDR's. These results confirm that the peaks in the transmission in the vicinity of the Fermi level indicates a decrease in the energy band (gap) between the Frontier Molecular Orbital allowing empty electronic states LUMO's can be accessed by an excessive number of minority carriers over a short voltage range.

#### 4 Summary and conclusions

In conclusion, we investigated the mechanism of interaction with Alq3 liquid systems, by means of the absorption spectra of Alq3 isomers in a solution of methanol and ethanol, observing a negligible deviation of the bands, clearly showing the minimal variation in optical properties studied to means, confirming the results of the experimental literature. The study of electron transport through the method coupled DFT / NEGF shown in the current specification for various voltages, identifying the device characteristics, the resonances at discrete points of incidence of the NDR voltage and when we analyze the accumulation of charge from the sum of Terminals 2 and 3, where



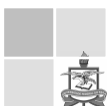
we justify this incidence arising from overlapping molecular orbital border as similar works in the literature [34-42]. Finally, intuit the most prevalent device associated with the IV curve of the molecule diode LED is a device with more satisfactory operation in the direction of the terminals shown in Figure 3 by the curve concerning the sum of 1 and 3. Also, other forms are described for example in [43 - 45]. In this work a coupled methodology concerning classical and quantum mechanics was employed and different approaches of modern quantum theory seems still to be an open question, as is demonstrated in [46].

### Acknowledgments

This work was partially supported by the Brazilian agencies, CNPq, VALE/FAPESPA, state government Amapa and ELETRONORTE.

### References

1. C. W. Tang and S. Av. Slyke, *Applied Physics Letters* 51, 913 (1987).
2. T. Hoshi, K. Kumagai, K. Inoue, S. Enomoto, Y. Nobe and M. Kobayashi, *Journal of Luminescence* 128, 1353 (2008).
3. S. Av. Slyke, C. H. Chen and C. W. Tang, *Applied Physics Letters* 69, 2162 (1996).
4. J. Shi and C. W. Tang, *Applied Physics Letters* 70, 1667 (1997).
5. L. S. Hung, C. W. Tang and M. G. Mason, *Applied Physics Letters* 70, 154 (1997).
6. Z. K. Qian, S. M. Hou, R. Li, Z. Y. Shen, X. Y. Zhao and Z. Q. Xue, *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience* 5, 671 (2008).
7. K. Stokbro, J. Taylor, and M. Brandbyge, *Journal of the American Chemical Society* 125, 3674 (2003).
8. N. Paitya, S. Bhattacharya, and K. P. Ghatak, *Quantum Matter* 1, 63 (2012).
9. K. P. Ghatak, P. K. Bose, S. Bhattacharya, A. Bhattacharjee, D. De, S. Ghosh, S. Debbarma, and N. Paitya, *Quantum Matter* 2, 83 (2013).
10. W. Koch and C. M. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH (2001).
11. P. Hohenberg and W. Kohn, *Physical Review* 136, B864 (1964).
12. W. Kohn and L. J. Sham, *Physical Review* 140, 1133 (1965).
13. J. F. P. Leal, S. J. S. Silva, E. R. Granhen, C. A. B. Silva Júnior, M. Dionizio Moreira, C. A. Achete, R. B. Capaz and J. Del Nero, *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience* 8, 541 (2011).
14. A. Saraiva-Souza, F. M. Souza, V. F. P. Aleixo, E. C. Girao, J. Mendes Filho, V. Meunier, B. G. Sumpter, A. G. Souza Filho, and J. Del Nero, *Journal of Chemical Physics* 129, 204701 (2008).
15. A. Saraiva-Souza, R. M. Gester, M. A. Reis, F. M. Souza and J. Del Nero, *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience* 5, 2243 (2008).



