



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**ESTUDO COMPUTACIONAL DE EMISSÃO POR
FLUORESCÊNCIA ATRASADA TERMICAMENTE ATIVADA
EM MOLÉCULA DO TIPO DOADOR-ACEITADOR PARA
APLICAÇÃO EM OLEDs**

THAINÁ BRAZ HANK

Florianópolis
Julho/2019

Thainá Braz Hank

**ESTUDO COMPUTACIONAL DE EMISSÃO POR FLUORESCÊNCIA
ATRASADA TERMICAMENTE ATIVADA EM MOLÉCULA DO TIPO
DOADOR-ACEITADOR PARA APLICAÇÃO EM OLEDs**

Relatório apresentado ao Departamento de Química
da Universidade Federal de Santa Catarina,
como requisito parcial da disciplina de
Estágio II (QMC 5512)

Prof. Dr. Bernardo de Souza

Florianópolis
Julho/2019

Agradecimentos

Aproveito essa oportunidade para tentar manifestar de forma escrita toda gratidão que sinto pela minha Avó, Libória Hank. A pessoa que me proporcionou a chance que eu precisava para quebrar toda expectativa negativa criada no passado. Essa conclusão de curso é também para todas as pessoas que torceram contra desde o vestibular, muito obrigada!

Ao meu pai, Tarcisio Hank pelo apoio financeiro durante toda essa jornada e por tomar a decisão de apostar em mim.

À Filipe Gomes de Souza e Larissa da Mota Heerdt por me aguentarem sob o mesmo teto durante todos esses anos, dividindo comida e água de origem duvidosa.

À Gabriela Heerdt por ser única, a melhor amiga/prima com senso de moda que existe.

Sou muito grata à excelente profissional Natália Caon Branco, pela oportunidade de fazer parte do quadro de monitores da química básica, onde obtive grande aprendizado e amigos. Natália certamente é e será uma grande inspiração para o futuro.

Não há como completar esse trabalho sem citar meu orientador, professor Doutor Bernardo de Souza. Ele me auxiliou muito a entender a química como ciência não fragmentada e analisar um problema de forma ampla e interdisciplinar. Deixo aqui o agradecimento pela oportunidade que me foi confiada num momento em que as portas se fecharam.

Quero agradecer também à Julia Rojas, roteirista de cinema que foi a grande inspiração para a parte escrita desse trabalho e à Ana C. Schmitt que me ajudou a revisá-lo.

Ao Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho em São Paulo vinculado à UNICAMP e ao Centro Nacional de Supercomputação vinculado à UFRGS pelos recursos computacionais cedidos.

Por fim, agradeço à Universidade Federal de Santa Catarina pelo apoio institucional.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	7
2. REVISÃO DA LITERATURA	7
2.1. Luminescência	7
2.2. OLED	9
2.3. Química Computacional	11
2.4. Método Hartree-Fock	12
2.5. Teoria do Funcional de Densidade	12
2.5.1. Funcionais	14
2.6. 2-Fenotiazinadibenzotiofeno-S,S-dióxido	15
3. OBJETIVOS	17
3.1 Objetivo Geral	18
3.2 Objetivos Específicos	18
4. MATERIAL E MÉTODOS	19
4.1 Metodologia	19
4.2 Segurança em Laboratório e Tratamento de Resíduos	24
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
5.1 Benchmark	25
5.2. 2-Fenoxazinadibenzotiofeno-S,S-dióxido	35
5.3. 2-Fenoselenazinadibenzotiofeno-S,S-dióxido	38
6. CONCLUSÃO	42
7. REFERÊNCIAS	43

RESUMO

A partir da demanda de novos materiais com alta eficiência de emissão de luz para a construção de OLEDs, a molécula fenotiazinadibenzotiofeno-S,S-dióxido foi escolhida como referência de valores experimentais para encontrar um funcional híbrido ótimo na descrição desse sistema em duas conformações. Ao investigar seus erros percentuais de comprimentos e ângulos de ligação, diferença de energia entre HOMO e LUMO e a diferença de energia entre os primeiros estados excitados singleto e tripleto provenientes dos cálculos, dois funcionais mostraram resultados muito próximos aos experimentais, sendo eles B3LYP e TPSS0. Com os funcionais escolhidos, essas mesmas propriedades investigadas para a 2-Fenotiazinadibenzotiofeno-S,S-dióxido foram calculadas para 2-Fenoxazinadibenzotiofeno-S,S-dióxido e 2-Fenoselenazinadibenzotiofeno-S,S-dióxido, onde na primeira um átomo de enxofre foi substituído por um átomo de oxigênio e na segunda o mesmo átomo de enxofre foi substituído por um átomo de selênio. As duas moléculas estudadas após a escolha dos funcionais apresentaram resultados muito semelhantes aos da 2-Fenotiazinadibenzotiofeno-S,S-dióxido, tanto nas diferenças entre os orbitais de fronteira, quanto nas diferenças entre os estados excitados, para ambas conformações. Como elas mostraram os primeiros estados excitados muito próximos entre si, há o indicativo de um alto valor de constante de cruzamento intersistemas reverso e a possibilidade de emissão eficiente por fluorescência atrasada termicamente ativada.

Palavras-chave: TADF, DFT, OLED.

1. INTRODUÇÃO

A construção de dispositivos emissores de luz cada vez melhores e mais sustentáveis demanda muita pesquisa por novos materiais luminescentes com alta eficiência. A fim de orientar a pesquisa experimental, é possível realizar um estudo teórico fotofísico em um determinado material bem conhecido para investigar propriedades relevantes como a diferença de energia entre estados excitados e a localização da densidade eletrônica em materiais ainda não sintetizados.

Entre os materiais emissores de luz comerciais, os mais utilizados para acessar o decaimento, também por estados tripleto, são os constituídos de metais pesados como o Irídio. Como alternativa para uma tecnologia mais verde são procuradas rotas livres de metais pesados, mas que também acessem estados tripletos.

Uma estratégia para obter um material emissor de luz de alta eficiência é converter estados tripletos não (ou pouco) emissivos em estados singletos emissivos. Para isso é necessário que a diferença de energia entre os estados singleto e tripleto excitados seja idealmente da ordem da energia térmica. Com o estudo computacional é possível prever quais moléculas tendem a satisfazer os requisitos para emissão de alta eficiência, o que aperfeiçoa o trabalho experimental e o torna mais sustentável.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Luminescência

No início do século XVII, o filósofo Fortunio Liceti publicou um relato em seu livro sobre uma emissão de luz não térmica. Ele foi inspirado por uma rocha encontrada por um sapateiro na região de Bolonha, que quando exposta à luz solar passava a emitir luz por horas. Esse fenômeno já era conhecido pelo termo “phosphor” desde a idade média, mas a rocha de Bolonha o popularizou pelo continente europeu.¹

Um pouco antes desse acontecimento, em 1565 Nicolás Monardes divulgou uma cor azul proveniente do extrato da madeira de uma árvore, o fenômeno por trás dessa cor azul posteriormente ficou conhecido como fluorescência, termo atribuído por G. G. Stokes.² A IUPAC atualmente define luminescência como emissão espontânea de radiação de uma espécie eletrônica ou vibracionalmente excitada que não está em equilíbrio térmico com o ambiente.³

A luminescência é dividida em duas categorias: fluorescência e fosforescência. O fenômeno de luminescência ocorre por fluorescência quando há decaimento com emissão de fótons de um estado de maior energia para um de menor energia mantendo a mesma multiplicidade de spin. Já a fosforescência é o decaimento por emissão de luz com alteração na multiplicidade de spin. A fluorescência possui tipicamente taxas de emissão maiores em relação à fosforescência, bem como tempos de vida geralmente mais curtos.⁴ Os fenômenos de fluorescência e fosforescência podem ser exemplificados utilizando o diagrama de Perrin-Jablonski (**Figura 1**), onde S_0 simboliza o estado fundamental, S_1 o primeiro estado singlete excitado e T_1 o primeiro estado tripleto excitado.

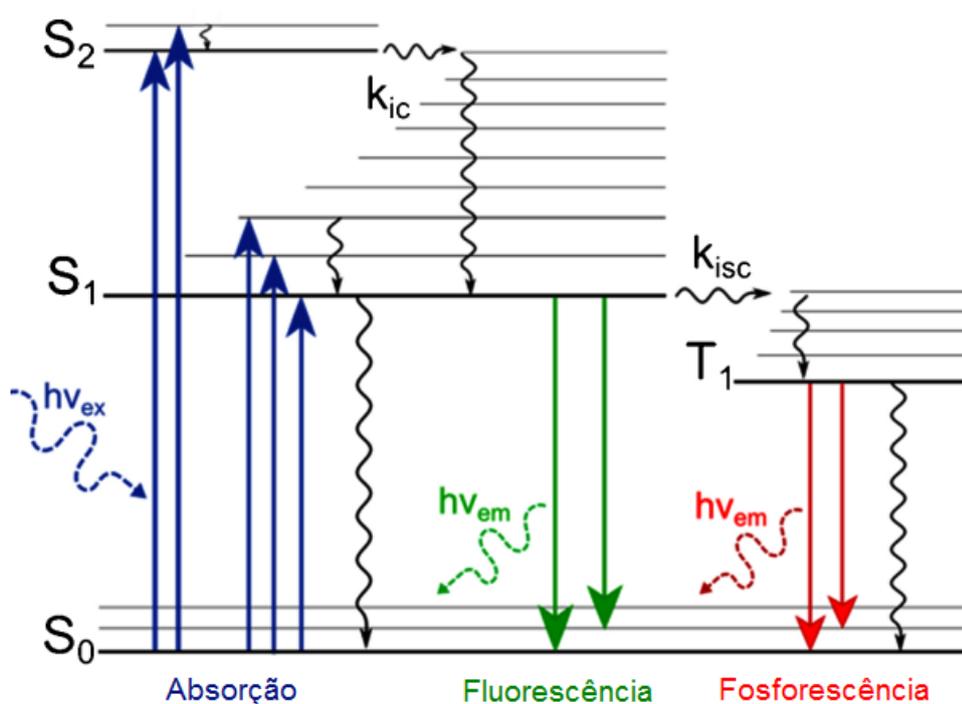


Figura 1. Diagrama de Jablonski (Adaptado da ref. 5).

Quando a molécula absorve um fóton ela pode passar do estado fundamental para um estado vibracional de um estado eletrônico excitado de mesma multiplicidade de spin. Em geral, a molécula relaxa rapidamente de forma não radiativa até o estado vibracional de menor energia do primeiro estado eletrônico excitado, esse fenômeno é conhecido como conversão interna (IC) e ocorre normalmente em 10^{-12} s ou menos.⁴

Em contrapartida, a molécula no estado singlete excitado pode sofrer alteração na multiplicidade de spin para o estado tripleto, esse fenômeno é chamado

cruzamento intersistemas (ISC, do inglês *Intersystem Crossing*). Após o ISC, a molécula pode decair emitindo luz por fosforescência, simplesmente decair de modo não radiativo ou ainda sofrer o cruzamento intersistemas reverso (RISC, do inglês *Reverse Intersystem Crossing*) que consiste na mudança de um estado tripleto excitado em um estado singleto excitado. Como a energia do estado singleto excitado é geralmente maior que a do tripleto, a diferença de energia entre eles deve ser da ordem da energia térmica para o RISC ocorrer.⁶

Um grande número de moléculas com decaimento via fluorescência atrasada termicamente ativada foi publicado recentemente.^{7,8,9} O tema é de grande relevância para a área de fotofísica com ampla aplicação na construção de dispositivos emissores de luz. De acordo com a IUPAC, existem três tipos de fluorescência atrasada. A fluorescência atrasada tipo (E), tipo (P) e fluorescência de recombinação.

