

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
INSTITUTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

TESE DE DOUTORADO

**UTILIZAÇÃO DA TEORIA DO FUNCIONAL DA  
DENSIDADE NO ESTUDO DAS PROPRIEDADES  
ELETRÔNICAS E ÓPTICAS DE DIFERENTES  
FTALOCIANINAS**

Tamires Lima Pereira

Brasília-DF, Brasil

Outubro - 2018

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
INSTITUTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**UTILIZAÇÃO DA TEORIA DO FUNCIONAL DA  
DENSIDADE NO ESTUDO DAS PROPRIEDADES  
ELETRÔNICAS E ÓPTICAS DE DIFERENTES  
FTALOCIANINAS**

Tamires Lima Pereira

Tese de Doutorado apresentada ao  
Instituto de Física da Universidade  
de Brasília como parte dos requisitos  
necessários para a obtenção do título  
de Doutora em Física.

Orientador: Dr. Demétrio Antônio da Silva Filho

Brasília-DF, Brasil

Outubro - 2018

Ficha catalográfica elaborada automaticamente,  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Lu	Lima Pereira, Tamires Utilização da Teoria do Funcional da Densidade no Estudo das Propriedades Eletrônicas e Ópticas de Diferentes Ftalocianinas / Tamires Lima Pereira; orientador Demétrio Antônio da Silva Filho. -- Brasília, 2018. 108 p.  Tese (Doutorado - Doutorado em Física) -- Universidade de Brasília, 2018.  1. Propriedades Ópticas . 2. Propriedades Eletrônicas . 3. Transporte de Cargas. I. Antônio da Silva Filho, Demétrio , orient. II. Título.
----	--

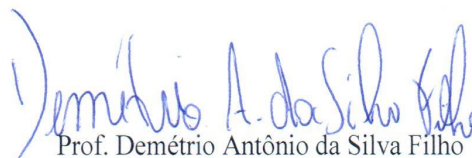
**“UTILIZAÇÃO DA TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE NO ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E ÓPTICAS DE DIFERENTES FTALOCIANINAS.”**

**Por**

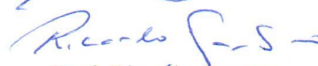
**TAMIRES LIMA PEREIRA.**

Tese submetida ao Instituto de Física da Universidade de Brasília como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Doutora em Física.

Aprovada por:

  
Prof. Demétrio Antônio da Silva Filho  
IF/UnB

  
Prof. Luiz Antônio Ribeiro Júnior  
IF/UnB

  
Prof. Ricardo Gargano  
IF/UnB

  
Prof. Luciano Almeida Leal  
CMB/DF

Prof. Dr. Geraldo Magela e Silva  
Coordenador de Pós-Graduação  
Instituto de Física



*Ele é o meu Deus, o meu refúgio, a  
minha fortaleza, e nEle confiarei. Salmos  
91:2*

*À minha avó, Anésia Ferreira (in memoriam) e aos meus amados pais, João César Brito e Ivonilda Lima.*

# Agradecimentos

À Deus, por ser o meu refúgio e a minha fortaleza!

Aos meus pais, João César Brito Pereira e Ivonilda Lima Pereira, por todo amor incondicional e paciência durante esses anos.

Aos meus irmãos, Renato Lima Pereira e Jaqueline Lima Pereira, pelo carinho e amizade.

Ao meu querido amigo, Antonio Marcos Silva Santos, pela companhia e incentivos.

Ao meu orientador, Demétrio Antônio da Silva Filho, pela oportunidade de ter me orientado no desenvolvimento deste trabalho.

À Luiz Antônio Ribeiro Júnior, pela disposição, comentários e por disponibilizar o ambiente computacional.

À Luciano Almeida Leal, pela contribuição na obtenção do parâmetro  $\omega$ .

À Antônio Luciano de Almeida Fonseca, pelo acesso ao *software* Materials Studio.

Aos amigos do Instituto de Física pelo convívio diário e parcerias, em especial a Ana Cláudia dos Santos e Carlos Alberto Moreira.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de estudos.

Obrigada!  
Tamires Lima

# Sumário

<b>Lista de Figuras</b>	<b>x</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>xii</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
1.1 Breve Histórico . . . . .	2
1.2 Sensores orgânicos . . . . .	5
<b>2 Fundamentação Teórica</b>	<b>8</b>
2.1 Aproximação Hartree – Fock . . . . .	8
2.1.1 Aproximação Born – Oppenheimer . . . . .	9
2.1.2 Determinante de Slater . . . . .	11
2.1.3 Equações de Hartree – Fock . . . . .	13
2.2 Teoria do Funcional da Densidade . . . . .	15
2.2.1 Equações de Kohn-Sham . . . . .	16
2.2.2 Funcionais de Troca e Correlação . . . . .	18
2.3 Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo . . . . .	22
2.3.1 Teorema de Runge-Gross . . . . .	24
2.3.2 Equações de Kohn-Sham Dependente do Tempo . . . . .	25
<b>3 Propriedades Ópticas e Eletrônicas das Metalofalocianinas</b>	<b>27</b>
3.1 Metodologia . . . . .	27
3.2 Propriedades Ópticas . . . . .	30
3.3 Propriedades Eletrônicas . . . . .	40

<b>4</b>	<b>Propriedades do Transporte de Cargas</b>	<b>46</b>
4.1	Energia de reorganização . . . . .	47
4.2	Acoplamento Eletrônico . . . . .	50
<b>5</b>	<b>Estudo Teórico Preliminar da Interação da NiPc com a NH<sub>3</sub></b>	<b>55</b>
<b>6</b>	<b>Considerações Finais</b>	<b>62</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>64</b>
<b>A</b>	<b>Propriedades Eletrônicas das Pcs</b>	<b>72</b>
<b>B</b>	<b>Construção do Cristal</b>	<b>76</b>
<b>C</b>	<b>Artigo 1</b>	<b>80</b>
<b>D</b>	<b>Artigo 2</b>	<b>87</b>

## Lista de Figuras

1.1	Porfirina (a) e Ftalocianina (b). . . . .	2
1.2	Número de publicações associadas ao termo “phthalocyanine” nos últimos anos (pesquisa realizada no “ScienceDirect” - <a href="http://www.sciencedirect.com/">http://www.sciencedirect.com/</a> em 11 de outubro de 2018). . . . .	3
1.3	Representação do empilhamento colunar da Pc, figura adaptada da Ref. [51].	4
2.1	Sistema de coordenadas molecular. . . . .	9
2.2	Número de publicações associadas aos termos “B3LYP, BLYP, CAM-B3LYP, LC-BLYP e WB97xd” nos últimos anos (pesquisa realizada no “ScienceDirect” - <a href="http://www.sciencedirect.com/">http://www.sciencedirect.com/</a> em 10 de outubro de 2018). . . . .	22
3.1	Moléculas de ftalocianina de base livre ( $H_2Pc$ ), ftalocianina de cobre ( $CuPc$ ), ftalocianina de Níquel ( $NiPc$ ) e ftalocianina de Zinco ( $ZnPc$ ). . . . .	28
3.2	Espectro de absorção da $H_2Pc$ com o conjunto de base 6-31G(d,p). . . . .	30
3.3	Valores do $\omega$ otimizado obtidos para a $H_2Pc$ , $CuPc$ , $NiPc$ e $ZnPc$ . . . . .	31
3.4	Espectro de absorção da $H_2Pc$ com o conjunto de base 6-31+G(d,p). . . . .	31
3.5	Espectro de absorção da $CuPc$ com o conjunto de base 6-31G(d,p) (a) e 6-31+G(d,p) (b). . . . .	34
3.6	Espectro de absorção da $NiPc$ com o conjunto de base 6-31G(d,p) (a) e 6-31+G(d,p) (b). . . . .	35
3.7	Espectro de absorção da $ZnPc$ com o conjunto de base 6-31G(d,p) (a) e 6-31+G(d,p) (b). . . . .	37
3.8	Orbitais HOMO e LUMO para a força de oscilador de maior valor. . . . .	39
3.9	Representação gráfica para o <i>gap</i> HOMO-LUMO e o <i>gap</i> óptico da $H_2Pc$ , valor experimental da Ref. [88]. . . . .	41

3.10	Representação gráfica para o <i>gap</i> HOMO-LUMO e o <i>gap</i> óptico da CuPc. Valor experimental do <i>gap</i> óptico de 2,23 eV (Ref. [88]). . . . .	42
3.11	Representação gráfica para o <i>gap</i> HOMO-LUMO e o <i>gap</i> óptico da NiPc. Valor experimental do <i>gap</i> óptico de 1,73 eV (Ref. [88]). . . . .	43
3.12	Representação gráfica para o <i>gap</i> HOMO-LUMO e o <i>gap</i> óptico da ZnPc. Valor experimental do <i>gap</i> óptico de 1,76 eV (Ref. [88]). . . . .	44
4.1	Representação esquemática de superfícies de energia potencial para os estados eletrônicos em função de um conjunto de coordenadas geométricas Q, mostrando as transições verticais e as energias de relaxação $\lambda^{(1)}$ e $\lambda^{(2)}$ para o transporte de buracos. Figura adaptada da Referência [93]. . . . .	48
4.2	Energia de reorganização para as moléculas H <sub>2</sub> Pc, NiPc e ZnPc. . . . .	49
4.3	Dímero da NiPc usado na obtenção do acoplamento eletrônico. . . . .	53
5.1	Sistemas a 298 K (a) e a 460 K (b). . . . .	56
5.2	Estruturas utilizadas na obtenção dos resultados com distância do metal ao átomo de nitrogênio de 3,94 Å (Sistema 1) (a) e 7,77 Å (Sistema 2) (b). . . . .	57
5.3	Orbitais moleculares HOMO e LUMO dos sistemas. . . . .	58
5.4	DOS para o Sistema 1 (a) e Sistema 2 (b) e as energias dos orbitais para cada sistema. . . . .	59
5.5	Densidade de carga para a molécula de NiPc isolada, Sistema 1 e o Sistema 2. . . . .	60
B.1	Estrutura retirada do banco de dados CCDC. . . . .	76
B.2	Molécula de NiPc ajustada. . . . .	77
B.3	Crystal da NiPc reconstruído. . . . .	77
B.4	Módulo <i>Sorption</i> . . . . .	78
B.5	Crystal de NiPc com locais preferenciais de sorção (em vermelho) identificados pelo <i>Sorption</i> . . . . .	78
B.6	Crystal de NiPc com moléculas de NH <sub>3</sub> . . . . .	79

## Lista de Tabelas

3.1	Descrição das principais transições da H <sub>2</sub> Pc com o conjunto de base 6-31G(d,p). . . . .	32
3.2	Descrição das principais transições da H <sub>2</sub> Pc com o conjunto de base 6-31+G(d,p). . . . .	33
3.3	Descrição das principais transições da CuPc com o conjunto de base 6-31G(d,p). . . . .	33
3.4	Descrição das principais transições da CuPc com o conjunto de base 6-31+G(d,p). . . . .	34
3.5	Descrição das principais transições da NiPc com o conjunto de base 6-31G(d,p). . . . .	35
3.6	Descrição das principais transições da NiPc com o conjunto de base 6-31+G(d,p). . . . .	36
3.7	Descrição das principais transições da ZnPc com o conjunto de base 6-31G(d,p). . . . .	37
3.8	Descrição das principais transições da ZnPc com o conjunto de base 6-31+G(d,p). . . . .	38
4.1	Acoplamento eletrônico para transferência de elétrons e de buracos. . . . .	54
A.1	<i>Gap</i> HOMO-LUMO e o <i>gap</i> óptico da H <sub>2</sub> Pc com a base 6-31G(d,p), *valor experimental da Ref. [88]. . . . .	72
A.2	<i>Gap</i> HOMO-LUMO e o <i>gap</i> óptico da H <sub>2</sub> Pc com a base 6-31+G(d,p), valor experimental da Ref. [88]. . . . .	72
A.3	<i>Gap</i> HOMO-LUMO e o <i>gap</i> óptico da CuPc com a base 6-31G(d,p), valor experimental da Ref. [88]. . . . .	73



A.4	<i>Gap</i> HOMO-LUMO e o <i>gap</i> óptico da CuPc com a base 6-31+G(d,p), valor experimental da Ref. [88]. . . . .	73
A.5	<i>Gap</i> HOMO-LUMO e o <i>gap</i> óptico da NiPc com a base 6-31G(d,p), valor experimental da Ref. [88]. . . . .	74
A.6	<i>Gap</i> HOMO-LUMO e o <i>gap</i> óptico da NiPc com a base 6-31+G(d,p), valor experimental da Ref. [88]. . . . .	74
A.7	<i>Gap</i> HOMO-LUMO e o <i>gap</i> óptico da ZnPc com a base 6-31G(d,p), valor experimental da Ref. [88]. . . . .	75
A.8	<i>Gap</i> HOMO-LUMO e o <i>gap</i> óptico da ZnPc com a base 6-31+G(d,p), valor experimental da Ref. [88]. . . . .	75

# Resumo

O presente trabalho consiste em um estudo teórico sobre as moléculas de ftalocianinas por serem importantes candidatas para serem usadas como materiais ativos em inúmeras aplicações na eletrônica orgânica. Essa classe de moléculas permite a inserção de diferentes metais em seu centro, passando a ser designadas como metaloftalocianinas. Vários estudos tem direcionado o impacto da posição do metal central com relação a cadeia orgânica da ftalocianina e a possibilidade de explorá-la em inúmeras aplicações. No presente trabalho, temos empregado a Teoria do Funcional da Densidade para analisar as propriedades ópticas e eletrônicas dessas moléculas dopadas com diferentes metais, a saber, cobre, níquel e zinco. A fim de verificar a influência do metal no centro da cavidade, realizamos comparações com a ftalocianina de base livre. Apresentamos um estudo abrangente sobre a influência de diferentes funcionais na descrição das propriedades ópticas e eletrônicas dessa classe de moléculas. Devido a questões associadas com erros de auto-interação dos funcionais convencionais, empregamos o funcional corrigido de longo alcance, onde o parâmetro que descreve esse funcional foi otimizado para cada molécula. Como parte da investigação das metaloftalocianinas para aplicação em dispositivos na eletrônica molecular, realizamos um estudo teórico sobre os parâmetros importantes envolvidos no transporte de carga de semicondutores orgânicos, tais como o acoplamento eletrônico e a energia de reorganização. Além disso, um estudo teórico visando a aplicação da ftalocianina de níquel no uso de sensores também foi realizado. Vimos que as metaloftalocianinas se apresentam como uma plataforma versátil com potencial para aplicação na eletrônica orgânica.

# Abstract

The present work consists of a theoretical study on the phthalocyanine molecules because they are important candidates for use as active materials in numerous applications in the organic electronics. This class of molecules allows the insertion of different metals in its center, named as metallophthalocyanines. Several studies have addressed the impact of the position of the central metal on the phthalocyanine organic chain and the possibility of exploiting it in many applications. In the present work, we have used the Density Functional Theory to analyze the optical and electronic properties of these doped molecules with different metals, namely copper, nickel and zinc. In order to verify the influence of the metal in the center of the cavity, we make comparisons with the free base phthalocyanine. We present a comprehensive study on the influence of different functionals in the description of the optical and electronic properties of this class of molecules. Due to issues associated with self-interaction errors of conventional functionals, we used the long-range corrected functional, where the parameter describing this functional was optimized for each molecule. As part of the investigation of the metallophthalocyanines for application in devices in molecular electronics, we conducted a theoretical study on the important parameters involved in charge transport in organic semiconductor, such as the electronic coupling and reorganization energy. Besides, a theoretical study aimed at the application of nickel phthalocyanine in the use of sensors was also performed. We have seen that the metallophthalocyanines present as a versatile platform with potential for application in organic electronics.

# 1 Introdução

Semicondutores orgânicos constituem uma fantástica classe de materiais com características peculiares para a indústria eletrônica. Até então, a base dos dispositivos semicondutores, essencialmente, são de materiais inorgânicos, tendo o silício como o elemento principal. No entanto, uma nova classe de materiais semicondutores tem favorecido o aparecimento de uma promissora área de pesquisa no campo tecnológico com características singulares, tais como: baixa densidade e flexibilidade dos plásticos e também baixo-custo em grande escala de produção. Como estes materiais são orgânicos, desponta-se a chamada eletrônica orgânica. O interesse da eletrônica orgânica é motivado pelo aumento da demanda de complementar os eletrônicos baseados no silício oferecendo métodos de processamento simplificados e por serem quimicamente desenháveis, esses materiais despertam interesse do ponto de vista científico e tecnológico.

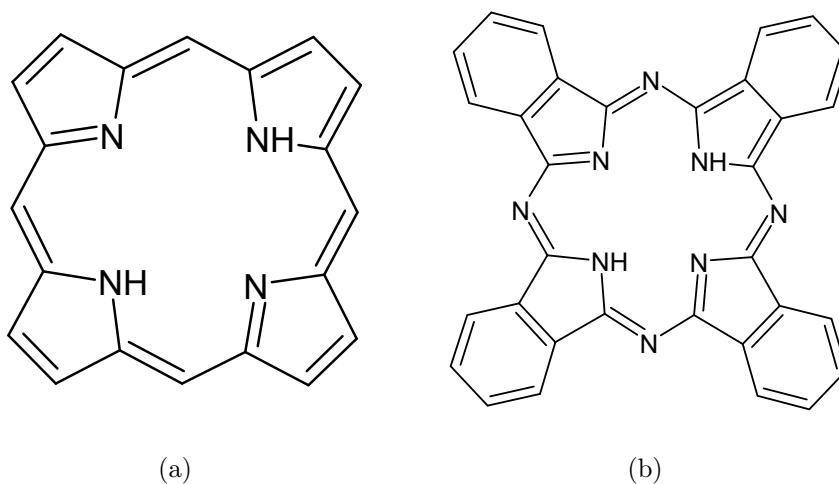
A necessidade de miniaturização na eletrônica se fez necessária para acompanhar o desenvolvimento da nova geração dos dispositivos eletrônicos. Assim, cada vez mais, são comuns aparelhos compactos e portáteis com grande capacidade de processamento. Portanto, circuitos menores são desejáveis para a microeletrônica. A partir de materiais semicondutores são construídos diversos dispositivos como, por exemplo, diodos e transistores, que formam a base da moderna eletrônica e indústria contemporânea.

Uma classe de moléculas orgânicas com características semicondutoras que tem atraído cada vez mais atenção de pesquisadores são as ftalocianinas (ver Figura 1.1), devido as suas propriedades particulares para a eletrônica orgânica. A seguir, um breve histórico dessas moléculas será apresentado, bem como as suas características que as tornam interessantes como materiais semicondutores orgânicos.

## 1.1 Breve Histórico

A ftalocianina (Pc – do inglês, *Phthalocyanine*) foi descoberta casualmente na Escócia pela *Imperial Chemical Industries*, em 1928 [1, 2]. Desde sua descoberta, tornaram-se uma classe de moléculas de interesse científico e de grande valor industrial [3]. A Pc é um composto macrocíclico formado por quatro subunidades de isoindol ligadas a átomos de nitrogênio [4, 5], sendo sua estrutura similar com a porfirina (que pode ser encontrada na natureza em vários tipos de clorofilas e grupos hemes [6]), como pode ser observado na Figura 1.1.

Os quatro átomos de nitrogênio mais internos da Pc é chamado de “gaiola central” e quando há dois átomos de hidrogênio é denominada ftalocianina de base livre, sendo sua fórmula química  $C_{32}H_{18}N_8$ . Um estudo intensivo sobre as propriedades químicas das ftalocianinas foi feito por Linstead e colaboradores publicados em 22 artigos [2, 7–27], sendo os primeiros a introduzirem o nome “ftalocianina” para designar essa classe de moléculas.



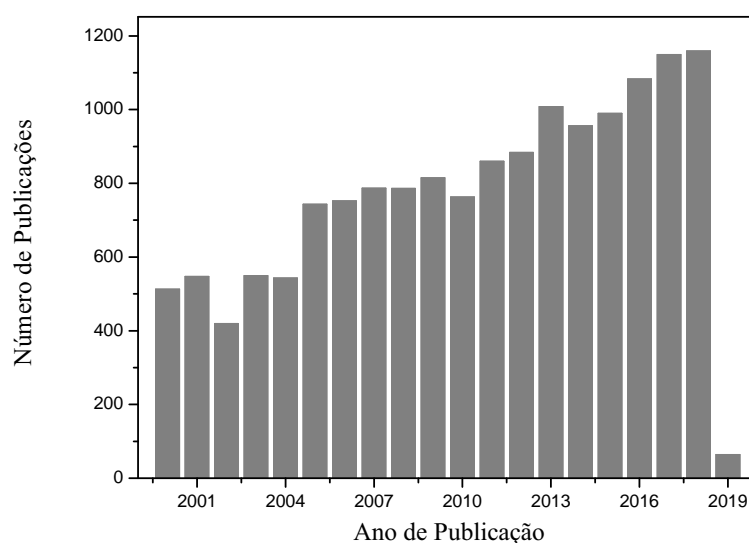
**Figura 1.1: Porfirina (a) e Ftalocianina (b).**

Uma característica excepcional das Pcs é a sua versatilidade química. Em sua gaiola central é possível acomodar mais de 70 diferentes átomos [4, 28–30], além da possibilidade da substituição periférica por cadeias de hidrocarboneto, por exemplo, aumentando sua solubilidade [4, 31] o que confere a esta classe de moléculas um vasto

campo de aplicações.

Quando os seus dois hidrogênios centrais são substituídos por metais, passam a ser chamadas de metalofthalocianinas (MPc – do inglês, *Metallophthalocyanine*) ou ftalocianina metalada. As Pcs normalmente são caracterizadas como corantes e pigmentos [1, 4, 5, 32] devido a sua intensa cor [33], por exemplo, a Pc de base livre possui a cor azul, sendo comumente usada em pintura na indústria automobilística [1, 32].