16. T. S. Andrade Filho, T. C. S. Ribeiro and J. Del Nero, *European Physical Journal E – Soft Matter and Biological Physics* 29, 253 (2009).
17. K. Coutinho and S. Canuto, *DICE Program, University of São Paulo* (2000).
18. M. C. Zerner, *Zindo: A Semiempirical Program Package, University of Florida* (1999).
19. R. Landauer, *IBM Journal Research and Development* 1, 223 (1957).
20. M. Büttiker, *Physics Review Letters* 57, 1761 (1986).
21. G. B. Arfken, H. J. Weber and F. E. Harris, *Mathematical Methods for Physicists: A Comprehensive Guide*, Elsevier (2012).
22. A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry. Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, McGrall-Hill (1992).
23. F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley (1999)
24. S. C .S. Costa, R. M. Gester, J. R. Guimarães, J. G. Amazonas, J. Del Nero, S. B. C. Silva and A. Galembeck, *Optical Materials* 30, 1432 (2008).
25. R. Silva, E. De Lima, T. S. Andrade Filho, H. S. Martins, P. C. Oliveira, J. Del Nero, P. A. Alcantara Jr., C. M. R. Remedios and S. G. C. Moreira, *Journal of Bionanoscience* 4, 104 (2011).
26. E. R. Granhen, D. B. Lima, F. M. Souza, A. C. Seridonio and J. Del Nero, *Solid-State Electronics* 54, 1613 (2010).
27. T. S. Andrade Filho, H. S. Martins and J. Del Nero, *Theoretical Chemistry Accounts* 121, 147 (2008).
28. J. A. Malen, P. Doak, K. Baheti, T. Don Tilley, A. Majumdar and R. A. Segalman, *Nano Letters* 9, 3406 (2009).
29. G. M. Silva and P. H. Acioli, *Synthetic Metals* 87, 249 (1997).
30. R. Pati, M. McClain and A. Bandyopadhyay, *Physics Review Letters* 100, 246801 (2008).
31. W. Fan, R. Q. Zhang, A. R. Rocha and S. Sanvino, *Journal of Chemical Physics* 129, 074710 (2008).
32. C. A. B. Silva Jr., S. J. S. da Silva, J. F. P. Leal, F .A. Pinheiro and J. Del Nero, *Physical Review B* 83, 245444 (2011).
33. M. A. L. Reis, T. C. S. Ribeiro, C. E. Cava, L. S. Roman and J. Del Nero, *Solid-State Electronics* 54, 1697 (2010).
34. P. K. Bose, N. Paitya, S. Bhattacharya, D. De, S. Saha, K. M. Chatterjee, S. Pahari, and K. P. Ghatak, *Quantum Matter* 1, 89 (2012).
35. B. Tüzün and c. Erkoç, *Quantum Matter* 1, 136 (2012).
36. T. Ono, Y. Fujimoto, and S. Tsukamoto, *Quantum Matter* 1, 4 (2012).
37. M. Narayanan and A. J. Peter, *Quantum Matter* 1, 53 (2012).
38. M. Jothi, K. Selvaraju, and P. Kumaradhas, *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience* 10, 789-797 (2013).
39. Wen-Yang Chang, Te-Hua Fang, Cheng-I. Weng, and Jhih-Chin Yang, *Journal of*



- Computational and Theoretical Nanoscience* 10, 832-837 (2013).
40. Chia M. Chang, Hsiao L. Tseng, Abraham F. Jalbout, and Aned de Leon, *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience* 10, 527-533 (2013).
41. K. Selvaraju, M. Jothi, and P. Kumaradhas, *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience* 10, 357-367 (2013).
42. P. Aruna Priya, and D. John Thiruvadigal, *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience* 10, 213 (2013).
43. A. Herman, *Rev. Theor. Sci.* 1, 3 (2013).
44. E. L. Pankratov, and E. A. Bulaeva, *Rev. Theor. Sci.* 1, 58 (2013).
45. Q. Zhao, *Rev. Theor. Sci.* 1, 83 (2013).
46. A. Khrennikov, *Rev. Theor. Sci.* 1, 34 (2013).



## Investigação Teórica de Dispositivos Orgânicos Eletroluminescentes via o método sequencial Monte Carlo / Mecânica Quântica (MC/MQ).

<sup>1</sup>Alessandre Sampaio-Silva, <sup>2</sup>Jordan Del Nero

<sup>1,2</sup> Universidade Federal do Pará (UFPA) / Instituto de Tecnologia (ITEC)

Email: alessandresampaio@yahoo.com.br, jordan@ufpa.br

*Palavras-chave:* Monte Carlo, Mecânica Quântica, Matemática aplicada a Física, OLED.

**Resumo:** Neste trabalho, nós investigamos teoricamente a estrutura eletrônica do [tris-(8-hidroxiquinolinolato) de alumínio (III) – Alq<sub>3</sub>], e as propriedades eletroluminescentes da solvatação de Alq<sub>3</sub> em ambientes líquidos como metanol e etanol, a fim de se entender e aperfeiçoar o funcionamento de filmes transportadores em dispositivos eletroluminescentes do tipo OLED (Organic Light-Emitting Diodes), devido seu extraordinário potencial em aplicações tecnológicas. A simulação consiste na aplicação do método sequencial Monte Carlo / Mecânica quântica (S-MC/MQ), que parte de um tratamento inicial estocástico para separação das estruturas mais prováveis de menor energia e posteriormente com um tratamento quântico para plotar os espectros eletrônicos das camadas de solvatação separadas através do método ZINDOS. Nossos resultados mostraram a média dos espectros para solvatação em metanol na região de  $249,24 \pm 0,32$  e  $389,20 \pm 0,34$  nm para as principais bandas de absorção para o isômero transmeridional do Alq<sub>3</sub> e  $250,4 \pm 0,04$  e  $392,23 \pm 0,04$  nm para o isômero facial, estando de ótimo acordo com os resultados experimentais na literatura que estão na faixa de 253 e 375 nm.