A fluorescência atrasada tipo (E) também denominada fluorescência atrasada termicamente ativada (TADF, do inglês *Thermally Activated Delayed Fluorescence*) consiste no processo em que o primeiro estado excitado singleto se torna populado por transições não radiativas termicamente ativadas a partir do primeiro estado excitado tripleto.¹⁰

O mecanismo de emissão da TADF demonstra a conversão de estados tripletos não emissivos em estados singletos emissivos.¹¹ Para obter moléculas orgânicas com alta eficiência no decaimento via TADF é ideal ter uma pequena diferença de energia entre os estados tripleto e singleto excitados e um alto valor de acoplamento spin-órbita, aumentando a probabilidade do cruzamento intersistemas reverso. Outro fator relevante para se obter TADF de alta eficiência é suprimir caminhos de decaimento não radiativos dos estados tripleto e singleto excitados para alcançar alto rendimento quântico de fluorescência e grande tempo de vida.¹²

2.2. OLED

Os diodos orgânicos emissores de luz (OLED, do inglês *Organic Light Emitting Diode*) são dispositivos eletroluminescentes com uma arquitetura de monocamada de materiais semicondutores. Eles são usados atualmente em uma variedade de aplicações eletrônicas, entre elas smartphones, notebooks, televisores, etc. Melhorar sua eficiência eletroluminescente e vida útil são os grandes desafios em torno dos OLEDs modernos.⁶

As camadas do OLED são dispostas uma sobre a outra na forma de sanduíche entre um ânodo e um cátodo. As cargas formadas migram e se recombinaem na camada emissora produzindo um éxciton, que é uma quasipartícula proveniente da interação eletrostática entre um elétron no estado excitado e um buraco em um material semiconductor. O éxciton produzido na camada emissora retorna ao estado fundamental emitindo luz, podendo estar inicialmente na forma de uma molécula em seu estado singleto ou tripleto excitados.¹³

Por estatística, a eficiência máxima de spin para moléculas fluorescentes é de 25% para apenas singleto emissora e 100% para moléculas singleto e tripleto emissoras. Então, para alcançar maior eficiência de spin é necessário favorecer o fenômeno de cruzamento intersistemas.

Uma estratégia muito utilizada na pesquisa é desenvolver complexos organometálicos baseados em átomos pesados para aumentar a constante de acoplamento spin-órbita, misturando os estados excitados singleto e tripleto, o que em geral favorece o cruzamento intersistemas. Nessa classe de materiais, os mais explorados tanto comercialmente quanto por finalidade acadêmica são os complexos de Ir(III) devido às suas propriedades de estabilidade térmica e rendimento quântico elevados. Outros complexos também são explorados como os baseados em Pt(II) e Ru(II), mas devido à baixa disponibilidade e alto custo dos metais utilizados nesta classe de materiais a pesquisa é direcionada a encontrar alternativas mais acessíveis, com eficiência e estabilidade similar.¹³

Em 2013 foi demonstrado um caminho para eletroluminescência de alta eficiência em OLEDs com base em compostos aromáticos com energia pequena entre os estados singleto e tripleto excitados. Devido a essa pequena diferença de energia o cruzamento intersistemas reverso se torna mais eficiente e resulta no decaimento radiativo por TADF.⁶

Tem-se conhecimento de que a constante do cruzamento intersistemas reverso, k_{RISC} , é proporcional a uma exponencial cuja a variável é diretamente dependente da diferença de energia entre os estados excitados singleto e tripleto ΔE_{st} , como é possível ver na proporcionalidade 1, onde k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura.¹⁴

$$k_{RISC} \propto \exp(-\Delta E_{st}/k_B T) \quad (1)$$

A diferença de energia ΔE_{st} é proporcional ao recobrimento entre a função de onda inicial e final da transição correspondente ao estado singlete. É preciso levar em consideração que a constante de fluorescência k_F e k_{RISC} estão intimamente conectadas, pois um alto valor de constante k_F originário de um recobrimento efetivo entre os orbitais de fronteira pode aumentar o ΔE_{st} e reduzir k_{RISC} .¹⁴

Por isso, materiais emissores via TADF são geralmente construídos a partir de uma estrutura química específica.¹² São visados sistemas intramoleculares torcidos entre os grupos doador e aceitador de elétrons, o HOMO é majoritariamente localizado na parte doadora, assim como o LUMO é posicionado na parte aceitadora. Ao aumentar o ângulo entre os grupos D-A de forma a deixá-los mais ortogonais entre si há uma minimização da integral de troca, resultando em um menor valor de k_F e ΔE_{st} . Essa estrutura tem por objetivo minimizar o recobrimento espacial entre o HOMO e o LUMO, deixando-se os estados singlete e tripleto excitados próximos entre si, resultando em uma maior k_{RISC} . Moléculas do tipo doadora-aceitadora-doadora também são exploradas para emissão via TADF, mas foge ao escopo desse trabalho.¹⁵

2.3. Química Computacional

A química computacional é um ramo da química que utiliza simulações para resolver problemas de sua área. São usados fundamentos da química teórica na forma de algoritmos, que em conjunto formam programas de computador destinados a calcular propriedades ou estruturas com relevância científica. Em seu início, mostrou-se crucial em conjunto com a mecânica quântica para as discussões acadêmicas em torno das partículas subatômicas e suas observações espectroscópicas.

Atualmente a química computacional se faz presente em várias áreas do conhecimento.^{16,17} Uma delas é a síntese de novos materiais de interesse fotofísico. Dentre esses novos materiais sendo desenvolvidos, estão as moléculas emissoras via fluorescência atrasada termicamente ativada. Essa nova classe de moléculas orgânicas, dentro de uma série análoga, pode ser descrita teoricamente em termos de seus orbitais de fronteira.¹³ Para esses cálculos são utilizadas teorias da química computacional e neste trabalho em específico são utilizados o método Hartree-Fock e a Teoria do funcional da densidade.

2.4. Método Hartree-Fock

O método Hartree-Fock foi primeiramente desenvolvido por Douglas Hartree e precisou de várias correções para se adequar conforme as discussões de mecânica quântica avançavam. Hartree também se deparou com o problema de que seu Hamiltoniano de um elétron precisava da função de onda já conhecida para se resolver as equações. Tentando resolver esse problema, ele propôs o método do campo auto consistente (SCF, do Inglês *Self Consistent Field*), em que num primeiro momento o cálculo partiria de um palpite de funções de onda para todos os orbitais ocupados. Obtendo-se o conjunto de funções de onda calculadas, essas então fariam parte do próximo palpite e esse processo se repetiria até a convergência do resultado em certo nível de restrição.¹⁸

Outro problema era a solução para a função de onda com mais de um elétron, já que para obtê-la havia necessidade de considerar aproximações. Então foi considerado que o Hamiltoniano total seria simplesmente a soma dos operadores de um elétron e que suas autofunções seriam produtos de spin orbitais de um elétron. Mas o produto de Hartree não satisfazia a antissimetria das funções de onda e, para isso, a função de onda passou a ser descrita pelos determinantes de Slater, onde a função de onda de N elétrons era formada a partir de uma combinação linear de um produto de funções de onda de um elétron de modo a satisfazer o princípio de antissimetria.

Usando os determinantes de Slater, o método HF passou a considerar correlação de troca, porém este não é o único tipo de correlação eletrônica necessária para descrever um sistema químico com boa precisão computacional. O potencial de Hartree, contido na equação de Schrödinger do método HF, é descrito matematicamente de modo em que cada elétron é afetado por todos os outros apenas por uma média deles, o que pode significar grandes erros em sistemas de N elétrons por não descrever a correlação eletrônica. A fim de incluir correlação eletrônica no método HF surgiram vários outros métodos chamados métodos pós-Hartree-Fock.¹⁹

2.5. Teoria do Funcional de Densidade

O campo da teoria do funcional da densidade se fundamenta em dois teoremas matemáticos provados por Kohn e Hohenberg e a derivação de várias equações por Kohn e Sham em torno de 1960. O primeiro teorema diz que a energia do estado

fundamental proveniente da equação de Schrödinger é um funcional único da densidade eletrônica. Ou seja, a partir de informações da densidade eletrônica é possível acessar informações da função de onda do estado fundamental.

Na matemática uma equação funcional é uma equação na qual as variáveis são representadas por funções, então o resultado obtido por Hohenberg e Kohn retrata que a energia do estado fundamental pode ser expressa como um funcional onde a variável é a função que descreve a densidade eletrônica, por isso esse campo é conhecido como teoria do funcional da densidade.^{18,19}

O segundo teorema de Hohenberg e Kohn diz que a densidade eletrônica que minimiza a energia do funcional geral é a densidade eletrônica verdadeira correspondente à completa solução da equação de Schrödinger. Esse princípio variacional é utilizado na prática com funcionais aproximados. A energia do funcional pode ser escrita como a soma de dois termos, a parte energia “conhecida” e a parte de correlação e troca.

No primeiro termo temos a energia cinética, as interações coulombicas entre pares de elétrons e interações coulombicas entre pares de núcleos. O segundo termo é o funcional de correlação e troca, que é definido para incluir todos os efeitos de mecânica quântica não incluídos no termo “conhecido”. Uma correção incluída nesse segundo termo é para o problema contido ainda no primeiro termo, o potencial de Hartree na forma de Kohn-Sham descreve o elétron e sua interação com a densidade eletrônica total, mas esse elétron descrito está também contido na densidade eletrônica total. Esse problema é conhecido como *self-interaction*, onde o elétron descrito “sente” a si mesmo.¹⁹

Como o funcional de correlação e troca universal de Kohn e Sham não é conhecido, foram criados vários funcionais aproximados na literatura com o passar dos anos. Como cada funcional descreve de modo diferente cada sistema estudado, há certa dificuldade em sua escolha para calcular propriedades de um grupo de moléculas.²⁰

Em 1984 foi publicada uma extensão da teoria do funcional de densidade por Runge e Gross, ela ficou conhecida como teoria do funcional de densidade dependente do tempo (TD-DFT, do inglês *Time Dependent - Density Functional Theory*) e pode ser utilizada para o cálculo de estados excitados.²¹

2.5.1. Funcionais

O funcional da densidade local (LDA, do inglês *Local Density Approximation*) é um funcional de correlação e troca aproximado muito simples, que utiliza como parâmetro a densidade em cada ponto. Ele é usado em sistemas de camada fechada, ou seja, no qual todos os elétrons estão emparelhados. De maneira análoga, existe o funcional de correlação e troca da densidade de spin local (LSDA, do inglês *Local Spin Density Approximation*). Utilizado em sistemas de camada aberta, distinguindo-se do LDA apenas pelo tratamento das densidades alfa e beta.²⁰

Entretanto, a densidade eletrônica de uma molécula não é espacialmente uniforme. Uma maneira de melhor descrever essa variação no espaço na teoria do funcional da densidade é levar em consideração não só o valor pontual de densidade, mas seu gradiente. A partir dessa ideia foram construídos funcionais de correlação e de troca que incluem essa correção de gradiente, eles são conhecidos como GGA, do inglês *generalized gradient approximation*.¹⁸

Após o surgimento das correções do gradiente de densidade eletrônica, abriu-se a discussão para correções que abrangem a segunda derivada da densidade, como por exemplo o Laplaciano. Esses funcionais de correlação e troca foram construídos de modo a utilizar processamento computacional semelhante ao de funcionais GGA e em geral apresentam maior precisão na descrição dos sistemas estudados. Eles são chamados de meta-GGA, B95, B98 e KCIS são alguns exemplos.¹⁸

Durante o início da década de 90 houve a ideia de combinar funcionais de correlação e troca com alguma parte da troca do método Hartree-Fock. Esses funcionais foram denominados híbridos e utilizam o termo de troca do método HF aliado aos funcionais de troca e correlação GGA.^{20,22} De modo semelhante, foram construídos funcionais híbridos utilizando os funcionais de correlação e troca meta-GGA.²³

A escolha do conjunto de funcionais para o estudo da molécula 2-fenotiazinadibenzotiofeno-S,S-dióxido levou em consideração a necessidade de compor um grupo de funcionais de diferentes tipos. Um funcional híbrido GGA muito utilizado é o chamado B3LYP.²⁴ Ele é um funcional de correlação e troca do tipo híbrido, composto pelo funcional de troca Becke 88 e pelo funcional de correlação de Lee, Yang e Parr.^{25,26} A influência de seus termos é regida por três coeficientes, que foram ajustados de modo a descrever resultados experimentais.