As Pcs não são encontradas na natureza, mas podem ser sintetizadas a partir de ftalonitrilo na presença de metais [31]. Essa classe de moléculas possuem características bem interessantes que podem justificar o interesse nas últimas décadas, como visto na Figura 1.2 o número crescente de publicações nos últimos anos. Dentre elas, a estabilidade térmica e simetria [3, 29, 31], estrutura planar [34], delocalização eletrônica [4], flexibilidade química [33], empilhamento discótico [33, 35], excelentes propriedades semicondutoras [36] e intenso espectro de absorção na região ultravioleta visível (UV-VIS) [4, 36].



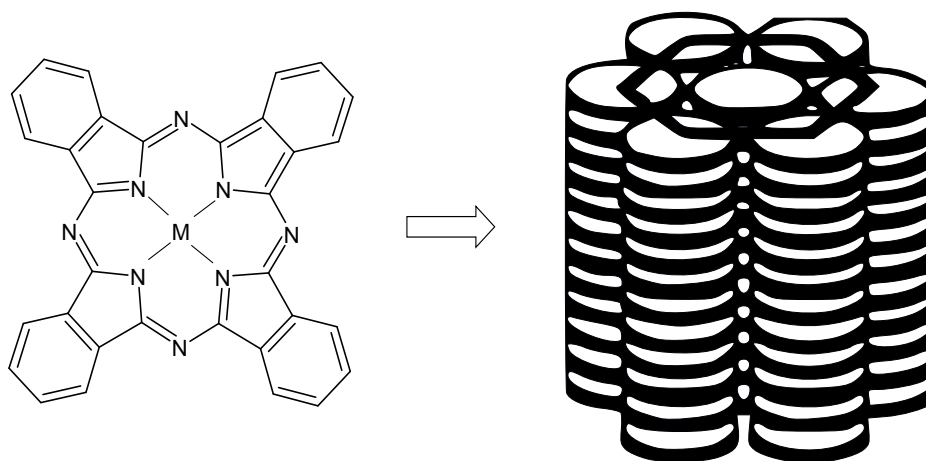
**Figura 1.2:** Número de publicações associadas ao termo “phthalocyanine” nos últimos anos (pesquisa realizada no “ScienceDirect” - <http://www.sciencedirect.com/> em 11 de outubro de 2018).

Assim, as Pcs possuem características que as tornam importantes candidatas como semicondutores orgânicos [37], para serem incorporadas em dispositivos eletrônicos e em outras aplicações como, por exemplo, terapia fotodinâmica (PDT – do inglês, *Photodynamic Therapy*) [4, 29, 31], transistores orgânicos de efeito de campo (OFETs – do

inglês, *Organic Field-Effect Transistors*) [4,29,30], sensores [4,29,30,38], diodos orgânicos emissores de luz (OLED – do inglês, *Organic Light Emitting Diodes*) [4,29,31], células solares orgânicas [28,29,31], fotovoltaicos orgânicos (OPVs – do inglês, *Organics Photovoltaics*) [28–30], disco óptico [4,28,29], cristais líquidos [4,39], displays eletrocromicos [30] dentre outras aplicações [28].

As Pcs possuem a característica de empilhamento colunar a nível supramolecular, favorecendo o transporte de carga, uma vez que, essas moléculas possuem uma estrutura 2D (bi-dimensional) e núcleos conjugados, elas se organizam como uma pilha (veja Figura 1.3) com delocalização ao longo do eixo principal da coluna hexagonal com *overlap* no orbital  $\pi$ , dando origem as propriedades semicondutoras [4,40].

Esta é uma característica notável para muitas aplicações, como em OFETs, por exemplo, favorecendo a condução elétrica na mesma direção [4,40]. Assim, as Pcs se tornaram relevantes no campo de semicondutores orgânicos e tem desempenhado um papel importante para serem incorporadas em novos dispositivos, tais como o uso proeminente em sensores orgânicos, como pode ser visto à seguir.



**Figura 1.3:** Representação do empilhamento colunar da Pc, figura adaptada da Ref. [51].

## 1.2 Sensores orgânicos

A sensibilidade de materiais semicondutores à presença de gases levou a uma variedade de estudos de materiais orgânicos nas últimas décadas [41], até então os sensores disponíveis no mercado eram, predominantemente, baseados em materiais inorgânicos [42]. Uma característica crucial entre sensores a base de materiais orgânicos para os inorgânicos é o valor da temperatura para poder atingir o seu desempenho. O funcionamento de sensores baseados em materiais inorgânicos demanda altas temperaturas para aumentar a sensibilidade e seletividade dos materiais. Já os filmes poliméricos (materiais orgânicos) apresentam diversas vantagens se comparados com os materiais inorgânicos no uso como sensores, como por exemplo, baixo custo de fabricação, leveza, resposta imediata e sensibilidade em temperatura ambiente [42, 43].

Para um bom funcionamento de um sensor se faz necessário atender aos critérios de sensibilidade, seletividade e estabilidade [44]. A primeira depende diretamente da morfologia do filme e das propriedades da superfície, como por exemplo, porosidade e o tamanho do cristal (que definem a densidade dos locais de adsorção) [44, 45].

A seletividade está relacionada com a escolha dos materiais para o tipo de aplicação em particular, cuja efetiva capacidade do sensor em discriminar o analito (gases, por exemplo) constitui-se um aspecto de grande importância para as condições de um dado ambiente, sem que a presença de outras impurezas interfira no desempenho do sensor [44, 46]. Já a estabilidade está correlacionada com as interações (entre os filmes poliméricos e os gases) serem reversíveis - geralmente transferência de carga. Essas interações, de acordo com Zhou e colaboradores [47], resultam em mudanças detectáveis nas propriedades físicas dos filmes que incluem condutividade, massa e propriedades ópticas.

As Pcs são compostos orgânicos que possuem sensibilidade à presença de substâncias gasosas como o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) [4, 41], a amônia ( $\text{NH}_3$ ) [4, 41], o dióxido de nitrogênio ( $\text{NO}_2$ ) [41] e o cloreto de hidrogênio ( $\text{HCl}$ ) [41], por exemplo. A formação de complexos de doador e aceitador entre filmes de Pc e moléculas de gás provoca mudanças em sua condutividade [4, 47], o que permite a incorporação dessa classe de moléculas no desenvolvimento de sensores químicos para a identificação de tais substâncias. Com



o crescimento populacional e industrial nos últimos anos a emissão de gases tóxicos no meio ambiente tem aumentado significativamente, requerendo um maior controle dessas substâncias.

A amônia, por exemplo, é liberada para a atmosfera por diversos meios, o ramo agropecuário (principalmente no setor avícola) é um dos responsáveis por sua emissão, causando danos nocivos ao ser humano e aos próprios animais. Sendo usualmente expostos a 50 ppm (parte por milhão) e no inverno por conta da pouca ventilação para manter os animais aquecidos chega até 200 ppm e sua concentração aceitável é de 25 ppm [48]. A  $\text{NH}_3$  é um gás incolor (à temperatura ambiente), altamente tóxico e com um odor pungente. Se inalado, provoca irritação no trato respiratório e em contato com a pele produz dor, eritema e queimaduras, além de provocar danos nos olhos quando expostos a altas concentrações.

É uma substância química perigosa e largamente utilizada na indústria como gás refrigerante em câmaras frigoríficas e na preparação de fertilizantes no meio agropecuário [49], além de ser produzida naturalmente com a decomposição de materiais orgânicos como o esterco, por exemplo.

Assim, torna-se necessário o desenvolvimento de sensores para um maior controle da emissão desses gases, visando a necessidade da proteção ambiental e do ser humano. Além disso, no meio industrial promoverá a redução dos vazamentos trazendo benefícios econômicos e, principalmente, evitando eventuais danos à saúde dos animais e das pessoas envolvidas.

Diversos materiais podem ser utilizados na fabricação de sensores para a amônia. Como visto anteriormente, tem se mostrado que a ftalocianina e seus derivados demonstram sensibilidade a baixas concentrações de substâncias gasosas, tornando-se adequadas para serem empregadas no uso de sensores [43].

A incorporação do metal na gaiola central da Pc leva a mudanças na estrutura eletrônica da molécula a depender do tamanho do metal. Como são moléculas funcionalizáveis e de interesse no campo tecnológico para a construção de dispositivos *state-of-the-art* [4], se faz necessário lançar mão de técnicas apropriadas para caracterizar as propriedades do sistema adequadamente.

Assim, para uma descrição teórica deste trabalho os resultados estão divididos

em duas partes: foi realizado uma análise das propriedades eletrônicas e ópticas das ftalocianinas de base livre e metaladas (Ni, Zn e Cu) a nível da Teoria do Funcional da Densidade, explorando o uso de funcionais e bases para assegurar um nível de cálculo teórico adequado para a descrição de tais propriedades e, também, uma simulação da Dinâmica Molecular no sistema – NiPc e NH<sub>3</sub> – a fim de verificar como a amônia interage com a NiPc, fazendo uso da DFT no estudo do impacto da presença da molécula de NH<sub>3</sub> na estrutura eletrônica da ftalocianina em questão.

No Capítulo 2, apresentamos uma breve discussão dos métodos da aproximação de Hartree-Fock e da Teoria do Funcional da Densidade, baseados na Química Quântica. No Capítulo 3, analisamos as propriedades ópticas e eletrônicas para a molécula de ftalocianina de base livre e as metaloftalocianinas com os átomos de cobre, níquel e zinco, avaliando o impacto que o átomo central exerce sobre essas propriedades. No Capítulo 4, apresentamos as propriedades do transporte de cargas em semicondutores, explorando o conceito da energia de reorganização e do acoplamento eletrônico dentro da aproximação do teorema de Koopmans. Sendo estes parâmetros de extrema importância no processo do transporte de cargas. No Capítulo 5, iremos fazer uma aproximação teórica de um sensor de amônia a fim de verificar a interação entre uma ftalocianina metalada com um gás. Concluimos este trabalho no Capítulo 6, apresentando as conclusões alcançadas nesta tese.

## 2 Fundamentação Teórica

Neste Capítulo, iremos apresentar uma breve discussão sobre os principais métodos teóricos da Química Quântica: a Teoria do Hartree–Fock e a Teoria do Funcional da Densidade. Durante anos, vários métodos teóricos surgiram para aprimorar o estudo das propriedades de sistemas moleculares. Como veremos a seguir, a Teoria do Funcional da Densidade tornou-se um dos principais métodos para cálculos de estrutura eletrônica em vários campos de pesquisa e é a base para a realização dos cálculos deste trabalho.

### 2.1 Aproximação Hartree – Fock

Para o cálculo das propriedades de sistemas moleculares é necessário descrever algumas aproximações que serão utilizadas, baseadas na equação de Schrödinger não relativística independente do tempo,

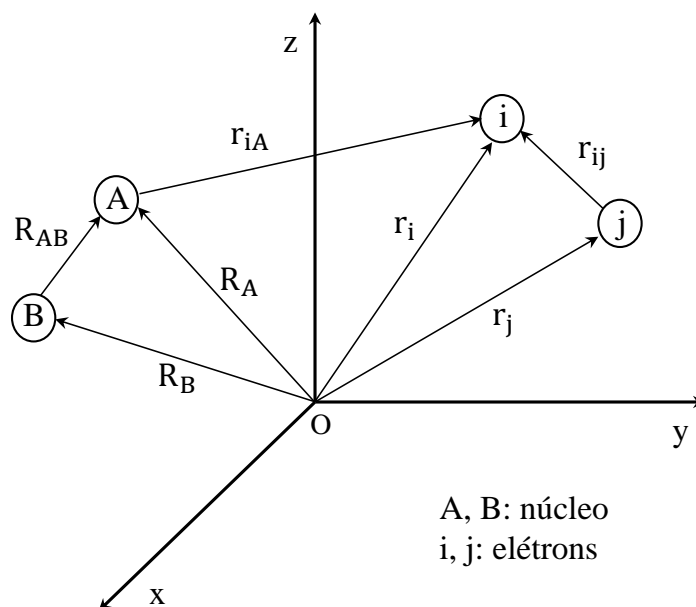
$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (2.1)$$

onde  $\hat{H}$  é o operador Hamiltoniano para um sistema molecular composto por  $M$  núcleos e  $N$  elétrons e  $E$  é a energia total do sistema. O hamiltoniano para um sistema molecular em termos de suas coordenadas nucleares  $\{\vec{R}_A\}$  e eletrônicas  $\{\vec{r}_i\}$  é dado por (em unidades atômicas) [50],

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (2.2)$$

onde  $\nabla^2$  é o operador Laplaciano;  $r_{iA}$  é a distância entre o elétron  $i$  e o núcleo  $A$ ;  $r_{ij}$  é a distância entre os elétrons  $i$  e  $j$ ;  $R_{AB}$  é a distância entre o núcleo  $A$  e núcleo  $B$ ;  $M_A$  é a proporção da massa do núcleo  $A$  para a massa de um elétron;  $Z_A$  e  $Z_B$  são os números atômicos dos núcleos  $A$  e  $B$ ; sendo todas as coordenadas dadas em unidades atômicas,

representadas na Figura 2.1. O primeiro termo na equação (2.2) é o operador para a energia cinética dos elétrons; o segundo termo é o operador para a energia cinética do núcleo; o terceiro termo representa a atração coulombiana entre elétrons e núcleo; e o quarto e quinto termos representam a repulsão entre elétrons e núcleos, respectivamente.



**Figura 2.1: Sistema de coordenadas molecular.**

O uso de aproximações é necessário para a resolução do hamiltoniano completo (2.2) devido a sua complexidade, principalmente se levar em conta todas as partículas interagentes de um sistema. Assim fazemos uso da aproximação de Born-Oppenheimer para simplificar o problema, como veremos a seguir.

### 2.1.1 Aproximação Born – Oppenheimer

Os núcleos são mais pesados do que os elétrons e possuem velocidades bem menores se comparado ao movimento eletrônico. Portanto, os elétrons movem-se mais rapidamente e pode-se dizer que os núcleos permanecem quase estáticos. Assim, o desacoplamento dos movimentos eletrônicos e nuclear permite a simplificação da equação

de Schrödinger independente do tempo. A aproximação de Born-Oppenheimer separa o movimento nuclear e a parte eletrônica do sistema. Sendo assim, o segundo termo da equação (2.2), energia cinética dos núcleos, pode ser desprezado (já que seu valor é muito menor comparado com a energia cinética dos elétrons); e o último termo, repulsão entre os núcleos, pode ser considerado como constante, uma vez que, qualquer constante somada ao operador, apenas soma autovalores do operador e não tem efeito sobre as autofunções. Assim, os termos que permanecem no hamiltoniano após a aproximação fornecem o chamado hamiltoniano eletrônico ( $\hat{H}_{el}$ ),

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2.3)$$

A solução da equação de Schrödinger com o hamiltoniano eletrônico é dada por:

$$\hat{H}_{el} \Psi_{el} = \hat{E}_{el} \Psi_{el}, \quad (2.4)$$

com a seguinte autofunção,

$$\Psi_{el} = \Psi_{el}(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_A\}), \quad (2.5)$$

que descreve o movimento dos elétrons com dependência das coordenadas eletrônicas e parametricamente da coordenada nuclear. E a solução da equação de Schrödinger para a parte nuclear é,

$$\hat{H}_{nuc} \Psi_{nuc} = \hat{E}_{nuc} \Psi_{nuc}, \quad (2.6)$$

onde  $\hat{H}_{nuc}$  é o hamiltoniano nuclear. Neste caso, a autofunção é escrita, sendo

$$\Psi(\{\vec{r}_i\}\{\vec{R}_A\}) = \Psi_{el}(\{\vec{r}_i\}\{\vec{R}_A\})\Psi_{nuc}(\{\vec{R}_A\}), \quad (2.7)$$

Esta é a aproximação de Born-Oppenheimer que permite a divisão do hamiltoniano do sistema separando o movimento nuclear do movimento eletrônico, tornando possível a resolução da equação de Schrödinger.

## 2.1.2 Determinante de Slater

Como visto na seção anterior, o Hamiltoniano eletrônico da equação 2.3 depende apenas das coordenadas espaciais dos elétrons sem contemplar a parte de *spin* e, assim, descrever completamente o estado de um elétron. Para contornar esse problema é necessário introduzir duas funções de *spin*  $\alpha(\omega)$  e  $\beta(\omega)$ , ao *spin up* e ao *spin down*, respectivamente. Estas funções de uma variável de *spin* não especificada  $\omega$ , formam um conjunto completo e ortonormal, como visto nas equações abaixo:

$$\begin{aligned}\int d\omega \alpha^*(\omega)\alpha(\omega) &= \int d\omega \beta^*(\omega)\beta(\omega) = 1 \\ \int d\omega \alpha^*(\omega)\beta(\omega) &= \int d\omega \beta^*(\omega)\alpha(\omega) = 0.\end{aligned}\tag{2.8}$$

Portanto, o elétron passa a ser descrito não apenas pelas coordenadas espaciais ( $\vec{r}$ ), mas também pela coordenada de *spin* ( $\omega$ ). Estas quatro coordenadas ( $\vec{r}, \omega$ ) serão denotadas por  $\vec{x}$ .

O Hamiltoniano (2.3), como dito anteriormente, não faz referência às coordenadas de *spin*. Assim, para formalizar a função de onda é preciso inserir o termo de *spin*, assumindo que “Uma função de onda de muitos elétrons deve ser anti-simétrica com respeito à troca das coordenadas  $\vec{x}$  de quaisquer dois elétrons” [50], conhecido como o princípio da anti-simetria:

$$\Psi(x_1, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_n) = -\Psi(x_1, \dots, x_j, \dots, x_i, \dots, x_n),\tag{2.9}$$

uma definição mais geral do Princípio da Exclusão de Pauli. Assim, a função de onda, deve não somente satisfazer a equação de Schrödinger, como também deve ser anti-simétrica. Sendo assim, uma descrição completa de *spin* de um elétron, consiste em multiplicar a função de onda espacial pela função de *spin*  $\alpha(\omega)$  ou  $\beta(\omega)$ . A função de onda do elétron, que descreve tanto a parte espacial quanto o seu *spin* é chamada de *spin-orbital*,  $\chi(\vec{x})$ :

$$\chi(\vec{x}) = \Psi(\vec{r})\alpha(\omega) \quad \text{ou} \quad \chi(\vec{x}) = \Psi(\vec{r})\beta(\omega).\tag{2.10}$$

Para determinar a função de onda de um conjunto de  $N$ -elétrons, no Hamiltoniano eletrônico (2.3) observa-se que a ausência do termo associado à interação entre

dois elétrons, isto é, o terceiro termo à direita da igualdade, o problema de  $N$ -elétrons se resumiria a  $N$  equações de um elétron:

$$H = \sum_{i=1}^N h(i), \quad (2.11)$$

onde  $h(i)$  é um operador de um elétron que envolve os termos relativos ao elétron  $i$  nos dois primeiros somatórios da equação 2.3. Para cada elétron, haveria então uma equação de autovalores do tipo:

$$h(i)\chi_j(x_i) = \epsilon_j\chi_j(x_i), \quad (2.12)$$

e a equação de Schrödinger para o sistema molecular seria dada por:

$$\hat{H}\Psi^{PH} = \sum_i h(i)\Psi^{PH} = \sum_i \epsilon_i\Psi^{PH}. \quad (2.13)$$

Sendo esta última uma equação separável, é permitido escrever  $\Psi^{PH}$  como:

$$\Psi^{PH}(x_1, x_2, \dots, x_N) = \chi_1(x_1)\chi_2(x_2)\dots\chi_k(x_N), \quad (2.14)$$

conhecido como o produto de Hartree (a solução exata do problema sem repulsão eletrônica e que satisfaz o princípio da exclusão de Pauli) agora com cada elétron sendo descrito pelo spin orbital  $\chi$ . Impondo a condição da anti-simetria para a função de onda, uma combinação do produto de Hartree, obtém-se:

$$\Psi = \frac{1}{(N!)^{1/2}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_1) & \dots & \chi_{2K}(\vec{x}_1) \\ \chi_1(\vec{x}_2) & \chi_2(\vec{x}_2) & \dots & \chi_{2K}(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\vec{x}_{2K}) & \chi_2(\vec{x}_{2K}) & \dots & \chi_{2K}(\vec{x}_{2K}) \end{vmatrix}. \quad (2.15)$$

onde o  $(N!)^{1/2}$  é fator de normalização. Esta forma de representar a solução anti-simétrica do “problema de Hartree” é chamada de Determinante de Slater.

Na resolução do problema de forma fidedigna é necessário incluir o termo de repulsão Coulombiana entre os elétrons. A equação diferencial resultante não tem solução analítica na grande maioria dos casos. Uma solução aproximada, proposta por Hartree, Fock e Slater [50], consiste em usar o princípio variacional, em que os spin-orbitais figuram como funções (parâmetros) variacionais no processo de minimização da energia, como descrito na próxima seção.