### 1 Introdução

Nos últimos anos os diodos orgânicos emissores de luz OLED [2] tem atraído muita atenção da indústria de dispositivos opto-eletrônicos, devido suas promissoras vantagens sobre os atuais displays de cristal líquido (LCD) por terem melhores propriedades mecânicas, como a flexibilidade e espessura dos mostradores, melhores desempenhos na emissão de luz, consumirem menos energia e serem altamente mais baratos e mais fáceis no âmbito da fabricação de telas multicoloridas.

Os OLEDs consistem em dispositivos feitos a partir da heterojunção de microfilmes de materiais orgânicos semicondutores entre dois eletrodos, que funcionam quando ocorre a aplicação de um campo pré-estabelecido entre os eletrodos, fazendo com que buracos sejam injetados pelo anodo no orbital HOMO (*orbital molecular ocupado de maior energia – highest occupied molecular orbital*) e elétrons sejam injetados no outro eletrodo no orbital LUMO (*orbital molecular não ocupado de menor energia – lowest unoccupied molecular orbital*). Os elétrons e buracos passam para camada ativa, interagindo colombianamente, dando origem a uma carga excitada chamada de éxciton, que tende a decair emitindo fótons, e conseqüentemente luz [1].

Desde os primeiros resultados de Tang e Van Slike em 1987 [1], quando se estabeleceu os filmes de multicamadas, viabilizando a exploração comercial desses dispositivos por sua operação em baixa



tensão e com emissão de alto brilho. Com isso, muitos estudos sobre OLEDs vêm sendo realizados, a fim de se aperfeiçoar parâmetros, estruturas, métodos e resolver problemas de funcionalidade desta tecnologia, como o tempo de vida, a baixa eficiência quântica de luminescência, a susceptibilidade a oxidação para grandes telas, a degradação fotoquímica e até o entendimento mais claro do mecanismo de transporte dos pares elétron-buraco para esse dispositivo que ainda são questões abertas na literatura científica.

Deste modo, neste trabalho, estudamos o Alq3 [tris-(8-hidroxiquinolinolato) de alumínio (III)] devido este material ter uma fantástica aptidão na pesquisa de transporte eletrônico, tendo uma formidável estabilidade química e alta eficiência de luminescência [1], sendo uma substância altamente adequada para ser usada como camada transportadora de elétrons na confecção de diodos orgânicos emissores de luz [1].

## 2 Metodologia

A dirigida inicial para o artigo foi resolver a equação de Schrödinger para “ $n$ ” partículas independente do tempo. No entanto, para sistemas com vários átomos, a solução analítica desta equação não é nada trivial, fazendo o operador hamiltoniano da equação de onda tomar formas complexas e os termos de interação elétron-elétron e elétron-núcleo serem praticamente impossíveis de resolver [6]. A equação de Schrödinger que descreve “ $n$ ” elétrons e “ $N$ ” núcleos é expressa da seguinte forma:

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

Sendo  $H$ , o operador diferencial que permite obter informações sobre a energia do sistema (Operador Hamiltoniano), que possui a seguinte estrutura completa, em unidades atômicas:

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

Sendo que, cada termo corresponde:  $M_A$  = massa do núcleo A;  $P_A$  e  $p_i$  = Operadores diferenciais de momento dos núcleos e elétrons, respectivamente;  $Z_A$  = a carga do núcleo A;  $R_{iA}$  = a distância entre o elétron  $i$  e o núcleo A;  $R_{AB}$  = a distância entre o núcleo A e o núcleo B;  $r_{ij}$  = a distância entre os elétrons  $i$  e  $j$ .

Para contornar as dificuldades de solução da equação de Schrödinger no caso do hamiltoniano multieletrônico fizemos aproximações que amortizam as complicações matemáticas e gerem soluções analíticas confiáveis para os sistemas estudados. A aproximação sugerida para equação de onda consiste em assumir que ela pode ser separada em uma parte eletrônica e outra nuclear, devido a grande diferença de massa entre núcleo e elétrons, desta forma, os núcleos se movem muito lentamente em relação aos elétrons, com isso, podemos supor que os elétrons se rearranjam a posição do núcleo muito rapidamente. A partir da aproximação usamos o método de Hartree-Fock subdividindo o hamiltoniano em componentes monoelétrônicas,  $H_{elet}(1,2,\dots,n)$  sendo possível obter



soluções da equação de onda através da separação de variáveis, e as soluções seriam o produto de funções de onda de um elétron [8].

$$\varphi(1,2,\dots,n) = \phi_1(1)\phi_2(2)\dots\phi_n(n) \quad (2.3)$$

Para solução ser confiável em sistemas multieletrônicos utilizamos o Método de Roothaan, da combinação linear de orbitais atômicos (LCAO), e a teoria do funcional densidade (DFT) [11,12], gerando novos funcionais de energia descritos desta forma, respectivamente:

$$E = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu | \lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda | \nu\sigma)] \quad (2.4)$$

$$E[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i^n \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle + \sum_i^n \sum_j^n \iint \frac{|\phi_i(\vec{r}_1)|^2 |\phi_j(\vec{r}_2)|^2}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}[\rho] - \sum_i^n \int \sum_A^Z \frac{Z_A}{r_{iA}} |\phi_i(\vec{r}_1)|^2 d\vec{r}_1 \quad (2.5)$$

As simulações das estruturas geométricas foram alcançadas utilizando a teoria do funcional densidade (DFT) com o funcional híbrido B3LYP e conjunto de funções de bases 6-31G através dos softwares GAUSSIAN 03 [4].