Outro funcional híbrido escolhido foi o PBE0, por apresentar bons resultados em cálculos de estado excitado em sistemas orgânicos via TD-DFT. O PBE0 é composto do funcional de correlação e troca de Perdew, Burke e Ernzerhof e do funcional de troca exata do HF, em diferentes proporções.²⁷

A fim de diversificar o conjunto de funcionais testados, outra escolha foi o funcional ω B97X. Ele se trata de um funcional híbrido com correção de longo alcance, que mistura uma pequena fração do funcional de troca do HF em curtas distâncias e proporções equivalentes de HF de longo alcance em relação ao funcional de correlação e troca B97.²⁸

De modo semelhante foram também escolhidos os funcionais M062X e TPSS0, ambos são funcionais híbridos meta-GGA. M062X foi construído por Zhao e Truhlar em 2008, baseado em outro funcional proposto em 2006 chamado M06-HF, porém com duas vezes mais contribuição do termo da energia de troca do método HF.^{29,30}

O funcional TPSS0 é uma variação do funcional TPSS que foi proposto por Tao, Perdew, Staroverov e Scuseria em 2003, e de maneira semelhante a PBE0, é utilizado 0,25 de valor de constante que define a contribuição da energia de troca proveniente do método HF.^{31,32}

2.6. 2-Fenotiazinadibenzotiofeno-S,S-dióxido

A 2-Fenotiazinadibenzotiofeno-S,S-dióxido, que neste trabalho será chamada de 2k, é uma molécula luminescente via TADF. Ela teve suas propriedades físicas amplamente estudadas e bem descritas, como as energias dos primeiros estados excitados, sua diferença de energia entre HOMO e LUMO e estrutura de raios X.¹²

Sua estrutura é constituída por uma parte doadora e uma parte aceitadora de elétrons, associadas por meio de uma ligação simples. O fragmento doador da estrutura é baseado em uma fenotiazina e em um dibenzotiofeno no fragmento aceitador (**Figura 2**).

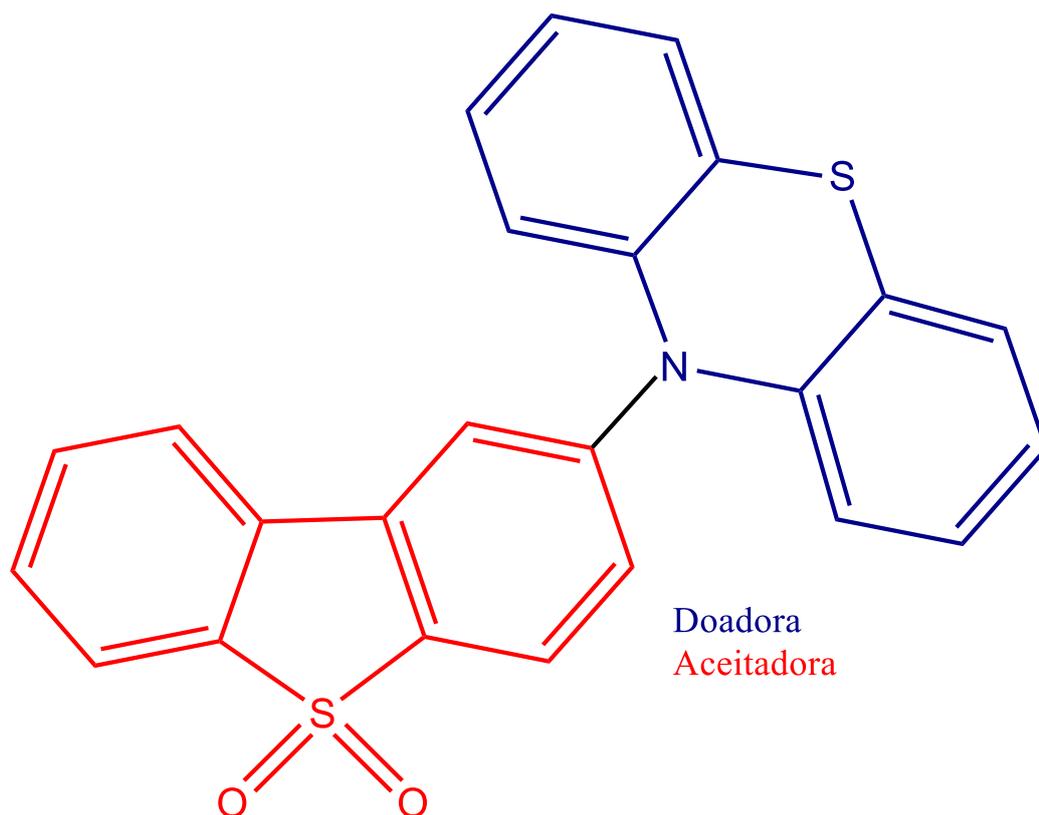


Figura 2. Representação da estrutura química da molécula 2k.

Como os fragmentos da molécula 2k são associados por uma ligação simples entre o átomo de nitrogênio proveniente da fenotiazina e o carbono do dibenzotiofeno, ela possui mais de uma conformação possível dependendo do ângulo entre esses dois grupos. Há duas principais conformações: coplanar e ortogonal (exemplo na **Figura 3**).

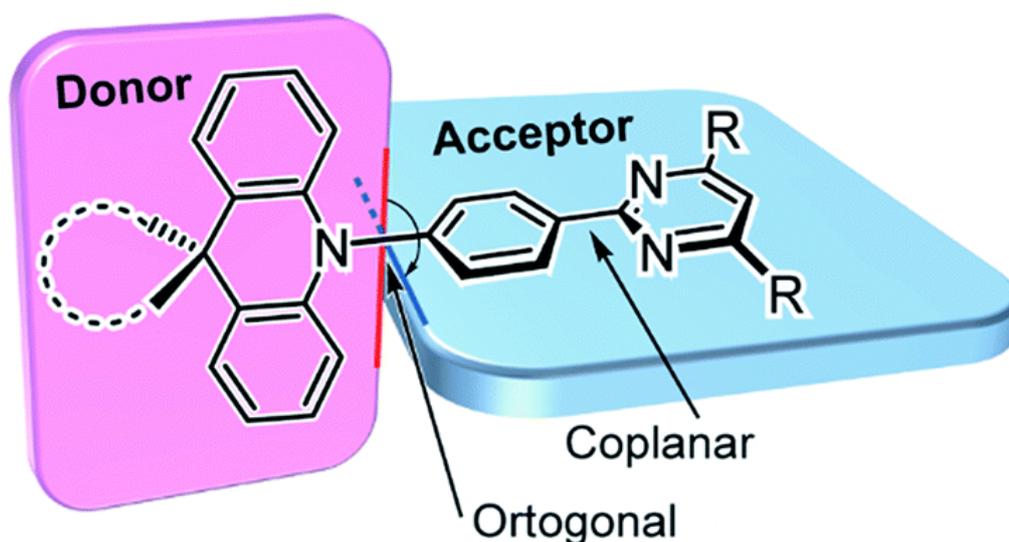


Figura 3. Representação de duas conformações para uma molécula do tipo Doadora-Aceitadora (Adaptado da ref. 33).

A partir da energia livre de Gibbs obtida por cada funcional com simulação de solvente serão calculadas as constantes de equilíbrio entre a conformação coplanar e a ortogonal, de modo a obter a proporção entre elas para a molécula 2k, ou seja, investigando uma possível preferência em solução.

Utilizando a química computacional será também possível obter as energias dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO, bem como suas distribuições gráficas. Relacionando a diferença entre eles e a ΔE_{st} no estado excitado haverá um indicativo da possibilidade das moléculas investigadas serem emissoras de alta eficiência via TADF e candidatas a compor dispositivos emissores de luz.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Obter a partir de cálculos uma boa descrição teórica da molécula 2-fenotiazinadibenzotiofeno-S,S-dióxido, a fim de reproduzir seus resultados experimentais e prever propriedades eletrônicas de outras duas moléculas semelhantes.

3.2 Objetivos Específicos

- Calcular a geometria fundamental e suas frequências vibracionais correspondentes para a molécula 2-fenotiazinadibenzotiofeno-S,S-dióxido utilizando cinco funcionais diferentes;
- Calcular as energias do primeiro estado excitado singleto e tripleto da molécula 2-fenotiazinadibenzotiofeno-S,S-dióxido utilizando modelo de solvatação de tolueno e diclorometano;
- Escolher o funcional que melhor reproduzir os dados experimentais de geometria, diferença de energia entre HOMO e LUMO e a diferença de energia entre os primeiros estados excitados singleto e tripleto;
- Utilizar o funcional escolhido para calcular e prever as mesmas propriedades de estado fundamental e excitado de duas moléculas semelhantes à 2-fenotiazinadibenzotiofeno-S,S-dióxido.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Metodologia

A fim de se obter um *benchmark*, a geometria do estado fundamental da molécula 2k foi otimizada no vácuo em duas conformações diferentes utilizando-se cinco funcionais (**Tabela 1**). As frequências vibracionais também foram calculadas nessa etapa para corroborar o resultado de geometria de menor energia. A base a ser utilizada na etapa de otimização de geometria corresponde a triplo zeta sem polarização extra de orbitais f: def2-TZVP(-f), para os cálculos de energia será usada a mesma def2-TZVP mas com a polarização extra e modelo de solvatação universal de densidade SMD de tolueno para o estado fundamental. Para os cálculos de energia do estado excitado será utilizado SMD de tolueno e diclorometano de modo a verificar a influência da variação de solvente.

Tabela 1. Lista de funcionais utilizados para o *benchmark* da molécula 2k.

Funcionais
B3LYP
PBE0
ω B97X
M062X
TPSS0

As geometrias obtidas foram analisadas de forma comparativa à geometria experimental. A avaliação se deu por meio de sete comprimentos de ligação, sendo eles: C10-C11, C11-C12, C12-S1, Oa-S2, C3-S2, N1-C7 e C6-N1, conforme **Figura 4**, incluindo a análise direta do ângulo diedro C1-C6-N1-C7 para ambas conformações.

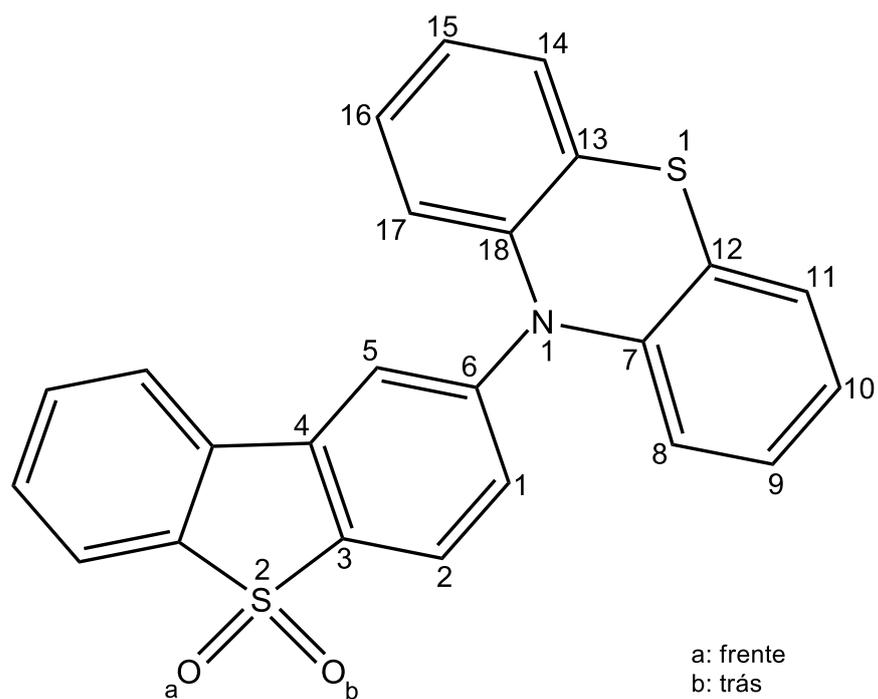


Figura 4. Representação dos comprimentos de ligação selecionados da 2k.

Sete ângulos de ligação também foram analisados, sendo eles: OSC1, OSO2, CNC3, SCC4, NCC5, CCC6 e CCC7 para a conformação coplanar, como exibido na **Figura 5**. Os valores experimentais foram extraídos da difração de raios X da molécula 2k já publicada.

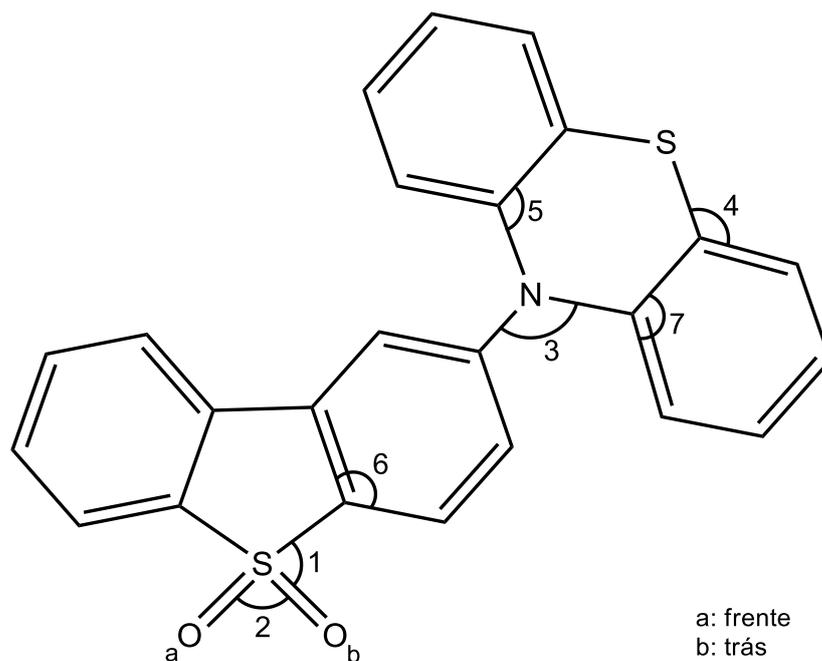


Figura 5. Representação dos ângulos de ligação selecionados para o estudo da conformação coplanar da 2k.