### 2.1.3 Equações de Hartree – Fock

Soluções aproximadas para a equação de Schrödinger eletrônica para sistemas de muitos corpos, requer o uso de aproximações para simplificar a solução da equação. A teoria de HF é uma das teorias de aproximações simples para obter um hamiltoniano em um sistema de muitos corpos. Os elétrons movem independentemente dentro dos orbitais moleculares, que são determinados considerando que os elétrons movem dentro de uma média de um campo de todos os outros elétrons. Assim, a teoria do HF é baseada em uma aproximação de uma função de onda dada por um simples determinante de Slater para sistemas com  $N$ -elétrons

$$|\Phi_0\rangle = |\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_a, \chi_b, \dots, \chi_N\rangle, \quad (2.16)$$

onde os  $\chi$  são os spins-orbitais moleculares. A função de onda escrita dessa forma inclui apenas a correlação eletrônica entre elétrons de spin paralelo. Uma aproximação mais acurada do sistema, que leve em conta todos os spins, vai além do HF. O conjunto otimizado dos orbitais moleculares pode ser obtido pelo método variacional minimizando a energia, usando o método SCF (do inglês, *self-consistent field*) para problemas com muitos elétrons. A energia do estado fundamental é dada por:

$$E_0 = \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle = \sum_{i=1}^N h_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}), \quad (2.17)$$

onde,

$$h_{ii} = \langle \chi_i(1) | \hat{h} | \chi_i(1) \rangle = \int \chi_i^*(1) \hat{h} \chi_i(1) d\vec{x}_1, \quad (2.18)$$

sendo;

$$\hat{h} = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}}, \quad (2.19)$$

$$J_{ij} = \int \chi_i^*(\vec{x}_1) \chi_i(\vec{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_j^*(\vec{x}_2) \chi_j(\vec{x}_2) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 e \quad (2.20)$$

$$K_{ij} = \int \chi_i^*(\vec{x}_1) \chi_j(\vec{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_j^*(\vec{x}_2) \chi_i(\vec{x}_2) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2. \quad (2.21)$$



Aqui,  $\vec{x}_1$  representa as coordenadas espaciais ( $\vec{r}$ ) e de spin ( $\omega$ ) do elétron 1;  $r_{12}$  é a distância entre os elétrons 1 e 2. Portanto, podemos concluir que a energia eletrônica é um funcional dos spin-orbitais moleculares  $\{\chi_a\}$ ,

$$E_0 = E_0[\{\chi_a\}]. \quad (2.22)$$

Ao minimizarmos o valor da  $E_0[\{\chi_a\}]$ , obteremos as chamadas equações de HF. Para minimizar a energia eletrônica com respeito à escolha dos spin-orbitais, e consequentemente encontrar a melhor função de onda eletrônica, utilizamos o método dos multiplicadores de Lagrange. Mas antes, existe uma restrição sobre os orbitais moleculares que precisa ser levado em conta: a condição de ortonormalidade, descrita por,

$$\langle \chi_a | \chi_b \rangle = \delta_{ab}. \quad (2.23)$$

Assim, a equação para os spin-orbitais utilizando o método dos multiplicadores de Lagrange é dada por:

$$f|\chi_a\rangle = \sum_{b=1}^N \epsilon_{ba}|\chi_b\rangle, \quad (2.24)$$

onde  $\epsilon_{ba}$  são os multiplicadores de Lagrange e  $f$  é o operador de Fock.

Podemos escrever a equação de HF na forma canônica, aplicando uma transformação unitária da forma,

$$\chi'_a = \sum_b \chi_b U_{ba}, \quad (2.25)$$

satisfazendo a seguinte relação:

$$\mathbf{U}^\dagger = \mathbf{U}^{-1}, \quad (2.26)$$

realizada sobre os spin-orbitais  $\{\chi_a\}$ . Portanto, a matriz que representa os multiplicadores de Lagrange torna-se diagonal,

$$\epsilon' = \mathbf{U}^\dagger \epsilon \mathbf{U}, \quad (2.27)$$

onde  $\epsilon$  é uma matriz hermitiana. É sempre possível encontrar uma matriz unitária  $\mathbf{U}$ , tal que a transformação 2.27 diagonaliza  $\epsilon$ . Assim, a equação de Hartree-Fock com spin-orbitais canônicos é escrito na forma,

$$f|\chi_a\rangle = \epsilon_a|\chi_a\rangle. \quad (2.28)$$

A ideia básica da solução da equação de HF consiste em resolvê-la iterativamente, obedecendo a um critério de convergência, até que a autoconsistência seja alcançada.

## 2.2 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da densidade (DFT – do inglês, *Density functional Theory*) é um dos métodos aproximativos da Mecânica Quântica. A DFT surgiu nos anos 60 como uma alternativa aos métodos tradicionais *ab initio* e semi-empíricos no estudo das propriedades de sistemas moleculares, tendo como atrativo a possibilidade de realizar estudos em grandes sistemas, obtendo uma precisão aceitável e um menor custo computacional [52].

A equação de Schrödinger foi um grande marco na Mecânica Quântica. Encontrar uma função de onda que descrevesse um sistema físico, não era tão simples, visto que, um sistema com  $n$ -elétrons, os cálculos realizados através dos métodos tradicionais, tornam-se inviáveis quando  $n$  é grande, pois a dificuldade de resolver a equação de Schrödinger aumenta exponencialmente, uma vez que confere a função de onda, cada vez mais variáveis. Anos depois, surgiria a DFT como uma das formas alternativas de resolver essa equação, não em termo da função de onda como proposto por Erwin Schrödinger, mas na densidade eletrônica, como veremos mais adiante.

A DFT foi apresentada com os trabalhos de Hohenberg e Kohn [53] e de Kohn e Sham [54]. E em 1998, Walter Kohn foi laureado com o prêmio Nobel da Química pela importância dos trabalhos desenvolvidos desta nova teoria revolucionária até então.

Os métodos tradicionais da Química Quântica são baseados em termos das funções de ondas de muitos elétrons  $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ . Já a DFT descreve o sistema eletrônico em função da densidade eletrônica,  $\rho(\vec{r})$ , que ao contrário dos outros métodos, permite uma formulação conceitual mais acessível.

Hohenberg e Kohn desenvolveram uma forma exata para o princípio variacional da energia do estado fundamental [53], sendo  $\rho(\vec{r})$  a função variável. Dentro deste princípio há um funcional universal, no qual se aplica a todos os sistemas eletrônicos em seu estado fundamental, sem fazer menção de qual seja o potencial externo [53]. O obje-

tivo da DFT está na descrição deste funcional. Uma vez conhecido, torna-se relativamente fácil determinar a energia do estado fundamental em um dado potencial externo [53]. Os fundamentos teóricos formulados por Hohenberg e Kohn para descrever a teoria:

(i) a função de onda do estado fundamental é um funcional da densidade eletrônica, que determina o potencial externo do sistema  $v(r)$  e o Hamiltoniano completo;

(ii) a energia do estado fundamental de um sistema é maior ou igual a energia exata, havendo aproximação da densidade eletrônica  $\tilde{\rho}(\vec{r})$ , logo,  $\tilde{E}[\tilde{\rho}] \geq E[\rho] = E_0$ . Sob um potencial externo, a energia pode ser escrita como

$$E_v[\rho(\vec{r})] = \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + F[\rho], \quad (2.29)$$

onde  $F[\rho]$  é um funcional universal da densidade, sem dependência do potencial externo e pode ser representado pela soma dos funcionais da energia de repulsão e energia cinética. Este funcional é definido por,

$$F[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_e | \Psi \rangle, \quad (2.30)$$

sendo válido a todos os sistemas eletrônicos de qualquer número de partículas e qualquer potencial externo [53].

Da equação 2.29, podemos concluir que para o valor exato de  $\rho$ ,  $E_v[\rho]$  é igual a energia do estado fundamental  $E$ . Se  $F[\rho]$  for um funcional conhecido, o problema em determinar a energia do estado fundamental em um dado potencial se torna fácil, uma vez que requer apenas a minimização de um funcional da função densidade. O maior desafio em sistemas com muitos elétrons é a determinação de  $F[\rho]$ .

### 2.2.1 Equações de Kohn-Sham

No formalismo da teoria de Kohn-Sham, eles reescreveram a equação 2.29 (energia do estado fundamental de elétrons interagentes) considerando a repulsão elétron-elétron de Coulomb, como

$$E[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}d^3\vec{r}' + \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} + G[\rho], \quad (2.31)$$

onde

$$F[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' + G[\rho]. \quad (2.32)$$

Sendo  $G[\rho]$  uma nova função universal, contendo a maior parte dos efeitos de troca e correlação, definido como:

$$G[\rho] \equiv T_0[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (2.33)$$

onde  $T_0[\rho]$  é a energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes com densidade  $\rho(\vec{r})$  e  $E_{xc}[\rho]$ , por definição, a energia de troca e correlação de um sistema interagente com densidade  $\rho(\vec{r})$ .

Kohn e Sham propuseram uma forma para determinar a densidade eletrônica, no entanto, não se conhece uma função analítica para esta função [52]. Porém, uma forma alternativa de achar a função de  $\rho$  que minimiza a energia do sistema é utilizar o método de autoconsistência, a partir das equações de Hartree-Fock (HF).

A ideia de usar o conceito de um sistema de referência de partículas não interagentes foi muito importante para a DFT. Assim,  $E_{xc}[\rho]$  inclui o termo de interação de troca e correlação (não-clássica) [56], sendo uma deficiência do método de Hartree-Fock não considerar esses termos [55].

Segundo Kohn e Sham utilizando-se um sistema de referência de elétrons não interagentes com um Hamiltoniano com potencial local efetivo,  $v_{ef}(r)$ , dado por,

$$H^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}(r), \quad (2.34)$$

a função de onda  $\Psi^{KS}$  que descreve esse sistema de elétrons não interagentes caracterizado pelo Hamiltoniano  $H^{KS}$  é obtida de maneira similar ao método Hartree-Fock, aproximando-se a função de onda em termos do determinante de Slater:

$$\Psi = \frac{1}{(N!)^{1/2}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_1) & \dots & \Psi_{2N}(\vec{r}_1) \\ \Psi_1(\vec{r}_2) & \Psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_{2N}(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_1(\vec{r}_{2N}) & \Psi_2(\vec{r}_{2N}) & \dots & \Psi_{2N}(\vec{r}_{2N}) \end{vmatrix}. \quad (2.35)$$

A partir da equação de Schrödinger, os orbitais  $\Psi_i^{KS}$  (onde o índice KS indica Kohn-Sham) podem ser escritos como:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{ef}}\right)\Psi_i^{KS} = \varepsilon_i\Psi_i^{KS}. \quad (2.36)$$

O potencial efetivo é dado por,

$$v_{\text{ef}} = v(r) + \int \frac{\rho(r_1)}{|r - r_1|} dr_1 + v_{\text{xc}}, \quad (2.37)$$

sendo,

$$v_{\text{ef}} = \frac{\partial E_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})}. \quad (2.38)$$

A energia total do sistema é determinada, segundo Kohn e Sham, como,

$$E = \sum \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{\text{xc}}[\rho] - \int \rho(\vec{r})v_{\text{xc}}(\vec{r})d\vec{r}, \quad (2.39)$$

onde o termo  $\varepsilon_i$  é a energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes com densidade  $\rho(\vec{r})$ ; a primeira integral representa a repulsão elétron-elétron de Coulomb;  $E_{\text{xc}}$  é a energia de troca e correlação, e na segunda integral o termo  $v_{\text{xc}}(\vec{r})$  que na representação de Kohn-Sham é definido como a derivada funcional da energia total de troca-correlação, e

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2. \quad (2.40)$$

A abordagem de Kohn-Sham, permite encontrar a densidade eletrônica do estado fundamental, porém a precisão dos resultados depende do  $v_{\text{xc}}(\vec{r})$  utilizado. Existem vários métodos usados pelo processo de iteração autoconsistente que utilizam diversos funcionais para a obtenção do potencial de troca-correlação e diferem nas aproximações utilizadas, como discutiremos na próxima seção.

## 2.2.2 Funcionais de Troca e Correlação

Como vimos anteriormente, a energia de troca e correlação é um funcional da densidade eletrônica que inclui os termos de correlação eletrônica (termo de troca que se

refere a elétrons de mesmo *spin*) e a diferença entre a energia cinética exata e a do sistema de elétrons que não interagem [56]. Um desafio na DFT é obter o funcional da densidade eletrônica, sendo que a descrição exata da energia de troca-correlação não é trivial.

### Aproximação da Densidade Local

Esta aproximação está baseada na teoria do gás de elétron uniforme, sendo o modelo proeminente na DFT onde é possível conhecer a forma dos funcionais de energia de troca e correlação com uma precisão elevada. A aproximação que introduziu o efeito de correlação eletrônica no modelo de gás de elétrons, ficou conhecida como aproximação da densidade local (LDA – do inglês, *Local Density Approximation*), cuja representação do potencial de troca-correlação é local. A LDA apresenta uma análise exata para a energia cinética [52]. A energia de troca-correlação total é obtida integrando o espaço total desta molécula

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})). \quad (2.41)$$

Sendo,  $\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))$  a energia de troca-correlação por partícula de um gás de elétrons de densidade  $\rho(\vec{r})$ . O termo  $\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))$  pode ser dividido nas contribuições de troca ( $\varepsilon_x$ ) e correlação ( $\varepsilon_c$ ), como

$$\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) = \varepsilon_x(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_c(\rho(\vec{r})). \quad (2.42)$$

Apesar, do funcional LDA apresentar problemas quando aplicado a sistemas não homogêneos (superestimar a energia de correlação [52]), ele apresentou bons resultados e serviu como motivação para impulsionar o desenvolvimento de novos funcionais de troca-correlação por exemplo, o LSDA (do inglês, *Local Spin-Density Approximation*) que considera a contribuição da densidade de spin polarizada.

### Aproximação do Gradiente Generalizado

Por alguns anos, a LDA era a única aproximação disponível para a  $E_{xc}$  na DFT, sendo um grande avanço na química computacional [57]. Na tentativa de corri-

gir o funcional LDA, surgiu a aproximação do gradiente generalizado (GGA – do inglês, *Generalized Gradient Approximation*). Esta aproximação não está baseada apenas na informação sobre a densidade  $\rho(\vec{r})$  em um ponto particular  $\vec{r}$ , mas na inclusão da informação do gradiente da densidade eletrônica  $\nabla\rho(\vec{r})$ , para se levar em conta a não homogeneidade da verdadeira densidade eletrônica. O termo de troca-correlação para este funcional tem a seguinte forma,

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int d^3\vec{r} f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})), \quad (2.43)$$

onde, as diferentes formas de  $f$  definem os diferentes funcionais de troca-correlação. Funcionais que incluem o gradiente de carga ficaram conhecidos como GGA, no qual vão além da aproximação da densidade local.

## Funcionais Híbridos

Na busca de novos funcionais surgiu uma classe de aproximações para o funcional de troca-correlação (sendo de grande importância para a obtenção de resultados significativos na DFT) que ficaram conhecidos como funcionais híbridos e, às vezes, referido como método da conexão adiabática [57].

A ideia inicial foi proposta por Becke [58], em combinar a DFT baseada na aproximação de Kohn-Sham [53, 54], incluindo a componente exata da energia de troca do Hartree-Fock  $E_x^{HF}$ . Estes funcionais fornecem uma descrição simples e precisa das energias de atomização, comprimento de ligação e frequências vibracionais de muitas moléculas [59]. A forma geral dos funcionais híbridos pode ser escrita da seguinte forma,

$$E_{xc} = E_x^{HF} + E_c^{KS}. \quad (2.44)$$

Com a possibilidade de misturar a  $E_x^{HF}$  com  $E_c^{KS}$ , foi possível alcançar uma precisão notável nos cálculos usando os funcionais híbridos [60]. Surgiram então, vários funcionais baseados neste método, entre eles, um dos mais usados em cálculos de Química Quântica é o B3LYP.

O funcional de troca-correlação B3LYP (do inglês, *Becke, three-parameter, Lee-Yang-Parr*) é dado pela seguinte expressão,

$$E_{xc} = (1 - a)E_x^{LDA} + aE_x^{HF} + b\delta E_x^B + (1 - c)E_c^{LDA} + cE_c^{LYP}, \quad (2.45)$$

onde  $a$ , corresponde ao termo de troca exata no funcional,  $b$  e  $c$  controlam as correções do gradiente de troca-correlação na aproximação da densidade local, sendo 0.20, 0.72 e 0.81, respectivamente [61]. Os funcionais híbridos descrevem bem algumas propriedades, tais como, as geometrias de equilíbrio [61], potenciais de ionização [58, 62] e frequências vibracionais [62].

## Funcionais de Longo Alcance

O número de aplicações da DFT tem aumentado significativamente em muitas áreas da Química, devido ao desempenho destes funcionais. Dentre eles, podemos destacar o impacto significativo na DFT com o desenvolvimento de funcionais híbridos de longo alcance corrigidos (LRC, do inglês – *Long-Range Corrected*).

A ideia principal, originalmente proposta por Savin e Gill [63], é separar a interação elétron-elétron (operador de Coulomb) em duas partes: uma de longo alcance (LR, do inglês – *Long-Range*) e a outra de curto alcance (SR, do inglês – *Short-Range*). Na interação LR o termo de troca emprega o HF exato, na SR um funcional semilocal é usado [64]. Essa separação é dada por:

$$\frac{1}{r} = \underbrace{\frac{\text{erfc}(\omega r)}{r}}_{SR} + \underbrace{\frac{\text{erf}(\omega r)}{r}}_{LR}, \quad (2.46)$$

onde “erf” denota a função erro que é comumente usada devido a simplicidade no cálculo das integrais em um conjunto de bases gaussianas [63] e  $\omega$  é considerado um parâmetro ajustável e define o alcance entre as descrições de curto e longo alcance ( $1/\omega$ ). O primeiro termo da equação 2.46 [ $\text{erfc}(\omega r) = 1 - \text{erf}(\omega r)$ ] é o operador de Coulomb de curto alcance e o segundo termo o de longo alcance. Para  $\omega = 0$ , o termo LR torna-se zero e o termo SR torna-se equivalente ao operador de Coulomb.

Funcionais de longo alcance fornecem uma melhor descrição de algumas propriedades moleculares comparado com os funcionais descritos anteriormente, tais como potenciais de ionização, polarizabilidades em moléculas maiores, propriedades ópticas e transferência de carga [64]. No Capítulo 3 iremos fazer uma análise mais detalhada do



parâmetro  $\omega$  na Pc, a fim de verificar algumas propriedades eletrônicas e ópticas que fazem parte do objetivo deste trabalho.

Novos funcionais de diferentes complexidades vêm sendo apresentados, o B3LYP ainda é o mais popular, como pode ser visto na Figura 2.2. O desenvolvimento de funcionais que aperfeiçoam cada vez mais o funcional de troca-correlação, ainda será um avanço significativo para a DFT [63], tornando-a, um dos métodos mais utilizados no cálculo de estrutura eletrônica.

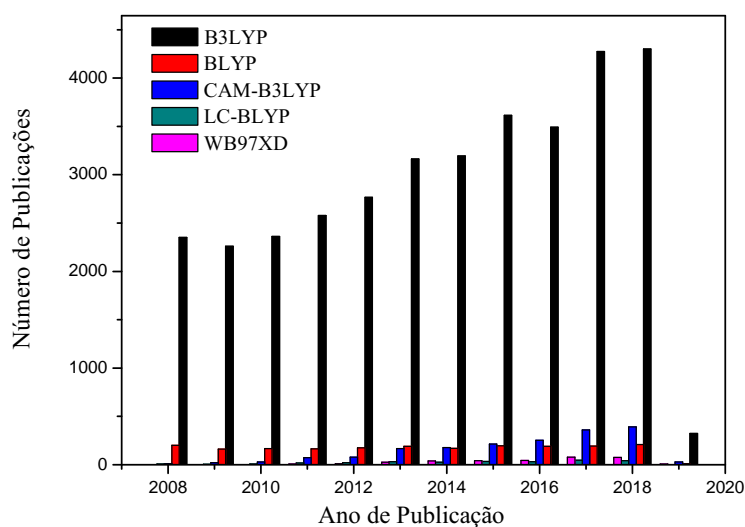


Figura 2.2: Número de publicações associadas aos termos “B3LYP, BLYP, CAM-B3LYP, LC-BLYP e WB97xd” nos últimos anos (pesquisa realizada no “ScienceDirect” - <http://www.sciencedirect.com/> em 10 de outubro de 2018).

## 2.3 Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo

Como vimos na seção anterior, a DFT tornou-se um método de grande interesse nos últimos anos para cálculos de estrutura eletrônica no estado fundamental, nas áreas de Química Quântica e Física do Estado Sólido, apresentando eficiência computacional e precisão, se comparados aos tradicionais métodos *ab initio* e semi-empíricos, com

uma variedade de programas computacionais disponíveis, dentre eles, o mais popular, o Gaussian [75] que utilizamos para a obtenção dos nossos resultados.

A DFT foi formulada por Hohenberg-Kohn [53] e Kohn-Sham [54] apresentando limitações quanto à busca de melhores funcionais para o termo de troca e correlação. Além disso, é limitada ao estado fundamental [66], restringindo a análise de muitos problemas com estados excitados, por exemplo. Assim, diante desses desafios surgiu a Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TDDFT - do inglês, *Time Dependent Functional Theory*) para tratar os estados excitados dentro do quadro da DFT.

A TDDFT é uma solução exata da equação de Schrödinger [67]. Foi apresentada por Runge e Gross [68] e é análoga aos teoremas de Hohenberg-Kohn (1964) e Kohn-Sham (1965) na DFT, onde uma função de onda dependente do tempo é equivalente a densidade eletrônica dependente do tempo. Tornou-se um dos métodos mais empregados para cálculos de estados excitados em sistemas moleculares médios e grandes [66].

Para o formalismo da TDDFT, lançamos mão da equação de Schrödinger dependente do tempo (em unidades atômicas),

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = \hat{H}(\vec{r}, t) \Psi(\vec{r}, t), \quad (2.47)$$

onde,

$$\hat{H}(\vec{r}, t) = \hat{T}(\vec{r}) + \hat{W}(\vec{r}) + \hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r}, t), \quad (2.48)$$

é o Hamiltoniano do sistema. Na equação 2.20 o primeiro termo é a energia cinética dos elétrons:

$$\hat{T}(\vec{r}) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2, \quad (2.49)$$

o segundo termo representa a repulsão de Coulomb entre os elétrons,

$$\hat{W}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad (2.50)$$

e  $\hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r}, t)$  um potencial externo dependente do tempo,

$$\hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^N v(\vec{r}, t). \quad (2.51)$$

O Hamiltoniano da equação 2.48 é geral e descreve várias situações físicas e químicas, incluindo átomos, moléculas e sólidos sob um potencial externo dependente do tempo.