Para simulação de um ambiente líquido usamos o método estatístico Método Carlo com um ensemble NVT a uma temperatura de 298,15 K e uma atmosfera de pressão, com a densidade experimental do solvente, no caso o metanol (0,7918 g/cm<sup>3</sup>) e o etanol de (0,7894 g/cm<sup>3</sup>). A interação das moléculas é descrita por um potencial do tipo Lennard-Jones adicionado ao de Coulomb com inspeções aleatórias, independentes do tempo, em todas as moléculas do sistema, através de translações infinitesimais aleatórias em cada eixo das moléculas, posteriormente, rotacionando a ângulos infinitesimais na faixa de  $\delta\theta = \pm 15^\circ$ , essa técnica é chamada de Metrôpoles e as inspeções são chamadas de passos Monte Carlo (MC) [7], que para este trabalho foram cumpridos  $12 \times 10^6$  passos MC para um estágio de termalização do sistema, de forma a se conseguir configurações de menor energia. Na sequência, foram realizados mais  $16 \times 10^6$  passos MC no estágio de equilíbrio.

$$U_{ab} = \sum_i^a \sum_j^a 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2.6)$$

Onde  $U_{ab}$  é a energia potencial para interação de cada sitio atômico que regula as distâncias atômicas e as condições de equilíbrio;  $\sigma_i$  e  $\epsilon_i$  são parâmetros atômicos e  $q_i$  é a carga elétrica para cada sitio atômico.

Após o estágio de equilíbrio, as estruturas descorrelacionadas são separadas a partir das primeiras camadas de solvatação através da análise da função de distribuição radial (RDF) (figura 2.1). Segundo a literatura, a correlação estatística esperada está abaixo de 15% [7], sendo que, a seleção das configurações descorrelacionadas é feita usando a função de autocorrelação de energia que está descrita em detalhes nas referências e dada pela equação 2.7. Neste trabalho foram separadas 143 estruturas nesta faixa para solvatação em metanol e 218 em etanol.





$$C(n) = \frac{\langle \delta E_i E_{i+n} \rangle}{\langle \delta E^2 \rangle} = \frac{\langle E_i E_{i+n} \rangle - \langle E_i \rangle \langle E_{i+n} \rangle}{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2} \quad (2.7)$$

Uma vez separadas as configurações estatisticamente correlacionadas pela função de autocorrelação, de acordo com o intervalo de correlação, também chamado de tempo de correlação  $\tau$ , dado pela equação 2.8, podemos usar a função de distribuição radial para separar apenas algumas moléculas das configurações descritas pela autocorrelação, ou seja, identificamos somente certo número de moléculas que estão nas camadas de solvatação, sendo que, com esse procedimento, analisamos somente as moléculas de solvente que realmente interagem com o soluto, de forma que podemos diminuir consideravelmente o custo computacional da simulação.

$$\tau = \int_0^{\infty} C(n) dn \quad (2.8)$$

O estágio seguinte é a realização dos cálculos quânticos utilizando o pacote computacional ZINDO, com o método INDO/CIS-S (*intermediate neglect of differential orbital/configuration interaction spectroscopic-Single excitation*) [9] para obter as transições eletrônicas  $\pi \rightarrow \pi^*$  para o espectro UV-visível de absorção da camada separada pela função de distribuição radial. Entretanto, como várias configurações são geradas, temos que fazer a média estatística (equação 2.9) dos espectros calculados  $\pi \rightarrow \pi^*$ , analisando o erro estatístico e o desvio padrão, empregando o fator de Boltzmann na técnica de amostragem Metropolis [7].

$$\langle E \rangle = \frac{1}{l} \sum_i^N E_i \quad (2.9)$$

Onde  $E_i$  é o auto-valor medido em cada configuração.

$$s = \sqrt{\frac{l}{l-1} \left( \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \right)} \quad (2.10)$$

Sendo  $s$  é o desvio padrão. A simulação do sistema líquido foi alcançada utilizando o software DICE [3].