Para conformação ortogonal foi necessária uma adaptação na comparação de ângulos. Como não há registro na literatura sobre estrutura de raios X elucidada para essa conformação da molécula, foi utilizada a estrutura de raios X publicada referente a 2k simétrica (**Figura 6**).

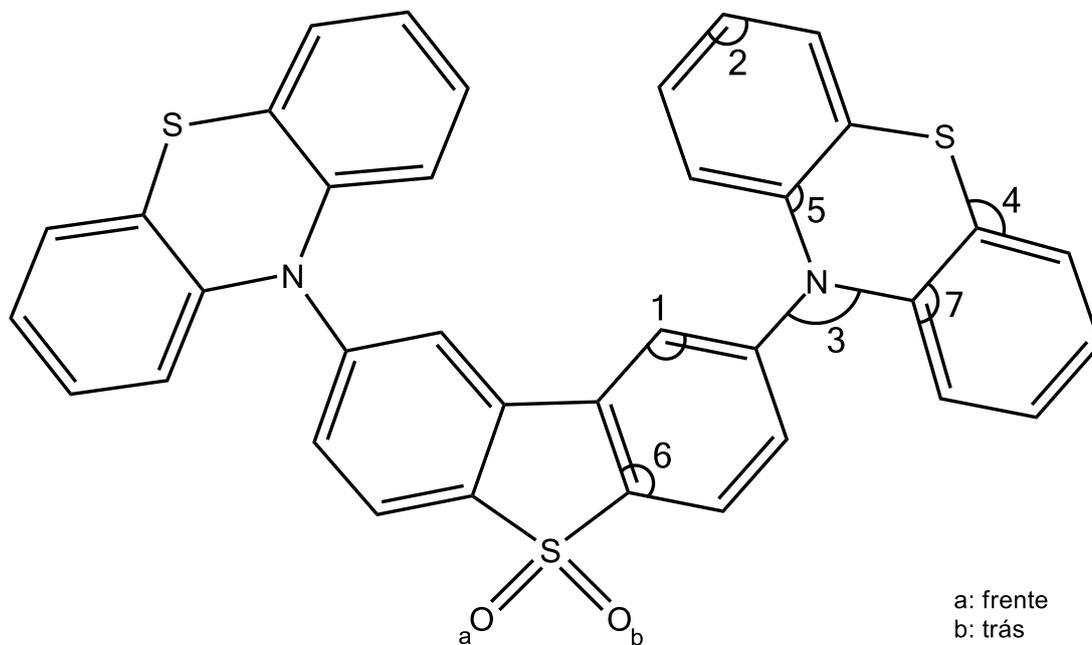


Figura 6. Representação da estrutura química da 2k Simétrica e dos ângulos de ligação selecionados.

Também para o *benchmark* foram calculadas, a partir de cada funcional, as energias de HOMO e LUMO. As diferenças de energias obtidas foram diretamente comparadas ao resultado experimental proveniente da voltametria cíclica encontrado na literatura. Como a voltametria cíclica foi conduzida em tolueno, introduziu-se a correção de solvente no cálculo.

As energias dos primeiros estados excitados singlete e tripleto foram calculadas via TD-DFT para cada funcional, com variação da simulação de solvente de tolueno e diclorometano. A fim de observar como cada funcional se comporta com essa mudança frente as medidas experimentais realizadas nesses solventes. Os cálculos de TD-DFT foram conduzidos sem a aproximação de Tamm-Dancoff e sem a otimização da geometria referente ao estado excitado.

Dois moléculas semelhantes à 2k foram escolhidas para investigação de suas propriedades luminescentes, de modo a estudar as conformações coplanar e ortogonal de cada uma delas. A escolha dessas duas moléculas se deu por meio da variação de heteroátomos chave, a fim de manter a maior parte de suas características estruturais, mas também provocar uma alteração em seu acoplamento spin-órbita.

A primeira delas é a 2-Fenoxazinadibenzotiofeno-S,S-dióxido (2kOxi), onde o átomo de enxofre do grupo doador da 2k foi substituído por um átomo de oxigênio (Figura 7).

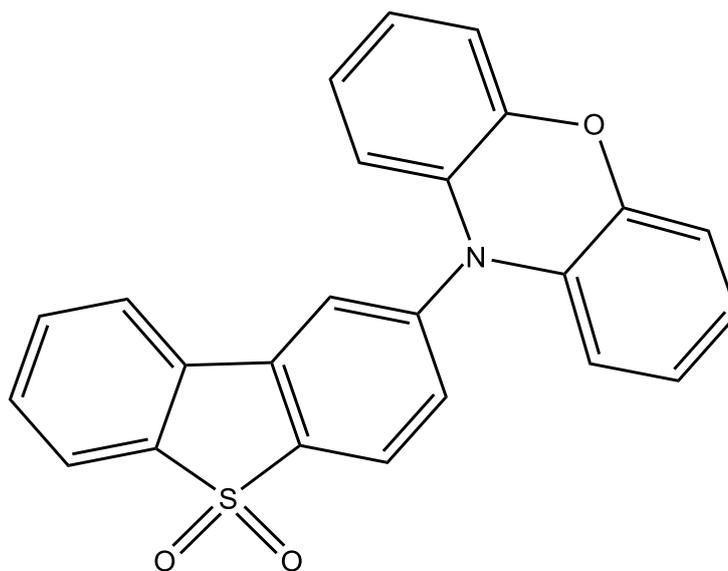


Figura 7. Representação da estrutura química da molécula 2kOxi.

E a seguinte é a 2-Fenoselenazinadibenzotiofeno-S,S-dióxido (2kSe), onde o átomo de enxofre do grupo doador da 2k é substituído por um átomo de selênio (Figura 8).

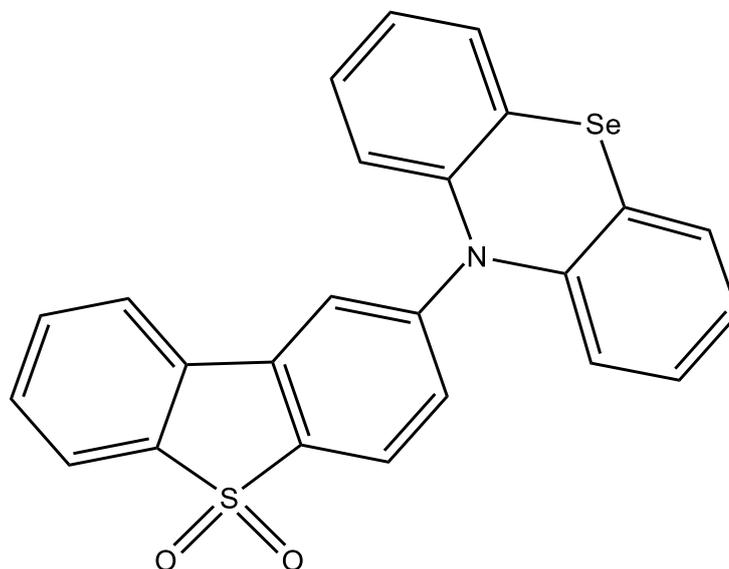


Figura 8. Representação da estrutura química da molécula 2kSe.

O software Mercury foi utilizado para visualização de todas as estruturas moleculares, sejam elas experimentais ou calculadas. Ele também foi utilizado para obter os comprimentos e ângulos de ligação, para análise de melhor funcional ao descrever a geometria do estado fundamental da molécula 2k. Para construção dos espectros de UV-Vis calculados foi usado o software de interface gráfica Gabedit em conjunto com o *software* Origin. O *software* Avogadro foi utilizado para a visualização dos orbitais moleculares obtidos.

Os cálculos de otimização e propriedades das moléculas estudadas foram executados por meio do *software* Orca, desenvolvido no instituto Max Planck na Alemanha. A infraestrutura de processamento foi utilizada de forma remota, através do protocolo *Secure Shell*. Dois centros computacionais foram usados para produção deste trabalho, sendo eles: Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho de São Paulo (CENAPAD-SP) e Centro Nacional de Supercomputação (CESUP), onde o primeiro é vinculado à Universidade de Campinas (Unicamp) e o último à Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

4.2 Segurança em Laboratório e Tratamento de Resíduos

O trabalho experimental em química requer alto nível de atenção devido aos riscos envolvidos na manipulação de reagentes e equipamentos. Como o desenvolvimento deste trabalho foi inteiramente dedicado a parte computacional da química, as regras que aqui se aplicam são referentes a segurança em laboratório de informática. Resíduos também não foram gerados, reduzindo o impacto ambiental apenas ao consumo de energia elétrica de funcionamento e refrigeração dos servidores utilizados para o processamento dos cálculos.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Benchmark

Ao observar os resultados de cada funcional para a descrição da molécula 2k na conformação coplanar na **Tabela 2**, é possível notar que em termos de descrição de geometria o funcional que apresentou menor erro percentual, tanto de diferença de comprimento (0,31%), como de ângulo de ligação (0,13%) foi o TPSS0. Ele foi seguido de perto por PBE0, que apresentou 0,36% de erro percentual de diferença de comprimento de ligação e 0,24% de diferença de ângulo de ligação. Já o famoso B3LYP aparece com 0,58% de diferença de comprimento de ligação e 0,26% de diferença de ângulo de ligação, mesmo estando entre os dois piores funcionais para descrever a diferença de comprimento de ligação entre os funcionais aqui estudados, é preciso levar em consideração que todos os funcionais apresentaram erros baixos para a descrição de geometria fundamental. Ao observar os valores dos ângulos diedros referentes à conformação coplanar para cada funcional nota-se que ω B97X exibe o ângulo que mais se aproxima do valor experimental de $18,10^\circ$.¹² Ainda assim B3LYP, PBE0 e TPSS0 mostram ângulos diedros relativamente pequenos, diferentemente de M062X que exibe ângulo diedro elevado para a conformação coplanar.

Tabela 2. Conjunto de erros percentuais médios para a descrição de comprimento e ângulo de ligação na conformação coplanar.

Funcional	Erro percentual médio de comprimento de ligação (%)	Erro percentual médio de ângulo de ligação (%)	Ângulo diedro C1-C6-N1-C7 (°)
B3LYP	0,58	0,26	27,41
PBE0	0,36	0,24	27,70
ω B97X	0,39	0,68	22,46
M062X	0,82	0,68	51,51
TPSS0	0,31	0,13	7,61

Ainda no estado fundamental, na **Tabela 3** é possível observar que a melhor descrição para a diferença de energia entre HOMO e LUMO na conformação coplanar

ficou com o funcional B3LYP, com 4,21 eV de *gap* frente a 2,45 eV experimental. PBE0 e TPSS0 também apresentaram valores mais próximos, sendo 4,58 eV e 4,69 eV respectivamente. Já M062X e ω B97X se mostraram menos relevantes com 6,31 eV e 8,69 eV respectivamente.

Tabela 3. Conjunto de descrições para diferença de energia entre HOMO e LUMO na conformação coplanar da 2k.

Energia (eV)	Experimental	B3LYP	PBE0	ω B97X	M062X	TPSS0
HOMO	-5,40*	-5,91	-6,23	-8,43	-7,31	-6,23
LUMO	-2,95*	-1,70	-1,65	0,27	-0,99	-1,55
ΔE	2,45*	4,21	4,58	8,69	6,31	4,69

*conforme ref. 12.

Na parte referente ao estado excitado com simulação de solvente tolueno o funcional com a melhor descrição da conformação coplanar da molécula 2k foi o B3LYP. Conforme exibido na **Tabela 4**, a diferença entre os estados excitados singleto e tripleto experimentalmente foi de -0,04 eV e o cálculo com o funcional B3LYP resultou em 0,49 eV, mostrando o grande poder descritivo do funcional para sistemas orgânicos relativamente pequenos. O segundo melhor resultado de estado excitado ficou com PBE0 nessa conformação, sendo de 0,75 eV.