### 2.3.1 Teorema de Runge-Gross

Como vimos anteriormente, o teorema de Runge-Gross [68] é análogo ao da DFT. Uma importante diferença entre essas duas teorias (além da dependência do tempo) é o fato do estado inicial ser fixado,  $\Psi_0 = \Psi(t = t_0)$ . Assim, dada uma função de onda inicial, há uma correspondência entre o potencial externo dependente do tempo,  $\hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r}, t)$ , e a sua densidade eletrônica,  $\rho(\vec{r}, t)$ , onde as propriedades desse sistema podem ser determinadas a partir de  $\rho(\vec{r}, t)$ .

Dado o potencial externo dependente do tempo, obtemos a função de onda resolvendo a equação de Schrödinger. Segundo o teorema de Runge-Gross, para um estado inicial fixado e um dado potencial dependente do tempo, a correspondência de  $\rho(\vec{r}, t)$  é injetiva [68]. Isto é, para o mesmo estado inicial, dois diferentes potenciais externos não podem ter a mesma densidade. Ou seja,

$$(\Psi_0, \rho(\vec{r}, t)) \rightarrow v(\vec{r}, t) + C(t), \quad (2.52)$$

onde a densidade de carga dependente do tempo e a função de onda no estado inicial, determinam o potencial externo com uma função aditiva dependente do tempo,  $C(t)$  [66, 68]. Se dois potenciais,  $v(\vec{r}, t)$  e  $v'(\vec{r}, t)$ , diferem por mais de uma função dependente do tempo  $C(t)$ , eles não podem produzir a mesma densidade dependente do tempo,  $\rho(\vec{r}, t)$ ,

$$v(\vec{r}, t) \neq v'(\vec{r}, t) + C(t) \implies \rho(\vec{r}, t) \neq \rho'(\vec{r}, t). \quad (2.53)$$

Na Mecânica Quântica independente do tempo a energia do estado fundamental do sistema pode ser determinada através da minimização do funcional da energia total,

$$E[\Psi] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle. \quad (2.54)$$

Em sistemas dependentes do tempo, não há princípio variacional da energia total, não é uma quantidade conservada. Porém, há uma quantidade análoga à energia, a ação na mecânica quântica,

$$A[\Psi] = \int_{t_0}^{t_1} \left\langle \Psi(t) \left| i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}(t) \right| \Psi(t) \right\rangle, \quad (2.55)$$

onde  $\Psi(t)$  é uma função de muitos corpos. Da equação 2.55 é possível obter a equação de Schrödinger dependente do tempo. Portanto, podemos resolver o problema dependente do tempo calculando um ponto estacionário do funcional  $A[\rho]$ . A função  $\Psi(t)$  torna o funcional estacionário ser a solução da equação de Schrödinger de muitos corpos dependente do tempo. Não é um princípio mínimo, mas apenas um princípio estacionário. A ação é sempre nula no ponto da solução,  $A[\rho] = 0$ .

### 2.3.2 Equações de Kohn-Sham Dependente do Tempo

A partir do teorema de Runge-Gross, podemos escrever a equação de Kohn-Sham dependente do tempo:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_i(\vec{r}, t) = \left[ -\frac{\nabla^2}{2} + v_{KS}(\vec{r}, t) \right] \Psi_i(\vec{r}, t). \quad (2.56)$$

Se o potencial de Kohn-Sham ( $v_{KS}(\vec{r}, t)$ ) é conhecido, da equação acima podemos obter os orbitais exatos de Kohn-Sham e a partir desses, a densidade correta do sistema. A densidade do sistema interagente pode ser obtida a partir dos orbitais de Kohn-Sham dependentes do tempo,

$$\rho(\vec{r}, t) = \sum_i^N |\Psi_i(\vec{r}, t)|^2. \quad (2.57)$$

Análogo a DFT, precisamos encontrar o potencial externo. Assim, o potencial de Kohn-Sham é convencionalmente separado da seguinte forma:

$$v_{KS}(\vec{r}, t) = v_{\text{ext}}(\vec{r}, t) + v_H(\vec{r}, t) + v_{\text{xc}}(\vec{r}, t). \quad (2.58)$$

O primeiro termo da equação 2.58 é novamente o potencial externo, o segundo termo é o potencial de Hartree e o último termo o potencial de correlação e troca. As equações 2.56, 2.57 e 2.58 constituem as equações Kohn-Sham dependentes do tempo.

## 3 Propriedades Ópticas e Eletrônicas das Metaloftalocianinas

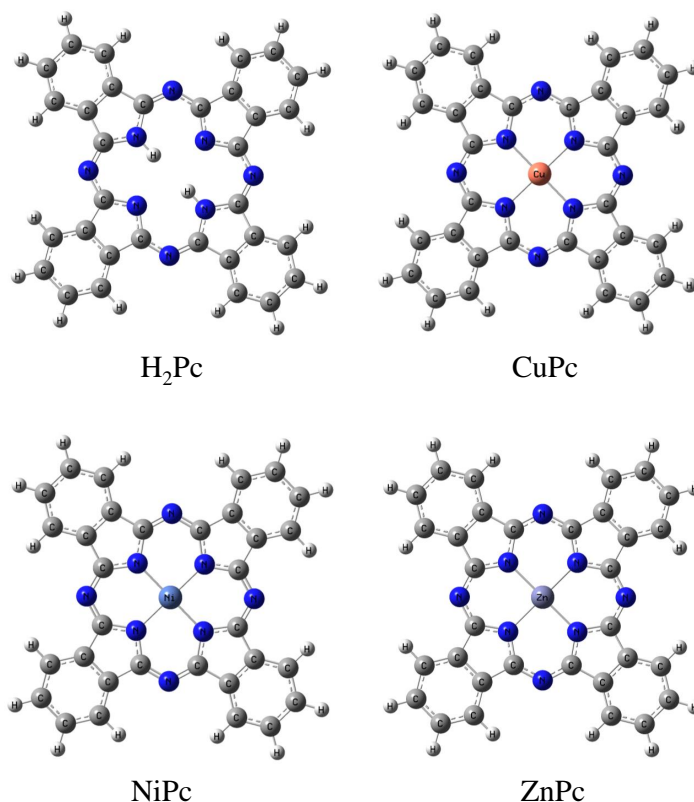
### 3.1 Metodologia

A Pc é uma estrutura que tem atraído interesse para a eletrônica orgânica devido as suas propriedades semicondutoras, como mencionado anteriormente. Uma característica fundamental dos semicondutores orgânicos é a absorção óptica [69] e nas Pcs há considerável absorção na região UV-VIS, despertando interesse na caracterização da estrutura eletrônica dessa classe de moléculas. Em fotovoltaicos, por exemplo, a absorção está relacionada quando um fóton é absorvido gerando o éxciton (par elétron-buraco), este por sua vez será dissociado na interface de um semicondutor orgânico doador e aceitador [69]; sendo assim, para o bom desempenho destes fotovoltaicos orgânicos é necessário a análise da estrutura eletrônica como, por exemplo, o espectro de absorção e as energias de *gap*. Para prever essas quantidades de maneira apropriada é necessário usar um método adequado.

Como vimos anteriormente, a DFT tornou-se um método teórico exato para cálculos de estrutura eletrônica e com um custo computacional relativamente baixo [70], porém, essa teoria fica restrita para as propriedades do estado fundamental. Para tratar as propriedades dos estados excitados se faz necessário ir além da DFT, o uso dessa teoria é a TDDFT que prever as propriedades dos estados excitados.

Neste capítulo analisaremos as propriedades ópticas e eletrônicas para as moléculas de H<sub>2</sub>Pc [32], CuPc (ftalocianina de cobre) [71], NiPc (ftalocianina de Níquel) [72] e ZnPc (ftalocianina de zinco) [73] (Figura 3.1). Usamos a TDDFT para calcular as excitações ópticas dessas moléculas. A fim de aumentar a precisão dos cálculos, vários

funcionais foram empregados e dois conjuntos de bases diferentes usadas, a saber os funcionais híbridos B3LYP e BLYP e os funcionais de longo-alcance CAM-B3LYP, LC-BLYP e wB97XD com os conjuntos de base 6-31G(d,p) e 6-31+G(d,p). A geometria da molécula foi otimizada com o funcional usado e base 6-31G(d,p), depois realizamos cálculos de excitação com a geometria otimizada com o mesmo funcional.



**Figura 3.1:** Moléculas de ftalocianina de base livre ( $H_2Pc$ ), ftalocianina de cobre ( $CuPc$ ), ftalocianina de Níquel ( $NiPc$ ) e ftalocianina de Zinco ( $ZnPc$ ).

Sabemos que os funcionais híbridos possuem algumas limitações para cálculos de estado excitado, como consequência do uso de apenas uma fração do termo de troca do Hartree-Fock, ocasionando erros de auto-interação [70, 74]. Sendo assim, funcionais de longo alcance vem sendo empregados para suprir as deficiências do método e fazendo uso do parâmetro  $\omega$  otimizado que pode ser obtido para cada sistema, no qual deve obedecer ao teorema de Koopmans (a energia de ionização é igual ao negativo do HOMO), isto é, a procura pelo  $\omega$  respeite as seguintes condições:

$$-\varepsilon_{HOMO(N)}^\omega = IP^\omega(N) \equiv E_{gs}(N-1; \omega) - E_{gs}(N; \omega), \quad (3.1)$$

onde  $\varepsilon_{HOMO(N)}$  é a energia do HOMO do sistema de  $N$ -elétrons e do lado direito da equação  $E_{gs}$  é a energia do estado fundamental para o sistema com  $N$  e  $N - 1$  elétrons. Para poder analisar algumas quantidades, como por exemplo *gaps* de energia, apenas as informações do potencial de ionização (IP) não são suficientes, sendo necessário avaliar, também, a afinidade eletrônica (EA). Porém, para encontrar o  $\omega$  é preciso obedecer ao Teorema de Koopmans, mas não há um análogo para que a EA seja associada a energia do LUMO. Este problema pode ser contornado, se considerar um IP com  $N + 1$  elétrons, a menos dos efeitos de relaxação, pode ser considerado o mesmo da EA do sistema de  $N$ -elétrons [70], assim

$$-\varepsilon_{HOMO(N+1)}^{\omega} = IP^{\omega}(N+1) \equiv E_{gs}(N; \omega) - E_{gs}(N+1; \omega). \quad (3.2)$$

Essas equações estão em função de apenas um único parâmetro  $\omega$ , mas com duas condições diferentes [70]. Das equações 3.1 e 3.2 podemos descrever o  $\omega$  a partir das equações:

$$J_{IP}(\omega) = \varepsilon_{HOMO}^{\omega}(N) + E_{gs}^{\omega}(N-1) - E_{gs}^{\omega}(N), \quad (3.3)$$

$$J_{EA}(\omega) = \varepsilon_{HOMO}^{\omega}(N+1) + E_{gs}^{\omega}(N) - E_{gs}^{\omega}(N+1), \quad (3.4)$$

$$J_{gap}^2(\omega) = (J_{IP}(\omega))^2 + (J_{EA}(\omega))^2. \quad (3.5)$$

Assim, neste trabalho para o funcional LC-BLYP fizemos cálculos iterativos (*ab initio*), em busca do parâmetro  $\omega$  ideal. Inicialmente, a otimização das moléculas de ftalocianinas foi feita usando o funcional B3LYP e o conjunto de base 6-31G(d,p). As novas coordenadas da geometria foram usadas como entrada nos cálculos de *single point* para o estado neutro e carregado (cátion e ânion) para as moléculas, com o objetivo de encontrar o potencial de ionização e a afinidade eletrônica que minimizem a equação 3.5. Na primeira iteração, um valor arbitrário foi atribuído ao  $\omega$  e encontramos o seu valor mínimo. Em seguida, a molécula foi novamente reotimizada com o novo valor do  $\omega$  como entrada, até obter o  $\omega$  mínimo.

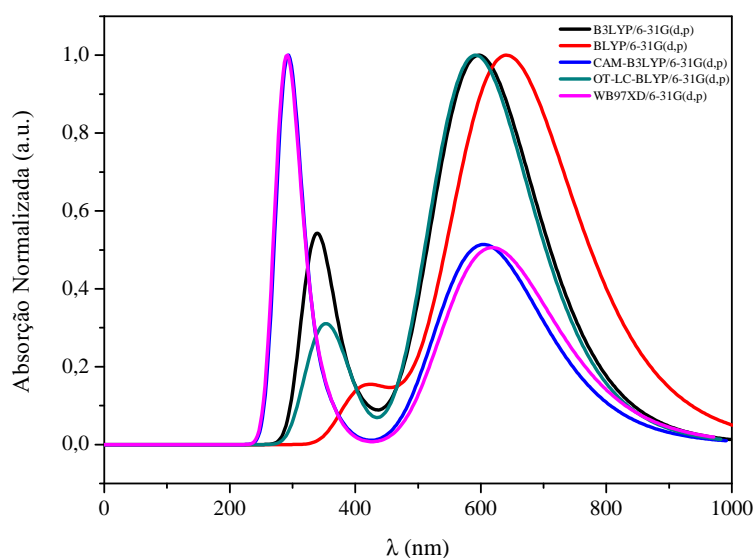
Em seguida, usamos o valor encontrado do parâmetro para a descrição das propriedades eletrônicas e ópticas das Pcs, a fim de verificar se essa metodologia é compatível com os dados experimentais. Todos os cálculos foram realizados usando o pacote computacional do Gaussian 09 [75].



## 3.2 Propriedades Ópticas

Uma característica do espectro de absorção nessa classe de moléculas é a presença de duas bandas, sendo umas delas na região visível, em torno de 600 nm (banda Q) [4] e outra banda com um pico menos intenso próximo a região visível em torno de 300 nm (banda Soret) [4]. Devido a sua intensa absorção na região visível, as Pcs tornam-se boas candidatas no uso de fotovoltaicos orgânicos [76].

Nas Figuras 3.2 e 3.4, temos os espectros de absorção obtidos para a  $H_2Pc$  com os funcionais e bases citadas. Podemos observar que os espectros obtidos estão de acordo com o esperado na teoria, sendo formado por dois picos intensos de absorção, devido a esta característica são usadas como pigmentos [33]. O espectro obtido com os funcionais CAM-B3LYP e WB97xd descreveram as intensidades dos picos das bandas Q e B invertidas, sendo que essas intensidades não são compatíveis com os dados experimentais.



**Figura 3.2:** Espectro de absorção da  $H_2Pc$  com o conjunto de base 6-31G(d,p).

Sabemos que o funcional B3LYP com o uso da base 6-31G(d,p) tem sido utilizado com sucesso na descrição das propriedades eletrônicas e estruturais do complexo das Pcs [77]. Em nossos resultados, constatamos que o B3LYP descreveu bem o espectro de absorção da  $H_2Pc$  comparando com os dados experimentais [78]. Para verificar a força do uso do  $\omega$  otimizado na descrição das propriedades ópticas, nós obtivemos o

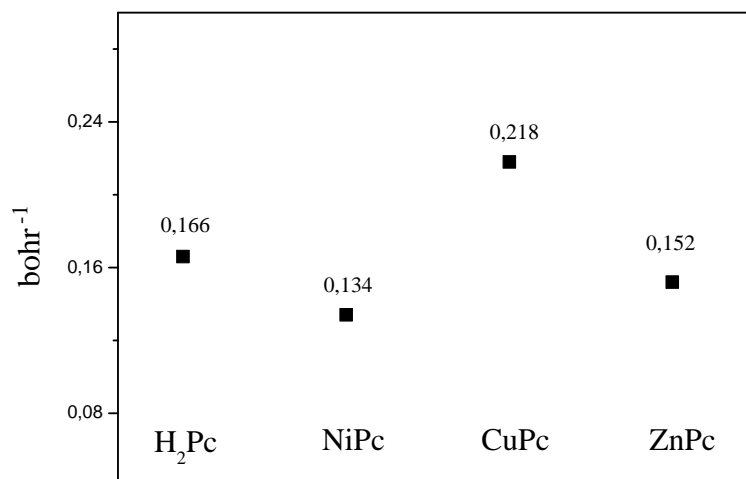


Figura 3.3: Valores do  $\omega$  otimizado obtidos para a H<sub>2</sub>Pc, CuPc, NiPc e ZnPc.

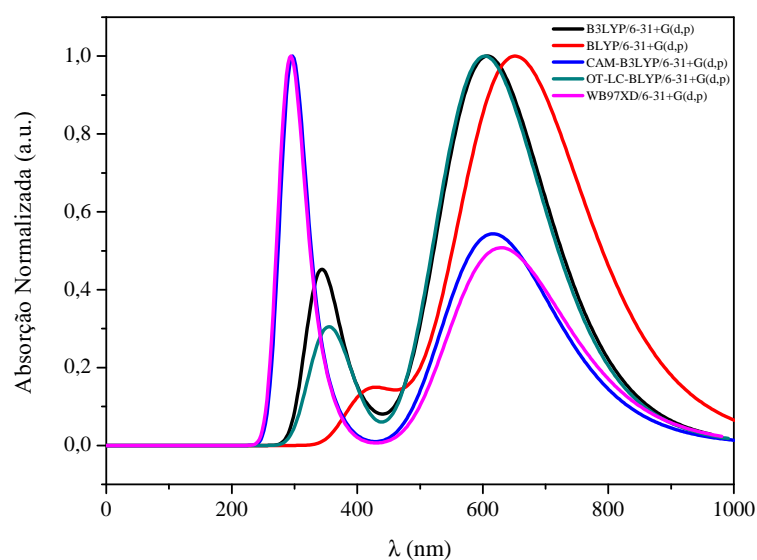


Figura 3.4: Espectro de absorção da H<sub>2</sub>Pc com o conjunto de base 6-31+G(d,p).

valor do  $\omega$  de 0.166 bohr<sup>-1</sup> para a H<sub>2</sub>Pc, que está em bom acordo com o encontrado na literatura de 0.162 bohr<sup>-1</sup> [69]. Na Figura 3.3 consta os valores obtidos do  $\omega$  para cada Pc avaliada neste trabalho, este parâmetro foi empregado em todos os nossos cálculos para o funcional de longo alcance LC-BLYP. Podemos observar que a escolha do sistema mostra dependência no valor do parâmetro, em nosso caso, para a escolha do metal no anel central.

Nas Figuras 3.2 e 3.4, podemos verificar que o funcional BLYP não descreveu bem o espectro de absorção, mas quando otimizamos este funcional (OT-LC-BLYP) com o parâmetro encontrado e usando o conjunto de base 6-31+G(d,p) esteve em bom acordo tanto com o B3LYP quanto com o experimental, sendo o pico da banda Q localizado em 598 nm (620 nm experimental [78]) e a banda B em 347 nm (332 nm experimental [78]). Nas Tabelas 3.1 e 3.2, apresentamos os dados extraídos das principais transições do espectro de absorção óptica (transições permitidas): a energia, o comprimento de onda máximo ( $\lambda_{max}$ ), a força do oscilador (F.O.) (a probabilidade para a absorção de energia), a contribuição e o estado correspondente. Sabemos que para valores da F.O.  $< 1$ , teremos uma transição proibida, enquanto que F.O.  $\approx 1$ , uma transição permitida.

<b>H<sub>2</sub>Pc</b>					
<b>6-31G(d,p)</b>	Energia (eV)	$\lambda_{max}$ (nm)	F. O. (a.u.)	Contribuição	Estado
B3LYP	2.09	593.91	0.44	H $\rightarrow$ L (69%)	2
BLYP	1.94	637.90	0.33	H $\rightarrow$ L (68%)	2
CAM-B3LYP	4.25	291.80	1.26	H-3 $\rightarrow$ L (61%)	11
OT-LC-BLYP	2.12	585.72	0.43	H $\rightarrow$ L (68%)	2
WB97XD	4.30	288.44	1.21	H-3 $\rightarrow$ L (58%)	10

**Tabela 3.1:** Descrição das principais transições da H<sub>2</sub>Pc com o conjunto de base 6-31G(d,p).

Como podemos observar, o espectro de absorção da molécula de H<sub>2</sub>Pc descreveu as duas bandas Q e B, já para as demais Pcs o mesmo não foi observado (Figura 3.5 a 3.7). Para as ftalocianinas de Ni e Cu, não houve mudanças significativas em seus espectros de absorção, comparando com o experimental o funcional BLYP com o conjunto de base 6-31G+(d,p) melhor descreveu os espectros de absorção da CuPc, 633 nm (642 nm experimental [79]) e da NiPc, 629 nm (626 nm experimental [80]). Os picos nos espectros de absorção estão associados às frequência para as quais ocorre maior absorção.