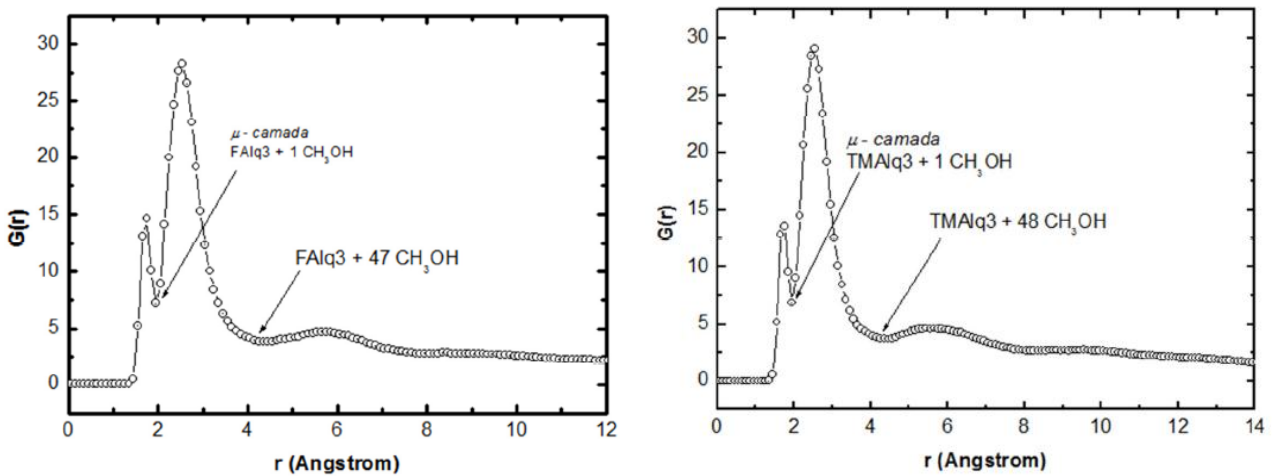


Figura 2.1: Função de distribuição radial do facial Alq3 em Metanol (1) e do transmeridional Alq3

em Metanol, com a micro camada de solvatação e a primeira camada de solvatação de primeiros vizinhos, respectivamente.

### 3 Resultados e Discussões

Nossos resultados para os espectros de absorção teóricos UV-visível do isômero transmeridional (TMAIq3) do Alq3 em solução de metanol, separadas as estruturas a partir da primeira camada de solvatação, ficou compreendido numa faixa extensa entre 200 e 450 nm, sendo que a banda principal da média estatística dos espectros calculados para as configurações separadas ficou em torno de  $389,20 \pm 0,34$  nm, enquanto que para o isômero facial do Alq3 em metanol a banda principal ficou na região de  $392,23 \pm 0,34$  nm, estando de bom acordo com os resultados experimentais já citados anteriormente ( $\approx 377$  nm) [2].

Bandas	TMAIq3 + Metanol	TMAIq3 + Etanol	FAIq3 + Metanol	FAIq3 + Etanol
Banda principal	$389,20 \pm 0,34$ nm	$389,39 \pm 0,41$ nm	$392,23 \pm 0,34$ nm	$390,64 \pm 0,41$ nm
2ª Banda	$249,24 \pm 0,32$ nm	$249,56 \pm 0,38$ nm	$250,26 \pm 0,36$ nm	$248,94 \pm 0,35$ nm
Experimental	$\approx 375$ nm / 252 nm	$\approx 375$ nm / 252 nm	$\approx 375$ nm / 252 nm	$\approx 375$ nm / 252 nm

Tabela 3.1: Valores médios convergidos para as transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  da interação dos isômeros de Alq3 com os solventes metanol e etanol.

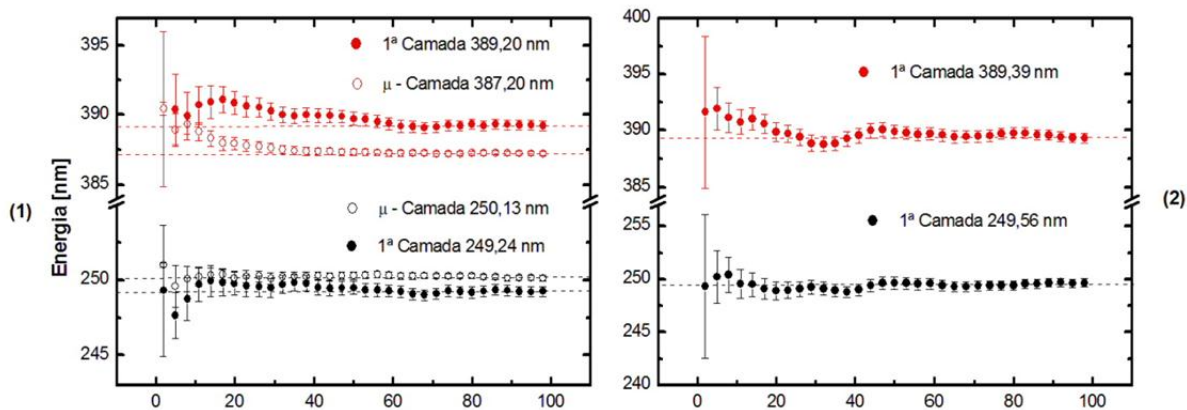


Figura 3.1: Médias das energias para as principais transições da solvatação do transmeridional Alq3 em solução de metanol (1), de etanol (2).