Tabela 4. Conjunto de resultados referentes as energias dos estados excitados singleto e tripleto na conformação coplanar e solvente tolueno.

Estado (eV)	Experimental	B3LYP	PBE0	ω B97X	M062X	TPSS0
Singleto	2,57*	3,32	3,55	4,56	4,14	3,66
Tripleto	2,61*	2,83	2,79	2,98	3,16	2,68
ΔE_{st}	-0,04*	0,49	0,75	1,58	0,98	0,97

*conforme ref. 12.

TPSS0 apresenta o terceiro melhor resultado para ΔE_{st} , valor muito próximo do obtido pelo funcional M062X, que também é meta-GGA. Mas esse desempenho de M062X não é mantido quando analisado em conjunto com os resultados provenientes do estado fundamental.

Quando o solvente é alterado para diclorometano (**Tabela 5**), os dois melhores funcionais B3LYP e PBE0 mantêm suas colocações, porém o terceiro melhor TPSS0 se aproxima bastante do valor encontrado para PBE0.

Tabela 5. Conjunto de resultados referentes as energias dos estados excitados singleto e tripleto na conformação coplanar e solvente diclorometano.

Estado (eV)	Experimental	B3LYP	PBE0	ω B97X	M062X	TPSS0
Singleto	2,42*	3,27	3,50	4,57	4,14	3,37
Tripleto	2,61*	2,83	2,80	2,98	3,16	2,65
ΔE_{st}	-0,19*	0,44	0,70	1,58	0,98	0,73

*conforme ref. 12.

É possível notar que para a conformação coplanar os funcionais não descrevem o estado excitado tripleto como de mais alta energia em relação ao estado singleto, como é mostrado pelo resultado experimental. No artigo do estudo da 2k os autores consideram que a molécula possui orientação ortogonal entre seus grupos doador e aceitador quando em solução, ambiente no qual os resultados experimentais foram obtidos.¹²

Já para conformação ortogonal em termos de geometria fundamental, na **Tabela 6** nota-se que ω b97x apresentou o menor erro percentual (0,24%) para diferença de comprimento de ligação e TPSS0 (0,48%) para menor erro de diferença de ângulo. Mas de modo semelhante à conformação coplanar todos os funcionais estudados apresentaram erros pequenos. O ângulo diedro selecionado mostra na conformação ortogonal pouca alteração entre os funcionais testados em relação a conformação coplanar, os valores exibidos são também mais próximos ao ângulo diedro experimental, cujo o valor é de 104,44°.¹²

Tabela 6. Conjunto de erros percentuais médios para a descrição de comprimento e ângulo de ligação na conformação ortogonal.

Funcional	Erro percentual médio de comprimento de ligação (%)	Erro percentual médio de ângulo de ligação (%)	Ângulo diedro C1-C6-N1-C7 (°)
B3LYP	0,64	0,62	82,85
PBE0	0,38	0,55	82,38
ω B97X	0,24	0,50	79,39
M062X	0,58	0,85	118,04
TPSS0	0,28	0,48	82,18

Na **Tabela 7** é possível notar que o valor que mais se aproximou do valor experimental (2,45 eV) corresponde ao funcional B3LYP (3,30 eV) para diferença de energia entre HOMO e LUMO na conformação ortogonal, seguido pelo resultado de TPSS0 (3,85 eV).

Tabela 7. Conjunto de descrições para diferença de energia entre HOMO e LUMO na conformação ortogonal.

Energia (eV)	Experimental	B3LYP	PBE0	ω B97X	M062X	TPSS0
HOMO	-5,40*	-5,33	-6,28	-7,76	-6,99	-5,65
LUMO	-2,95*	-2,03	-1,65	0,01	-1,22	-1,80
ΔE	2,45*	3,30	4,63	7,77	5,77	3,85

*conforme ref. 12.

Novamente ω B97X e M062X mostram os valores mais distantes de gap de energia para o estado fundamental da 2k. Aqui se destaca o resultado exibido por PBE0, que não sustenta o desempenho de descrição do estado fundamental mostrado anteriormente para conformação coplanar. Esse resultado indica a falta de robustez do funcional PBE0 frente ao sistema molecular estudado.

O funcional B3LYP mostrou uma excelente descrição da diferença de energia dos estados excitados singleto e tripleto na conformação ortogonal, apresentando resultado de -0,05 eV frente à -0,04 eV experimental. O segundo melhor funcional nessa categoria foi novamente TPSS0, com -0,35 eV. Por mais que B3LYP apresente a melhor diferença de energia, TPSS0 exibe as energias absolutas mais próximas, tanto para o estado excitado singleto, quanto para o tripleto (**Tabela 8**).

Tabela 8. Conjunto de resultados referentes as energias dos estados excitados singleto e tripleto na conformação ortogonal e solvente tolueno.

Estado (eV)	Experimental	B3LYP	PBE0	ω B97X	M062X	TPSS0
Singleto	2,57*	1,94	2,16	4,29	3,60	2,36
Tripleto	2,61*	1,99	2,82	3,01	3,27	2,71
ΔE_{st}	-0,04*	-0,05	-0,66	1,28	0,33	-0,35

*conforme ref. 12.

Já em diclorometano o funcional TPSS0 apresentou resultado (-0,28 eV) mais próximo ao experimental (-0,19 eV) do que B3LYP (-0,08 eV), o que denota sua ótima capacidade de descrição de estado excitado para esse sistema (**Tabela 9**).

Tabela 9. Conjunto de resultados referentes as energias dos estados excitados singleto e tripleto na conformação ortogonal e solvente diclorometano.

Estado (eV)	Experimental	B3LYP	PBE0	ω B97X	M062X	TPSS0
Singleto	2,42*	2,06	2,28	4,30	3,66	2,43
Tripleto	2,61*	2,15	2,83	3,01	3,26	2,71
ΔE_{st}	-0,19*	-0,08	-0,56	1,30	0,40	-0,28

*conforme ref. 12.

De modo geral os funcionais escolhidos apresentaram pequeno erro percentual médio de comprimento de ligação quando comparados à estrutura de raios X. Essa diferença acontece, pois, a otimização de geometria é calculada no vácuo, ambiente diferente da formação do cristal analisado. O mesmo é válido quando se trata dos erros percentuais médios de ângulo de ligação.

Já para comparação das energias dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO com os dados experimentais de voltametria cíclica foi necessária uma pré avaliação de preferência de conformação no solvente utilizado na medida experimental. A energia livre de Gibbs foi obtida com simulação de solvente tolueno para cada conformação e comparada de funcional a funcional, a fim de investigar uma possível preferência de conformação em solução.

Ao observar os resultados apresentados na **Tabela 10**, é notória a similaridade entre os valores calculados, principalmente entre uma conformação e outra em um mesmo funcional. Mesmo existindo uma leve diminuição de energia para a conformação coplanar em solução, como as diferenças de energia são muito pequenas, próximas até da energia térmica, há o indicativo de que as conformações coexistam em tolueno. O que permite utilizar os resultados experimentais de voltametria cíclica conduzida em tolueno para comparação no estudo dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO em ambas conformações.

Tabela 10. Resultados de energia livre de Gibbs para as duas conformações da molécula 2k.

Funcional	Energia livre de Gibbs na conformação Coplanar (kcal mol ⁻¹)	Energia livre de Gibbs na conformação ortogonal (kcal mol ⁻¹)	Diferença de energia (kcal mol ⁻¹)	Constante de Equilíbrio entre as duas conformações à 25°C*
B3LYP	-1.207.723,49	-1.207.722,45	-1,04	5,76
PBE0	-1.207.177,21	-1.207.176,22	-0,99	5,31
ω B97X	-1.207.998,55	-1.207.997,67	-0,88	4,48
M062X	-1.207.825,49	-1.207.824,75	-0,74	3,50
TPSS0	-1.208.123,83	-1.208.122,92	-0,91	2,85

*Considerando orientação coplanar como produto e ortogonal como reagente.

Ao calcular a constante de equilíbrio à 25°C entre as conformações da 2k para cada funcional, tem-se a proporção entre elas em solução. Partindo dessa informação é possível simular, através de uma média ponderada considerando a proporção encontrada, os resultados experimentais das energias investigadas para o estado fundamental e excitado. Na **Tabela 11** são mostrados os resultados das energias de HOMO e LUMO em uma média ponderada conforme a proporção encontrada de cada conformação em solução para cada funcional. Os valores se mostram parecidos aos da conformação coplanar da 2k, pois o equilíbrio entre as orientações em solução é levemente deslocado para essa conformação.

Tabela 11. Conjunto de descrições para diferença de energia entre HOMO e LUMO para a 2k por média ponderada.

Energia (eV)	Experimental	B3LYP	PBE0	ω B97X	M062X	TPSS0
HOMO	-5,40*	-5,77	-6,24	-8,31	-7,24	-6,08
LUMO	-2,95*	-1,73	-1,65	0,22	-1,04	-1,61
ΔE	2,45*	4,04	4,59	8,53	6,19	4,47

*conforme ref. 12.

Já na **Tabela 12** são mostrados os resultados de média ponderada para o estado excitado da molécula 2k. Utilizando as proporções encontradas para as conformações em solução houve uma aproximação dos valores de ΔE_{st} quando comparado aos valores obtidos para a orientação coplanar, dada a contribuição da conformação ortogonal.

Tabela 12. Conjunto de resultados referentes as energias dos estados excitados singleto e tripleto da 2k por média ponderada.

Estado (eV)	Experimental	B3LYP	PBE0	ω B97X	M062X	TPSS0
Singleto	2,57*	3,09	3,32	4,51	4,03	3,32
Tripleto	2,61*	2,69	2,80	2,98	3,19	2,69
ΔE_{st}	-0,04*	0,41	0,53	1,53	0,84	0,63

*conforme ref. 12.

Para avaliar os orbitais de fronteira da 2k é preciso levar em consideração que HOMO e LUMO se mostram levemente diferentes quando comparados entre conformação coplanar (**Figura 9**) e ortogonal (**Figura 10**) para um mesmo funcional. Assim como esperado, o HOMO ficou majoritariamente centrado no grupo doador e o LUMO majoritariamente centrado na parte aceitadora.

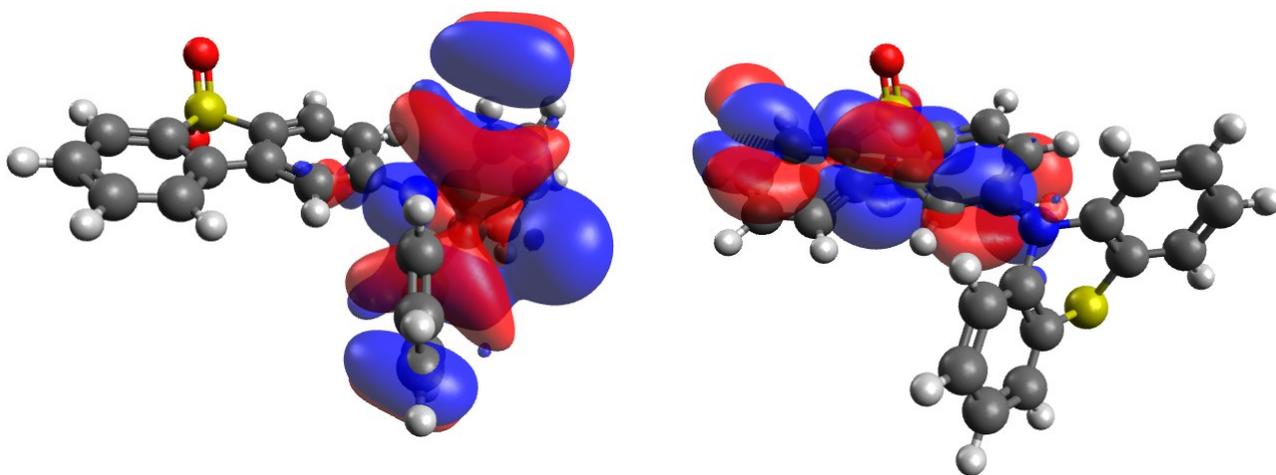


Figura 9. Representação gráfica dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO respectivamente para conformação coplanar da 2k.