<b>H<sub>2</sub>Pc</b>					
<b>6-31+G(d,p)</b>	Energia (eV)	$\lambda_{max}$ (nm)	F. O. (a.u.)	Contribuição	Estado
B3LYP	2.05	604.53	0.45	H → L (69%)	2
BLYP	1.91	648.57	0.35	H → L (68%)	2
CAM-B3LYP	4.20	294.90	1.28	H-3 → L (61%)	10
OT-LC-BLYP	2.07	597.60	0.45	H → L (69%)	2
WB97XD	4.26	291.11	1.22	H-3 → L (59%)	10

**Tabela 3.2:** Descrição das principais transições da H<sub>2</sub>Pc com o conjunto de base 6-31+G(d,p).

<b>CuPc</b>					
<b>6-31G(d,p)</b>	Energia (eV)	$\lambda_{max}$ (nm)	F. O. (a.u.)	Contribuição	Estado
B3LYP	2.10	592.39	0.40	H → L (70%)	3
BLYP	2.00	620.12	0.30	H → L+1 (70%)	6
CAM-B3LYP	2.05	605.15	0.47	H → L (69%)	3
OT-LC-BLYP	2.00	608.76	0.41	H → L (69%)	2
WB97XD	2.01	616.53	0.46	H → L 69%)	3

**Tabela 3.3:** Descrição das principais transições da CuPc com o conjunto de base 6-31G(d,p).

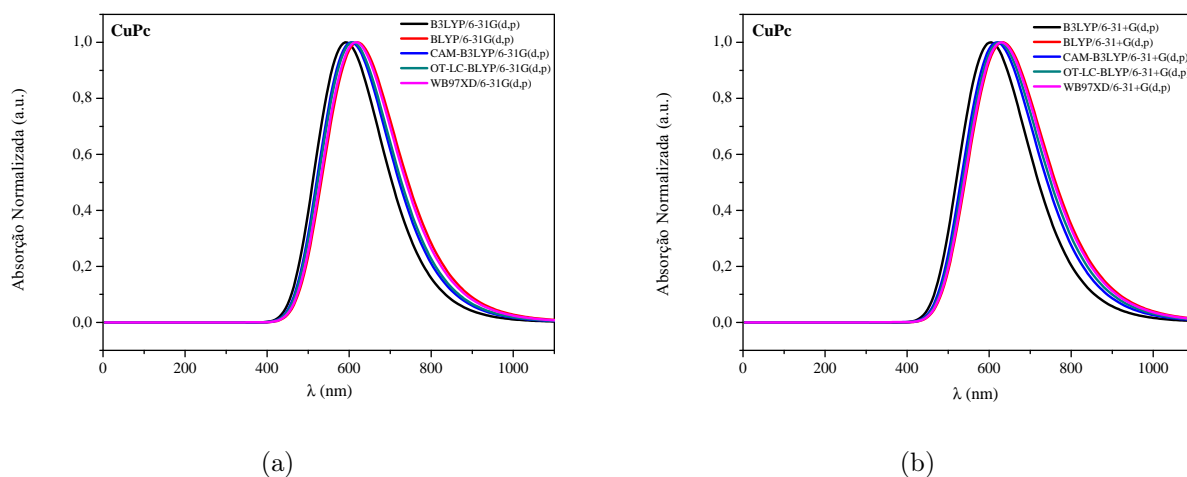


Figura 3.5: Espectro de absorção da CuPc com o conjunto de base 6-31G(d,p) (a) e 6-31+G(d,p) (b).

CuPc					
6-31+G(d,p)	Energia (eV)	$\lambda_{max}$ (nm)	F. O. (a.u.)	Contribuição	Estado
B3LYP	2.05	603.70	0.41	H $\rightarrow$ L (70%)	4
BLYP	1.96	632.62	0.31	H $\rightarrow$ L+1 (70%)	6
CAM-B3LYP	2.00	618.80	0.47	H $\rightarrow$ L (70%)	3
OT-LC-BLYP	1.99	624.60	0.42	H $\rightarrow$ L (69%)	4
WB97XD	1.97	629.88	0.47	H $\rightarrow$ L (69%)	3

Tabela 3.4: Descrição das principais transições da CuPc com o conjunto de base 6-31+G(d,p).

O espectro UV-VIS das ftalocianinas é originado pelos orbitais moleculares (os 18 elétrons  $\pi$ ) devido às transições  $\pi - \pi^*$  no anel macrocíclico, que desempenham papel crucial em determinar as intensidades da banda Soret e banda Q [81]. Isto está relacionado ao fato de que quanto maior a extensão do sistema de elétrons  $\pi$ , menor a energia da transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  e, conseqüentemente, maior o comprimento de onda da banda de absorção correspondente. Além disso, o metal inserido no macrociclo leva a mudanças da estrutura eletrônica na molécula [4]. Quando uma molécula é excitada por absorção óptica, a distribuição de elétrons sofre uma alteração na molécula, gerando um dipolo

elétrico. Pelas Tabelas 3.3 a 3.8, podemos verificar que o metal no centro da cavidade da Pc afeta a energia de transição. Comparando com a  $H_2Pc$ , podemos verificar que as demais moléculas apresentaram um deslocamento à direita em seus espectros, sendo essa diferença maior evidenciada na NiPc com o delta  $\Delta\lambda = 5,94$  nm.

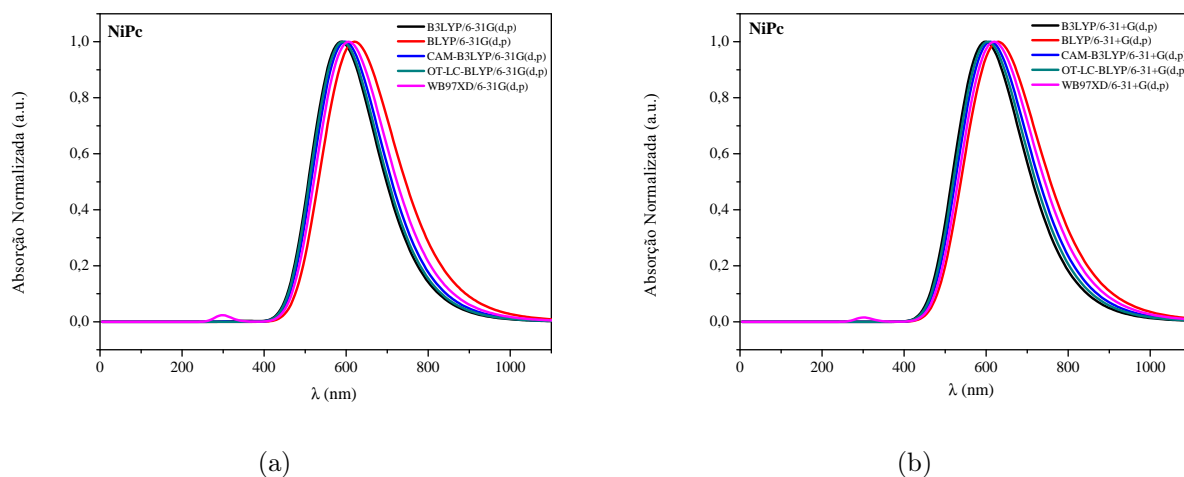


Figura 3.6: Espectro de absorção da NiPc com o conjunto de base 6-31G(d,p) (a) e 6-31+G(d,p) (b).

NiPc					
6-31G(d,p)	Energia (eV)	$\lambda_{max}$ (nm)	F. O. (a.u.)	Contribuição	Estado
B3LYP	2.11	587.97	0.40	H $\rightarrow$ L (69%)	1
BLYP	2.00	620.67	0.27	H $\rightarrow$ L (67%)	2
CAM-B3LYP	2.08	597.09	0.45	H $\rightarrow$ L+1 (69%)	2
OT-LC-BLYP	2.10	591.46	0.35	H $\rightarrow$ L (69%)	2
WB97XD	2.05	606.11	0.46	H $\rightarrow$ L 69%)	2

Tabela 3.5: Descrição das principais transições da NiPc com o conjunto de base 6-31G(d,p).

<b>NiPc</b>					
<b>6-31+G(d,p)</b>	Energia (eV)	$\lambda_{max}$ (nm)	F. O. (a.u.)	Contribuição	Estado
B3LYP	2.07	598.50	0.40	H $\rightarrow$ L (69%)	1
BLYP	1.97	628.90	0.30	H $\rightarrow$ L+1 (69%)	2
CAM-B3LYP	2.03	610.51	0.46	H $\rightarrow$ L (69%)	1
OT-LC-BLYP	2.05	604.11	0.37	H $\rightarrow$ L (69%)	2
WB97XD	2.00	619.47	0.46	H $\rightarrow$ L (69%)	1

**Tabela 3.6:** Descrição das principais transições da NiPc com o conjunto de base 6-31+G(d,p).

Para a ZnPc (Figura 3.7) os funcionais CAM-B3LYP e WB97xd descreveram invertidas as intensidades dos picos das bandas Q e B (as intensidades das bandas B estão sobrepostas), o B3LYP e o BLYP descreveram apenas a banda Q. Com a otimização do parâmetro  $\omega$ , podemos verificar a banda B com uma pequena intensidade no espectro de absorção, isso pode ser atribuído ao fato do parâmetro  $\omega$  corrigir erros de auto-interação, uma vez que os funcionais híbridos possuem limitações para cálculos de estado excitado, como consequência do uso de apenas uma fração do termo de troca do HF, como dito anteriormente. Assim, comparando com o experimental  $\lambda = 618nm$  [82], a combinação OT-LC-BLYP/6-31+G(d,p) melhor se aproximou do resultado, com  $\lambda = 616,18nm$ .

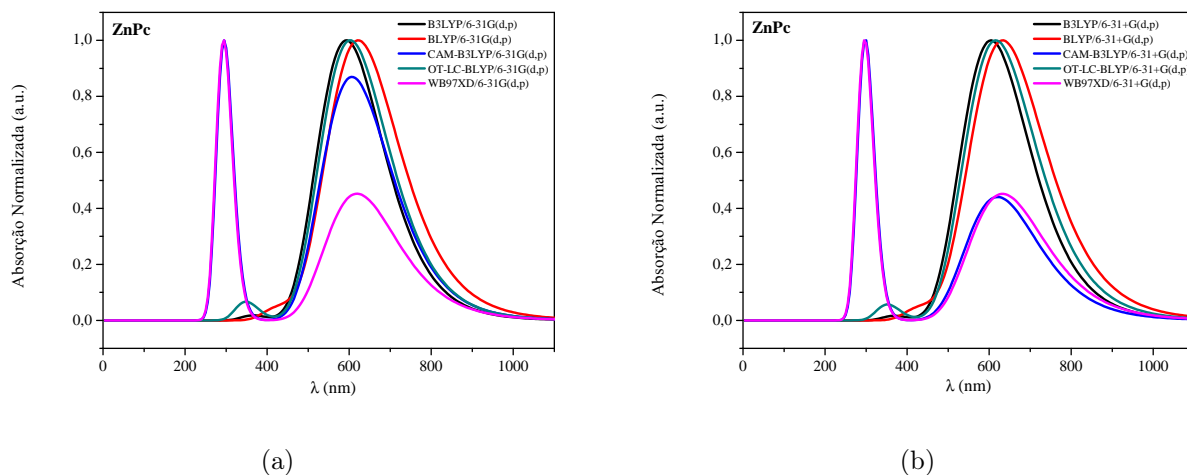


Figura 3.7: Espectro de absorção da ZnPc com o conjunto de base 6-31G(d,p) (a) e 6-31+G(d,p) (b).

ZnPc					
6-31G(d,p)	Energia (eV)	$\lambda_{max}$ (nm)	F. O. (a.u.)	Contribuição	Estado
B3LYP	2.09	593.15	0.42	H $\rightarrow$ L (69%)	1
BLYP	1.99	622.00	0.32	H $\rightarrow$ L (69%)	1
CAM-B3LYP	4.21	294.81	1.07	H-1 $\rightarrow$ L (68%)	1
OT-LC-BLYP	2.06	602.49	0.40	H $\rightarrow$ L (68%)	1
WB97XD	4.23	293.08	1.00	H-1 $\rightarrow$ L+1 (59%)	1

Tabela 3.7: Descrição das principais transições da ZnPc com o conjunto de base 6-31G(d,p).



<b>ZnPc</b>					
<b>6-31+G(d,p)</b>	Energia (eV)	$\lambda_{max}$ (nm)	F. O. (a.u.)	Contribuição	Estado
B3LYP	2.05	604.52	0.43	H $\rightarrow$ L (69%)	1
BLYP	1.96	632.90	0.33	H $\rightarrow$ L (68%)	1
CAM-B3LYP	4.16	297.76	1.10	H-1 $\rightarrow$ L+1 (69%)	1
OT-LC-BLYP	2.01	616.18	0.41	H $\rightarrow$ L (68%)	1
WB97XD	4.19	295.92	1.02	H-1 $\rightarrow$ L 68%)	1

**Tabela 3.8:** Descrição das principais transições da ZnPc com o conjunto de base 6-31+G(d,p).

O espectro de absorção é relevante para obter informações sobre as moléculas, por exemplo, para desenvolver células fotovoltaicas com uma boa eficiência, a Pc deve absorver a luz na região visível para favorecer no transporte de cargas. O espectro de absorção da ftalocianina é uma propriedade que destaca essa classe de moléculas, devido a sua forte absorção na região do visível, podendo ser usadas como pigmentos [31, 84] e sensibilizadores para células solares [85], por exemplo. Estudos tem mostrado que a intensidade da Banda Q na região visível está associada ao grau de degenerescência nos orbitais próximos ao HOMO [33, 86], conhecido como “modelo dos quatro orbitais” proposto por Gouterman [83].

O modelo dos quatro orbitais proposto por Gouterman tem sido largamente usado para descrever o espectro de absorção das ftalocianinas. Neste modelo, as transições das bandas de absorção da Pc ocorre nos quatro orbitais moleculares de fronteira da molécula, a saber o HOMO, HOMO-1, LUMO e LUMO+1. As transições entre esses orbitais dão origem as bandas B e Q das Pcs. Em todos os espectros de absorção que obtivemos neste trabalho, observamos que os quatro orbitais dentro do modelo de Gouterman deram origem a banda Q (as transições que tiveram um valor maior para a força de oscilador). Esses orbitais podem ser vistos na Figura 3.8.

Os orbitais moleculares de fronteira fornecem uma indicação qualitativa razoável das propriedades de excitação e do transporte de elétrons [87]. A Figura 3.8 mostra as distribuições das funções de ondas HOMO e LUMO para os orbitais dentro do

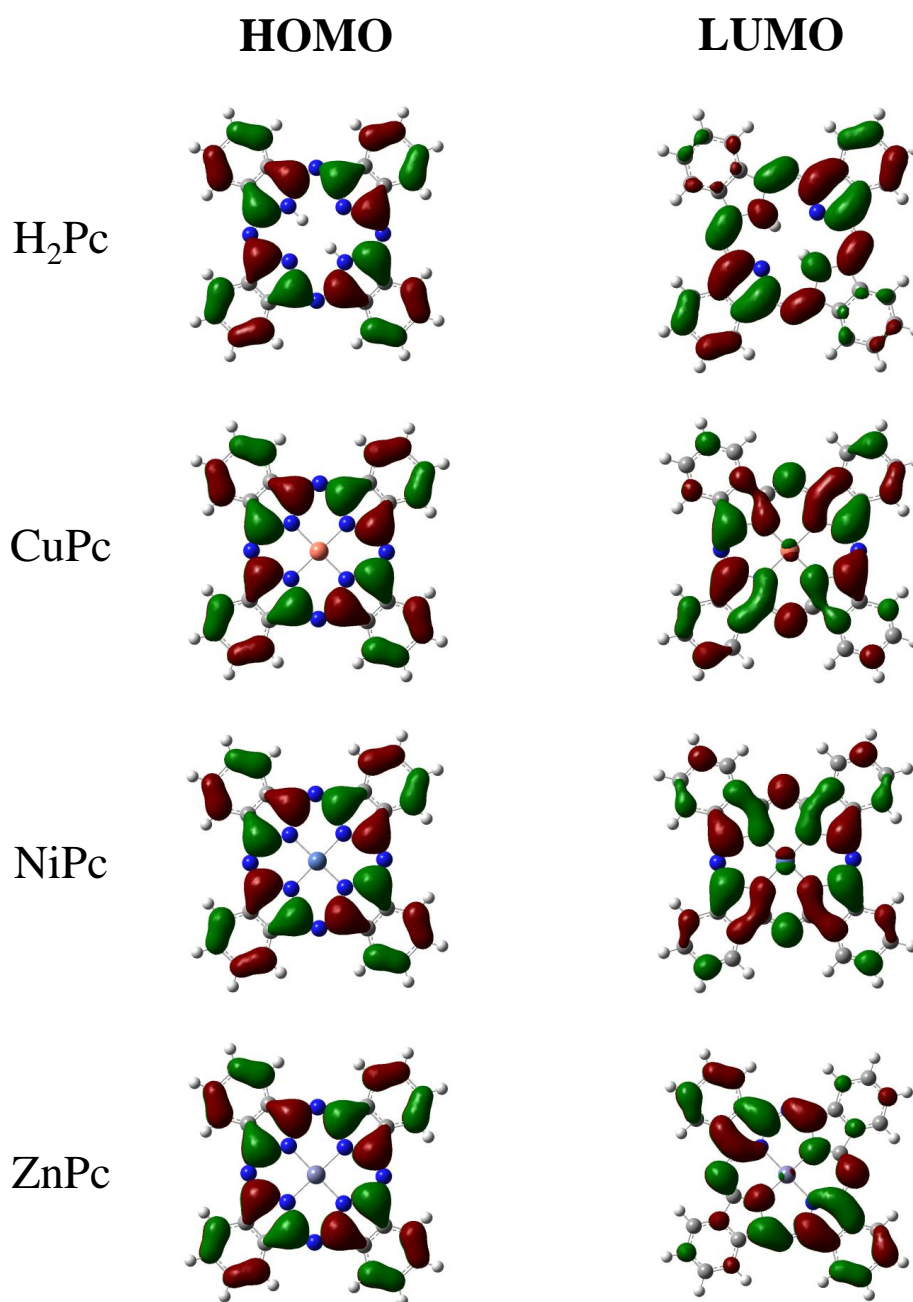


Figura 3.8: Orbitais HOMO e LUMO para a força de oscilador de maior valor.

modelo de Gouterman. Podemos observar, que para as quatro moléculas de ftalocianinas os HOMOs são muito deslocalizados ao longo da estrutura conjugada. Por outro lado, os LUMOs apresentam delocalização, predominantemente, no macrociclo das Pcs. Como exceção, o LUMO da ZnPc possui uma densidade menor em dois dos anéis benzênicos ligados ao macrociclo, isso pode ser atribuído ao fato do comprimento de ligação do metal

ao nitrogênio mais interno (Zn–N) ser maior do que as outras moléculas. Em ordem decrescente para os comprimentos de ligação do metal ao nitrogênio mais interno, temos:  $1,99 > 1,95 > 1,90$  Å para as Pcs com metais Zn, Cu e Ni, respectivamente.

A absorção óptica é uma característica importante para as aplicações tecnológicas, como explanado nos resultados, as Pcs apresentam uma grande flexibilidade no espectro de absorção. Assim, a depender do comprimento de onda desejado, um determinado sistema pode ser adequadamente ajustado mudando o metal no complexo para atingir um grau desejável de absorção.

Finalmente, vale a pena ressaltar que não é objetivo de nosso trabalho propor uma conexão real entre teoria e experimento. Em vez disso, nosso trabalho pretende propor um protocolo quântico que possa tratar com boa precisão (comparação dos cálculos teóricos com os resultados experimentais) as propriedades ópticas e eletrônicas, como por exemplo o *gap* óptico, sendo de particular interesse em semicondutores orgânicos, como será elucidado na próxima seção.

### 3.3 Propriedades Eletrônicas

Uma característica fundamental na análise eletrônica de sistemas moleculares é o *gap* de excitação eletrônica, sendo importante na descrição das propriedades de semicondutores, por exemplo. Há dois tipos de *gaps* de energia: o *gap* fundamental ( $E_g$ ) ou estrutural e o *gap* óptico ( $E_{opt}$ ). O primeiro é definido como a diferença entre o primeiro IP e a primeira EA [69, 70], podendo ser estimado como sendo a diferença de energia entre os orbitais de fronteira da molécula (o HOMO e o LUMO); já o *gap* óptico é dado por meio das excitações neutras, pela diferença entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado [70], no contexto dos fotovoltaicos orgânicos é definido como a menor energia requerida para a excitação da molécula [69]. Por definição, o  $E_g$  e o  $E_{opt}$  diferem um do outro pela energia de ligação do éxciton [69, 70].

Assim, calculamos a energia de *gap* entre os orbitais de fronteira (HOMO-LUMO) e entre os orbitais moleculares dos principais picos dos espectros de absorção da Pcs. Para obter a energia de *gap* óptica usamos a Teoria do Funcional da Densidade

Dependente do Tempo usando o pacote computacional do Gaussian'09.