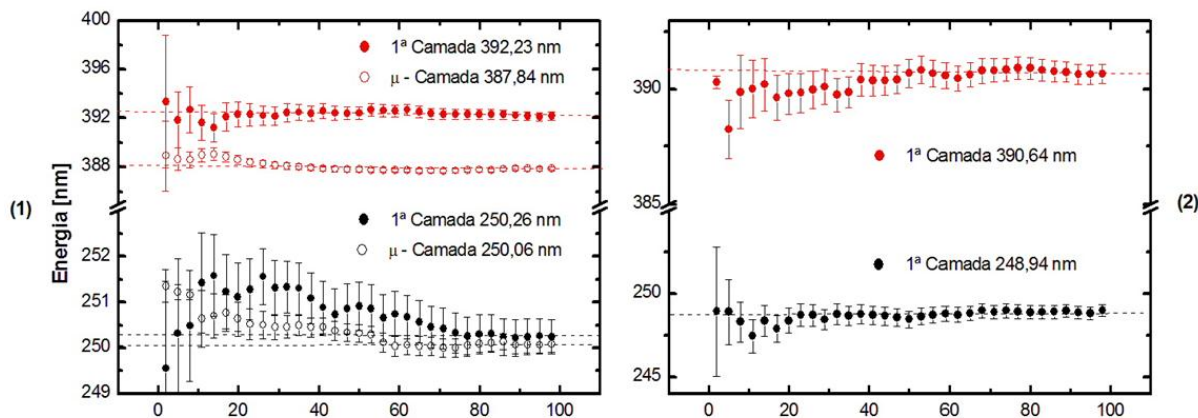


Figura 3.2: Médias das energias para as principais transições da solvatação do facial Alq3 em solução de metanol (1), de etanol (2).

Nossos resultados para as transições eletrônicas do isômero transmeridional do Alq3 em soluções aproximam-se bastante com os obtidos experimentalmente na literatura, mantendo o perfil de desvios mínimos para regiões de baixa energia (menores que 10 nm) já observados para o isômero facial. É relevante expor, o quase imperceptível deslocamento dos espectros quando mudamos de solvente na solução. Por conseguinte, inferimos que o desvio solvatocrômico, ou seja, o *shift* esperado no espectro com a permuta de solventes é praticamente inexistente na solvatação dos isômeros de Alq3 nas soluções estudadas. Compreende-se que o solvatocromismo de uma molécula em solução está ligado a mudança de polaridade do meio em que ela se encontra. Os solventes estudados todos são polares, porém, não tendem a fazer ligações de hidrogênio, salvo para o caso das raras ligações apresentadas com o metanol, evidenciadas pelas micro-camadas de solvatação dos gráficos das figuras 3.1 e 3.2. Logo, entendemos que a interação entre soluto e solvente é quase que integralmente por forças de van der Waals, e por consequência o deslocamento das bandas nas transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  são quase que irrelevantes, sendo esta transição a mais sensível às mudanças de meio ou de solvatação.

## Referências

- [1] C.W. Tang e S. Av. Slyke; 51 (1987) 913.
- [2] T.Hoshi, K.Kumagai, K.Inoue, S.Enomoto e Y.Nobe, M.Kobayashi; 128 (2008) 1353.
- [3] K. Coutinho, S. Canuto, DICE Program, University of São Paulo (2000).
- [4] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery Jr., R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, A.G. Baboul, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E.S. Replogle e J.A. Pople, GAUSSIAN 03, Revisão A.11, Gaussian Inc., Pittsburgh PA (2003).
- [5] G. Arfken; Física Matemática - Métodos Matemáticos para Engenharia e Física, Elsevier (2010).
- [6] A. Szabo e N.S. Ostlund; Modern Quantum Chemistry. Introduction to Advanced Electronic Structure Theory, McGrall-Hill (1992).
- [7] K. Coutinho; Método Monte Carlo Aplicado à simulação de Líquidos, VII Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica, Goiânia (2000).
- [8] F. Jensen; Introduction to Computational Chemistry, Wiley (1999)

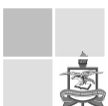
- [9] M.C. Zerner; Zindo: A Semiempirical Program Package, University of Florida (1999).
- [10] W. Koch e C.M. Holthausen; A Chemist's Guide to Density Functional Theory, Wiley-VCH (2001).
- [11] P. Hohenberg e W. Kohn; Physical Review 136 (1964) B864.
- [12] W. Kohn e L.J. Sham; Physical Review 140 (1965) A1133.
- [13] Sheila C.S. Costa, R.M. Gester, J.R. Guimarães, J.G. Amazonas, J.Del Nero, S.B.C. Silva e A. Galembeck; Optical Materials 30 (2008) 1432.
- [14] T. Andrade-Filho, T.C.S. Ribeiro e J. Del Nero; The European Physical Journal E. 1140 (2009) 10485.
- [15] R.M. Gester; Investigação da Dinâmica Sequencial de Monte Carlo / Mecânica Quântica para Sistemas Moleculares Orgânicos, Dissertação de Mestrado, Departamento de Física, Universidade Federal do Pará, (2007).
- [16] T. Andrade-Filho; Modelo de Solvatação Teórica de Flavonóis, Dissertação de Mestrado, Departamento de Física, Universidade Federal do Pará, (2009).