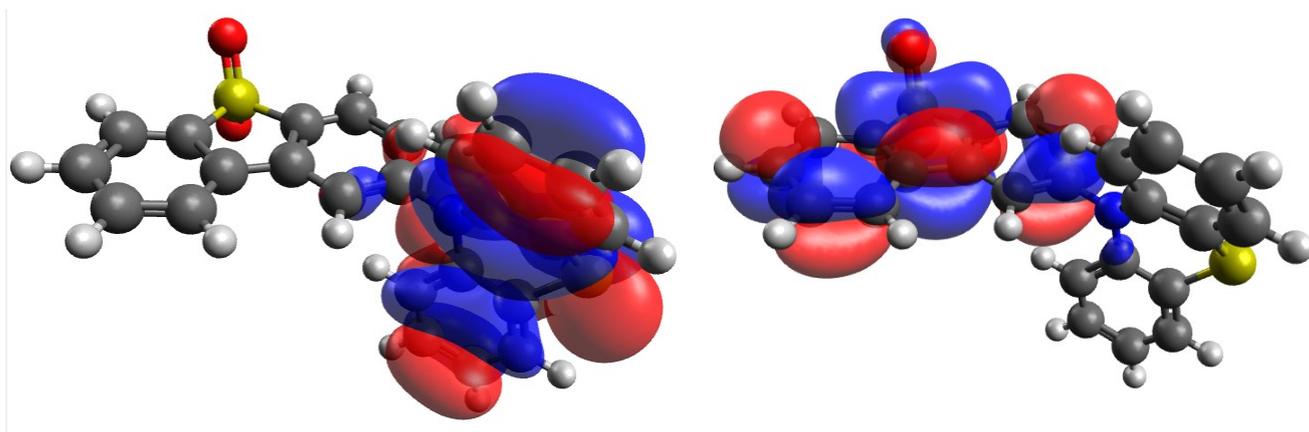


Figura 10. Representação gráfica dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO respectivamente para conformação ortogonal da 2k.

As diferenças de energias entre os orbitais de fronteira HOMO e LUMO se mostraram maiores que o *gap* experimental para todos os funcionais explorados nas duas conformações da molécula 2k.

O mesmo caso da comparação dos orbitais de fronteira no estado fundamental aos resultados experimentais acontece no estado excitado, porque os valores de energia dos estados singlete e tripleto são provenientes das medidas de fluorescência,

também feita em solução. Portanto, o mesmo indicativo da coexistência das duas conformações em solução é válido também para os resultados do estado excitado.

As energias dos primeiros estados excitados foram bem reproduzidas, com exceção de ω B97X que apresentou resultados menos precisos dentro do conjunto de funcionais estudados. No teste de mudança de solvente houve uma suave alteração na energia do estado singleto, principalmente nos funcionais B3LYP, PBE0 e TPSS0. Esse resultado denota a melhor capacidade de descrição desse estado por parte desses três funcionais, tendo em vista que o primeiro estado excitado singleto da molécula 2k possui maior caráter de transferência de carga e por isso sua energia deve se mostrar mais sensível a alterações de solvente.

Alguns dos espectros de absorção na região UV-Vis calculados a partir dos funcionais estudados apresentaram perfil similar ao espectro de absorção experimental da molécula 2k (**Figura 11**).

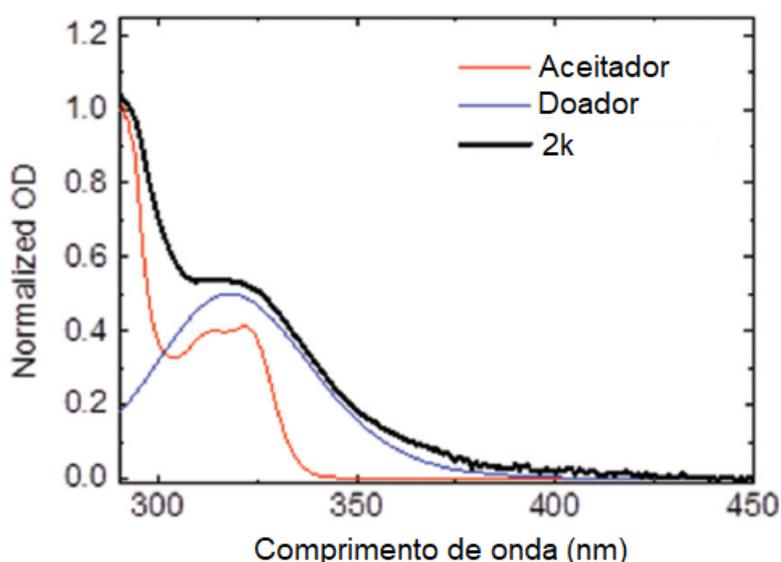


Figura 11. Espectro de absorção experimental na região UV-Vis, onde a absorção da 2k é representada pela curva de PTZ-DBTO2.¹²

Os espectros de absorção calculados por B3LYP (espectros da esquerda de **Figura 12** e **Figura 13**) em ambas conformações exibem claramente a banda do intervalo de comprimento de onda entre 200 e 300 nm. Mas não descrevem a banda de menor intensidade que existe entre 300 e 350 nm. Já o espectro de absorção calculado por TPSS0 na conformação coplanar (espectro da direita na **Figura 12**) exhibe tanto a banda contida no espectro proveniente de B3LYP quanto algumas

bandas de menor intensidade no intervalo entre cerca de 250 e 360 nm, o que indica maior proximidade com o espectro experimental.

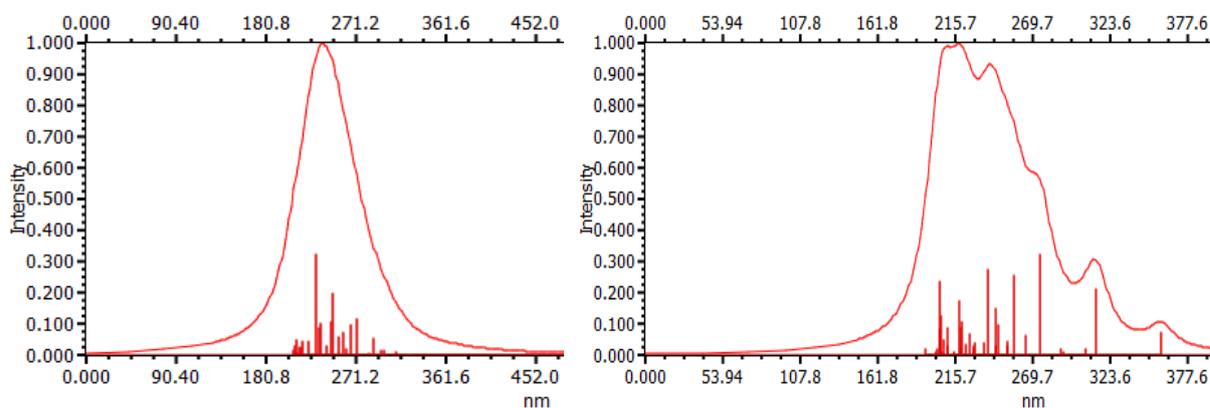


Figura 12. Espectros de absorção na região do UV-Vis calculados para conformação coplanar de 2k. Na esquerda o espectro calculado por B3LYP e na direita por TPSS0.

Em contrapartida, o espectro de absorção calculado via TPSS0 para conformação ortogonal (espectro da direita na **Figura 13**) apresenta perfil muito semelhante ao obtido por B3LYP, mas com um ombro aparente na região próxima a 270 nm.

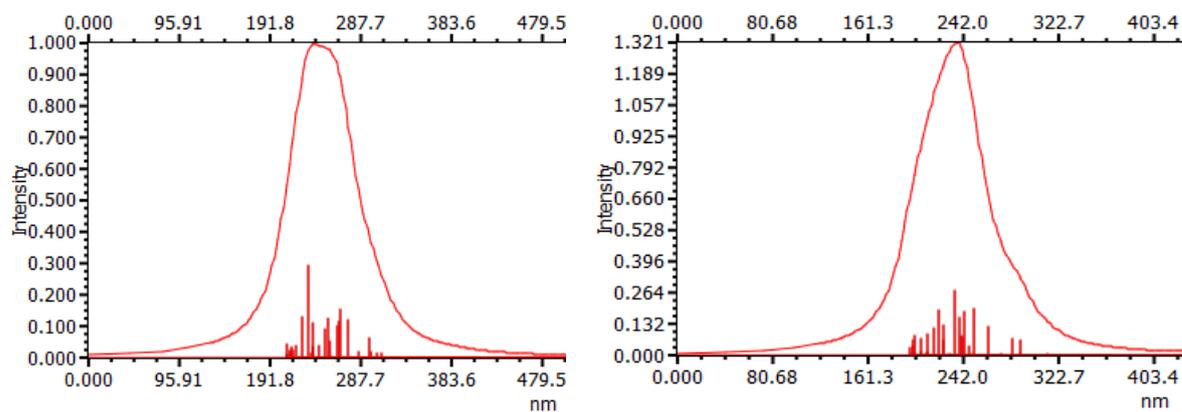


Figura 13. Espectros de absorção na região do UV-Vis calculados para conformação coplanar de 2k. Na esquerda o espectro calculado por B3LYP e na direita por TPSS0.

Como B3LYP apresentou resultados muito próximos aos experimentais na descrição das energias tanto dos orbitais de fronteira, quanto dos estados excitados explorados e ainda de modo consistente em ambas conformações da 2k, ele foi escolhido para a segunda etapa do estudo. Porém, como TPSS0 é um funcional relativamente novo, que também mostrou descrições muito boas nas duas conformações para o estado fundamental e excitado, ele também foi selecionado para a segunda parte do trabalho.

5.2. 2-Fenoxazinadibenzotiofeno-S,S-dióxido

Ao observar os resultados obtidos para as energias dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO da conformação coplanar da molécula 2kOxi na **Tabela 13**, é possível notar valores semelhantes entre si provenientes dos dois funcionais: B3LYP e TPSS0, embora o *gap* de energia de TPSS0 tenha se mostrado levemente maior em relação à B3LYP. Os valores de *gap* de energia para essa conformação são relativamente próximos ao resultado experimental proveniente de voltametria cíclica encontrado na literatura, que é de 2,47 eV.³³

Tabela 13. Energias de HOMO e LUMO obtidas para conformação coplanar da 2kOxi.

Energia (eV)	B3LYP	TPSS0
HOMO	-5,78	-6,08
LUMO	-1,74	-1,61
ΔE	4,04	4,48

Em comparação com a molécula 2k, os resultados das energias de HOMO e LUMO da conformação coplanar da 2kOxi apresentam diferenças de energia levemente maiores entre esses orbitais. Na **Figura 14** é mostrada a representação gráfica para HOMO e LUMO nessa conformação. É possível observar como seu HOMO é mais deslocalizado pela molécula quando comparado ao HOMO calculado para a 2k na **Figura 9**, o que pode causar uma diminuição na energia desse orbital.

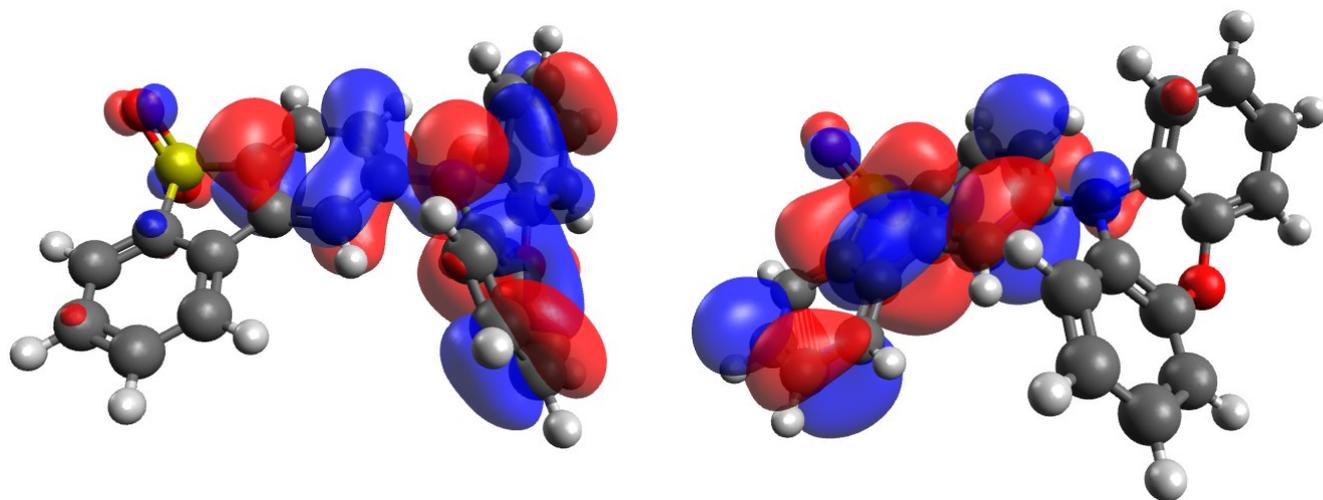


Figura 14. Representação gráfica dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO respectivamente para conformação coplanar da 2kOxi.