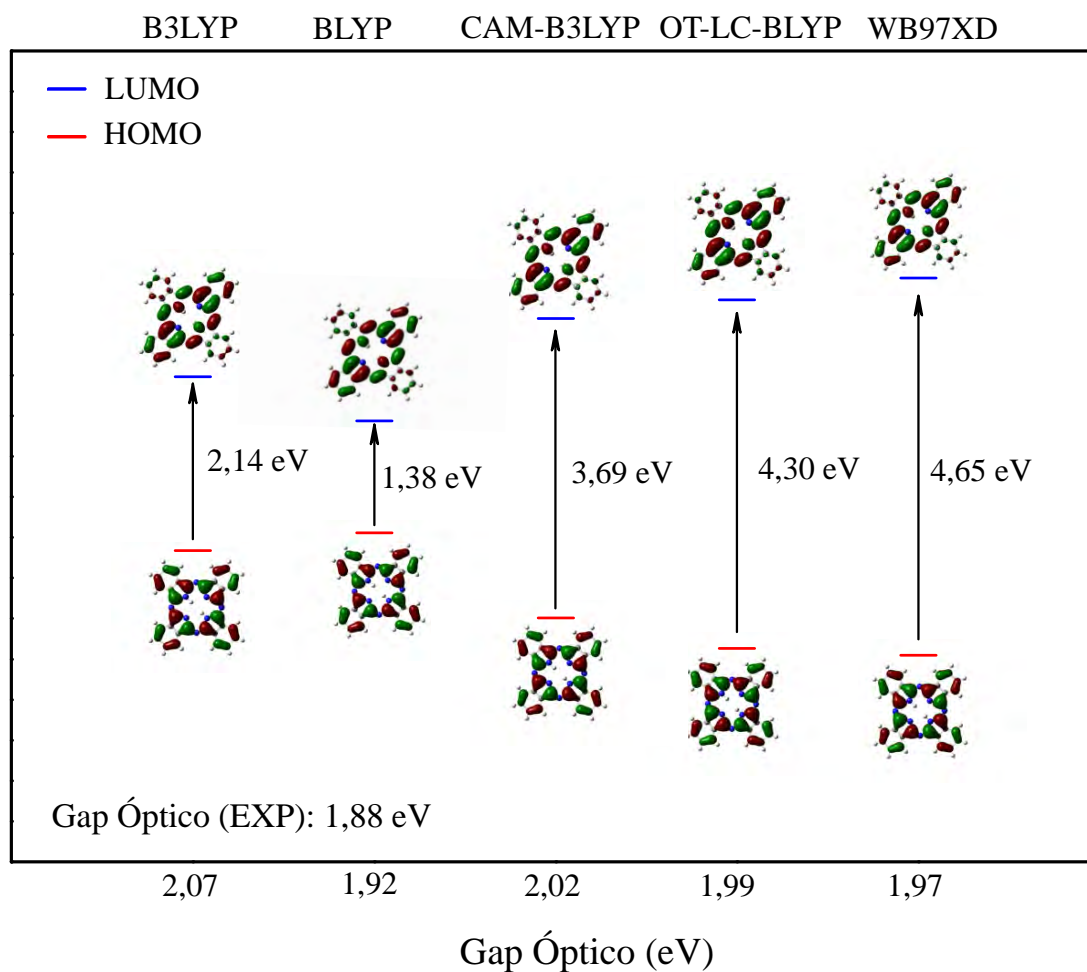
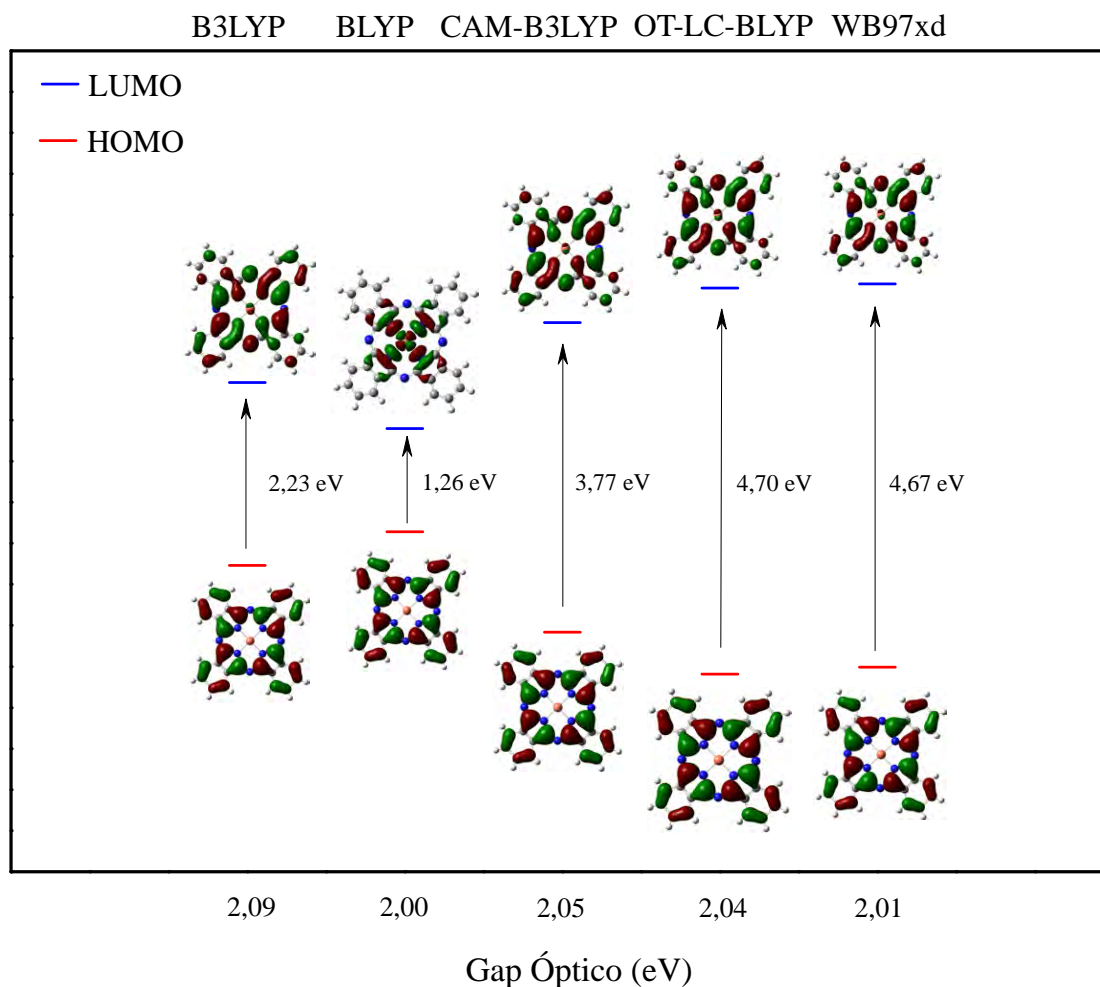


Figura 3.9: Representação gráfica para o *gap* HOMO-LUMO e o *gap* óptico da  $H_2Pc$ , valor experimental da Ref. [88].

Na Figura 3.9, está a representação gráfica dos valores do *gap* fundamental e do *gap* óptico. O *gap* HOMO-LUMO foi obtido a partir da diferença dos autovalores correspondentes ao HOMO e ao LUMO. No Apêndice A, encontram-se os dados extraídos dos nossos cálculos, sintetizados nas tabelas A.2 a A.8. Em ambos os resultados apresentados, podemos constatar que o *gap* fundamental subestima a energia de *gap* do sistema [69] e a  $E_{opt}$  está em acordo com o dado experimental tanto para o B3LYP quanto para o funcional otimizado LC-BLYP com o  $\omega$  ótimo.

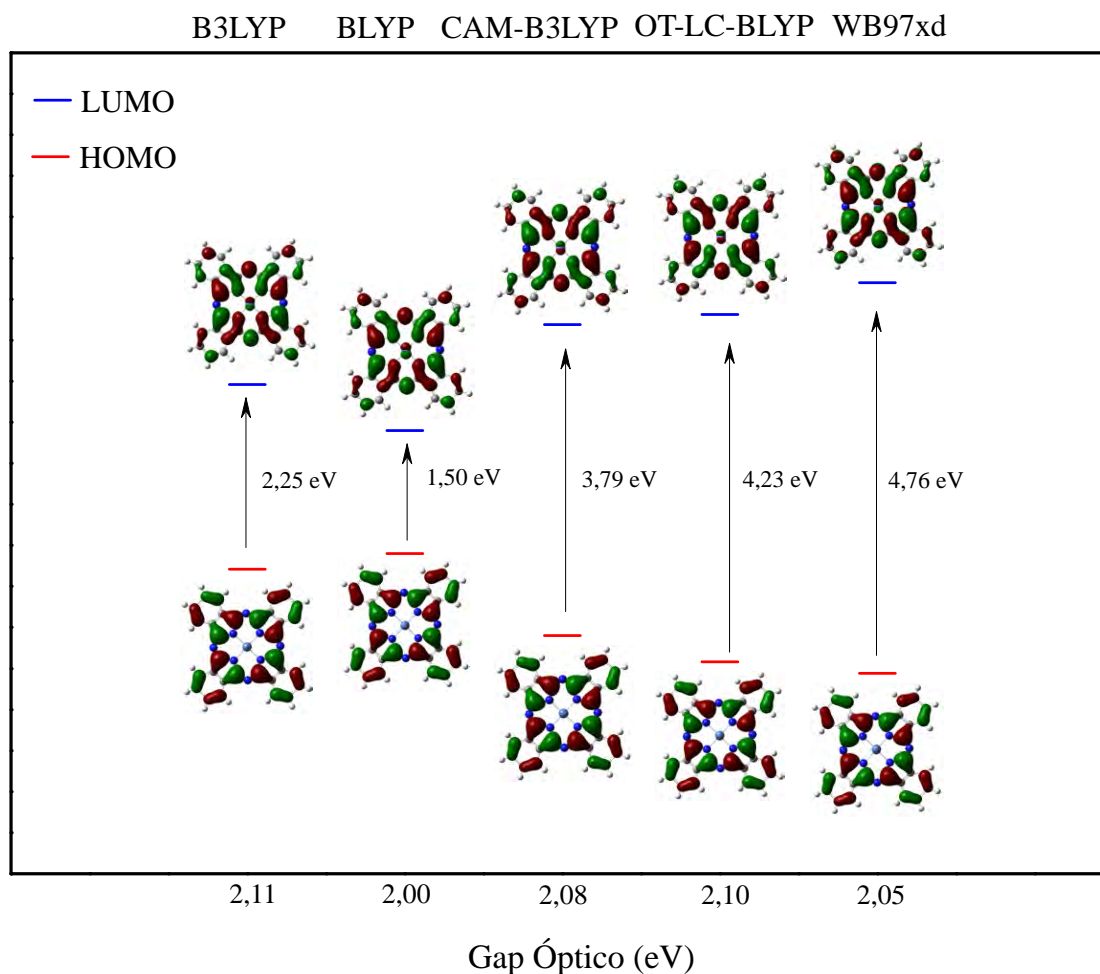
A energia do *gap* fundamental com o B3LYP está de acordo com o encontrado na literatura de 2,10 eV [69], enquanto que encontramos em nossos resultados de 2,14 eV com o conjunto de base incluindo a difusão. Com o funcional BLYP, obtivemos uma



**Figura 3.10:** Representação gráfica para o *gap* HOMO-LUMO e o *gap* óptico da CuPc. Valor experimental do *gap* óptico de 2,23 eV (Ref. [88]).

boa aproximação com o resultado experimental para a  $E_{opt}$  com 1,89 eV (usando a base 6-31+G(d,p)) e 1,88 eV para o experimental [88], enquanto que a  $E_g$  ficou muito abaixo deste valor. Este funcional descreveu bem a  $E_{opt}$  para  $H_2Pc$ , mas como vimos anteriormente para o espectro de absorção não foi satisfatório.

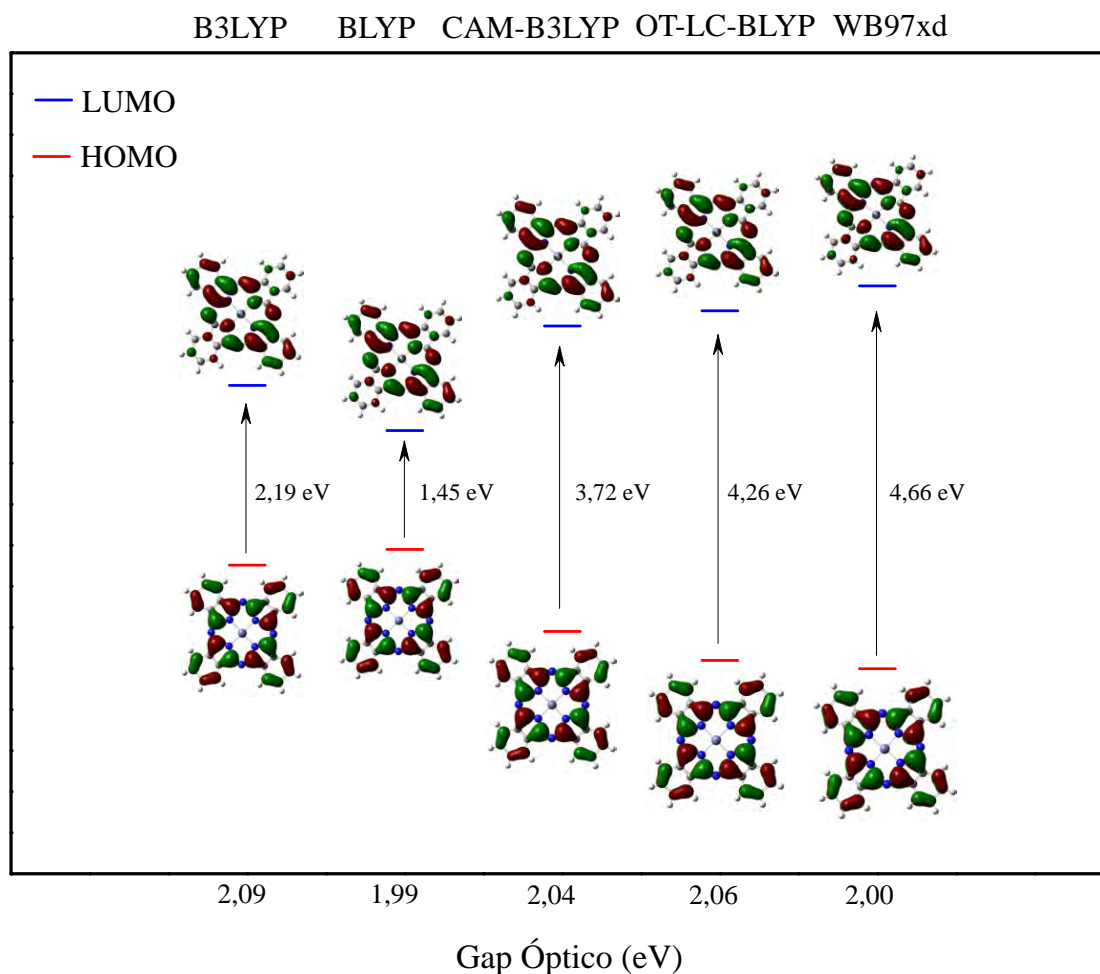
Nas Figuras 3.10 a 3.12, podemos observar que os valores da energia do *gap* fundamental para os funcionais de longo alcance subestima a energia de *gap* do sistema. Mesmo com a utilização do parâmetro  $\omega$  no funcional LC-BLYP, o valor da energia foi, em média, cerca de 50% maior para todas as moléculas de Pcs ( $H_2Pc$ , CuPc, NiPc e ZnPc), isto está relacionado ao fato destes funcionais incluir uma maior contribuição de Hartree-Fock ao cálculo. O valor obtido com o B3LYP foi o que melhor se aproximou do



**Figura 3.11:** Representação gráfica para o *gap* HOMO-LUMO e o *gap* óptico da NiPc. Valor experimental do *gap* óptico de 1,73 eV (Ref. [88]).

valor esperado. As energias dos orbitais HOMO e LUMO foram negativas o que indica que as Pcs são compostos estáveis [87].

Como vimos anteriormente, a estrutura da molécula de ftalocianina é formada pelo macrociclo e os anéis de benzeno (nas extremidades) com ligações simples e duplas alternadas, o que lhes confere uma grande delocalização dos elétrons ao longo do esqueleto conjugado. Sabemos que quanto maior a energia do HOMO, maior será o caráter doador da molécula e quanto menor a energia do LUMO, maior será o caráter aceitador, ou seja, menor será a resistência para aceitar elétrons. A saber, a energia do HOMO está relacionada ao caráter elétron-doador de uma molécula e a energia do LUMO com o caráter elétron-aceitador.



**Figura 3.12:** Representação gráfica para o *gap* HOMO-LUMO e o *gap* óptico da ZnPc. Valor experimental do *gap* óptico de 1,76 eV (Ref. [88]).

Com relação ao *gap* óptico observamos que houve pouca variação nas energias das moléculas, sendo que as energias com o funcional híbrido, B3LYP, e a energia obtida com o funcional de longo alcance otimizado, OT-LC-BLYP, estiveram, de um modo geral, mais próximas se comparadas com os valores de referência. Cálculos TDDFT para moléculas orgânicas usando o B3LYP, usualmente resulta em valor de *gap* óptico confiável [69]. O funcional B3LYP vem sendo usado com êxito na descrição das propriedades ópticas e eletrônicas das Pcs [77]. De um modo geral, com a combinação dos resultados encontrados, os valores de *gap* obtidos usando o conjunto de base 6-31+G(d,p) mais se aproximaram dos valores de referência (Apêndice A), uma vez que a inclusão das funções difusas descreve os elétrons na camada de valência da molécula, mas com um relativo custo computacional. Esta é uma indicação de que nossa metodologia é adequada para

avaliar as propriedades ópticas e eletrônicas, e portanto, apropriado para aplicações em fotovoltaicos.



## 4 Propriedades do Transporte de Cargas

Na busca de aprimorar a tecnologia baseada em semicondutores orgânicos, a cada dia vem sendo explorado estudos teóricos de materiais que possam ser modelados para aprimorar o desempenho da atual eletrônica. Os semicondutores orgânicos possuem condutividade elétrica intermediária entre os condutores e os isolantes e são classificados como transportadores de carga (elétrons ou buracos). Para que o transporte seja eficiente os portadores de cargas devem ser capazes de se moverem de uma molécula para outra. Assim, se faz necessário uma maior mobilidade de carga para que o transporte seja maximizado. Geralmente os sistemas orgânicos são desordenados, a modelagem do transporte de cargas nesse caso é regido pelo mecanismo de *hopping* (os portadores de cargas se deslocam - “saltando” - de um sítio a outro), sendo que a mobilidade de carga está relacionada com o grau de ordem do sistema. Uma das aproximações teóricas para prever a mobilidade é obtida através da relação de Einstein:

$$\mu = \frac{e}{k_B T} D, \quad (4.1)$$

onde,  $e$  é a carga elementar elétrica,  $K_B$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura e  $D$  é o coeficiente de difusão que é dado por,

$$D = \frac{1}{2n} \sum_i r_i^2 W_i P_i, \quad (4.2)$$

sendo  $n$  a dimensionalidade espacial,  $r_i$  a distância intermolecular de diferentes tipos de dímeros e  $P_i$  é a probabilidade de *hopping*, que pode ser obtida em função da taxa de transferência de carga ( $W$ ) através da expressão,

$$P_i = \frac{W_i}{\sum_i W_i}, \quad (4.3)$$

Existem dois modelos considerados na literatura [89] para se determinar o  $W$ , (taxa de *hopping*) através da teoria de Miller-Abrahams [90] e da teoria de Marcus

[91], sendo a última mais comumente usada para descrever o transporte de cargas em materiais orgânicos. No formalismo de Miller–Abrahams, a mobilidade do portador de carga depende das distâncias e das energias dos sítios:

$$\nu_{ij} = \nu_0 \exp(-\gamma r_{ij}) \exp\left(\frac{\Delta E_i}{k_B T}\right), \quad (4.4)$$

onde  $\nu_0$  é a frequência de vibração do fônon,  $\gamma$  é o fator de *overlap*,  $r_{ij}$  é a distância entre os sítios  $i$  e  $j$ , e  $\Delta E$  corresponde as energias dos sítios  $E_i$  e  $E_j$ . O último termo da equação 4.4 é conhecido como fator de Boltzmann.

O segundo modelo para descrever a taxa de *hopping* é o formalismo (semi-clássico) de Marcus, dado pela expressão:

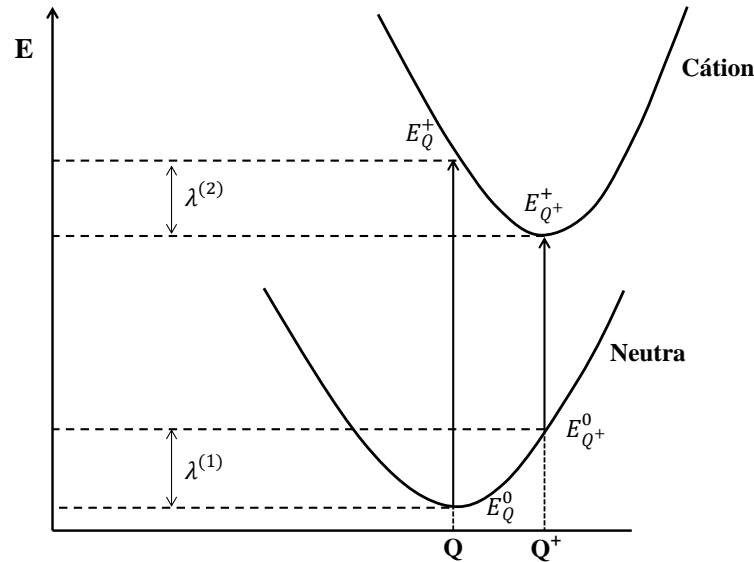
$$W = \frac{V^2}{\hbar} \left(\frac{\pi}{\lambda k_B T}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\lambda}{4k_B T}\right), \quad (4.5)$$

onde  $\lambda$  é a energia de reorganização,  $V$  é o acoplamento eletrônico e  $\hbar$  e  $k_B$  são as constantes de Planck e Boltzmann, respectivamente. Na equação (4.5), podemos observar a relação do  $W$  com os dois parâmetros ( $\lambda$ ) e o ( $V$ ), para um transporte de carga eficiente o acoplamento eletrônico de ser maximizado e a energia de reorganização deve ser pequena para que aumente a mobilidade. Como veremos a seguir, estes parâmetros são cruciais para determinar um eficiente transporte de carga.

## 4.1 Energia de reorganização

Como visto anteriormente, na teoria de Marcus, para descrever a taxa de transferência eletrônica, a energia de reorganização é um dos parâmetros que modelam o processo do transporte de carga. Assim, quanto menor a energia de reorganização maior será a eficiência do transporte de carga. A energia de reorganização total é composta por duas partes: intramolecular (interna) e intermolecular (externa). A intramolecular está relacionada com as mudanças geométricas em torno do estado inicial e do estado final devido ao ganho ou perda de carga elétrica (cátion ou ânion). Já a intermolecular

descreve a polarização eletrônica e nuclear das moléculas com os sítios vizinhos. A energia de reorganização intermolecular é, em geral, muito menor do que a intramolecular [92]. Neste trabalho, avaliaremos a energia de reorganização intramolecular das moléculas de H<sub>2</sub>Pc, NiPc e ZnPc.



**Figura 4.1:** Representação esquemática de superfícies de energia potencial para os estados eletrônicos em função de um conjunto de coordenadas geométricas  $Q$ , mostrando as transições verticais e as energias de relaxação  $\lambda^{(1)}$  e  $\lambda^{(2)}$  para o transporte de buracos. Figura adaptada da Referência [93].