**Determinação do espectro de absorção das rodaminas B e 6G em soluções de metanol e etanol via Método sequencial de Montecarlo / Mecânica Quântica**

Samuel Corrêa, Jordan Del Nero, Alexandre Sampaio  
UFPA

Neste trabalho, os espectros de absorção e as propriedades óticas das rodaminas B e 6G são obtidos através de simulação computacional utilizando o método sequencial de Montecarlo / Mecânica Quântica utilizando um ensemble canônico NVT em uma temperatura de 298,15 K com um potencial de interação do tipo Lennard-Jones adicionado ao de Coulomb em um sistema constituído de uma molécula de rodamina para 800 de solvente. A análise da parte mais relevante das configurações foi obtida através de métodos de Mecânica Quântica com as geometrias e as cargas calculadas através da teoria do funcional densidade pelo funcional *B3LYP* (Becke, three-parameter, Lee-Yang-Parr) e o procedimento CHELPG (Charges from Electrostatic Potentials using a Grid based method). A configuração inicial do sistema foi gerada por na simulação num estagio de termalização e em seguida analisada a convergência para todas as moléculas, separando-se as configurações da primeira camada de salvatação. Através da aproximação semi-empírica INDO/S-CI (Intermediate Neglect of Differential Overlap/ Spectroscopy) pode-se obter as propriedades médias dos observáveis, obtendo-se o espectro de absorção dos sistemas em estudo. Os resultados obtidos evidenciam duas bandas de maior relevância no espectro com uma energia de transição média da ordem de 505,5 nm e 542,5 nm para a rodamina 6G em metanol, e 534,5 nm para a rodamina 6G em etanol, 540,4 para a rodamina B em solução de metanol, e 539,5 para a rodamina B em etanol. Os resultados obtidos na simulação estão de acordo com os dados experimentais encontrados na literatura.



## Investigação teórica via o Método Seqüencial Monte Carlo / Mecânica Quântica de Alq3 em solução de Metanol.

Alessandre Sampaio-Silva<sup>1,2</sup>, Samuel Maciel Corrêa<sup>3</sup>, Jordan Del Nero<sup>4,5</sup>

<sup>1</sup>Programa de Pós-Graduação em Eng. Elétrica, UFPA, 66.075-110, Belém-PA, Brasil;

<sup>2</sup>Governo do Estado do Amapá, SEED, 68.900-000, Macapá-AP, Brasil;

<sup>3</sup>Programa de Pós-Graduação em Física, UFPA, 66.075-110, Belém-PA, Brasil;

<sup>4</sup>Departamento de Física, UFPA, 66.075-110, Belém-PA, Brasil;

<sup>5</sup>Divisão de Metrologia de Materiais, Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO), Duque de Caxias, RJ 25250-020, Brasil

O Alq3 [tris-(8-hidroxiquinolinolato) de alumínio (III)] é um dos materiais mais empregados na pesquisa de transporte eletrônico e na confecção de dispositivos orgânicos emissores de luz (OLEDs), devido sua extraordinária estabilidade química e sua alta eficiência de luminescência [1], o que recentemente vem atraindo muita atenção, devido seu enorme potencial de aplicações para o design de displays finos multicoloridos. O objetivo deste trabalho funda-se na investigação das propriedades óticas e eletrônicas da interação do Alq3 (isômeros: facial e meridional) com ambientes líquidos (Metanol), utilizando o tratamento seqüencial Monte Carlo / Mecânica Quântica (S-MC/QM), que se baseia em gerar primeiramente a estrutura líquida por simulações clássicas MC, neste caso utilizando um ensemble canônico NVT a temperatura de 298,15 K, com a interação descrita por um potencial do tipo Lennard-Jones adicionado ao de Coulomb em um sistema de uma molécula de Alq3 e 1000 de solvente; e posteriormente fazendo a análise da parte mais relevante das configurações com métodos de mecânica quântica. As geometrias e as cargas foram computadas através da Teoria do Funcional Densidade pelo funcional B3LYP, com funções de base 6-311++G\*\* e o procedimento CHELPG. A configuração inicial do sistema foi gerada na simulação aleatoriamente em um estágio de termalização de  $12 \cdot 10^6$  passos MC e em seguida analisada a convergência para todas as moléculas, considerando uma camada de solvatação em particular, onde separamos um total de 43 configurações para primeira camada do isômero meridional e 47 para o isômero facial do Alq3 em Metanol, sendo ambas estatisticamente correlacionadas na ordem de 13%. Com as configurações separadas utilizamos a aproximação semi-empírica INDO/S-CI para obter as propriedades médias dos observáveis, simulando por sua vez, o espectro eletrônico de absorção do sistema em solução e isoladamente no estado gasoso. Nossos resultados mostraram duas bandas de maior relevância no espectro com uma energia de transição média da ordem  $392,2 \pm 0,04$  nm e  $252 \pm 0,03$  nm para o isômero facial; e  $391,3 \pm 0,03$  nm e  $253 \pm 0,04$  nm para o isômero meridional do Alq3, em solução de metanol, estando de ótimo acordo com os resultados experimentais da literatura [2]. Todos os cálculos de DFT citados foram realizados usando o pacote computacional Gaussian 03 e a simulação estatística MC usando o programa DICE [3].