Os cálculos dos estados excitados para essa conformação apresentaram estados singleto e tripleto muito próximos entre si, como se pode ver na **Tabela 14**. Com valores de 0,31 eV e 0,74 eV de B3LYP e TPSS0 respectivamente. Como para a descrição do estado excitado da 2k, na conformação coplanar da 2kOxi os valores obtidos exibem o primeiro estado excitado tripleto com menor energia frente ao primeiro estado excitado singleto. A conformação coplanar também apresenta valores de ΔE_{st} relativamente próximos ao resultado experimental encontrado, que é de 0,068 eV.³³

Tabela 14. Conjunto de energias referentes aos primeiros estados excitados para conformação coplanar da 2kOxi.

Estado (eV)	B3LYP	TPSS0
Singleto	3,08	3,38
Tripleto	2,78	2,64
ΔE_{st}	0,31	0,74

Na conformação ortogonal da molécula 2kOxi, os funcionais estudados exibiram a mesma tendência para os valores de diferença de energia entre HOMO e LUMO, como é possível ver na **Tabela 15**. Com *gap* menor em relação à conformação coplanar, a orientação ortogonal mostra valores mais próximos ao experimental.

Tabela 15. Conjunto de energias de HOMO e LUMO obtidas para conformação ortogonal da 2kOxi.

Energia (eV)	B3LYP	TPSS0
HOMO	-5,55	-5,38
LUMO	-2,34	-1,81
ΔE	3,21	3,57

Em relação a conformação coplanar, a conformação ortogonal apresenta *gap* de energia menor. Como se pode ver na representação gráfica de seus orbitais de fronteira na **Figura 15**, o HOMO não é tão deslocalizado quanto na conformação coplanar e por isso não exibe a estabilização discutida anteriormente.

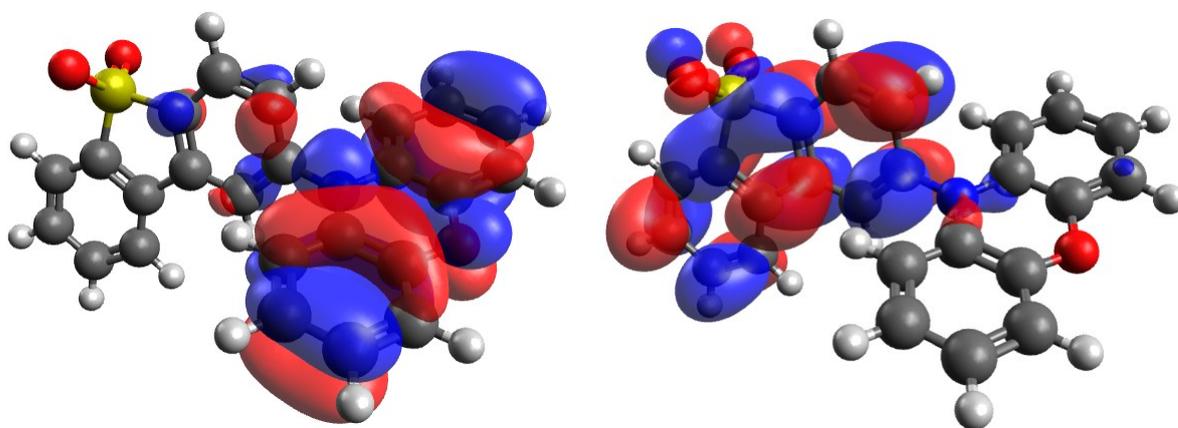


Figura 15. Representação gráfica dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO respectivamente para conformação ortogonal da 2kOxi.

No estudo do estado excitado da conformação ortogonal da 2kOxi, foi observada uma diminuição da diferença entre os estados singleto e tripleto para ambos os funcionais. A inversão de sinal também foi visível na **Tabela 16**, onde nesse caso o estado tripleto é descrito como de mais alta energia frente ao singleto. B3LYP exibe a diferença entre os dois estados excitados de aproximadamente dez vezes mais próximos em relação ao próprio resultado para conformação coplanar e é o mais próximo em relação ao resultado experimental encontrado na literatura.³³

Tabela 16. Conjunto de energias dos primeiros estados excitados para conformação ortogonal da 2kOxi.

Estado (eV)	B3LYP	TPSS0
Singleto	1,95	2,14
Tripleto	1,98	2,46
ΔE_{st}	-0,03	-0,32

5.3. 2-Fenoselenazinadibenzotiofeno-S,S-dióxido

Ao se comparar a variação do comprimento de ligação N-C entre os grupos doador e aceitador na 2kOxi e na 2kSe é possível perceber que esse comprimento de ligação é mais curto em 2kOxi, com 1,415 Å em ambas conformações e funcionais. Já o mesmo comprimento de ligação N-C em 2kSe é de 1,462 Å para conformação coplanar e 1,433 Å para conformação ortogonal.

Na **Tabela 17** são mostrados os resultados das energias de HOMO e LUMO para a molécula 2kSe na conformação coplanar. Pela primeira vez nesse trabalho B3LYP exibe valores de diferença de energia maiores para os orbitais de fronteira frente a TPSS0, por mais que sejam muito próximos entre si. Porém, ao comparar o *gap* obtido por B3LYP na mesma conformação para a molécula 2kOxi, observa-se grande semelhança em energia. Já o resultado obtido por TPSS0 apresenta um valor de *gap* menor quando comparado aos mesmos valores do funcional para as moléculas 2k e 2kOxi. O que pode indicar que 2kSe pode vir a exibir a menor diferença de energia entre HOMO e LUMO na conformação coplanar em comparação com as outras duas moléculas estudadas.

Tabela 17. Conjunto de energias de HOMO e LUMO obtidas para conformação coplanar de 2kSe.

Energia (eV)	B3LYP	TPSS0
HOMO	-5,73	-5,87
LUMO	-1,71	-2,05
ΔE	4,02	3,82

A partir da representação gráfica dos orbitais HOMO e LUMO de 2kSe na **Figura 16**, é possível perceber que o HOMO se mostra deslocalizado como obtido para mesma conformação na molécula 2kOxi, o que condiz com a semelhança entre as energias.

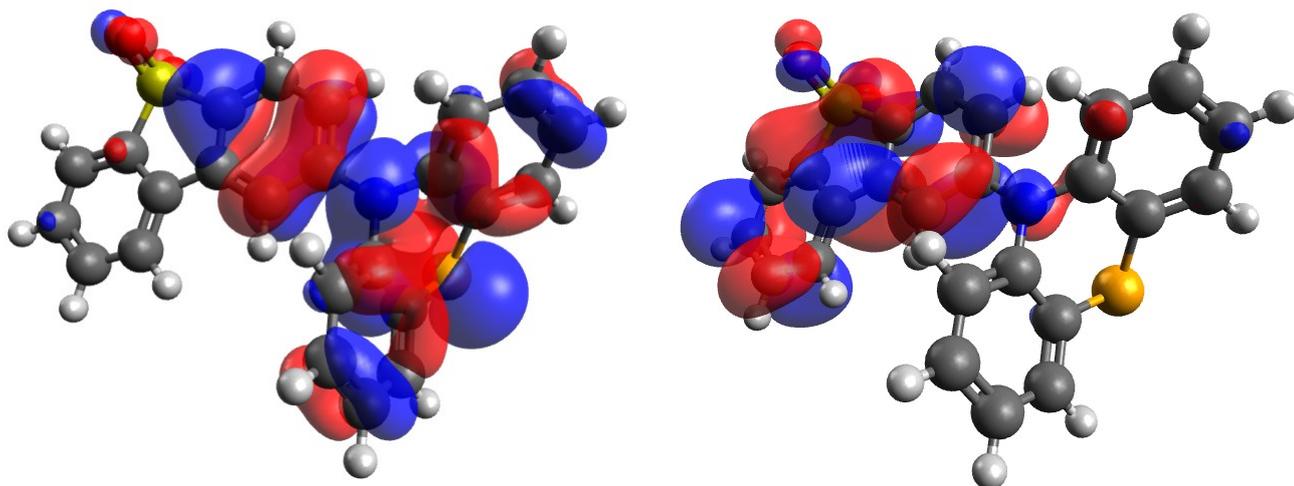


Figura 16. Representação gráfica dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO respectivamente para conformação coplanar da 2kSe.

As energias dos primeiros estados excitados singlete e tripleto calculados para conformação coplanar de 2kSe se mostraram, assim como para 2kOxi e 2k, muito próximas entre si (**Tabela 18**). Onde a energia calculada para o primeiro estado excitado tripleto é mais baixa em relação ao singlete em ambos funcionais.

Tabela 18. Conjunto de energias dos primeiros estados excitados singlete e tripleto para conformação coplanar de 2kSe.

Estado (eV)	B3LYP	TPSS0
Singlete	3,12	2,69
Tripleto	2,74	2,35
ΔE_{st}	0,38	0,34

Para conformação ortogonal de 2kSe, as diferenças de energia entre HOMO e LUMO obtidas, mostradas na **Tabela 19**, possuem a maior variação entre o resultado de cada funcional frente as outras. Via B3LYP o valor de *gap* se mostrou menor em relação ao apresentado na conformação coplanar e bem similar ao resultado de 2kOxi na conformação ortogonal. A diferença de energia calculada pelo funcional TPSS0 se mostrou muito parecida, mas levemente maior em relação ao valor calculado pelo mesmo funcional na conformação coplanar.

Tabela 19. Conjunto de energias de HOMO e LUMO obtidas para conformação ortogonal de 2kSe.

Energia (eV)	B3LYP	TPSS0
HOMO	-5,38	-5,73
LUMO	-2,02	-1,82
ΔE	3,36	3,90

Já em suas representações gráficas é possível observar na **Figura 17** como HOMO não é tão deslocalizado nessa conformação quanto se mostra na conformação coplanar. A mesma tendência foi apresentada anteriormente para 2kOxi.

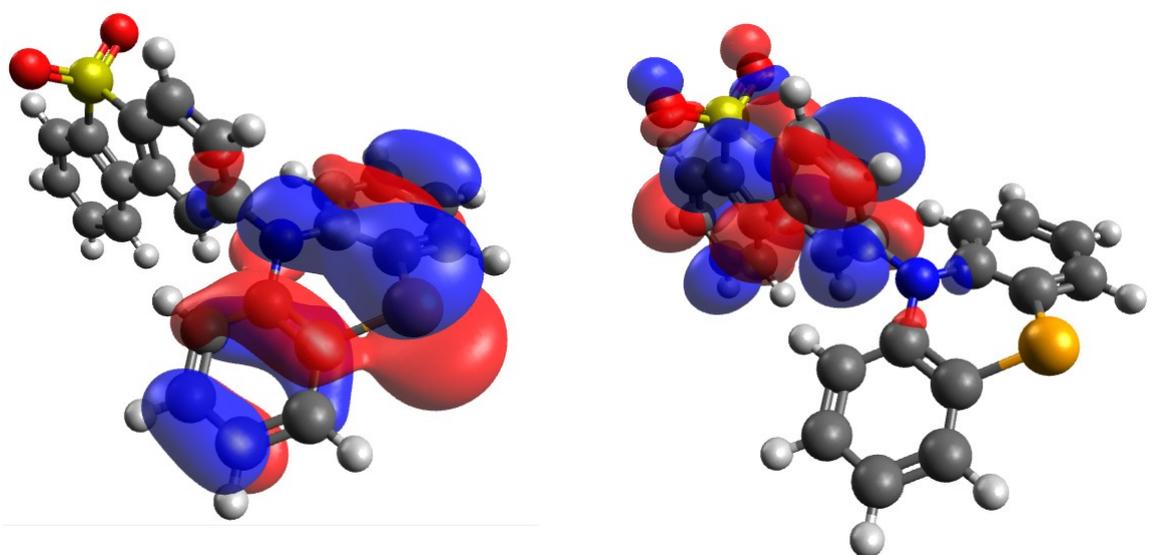


Figura 17. Representação gráfica dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO respectivamente para conformação ortogonal da 2kSe.