Para calcular a energia de reorganização, consideremos suas SEPs (superfície de energia potencial) (Figura 4.1) para os estados eletrônicos correspondendo ao estado neutro ( $Q$ , conjunto de coordenadas representando a geometria da molécula neutra) e ao estado carregado ( $Q^+$ , conjunto de coordenadas representando a geometria da molécula carregada) da molécula. Assim, a energia de reorganização intramolecular é dada pela soma das energias de relaxação da molécula,

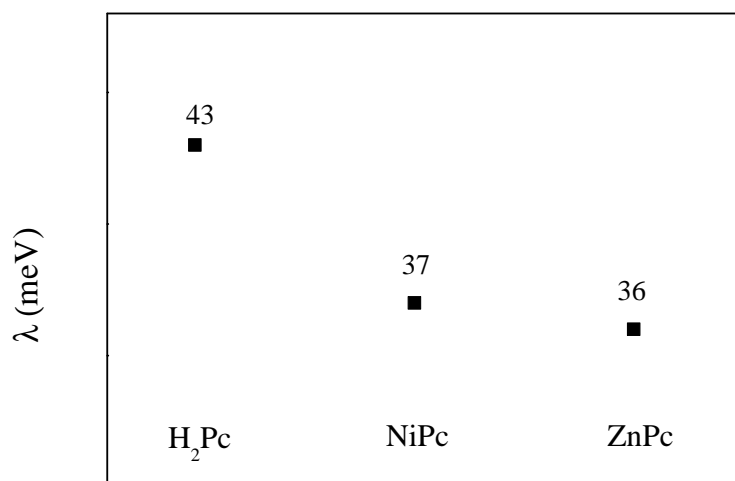
$$\lambda = \lambda^{(1)} + \lambda^{(2)}, \quad (4.6)$$

$$\lambda = (E_{Q^+}^0 - E_Q^0) + (E_Q^+ - E_{Q^+}^+), \quad (4.7)$$

onde os dois termos da equação 4.7 correspondem as energias da molécula neutra na geometria da molécula carregada e no estado fundamental, respectivamente, e os dois

últimos termos correspondem as energias da molécula carregada na geometria da molécula neutra e na geometria da molécula carregada, respectivamente.

Na obtenção da energia de reorganização para o transporte de buracos (cátion) para as moléculas de  $H_2Pc$ ,  $NiPc$  e  $ZnPc$ , realizamos cálculos de energia (*single point*) e de otimização, ambos implementados no pacote computacional Gaussian09 [75] juntamente com o funcional B3LYP e o conjunto de base 6-31G(d,p).



**Figura 4.2:** Energia de reorganização para as moléculas  $H_2Pc$ ,  $NiPc$  e  $ZnPc$ .

Na figura 4.2 temos os valores obtidos para a energia de reorganização das Pcs. Estudos anteriores tem mostrado que energias de reorganização menores são características das MPcs [94]. Na literatura encontramos valores de referência para  $H_2Pc$  com 45 meV [94],  $NiPc$  com 38 meV [95] e  $ZnPc$  37 meV [96], comparando aos valores da Figura 4.2 uma diferença em torno de 1 meV. Esta aproximação tem mostrado fornecer uma estimativa teórica em bom acordo com os já relatados.

Se compararmos ao pentaceno, por exemplo, cujo valor da energia de reorganização a nível teórico é da ordem de 100 meV [94], pela equação 4.5 as Pcs tendem a apresentar alta mobilidade para buracos superior ao pentaceno. Como as geometrias das moléculas de ftalocianinas são semelhantes tanto na geometria neutra quanto carregada, é esperado obter valores menores para a energia de reorganização favorecendo, assim, o transporte de carga.

## 4.2 Acoplamento Eletrônico

Outro parâmetro fundamental na descrição do transporte de carga em materiais orgânicos é o acoplamento eletrônico (ou integral de transferência) que expressa a facilidade da transferência de carga em um dímero [97]. O processo do transporte de elétrons pode tornar-se exaustivo se levado em conta todos os átomos que participam do processo. Faz-se necessário uma simplificação do problema, uma vez que, um estudo de todo o sistema se torna inviável. Podemos simplificar o problema reduzindo o sistema a dois estados eletrônicos de interesse: o estado inicial ( $D^-A$ ) e o estado final ( $DA^-$ ), ou seja, o elétron no doador e no aceitador, respectivamente.



As propriedades de transporte de carga dependem do modo de empacotamento das moléculas e da ordem do sistema. Estudos anteriores tem mostrado que pequenos deslocamentos na molécula podem levar a mudanças significativas no acoplamento eletrônico [98]. Uma das formas de se obter o acoplamento eletrônico é através da expressão:

$$V_{DA} = \langle \Psi_D | H | \Psi_A \rangle \quad (4.9)$$

onde  $H$  é o Hamiltoniano eletrônico do sistema e o  $\Psi_D$  e o  $\Psi_A$  são as funções de ondas das cargas localizadas no estado do doador (D) e no estado do aceitador (A), respectivamente.

A equação para a reação dada por 4.8, quando o elétron inicialmente está localizado no doador ( $D$ ), torna-se localizado no aceitador ( $A$ ) é escrita como

$$\mathbf{H} - E\mathbf{S} = \begin{pmatrix} H_{ii} - E & H_{if} - S_{if}E \\ H_{if} - S_{if}E & H_{ff} - E \end{pmatrix}, \quad (4.10)$$

onde  $\mathbf{H}$  é a matriz do hamiltoniano e  $\mathbf{S}$  a matriz overlap do sistema e são definidos como:

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} H_{ii} & H_{if} \\ H_{if} & H_{ff} \end{pmatrix} \quad (4.11)$$

e

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} 1 & S_{if} \\ S_{if} & 1 \end{pmatrix}, \quad (4.12)$$

os índices  $i$  e  $f$  representam o estado inicial e final, respectivamente. A resolução da equação secular 4.10 é dado por:

$$\Delta = \frac{\sqrt{(H_{ii} - H_{ff})^2 - 4(H_{ii} + H_{ff})H_{if}S_{if} + 4H_{ii}H_{ff}S_{if}^2 + 4H_{if}^2}}{1 - S_{if}^2}. \quad (4.13)$$

Se a molécula D for igual a molécula A (4.8),  $H_{ii} = H_{ff}$ , e assim

$$\Delta = 2 \frac{(H_{if} - H_{ii}S_{if})}{1 - S_{if}^2} \quad (4.14)$$

ou

$$\Delta = 2 \frac{H_{if} - S_{if} \frac{(H_{ii} + H_{ff})}{2}}{1 - S_{if}^2}. \quad (4.15)$$

Se nós definirmos  $e_i$  e  $V_{ij}$  como:

$$H_{ii} = e_i \longrightarrow \text{a energia de sítio} \quad (4.16)$$

e

$$H_{ij} = V_{ij} \longrightarrow \text{o acoplamento eletrônico ou integral de transferência,} \quad (4.17)$$

podemos reescrever a equação como:

$$\Delta = 2 \frac{V_{if} - S_{if} \frac{(e_i + e_f)}{2}}{1 - S_{if}^2}. \quad (4.18)$$

Se  $S_{if}$  for zero, teremos:

$$\Delta = 2V_{if}, \quad (4.19)$$

ou usando outra notação, podemos dizer que  $\Delta E = 2V$ .

Uma aproximação simples na qual é largamente usada para descrever o acoplamento eletrônico em semicondutores orgânicos é o método da divisão da energia em

dímeros, dentro do teorema de Koopmans (aproximação a um elétron) [98]. Consiste um orbital molecular localizado sobre cada sítio, correspondendo o HOMO para o transporte de buracos e o LUMO para o transporte de elétrons. Logo, o acoplamento eletrônico pode ser calculado da divisão da energia dos orbitais HOMO, HOMO-1 e LUMO, LUMO+1. Assim, o acoplamento eletrônico relacionado ao transporte de buracos é dado por:

$$V_B = \frac{E_H - E_{H-1}}{2} \quad (4.20)$$

onde  $E_H$  e  $E_{H-1}$  são as energias dos orbitais HOMO e HOMO-1 de um dímero. Igualmente, para o cálculo do transporte de elétrons, temos:

$$V_e = \frac{E_{L+1} - E_L}{2} \quad (4.21)$$

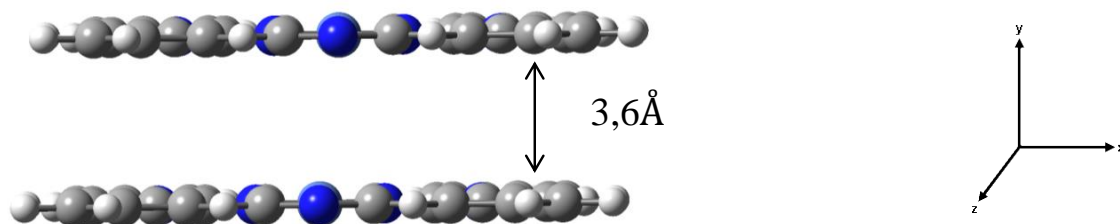
sendo,  $E_{L+1}$  e  $E_L$  as energias dos orbitais LUMO+1 e LUMO, respectivamente.

Devido à facilidade e acessibilidade este método é largamente usado na descrição das propriedades do transporte de carga em semicondutores orgânicos, estimando o acoplamento eletrônico com bons resultados [98]. Uma das deficiências do método da divisão da energia em dímeros é que ele não leva em conta a variação da energia de sítio. Quando a energia de sítio é diferente, o acoplamento resultante deste método será inadequado. Essa diferença de energia de sítio é atribuída na literatura às diferenças químicas ou geométricas entre as moléculas do dímero [98]. Ou seja, quando as duas moléculas não são simétricas a interação entre elas será distinta e a diferença de energia de sítio não será nula [98], sobrestimando o acoplamento eletrônico.

Existem outros métodos mais realísticos para obter o valor do acoplamento como por exemplo, o método direto (também conhecido como cálculo do elemento de matriz) que trata os estados como cargas localizadas. Avaliando, de fato, o sistema carregado e o sistema neutro, localizando a carga numa região do espaço, ou seja, na molécula sem a aproximação do teorema de Koopmans. A desvantagem deste método é que a carga pode estar totalmente localizada sobre um único sítio. Para o leitor interessado neste método, recomendamos a leitura da referência [99].

Sabemos que o nível de cálculo realizado está intrinsecamente relacionado com a precisão dos resultados, nosso interesse aqui é verificar a tendência do valor do acoplamento tanto para buracos quanto para elétrons. Baseado nisso, usamos o método da

divisão da energia em dímeros a fim de estimar o valor do acoplamento eletrônico para as ftalocianinas. Assim, construímos três dímeros com as moléculas de H<sub>2</sub>Pc, NiPc e ZnPc no programa *Materials Studio* [101], as moléculas foram separadas a uma distância de 3,6 Å ao longo do eixo *z* (Figura 4.3). A estrutura das moléculas foram otimizadas isoladamente. Realizamos cálculos através da DFT com o funcional B3LYP e o conjunto de base 6-31G(d,p), a fim de extrair as energias dos orbitais de fronteira para obter o valor do acoplamento associado ao transporte de buracos e elétrons.



**Figura 4.3:** Dímero da NiPc usado na obtenção do acoplamento eletrônico.

Como podemos verificar na Tabela 4.1, em todos os dímeros o valor do acoplamento eletrônico para o transporte de buracos foi maior do que o de elétrons. Isso já era esperado uma vez que os semicondutores orgânicos normalmente tem a característica de serem melhores portadores de buracos do que elétrons [100]. Podemos constatar que o metal influencia no valor deste parâmetro. Para o transporte de buracos encontramos 0,245 eV para a H<sub>2</sub>Pc, 0,260 eV para a NiPc e 0,295 eV para a ZnPc. Já para o transporte de elétrons encontramos 0,210 eV, 0,215 eV e 0,260 eV para as moléculas de H<sub>2</sub>Pc, NiPc e ZnPc, respectivamente. Nossos valores estão em bom acordo para essa classe de moléculas, por exemplo, a H<sub>2</sub>Pc é relatado na literatura o valor do acoplamento eletrônico de 0,223 eV [102].

Neste Capítulo verificamos as propriedades do transporte de cargas para os semicondutores orgânicos, sendo a energia de reorganização e o acoplamento eletrônico os parâmetros que descrevem o transporte dentro da teoria de Marcus. Assim, uma energia de reorganização menor e o acoplamento eletrônico maior estão associados a mobilidades maiores dos portadores de cargas. No intuito de poder modelar moléculas para serem incorporadas na eletrônica orgânica esses dois parâmetros desempenham um papel crucial. Dentre os campos de aplicações das ftalocianinas que foram elencadas no Capítulo 1, na



	$V_e$ (eV)	$V_B$ (eV)
H <sub>2</sub> Pc	0,210	0,245
NiPc	0,215	0,260
ZnPc	0,260	0,295

**Tabela 4.1:** Acoplamento eletrônico para transferência de elétrons e de buracos.

eletrônica orgânica, no próximo Capítulo iremos fazer uma aproximação teórica de um sensor de amônia a fim de verificar a interação entre uma ftalocianina metalada com um gás.

## 5 Estudo Teórico Preliminar da Interação da NiPc com a NH<sub>3</sub>

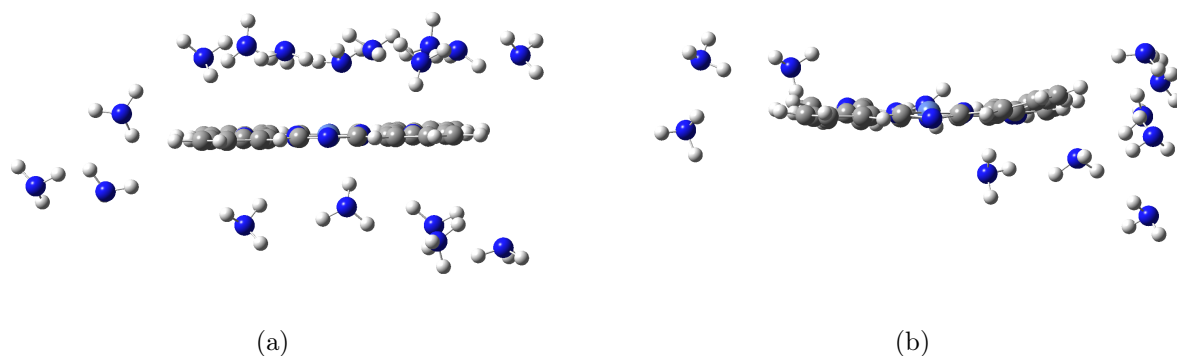
A poluição atmosférica está diretamente relacionada com a emissão de gases ao meio ambiente. Após a Revolução Industrial (meados do século XIX), os processos de manufatura marcado pela produção artesanal e manual deram lugar a produção por máquinas. Desde então, o aumento da poluição vem sendo um fator alarmante nos dias atuais, ocasionando problemas ambientais e na saúde humana. Dentre esses gases, a amônia é um gás altamente tóxico e utilizado na indústria em câmaras frigoríficas como gás refrigerante e na preparação de fertilizantes no meio agropecuário, como visto no Capítulo 1. Nesse sentido, o uso de sensores é indispensável para proporcionar um maior controle da emissão dessas substâncias tóxicas.

Como já elucidado nos resultados apresentados até o momento, as MPcs possuem características proeminentes para serem empregadas em sensores de gás, como por exemplo, a estabilidade térmica, simetria e são quimicamente versáteis, podendo ser modeladas para determinadas aplicações. Assim, iremos apresentar um estudo teórico da interação de uma ftalocianina metalada com moléculas de um gás. Nessa análise preliminar, utilizaremos a NiPc visando estabelecer o impacto da presença da molécula de NH<sub>3</sub> na estrutura eletrônica da molécula de ftalocianina.

Para isso, realizamos uma simulação da Dinâmica Molecular usando o *Forcite* – um dos pacotes implementados no programa de Química Quântica *Materials Studio* – que permite calcular energias e otimização de geometrias confiáveis de moléculas e sistemas moleculares [101]. Uma descrição mais detalhada da construção do cristal encontra-se no Apêndice 2. A temperatura inicial usada na simulação foi 298K (temperatura ambiente) até a termalização em 460K. Após a Dinâmica Molecular, retiramos uma molécula de NiPc no centro do cristal (para minimizar os efeitos de borda) com moléculas de NH<sub>3</sub>

com até 4 Å de distância ao plano da ftalocianina.

Observamos que a molécula de NiPc perdeu a planaridade no decorrer da simulação da dinâmica e o comprimento da ligação do átomo central (níquel) aos quatro átomos de hidrogênio mais internos sofreram mudanças. À temperatura de 298 K, as quatro ligações (Ni – C) que liga o metal ao anel central possuíam 1,83 Å de comprimento cada. Já para a temperatura no equilíbrio térmico, os comprimentos das ligações passaram a ser 1,91, 1,94, 1,91 e 1,90 Å, a maior diferença em 0,11 Å comparando com 1,83 Å para 298 K. Vale salientar que, a medida que a temperatura aumentava, as moléculas de amônia se afastavam do centro das moléculas de NiPc, como pode ser observado na Figura 5.1. Este efeito pode estar relacionado ao fato das ftalocianinas já possuírem sensibilidade a presença de moléculas de amônia a temperatura ambiente [42, 43].



**Figura 5.1:** Sistemas a 298 K (a) e a 460 K (b).

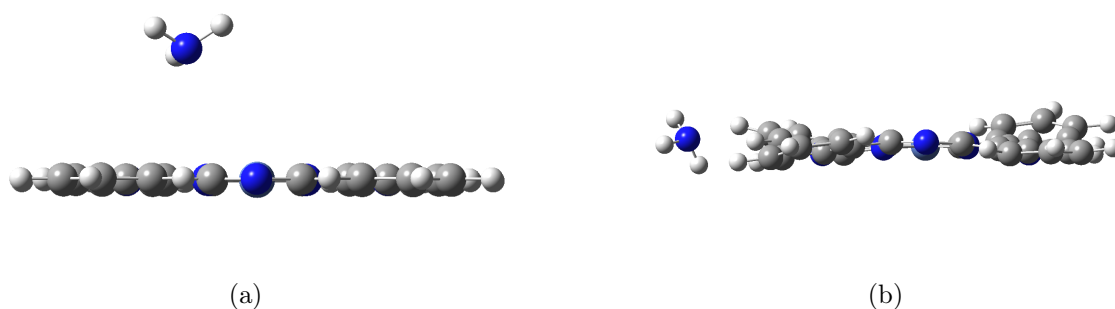
Como o nosso objetivo é analisar o impacto que a amônia exerce sobre o metal central, da Figura 5.1 extraímos o sistema (NiPc - NH<sub>3</sub>) com a molécula de NH<sub>3</sub> mais próxima ao níquel. Denominaremos como Sistema 1 para o de menor distância entre o níquel e o nitrogênio a 298 K e Sistema 2 para o com maior distância sob os mesmos critérios do anterior e a 460 K (Figura 5.2).

Energias de *single point* foram calculadas para o sistema NiPc-NH<sub>3</sub> e para as moléculas de NiPc e NH<sub>3</sub> dentro da DFT, usando o funcional B3LYP e o conjunto de base 6-31G(d,p). Realizamos o cálculo da energia de ligação ( $E_b$ ) entre as moléculas de amônia e a ftalocianina de níquel através da seguinte expressão:

$$E_b = E_{NH_3-NiPc} - E_{NiPc} - E_{NH_3}, \quad (5.1)$$

onde  $E_{NH_3-NiPc}$  é a energia total do sistema com a NiPc na presença da molécula de NH<sub>3</sub>,  $E_{NiPc}$  é a energia da NiPc e  $E_{NH_3}$  é a energia da molécula de amônia. Quando a energia de ligação do sistema for menor do que a energia total das moléculas de NH<sub>3</sub> e NiPc,  $E_b < 0$ , nesse caso o valor negativo para as energias de ligação indica um comportamento exotérmico. Quando  $E_b > 0$  refere-se a um processo endotérmico, requer uma energia maior para ocorrer uma reação [103].

Na Figura 5.2 a energia de ligação para o Sistema 1 foi de -0,095 eV. Já para o Sistema 2, a energia de ligação foi de -0,031 eV. Os resultados apresentados para a energia de ligação indicam um caráter exotérmico e a interação da NiPc com a molécula de NH<sub>3</sub> encontra-se no regime de adsorção física, onde a amônia liga-se à superfície por interações de Van der Waals. De acordo com os nossos resultados há uma interação eletrônica favorável (mesmo que fraca) entre a amônia e a NiPc, indicando um processo de estabilização [104]. Quanto maior a energia de ligação, implica em uma taxa de resposta rápida, a um menor tempo, entre a NH<sub>3</sub> e a NiPc.



**Figura 5.2:** Estruturas utilizadas na obtenção dos resultados com distância do metal ao átomo de nitrogênio de 3,94 Å (Sistema 1) (a) e 7,77 Å (Sistema 2) (b).

Como visto no Capítulo 3, a energia de *gap* é uma característica relevante na descrição das propriedades eletrônicas de sistemas moleculares. Para os complexos em estudo (NiPc - NH<sub>3</sub>), obtivemos o valor do *gap* de 2,13 eV para o Sistema 1 e 2,06 eV para o Sistema 2. Na Figura 5.3 podemos observar a densidade dos orbitais HOMO e

LUMO para cada sistema. No HOMO podemos verificar que, para ambos os sistemas, a distribuição da nuvem eletrônica se concentrou no átomo de níquel. No Sistema 1 onde a molécula de NH<sub>3</sub> está posicionada mais para o centro do anel central, uma pequena densidade pode ser observada no nitrogênio da NH<sub>3</sub> para o HOMO, indicando que há uma transferência de elétrons entre as duas moléculas. Já para o LUMO a densidade está distribuída ao longo da cadeia conjugada da NiPc, para o Sistema 2 podemos observar que a molécula de NH<sub>3</sub> está posicionada ao lado da NiPc, ocasionando uma distribuição de carga maior no anel benzênico mais próximo. Comparando com o valor da energia de *gap* da NiPc (2,14 eV) houve uma redução após a adsorção da NH<sub>3</sub>, essa diferença maior evidenciada no Sistema 2 com 0,08 eV. A redução da energia de *gap* é benéfico para a transferência de elétrons entre os orbitais HOMO e LUMO, aumentando assim a condutividade [103].