[1] C. W. Tang and S. Av. Slyke, Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 913.

[2] Toshihiko Hoshi, Kein-ichi Kumagai, Keita Inoue, Shigendo Enomoto, Yoko Nobe, Michio Kobayashi; Journal of Luminescence 128 (2008) 1353–1358.

[3] K. Coutinho, S. Canuto, DICE Program, University of São Paulo (2000).

Agradecimentos: FAPESPA e Governo do Estado do Amapá – GEA pelo suporte financeiro.



**Investigação teórica via o Método Seqüencial Monte Carlo / Mecânica Quântica de Alq3 em solução de Etanol.**

Alessandre Sampaio-Silva

*Programa de Pós-Graduação em Eng. Elétrica, UFPA, 66.075-110, Belém-PA, Brasil, Governo do Estado do Amapá, SEED, 68.900-000, Macapá-AP, Brasil*Samuel Maciel Corrêa*Programa de Pós-Graduação em Física, UFPA, 66.075-110, Belém-PA, Brasil*

Jordan Del Nero

*Departamento de Física, UFPA, 66.075-110, Belém-PA, Brasil; Divisão de Metrologia de Materiais, Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO), Duque de Caxias, RJ*

O Alq3 [tris-(8-hidroxiquinolinolato) de alumínio (III)] é um dos materiais mais empregados na pesquisa de transporte eletrônico e design de dispositivos orgânicos emissores de luz (OLEDs), devido sua extraordinária estabilidade química e sua alta eficiência de luminescência [1], o que recentemente vem atraindo muita atenção, devido seu enorme potencial de aplicações no desenvolvimento de displays finos multicoloridos. O objetivo deste trabalho funda-se na investigação das propriedades óticas e eletrônicas da interação do Alq3 (isômeros: facial, meridional e transmeridional) com ambientes líquidos (Etanol), utilizando o tratamento seqüencial Monte Carlo / Mecânica Quântica (S-MC/QM)[2], que se baseia em gerar primeiramente a estrutura líquida por simulações clássicas MC, utilizando um ensemble canônico NVT a temperatura de 298,15 K, com a interação descrita por um potencial do tipo Lennard-Jones adicionado ao de Coulomb em um sistema de uma molécula de Alq3 e 1000 de solvente; e posteriormente fazendo a análise da parte mais relevante das configurações com métodos de mecânica quântica. As geometrias e as cargas foram computadas através da Teoria do Funcional Densidade pelo funcional B3LYP, com funções de base 6-311++G\*\* e o procedimento CHELPG. A configuração inicial do sistema foi gerada na simulação aleatoriamente num estágio de termalização de 12.106 passos MC e em seguida analisada a convergência para todas as moléculas, considerando uma camada de solvatação em particular, onde separamos um total de 35 configurações para primeira camada do isômero meridional, 36 no isômero facial e 37 no isômero transmeridional do Alq3 em metanol, sendo ambas estatisticamente correlacionadas na ordem de 13 %. Com as configurações separadas utilizamos a aproximação semi-empírica INDO/S-CI para obter as propriedades médias dos observáveis, simulando por sua vez, o espectro eletrônico de absorção do sistema em solução e isoladamente no estado gasoso. Nossos resultados mostraram duas bandas de maior relevância no espectro com uma energia de transição média da ordem  $390 \pm 0,04$  nm e  $251 \pm 0,03$  nm para o isômero meridional,  $392,2 \pm 0,02$  nm e  $252 \pm 0,02$  nm para o isômero facial; e  $391,4 \pm 0,03$  nm e  $254 \pm 0,05$  nm para o isômero transmeridional do Alq3, em solução de etanol, estando de ótimo acordo com os resultados experimentais da literatura [3]. [1] C. W. Tang, S. Av. Slyke, Applied Physics Letters 51 (1987) 913-915. [2] K. Coutinho, S. Canuto, DICE Program, Universidade de São Paulo (2000). [3] T. Hoshi, K. Kumagai, K. Inoue, S. Enomoto, Y. Nobe, M. Kobayashi; Journal of Luminescence 128 (2008) 1353-1358.