Para o estado excitado da 2kSe na conformação ortogonal, como se pode ver na **Tabela 20** ambos funcionais mostraram a energia do primeiro estado excitado tripleto como de maior energia frente ao primeiro estado excitado singleto. Novamente B3LYP mostra a menor diferença de energia entre os estados excitados em relação ao valor apresentado por TPSS0, de forma oposta ao resultado exibido anteriormente para conformação coplanar. A variação dos resultados entre os dois funcionais também é maior nessa conformação.

Tabela 20. Conjunto de energias dos primeiros estados excitados singleto e tripleto para conformação ortogonal de 2kSe.

Estado (eV)	B3LYP	TPSS0
Singleto	1,94	2,37
Tripleto	2,10	2,74
ΔE_{st}	-0,16	-0,37

Quando os resultados da diferença de energia entre HOMO e LUMO para a molécula 2kOxi são comparados aos valores obtidos pelo mesmo funcional para a 2k em cada conformação estudada, não se observa muita diferença. A conformação ortogonal tende a apresentar *gap* menor quando comparada a conformação coplanar. Esse padrão se repete por todo o estudo, com exceção para TPSS0 em 2kSe, que exhibe a menor variação em termos de energia dos orbitais de fronteira entre as duas conformações, mas ainda preserva valores semelhantes aos calculados para a 2k.

Para os estados excitados, 2kOxi apresentou diferenças de energia levemente menores entre os primeiros estados singleto e tripleto em relação a 2k. O que pode indicar possível maior k_{risc} e um possível aumento de eficiência na emissão por TADF. Porém, é importante salientar que como na estrutura química de 2kOxi o átomo de enxofre foi substituído por um átomo de oxigênio, é possível que exista também uma diminuição em seu acoplamento spin-órbita, o que pode deixar o aumento de eficiência de emissão pela diminuição de ΔE_{st} irrelevante.

No caso de 2kSe, seu estado excitado exhibe diferenças de energia entre os primeiros estados singleto e tripleto bem pequenas, de modo semelhante à 2k e 2kOxi, o que pode indicar a presença de fluorescência atrasada termicamente ativada, pois segundo os cálculos sua ΔE_{st} pode ser próxima do valor da energia térmica. Nesse caso também existe a contribuição do acoplamento spin-órbita, devido à substituição do átomo de enxofre da molécula 2k pelo átomo de selênio.

6. CONCLUSÃO

A partir dos dados experimentais da molécula 2-Fenotiazinadibenzotiofeno-S,S-dióxido foi construído um *benchmark* utilizando cinco diferentes funcionais. Desses cinco, B3LYP apresentou ótima descrição dos estados excitados e dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO, assim como TPSS0 exibiu ótima descrição da geometria fundamental e estados excitados. Ambos mostraram os valores mais próximos aos experimentais para as duas conformações estudadas e portanto foram utilizados na investigação das propriedades moleculares de 2-Fenoxazinadibenzotiofeno-S,S-dióxido e 2-Fenoselenazinadibenzotiofeno-S,S-dióxido.

A investigação de preferência de conformação da 2k em tolueno mostrou uma forte tendência de ambas conformações existirem em solução em proporções semelhantes, devido à baixa diferença de energia entre elas.

2kOxi e 2kSe apresentaram diferenças de energia entre HOMO e LUMO parecidas entre si e quando comparadas à 2k para B3LYP e TPSS0 nas duas conformações. Com a exceção do orbital HOMO se mostrar mais deslocalizado na conformação coplanar de 2kOxi e 2kSe.

No estado excitado as moléculas 2kOxi e 2kSe também exibiram resultados muito parecidos com os valores obtidos na descrição da 2k, onde as ΔE_{st} calculadas por B3LYP e TPSS0 são muito pequenas, indicando a possibilidade de um alto valor de k_{RISC} . Portanto, 2kOxi e 2kSe são potenciais emissores por fluorescência atrasada termicamente ativada para aplicação em OLEDs.

7. REFERÊNCIAS

¹QUEISSER, Hans J. Luminescence, review and survey. **Journal Of Luminescence**, Stuttgart, v. 24-25, n. 1, p.3-10, nov. 1981. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-2313\(81\)90209-x](http://dx.doi.org/10.1016/0022-2313(81)90209-x).

²VALEUR, Bernard; BERBERAN-SANTOS, MárioN.. A Brief History of Fluorescence and Phosphorescence before the Emergence of Quantum Theory. **Journal Of Chemical Education**, Paris, v. 88, n. 6, p.731-738, jun. 2011. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ed100182h>.

³IUPAC **Luminescence**. Disponível em <<https://goldbook.iupac.org/html/L/L03641.html>> Acesso em 04 de Setembro de 2018.

⁴LAKOWICZ, Joseph R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. Third Edition. Boston: Springer Science+Business Media, LLC, 2006.

⁵TESCHMIT, Nicole. **Optically and collisionally induced electronic transitions in iodine molecules in excited states**. 2013. 48 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Theoretische Chemie, Technische Universität Braunschweig, Braunschweig, 2013.

⁶SHAKEEL, Usman; SINGH, Jai. Study of processes of reverse intersystem crossing (RISC) and thermally activated delayed fluorescence (TADF) in organic light emitting diodes (OLEDs). **Organic Electronics**, Ellengowan, v. 59, p.121-124, ago. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.orgel.2018.04.035>.

⁷MEWES, Jan-michael. Modeling TADF in organic emitters requires a careful consideration of the environment and going beyond the Franck–Condon approximation. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 20, n. 18, p.12454-12469, abr. 2018. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c8cp01792a>.

⁸PENFOLD, T. J.; DIAS, F. B.; MONKMAN, A. P..The theory of thermally activated delayed fluorescence for organic light emitting diodes. **Chemical Communications**, Durham, v. 54, n. 32, p.3926-3935, mar. 2018. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c7cc09612g>.

⁹HIGGINBOTHAM, Heather F.; ETHERINGTON, Marc. K.; MONKMAN, Andrew P. Fluorescence and Phosphorescence Anisotropy from Oriented Films of Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters. **The Journal Of Physical Chemistry Letters**, Durham, v. 8, n. 13, p.2930-2935, 14 jun. 2017. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcllett.7b00729>.

¹⁰IUPAC **Delayed fluorescence**. Disponível em <<https://goldbook.iupac.org/html/D/D01579.html>> Acesso em 04 de Setembro de 2018.

¹¹DIAS, Fernando B; PENFOLD, Thomas J; MONKMAN, Andrew P. Photophysics of thermally activated delayed fluorescence molecules. **Methods And Applications In Fluorescence**, Durham, v. 5, n. 1, p.012001-012025, 9 mar. 2017. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/2050-6120/aa537e>.

- ¹²NOBUYASU, Roberto S. et al. Rational Design of TADF Polymers Using a Donor-Acceptor Monomer with Enhanced TADF Efficiency Induced by the Energy Alignment of Charge Transfer and Local Triplet Excited States. **Advanced Optical Materials**, v. 4, n. 4, p.597-607, 12 jan. 2016. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/adom.201500689>.
- ¹³BIZZARRI, C. et al. Triplet emitters versus TADF emitters in OLEDs: A comparative study. **Polyhedron**, v. 140, p.51-66, fev. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2017.11.032>.
- ¹⁴CAI, Xinyi et al. "Rate-limited effect" of reverse intersystem crossing process: the key for tuning thermally activated delayed fluorescence lifetime and efficiency roll-off of organic light emitting diodes. **Chemical Science**, [s.l.], v. 7, n. 7, p.4264-4275, 2016. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c6sc00542j>.
- ¹⁵OLIVIER, Yoann et al. Dynamic nature of excited states of donor-acceptor TADF materials for OLEDs: how theory can reveal structure-property relationships. **Journal Of Materials Chemistry C**, v. 5, n. 23, p.5718-5729, 2017. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c6tc05075a>.
- ¹⁶SICINSKA, Wanda; GRONT, Dominik; SICINSKI, Kamil. Mutation goals in the vitamin D receptor predicted by computational methods. **The Journal Of Steroid Biochemistry And Molecular Biology**, v. 183, p.210-220, out. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jsbmb.2018.06.016>.
- ¹⁷CHEN, Liang et al. Computationally predicted fundamental behaviors of embedded hydrogen at TiC/W interfaces. **International Journal Of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 33, p.16180-16186, ago. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.179>.
- ¹⁸CRAMER, Christopher J. **Essentials of computational chemistry: theories and models**. 2nd ed. Chichester: John Wiley & Sons, c2004. xx, 596 p. ISBN 9780470091821.
- ¹⁹SHOLL, David S.; STECKEL, Janice A. **Density functional theory: a practical introduction**. Hoboken: Wiley, c2009. xii, 238 p. ISBN 9780470373170.
- ²⁰SANTRA, B. **Density-functional theory exchange-correlation functionals for hydrogen bonds in water**. 2010. 136 f. Tese (Doutorado) - II Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universit, Berlim, 2010.
- ²¹RUNGE, Erich; GROSS, E. K. U.. Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems. **Physical Review Letters**, v. 52, n. 12, p.997-1000, 19 mar. 1984. American Physical Society (APS). <http://dx.doi.org/10.1103/physrevlett.52.997>.
- ²²BECKE, Axel D.. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. **The Journal Of Chemical Physics**, v. 98, n. 2, p.1372-1377, 15 jan. 1993. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.464304>.
- ²³ZHAO, Yan; TRUHLAR, Donald G.. Hybrid Meta Density Functional Theory Methods for Thermochemistry, Thermochemical Kinetics, and Noncovalent Interactions: The MPW1B95 and MPWB1K Models and Comparative Assessments for Hydrogen Bonding and van der Waals Interactions. **The Journal Of Physical**

Chemistry A, v. 108, n. 33, p.6908-6918, ago. 2004. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jp048147q>.

²⁴TIRADO-RIVES, Julian; JORGENSEN, William L.. Performance of B3LYP Density Functional Methods for a Large Set of Organic Molecules. **Journal Of Chemical Theory And Computation**, v. 4, n. 2, p.297-306, 24 jan. 2008. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ct700248k>.

²⁵BECKE, A. D.. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Physical Review A**, v. 38, n. 6, p.3098-3100, 1 set. 1988. American Physical Society (APS). <http://dx.doi.org/10.1103/physreva.38.3098>.

²⁶LEE, Chengteh; YANG, Weitao; PARR, Robert G.. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B**, v. 37, n. 2, p.785-789, 15 jan. 1988. American Physical Society (APS). <http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.37.785>.

²⁷JACQUEMIN, Denis et al. Extensive TD-DFT Benchmark: Singlet-Excited States of Organic Molecules. **Journal Of Chemical Theory And Computation**, v. 5, n. 9, p.2420-2435, 11 ago. 2009. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ct900298e>.

²⁸CHAI, Jeng-da; HEAD-GORDON, Martin. Systematic optimization of long-range corrected hybrid density functionals. **The Journal Of Chemical Physics**, v. 128, n. 8, p.1-15, 28 fev. 2008. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2834918>.

²⁹ZHAO, Yan; TRUHLAR, Donald G.. Density Functional for Spectroscopy: No Long-Range Self-Interaction Error, Good Performance for Rydberg and Charge-Transfer States, and Better Performance on Average than B3LYP for Ground States. **The Journal Of Physical Chemistry A**, v. 110, n. 49, p.13126-13130, dez. 2006. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jp066479k>.

³⁰ZHAO, Yan; TRUHLAR, Donald G.. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 120, n. 1-3, p.215-241, 12 jul. 2007. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s00214-007-0310-x>.

³¹TAO, Jianmin et al. Climbing the Density Functional Ladder: Nonempirical Meta-Generalized Gradient Approximation Designed for Molecules and Solids. **Physical Review Letters**, v. 91, n. 14, p.1-4, 30 set. 2003. American Physical Society (APS). <http://dx.doi.org/10.1103/physrevlett.91.146401>.

³²SANCHO-GARCÍA, J.c.. Treatment of singlet-triplet splitting of a set of phenylene ethylenes organic molecules by TD-DFT. **Chemical Physics Letters**, v. 439, n. 1-3, p.236-242, maio 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2007.03.073>.

³³PARK, In Seob; KOMIYAMA, Hideaki; YASUDA, Takuma. Pyrimidine-based twisted donor-acceptor delayed fluorescence molecules: a new universal platform for highly efficient blue electroluminescence. **Chemical Science**, v. 8, n. 2, p.953-960, 2017. Royal Society of Chemistry (RSC).

³⁴HIGGINBOTHAM, Heather F. et al. Effects of Ortho-Phenyl Substitution on the rISC Rate of D–A Type TADF Molecules. **The Journal Of Physical Chemistry C**, v. 122, n. 14, p.7627-7634, 26 mar. 2018. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b01579>.