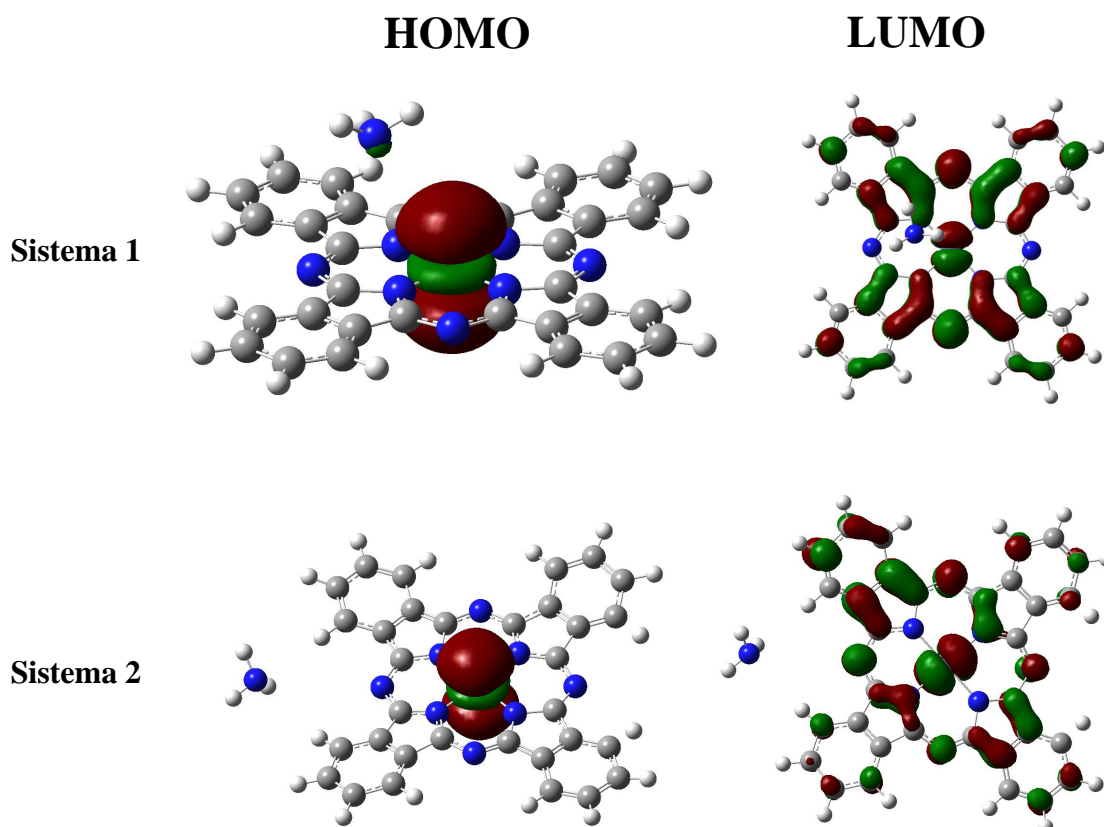


Figura 5.3: Orbitais moleculares HOMO e LUMO dos sistemas.

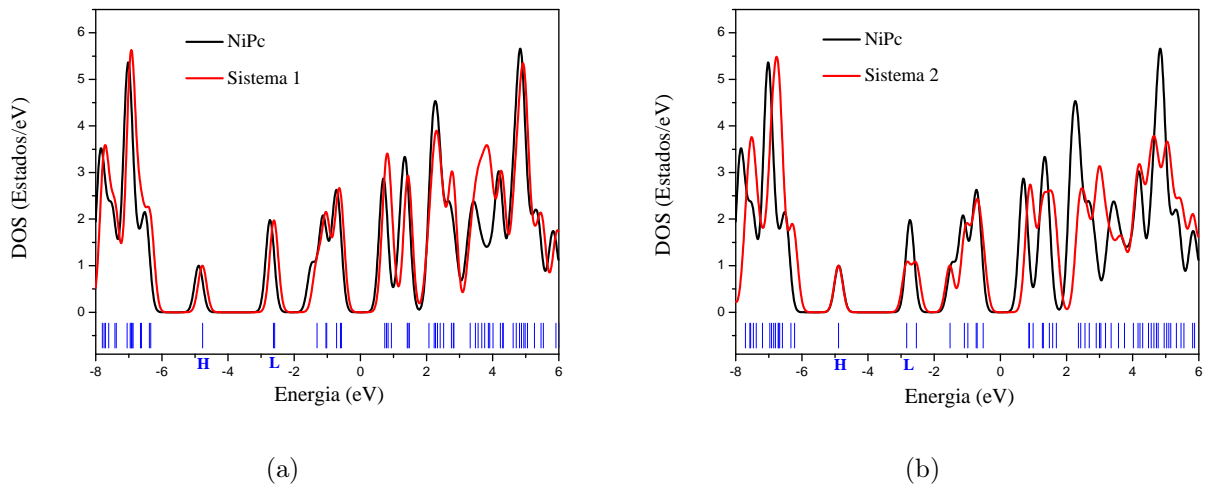
Na análise da estrutura eletrônica dos sistemas investigamos as diferenças de energias dos orbitais de fronteira  $E_{L-H}$  e  $E_{H-L}$  para as moléculas de NiPc e NH<sub>3</sub> isoladas

e os sistemas, para isso usamos as seguintes relações:

$$E_{L-H} = |E_{LUMO}^{(NiPc-NH_3)} - E_{HOMO}^{(NH_3)}|, \quad (5.2)$$

$$E_{H-L} = |E_{LUMO}^{(NH_3)} - E_{HOMO}^{(NiPc-NH_3)}|, \quad (5.3)$$

onde  $E_{LUMO}^{(NiPc-NH_3)}$  e  $E_{LUMO}^{(NH_3)}$  são as energias do LUMO para o complexo NiPc-NH<sub>3</sub> e para a amônia isolada, respectivamente, e  $E_{HOMO}^{(NH_3)}$  e  $E_{HOMO}^{(NiPc-NH_3)}$  são as energias do HOMO para a amônia isolada e o complexo NiPc-NH<sub>3</sub>, respectivamente. Para o Sistema 1, encontramos  $E_{L-H} = 3,81$  eV e  $E_{H-L} = 6,33$  eV. Já para o Sistema 2,  $E_{L-H} = 3,62$  eV e  $E_{H-L} = 7,04$  eV. Em ambos os sistemas  $E_{H-L} > E_{L-H}$ , portanto a NH<sub>3</sub> fornece elétrons para a NiPc nesta reação, estando de acordo com relatos da literatura [104].

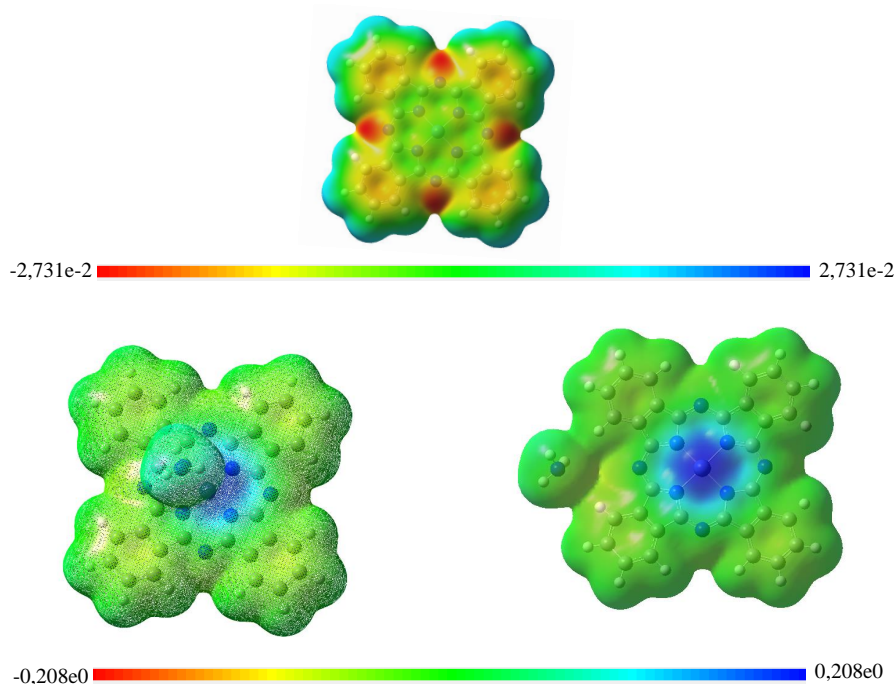


**Figura 5.4: DOS para o Sistema 1 (a) e Sistema 2 (b) e as energias dos orbitais para cada sistema.**

A Figura 5.4 descreve a densidade de estados (DOS - número de estados por unidade de volume em um dado intervalo de energia) para a NiPc, para o Sistema 1 e para o Sistema 2, podendo verificar a DOS antes e após a adsorção da amônia. Durante uma adsorção, a transferência de elétrons provoca a redistribuição de cargas do sistema [103]. Podemos observar nos gráficos que a configuração de estados para a NiPc interagindo com a amônia é diferente da molécula de NiPc isolada, para ambos os sistemas. O que implica

que modificações nas propriedades eletrônicas da NiPc é observada após a adsorção da NH<sub>3</sub>.

Por fim, na Figura 5.5 apresentamos a densidade de carga para a molécula de NiPc isolada, para o Sistema 1 e para o Sistema 2. Podemos observar que para a molécula isolada a uma concentração de cargas negativas distribuídas ao longo da estrutura da NiPc, após a interação com a NH<sub>3</sub> mais carga positiva passou a concentrar-se na cavidade da molécula, demonstrando a interação entre a NiPc e a molécula de NH<sub>3</sub>.



**Figura 5.5:** Densidade de carga para a molécula de NiPc isolada, Sistema 1 e o Sistema 2.

A abordagem teórica utilizada neste trabalho parece ser útil para a aplicação em sensores. De um modo geral, os resultados preliminares apresentados aqui ficaram muito próximos entre os sistemas o que indica que a molécula de amônia não apresenta nenhuma preferência aparente em aderir a NiPc. Contudo, na simulação da Dinâmica Molecular, foram inseridas apenas cinquenta moléculas de amônia na caixa do cristal, logo elas se rearranjaram ao longo dos locais de sorção podendo estar mais dispersas na caixa.

Em uma situação real, a quantidade de moléculas de amônia usadas seriam

insuficientes para poder aumentar a condutividade elétrica de um filme de NiPc. Portanto, a simulação da dinâmica para o cristal com a adsorção das moléculas de NH<sub>3</sub> nos forneceram indícios da interação entre moléculas de amônia e a NiPc, mas não forneceram dados expressivos para demonstrar quantitativamente estas interações. Assim, para uma descrição melhor do sistema se faz necessário aproximar mais a simulação da situação realística, levando em conta, por exemplo, um número de moléculas de amônia compatível com uma situação real.



## 6 Considerações Finais

Neste trabalho apresentamos um estudo teórico sobre as moléculas de ftalocianinas de base livre e as ftalocianinas dopadas com os átomos metálicos níquel, cobre e zinco. Essas moléculas possuem como características a deslocalização eletrônica e simetria altamente planar. Inicialmente, analisamos a influência da otimização do funcional nas propriedades eletrônicas e ópticas das moléculas de H<sub>2</sub>Pc, NiPc, CuPc e ZnPc. Usamos cinco funcionais para descrever os espectros de absorção e as energias dos orbitais moleculares, sendo eles: B3LYP, BLYP, CAM-B3LYP,  $\omega$ B97XD e OT-LC-BLYP (com o parâmetro  $\omega$  ajustado). Além disso, dois conjuntos de base foram empregados para assegurar um nível de cálculo teórico adequado na descrição das propriedades estudadas, a saber 6-31G(d,p) e 6-31+G(d,p). Concluímos que, com este estudo, as funções de polarização melhoram a descrição dos orbitais virtuais e a função difusa trata os átomos mais afastados do núcleo.

De um modo geral, a maioria dos funcionais utilizados na descrição das propriedades ópticas estiveram em bom acordo com os dados reportados na literatura. Com exceção dos funcionais CAM-B3LYP e o WB97xd, que descreveram as intensidades das bandas invertidas para a ftalocianina de base livre e para a ftalocianina de zinco. Com a otimização do parâmetro  $\omega$  para o funcional LC-BLYP, os resultados estiveram em bom acordo para todas as moléculas. Já para o funcional B3LYP, obtivemos valores razoáveis na obtenção dos espectros de absorção e das energias de *gaps* para todas as moléculas em estudo, esse fato já era esperado pois, há relatos na literatura para bons resultados no uso deste funcional em semicondutores orgânicos [77]. Com relação as propriedades ópticas, os funcionais de longo alcance sobrestimaram o valor da energia do *gap* fundamental, mesmo com o uso do  $\omega$  ajustado. Já para o *gap* óptico em todos os funcionais encontramos bons resultados e, em particular, os funcionais BLYP e OT-LC-BLYP mais se aproximaram dos valores experimentais. A escolha do sistema, funcional e conjunto

de base são fundamentais para a descrição dos cálculos pretendidos. Com a combinação dos resultados apresentados, o uso dos funcionais B3LYP e OT-LC-BLYP será possível descrever as propriedades ópticas e eletrônicas com um nível de cálculo adequado para essa classe de moléculas, sendo o primeiro com um baixo custo computacional, já o segundo com um alto custo computacional.

Além disso, analisamos dois parâmetros cruciais na descrição do transporte de cargas dentro da teoria de Marcus: a energia de reorganização intramolecular e o acoplamento eletrônico para as moléculas de H<sub>2</sub>Pc, NiPc e ZnPc, usando o funcional B3LYP e conjunto de base 6-31G(d,p). Com essa combinação, encontramos bons resultados para a energia de reorganização (visando o transporte de buracos) quando comparados com os já relatados na literatura. Na obtenção do acoplamento eletrônico, usamos a aproximação do Teorema de Koopmans com o intuito de estimar o valor desse parâmetro para as ftalocianinas. Em todos os dímeros o valor do acoplamento eletrônico para o transporte de buracos foi maior do que o de elétrons. Isso já era esperado uma vez que os semicondutores orgânicos normalmente tem a característica de serem melhores portadores de buracos do que elétrons [100].

Como apresentamos inicialmente, uma das características excepcionais da ftalocianina é a sua versatilidade, na sua gaiola central pode acomodar vários átomos da tabela periódica. A possibilidade da inserção de átomos em seu centro confere a este sistema uma gama de aplicações para a eletrônica orgânica. A fim de elucidar uma dessas aplicações, fizemos cálculos teóricos aproximativos de um sensor de amônia baseado na NiPc. Observamos que a adsorção da amônia no cristal resultou em pequenas mudanças nas propriedades eletrônicas da ftalocianina. Esses dados mostram que filmes de NiPc podem ser projetados e usados para detecção de amônia. Essa abordagem parece ser útil para o desenvolvimento de sensores a base de ftalocianinas.

## Referências Bibliográficas

- [1] Lever, A. B. P.; Hempstead, M. R.; Leznoff, C. C.; Liu, W.; Melnik, M.; Nevin, W. A.; Seymour, P., *Pure & App. Chem.*, **58**, 1467-1476 (1986).
- [2] Linstead, R. P., *Journal of the Chemical Society*, **0**, 1016-1017 (1934).
- [3] Mihill, A.; Buell, W.; Fink, M., *The Journal of Chemical Physics*, **99**, 6416-6420 (1993).
- [4] Claessens, C. G.; Hahn, U.; Torres, T., *The Chemical Record*, **8**, 75-97 (2008).
- [5] Poldi, G.; Caglio, S., *Optics and Spectroscopy*, **114**, 929-935 (2013).
- [6] Hiroto, S.; Miyake, Y.; Shinokubo, H., *Chemical Reviews*, **117**, 2910–3043 (2017).
- [7] Byrne, G. T.; Linstead, R. P.; Lowe, A. R., *Journal of Chemical Society*, 1017-1022 (1934).
- [8] Linstead, R. P.; Lowe, A. R., *Journal of the Chemical Society*, 1022-1027 (1934).
- [9] Dent, C. E.; Linstead, R. P., *Journal of the Chemical Society*, 1027-1031 (1934).
- [10] Linstead, R. P.; Lowe, A. R., *Journal of the Chemical Society*, 1031-1033 (1934).
- [11] Dent, C. E.; Linstead, R. P.; Lowe, A. R., *Journal of the Chemical Society*, 1033-1039 (1934).
- [12] Barret, P. A.; Dent, C. E.; Linstead, R. P., *Journal of the Chemical Society*, 1719-1736 (1936).
- [13] Linstead, R. P.; Robertson, J. M., *Journal of the Chemical Society*, 1736-1738 (1936).
- [14] Bradbrook, E. F.; Linstead, R. P., *Journal of the Chemical Society*, 1744-1748 (1936).

- [15] Linstead, R. P.; Noble, E. G.; Wright, J. M., *Journal of the Chemical Society*, 911-921 (1937).
- [16] Bilton, J. A.; Linstead, R. P., *Journal of the Chemical Society*, 922-929 (1937).
- [17] Cook, A. H.; Linstead, R. P., *Journal of the Chemical Society*, 929-933 (1937).
- [18] Linstead, R. P.; Noble, E. G., *Journal of the Chemical Society*, 933 (1937).
- [19] Anderson, J. S.; Bradbrook, E. F.; Cook, A. H.; Linstead, R. P., *Journal of the Chemical Society*, 1151-1156 (1938).
- [20] Barrett, P.A.; Frye, D. A.; Linstead, R. P., *Journal of the Chemical Society*, 1157-1163 (1938).
- [21] Barrett, P.A.; Linstead, R. P.; Tuey, G. A. P.; Robertson, J. M., *Journal of the Chemical Society*, 1809-1820 (1939).
- [22] Barrett, P.A.; Bradbrook, E. F.; Dent, C. E.; Linstead, R. P., *Journal of the Chemical Society*, 1820-1828 (1939).
- [23] Linstead, R. P.; Rowe, G. A., *Journal of the Chemical Society*, 1070-1076 (1940).
- [24] Barrett, P.A.; Linstead, R. P.; Leavitt, J. J.; Rowe, G. A., *Journal of the Chemical Society*, 1076-1079 (1940).
- [25] Barrett, P.A.; Linstead, R. P.; Rundall, F. G.; Tuey, G. A. P., *Journal of the Chemical Society*, 1079-1092 (1940).
- [26] Linstead, R. P.; Weiss, F. T., *Journal of the Chemical Society*, 2975-2981 (1950).
- [27] Linstead, R. P.; Weiss, F. T., *Journal of the Chemical Society*, 2981-2987 (1950).
- [28] Sakamoto, K.; Okumura, E. O., *Materials*, **2**, 1127-1179 (2009).
- [29] Torre, G.; Claessens, C. G.; Torres, T., *Chemical Communications*, 2000-2015 (2007).
- [30] Torre, G.; Vázquez, P.; López, F. A.; Torres, T., *Journal of Materials Chemistry*, **8**, 1671-1683 (1998).

- [31] Gottfried, J. M, *Surface Science Reports*, **70**, 259-379 (2015).
- [32] Matsumoto, S.; Matsuhama, K.; Mizuguchi, J., *Acta Crystallographica*, **C55**, 131-133 (1999).
- [33] Toyota, K.; Hasegawa, J.; Nakatsuji, H., *The Journal of Physical Chemistry*, **101**, 446-451 (1997).
- [34] Liao, M. S.; Scheiner, S., *Journal of Chemical Physics*, **114**, 9780-9791 (2001).
- [35] Dong, S.; Bao, C.; Tian, H.; Yan, D.; Geng, Y.; Wang, F., *Advanced Materials*, **25**, 1165-1169 (2013).
- [36] Ortí, E.; Brédas, J. L.; Clarisse, C., *The Journal of Physical Chemistry*, **92**, 1298-1235 (1990).
- [37] Fornari, R. P.; Aragó, R.; Troisi, A., *The Journal of Physical Chemistry*, **120**, 7987-7996 (2016).
- [38] Leznoff, C. C., Lever, A. B. P., **Phthalocyanines Properties and Applications**, **V.1** VCH Publishers (1989).
- [39] Wöhrle, T.; Wurzbach, I.; Kirres, J.; Kostidou, A.; Kapernaum, N.; Litterscheidt, J.; Haenle, J. C.; Staffeld, P.; Baro, A.; Giesselmann, F.; Laschat, S., *Chemical Reviews*, **116**, 1139-1241 (2016).
- [40] Deibel, C.; Janssen, D.; Heremans, P.; De Cupere, V.; Geerts, Y.; Benkhedir, M. L.; Adriaenssens, G. J., *Organic Electronics*, **7**, 495-499 (2006).
- [41] Belghachi, A.; Collins, R. A., *Journal of Physics D: A Applied Physics*, **23**, 223-227 (1990).
- [42] Srivastava, S.; Sharma, S. S.; Agrawal, S.; Kumara, S.; Singh, M.; Vijay, Y. K., *Synthetic Metals*, **160**, 529-534 (2010).
- [43] Zhihua, L.; Xucheng, Z.; Jiyong, S.; Xiaobo, Z.; Xiaowei, H.; Tahira, H. E.; Holmes, M., *Sensors and Actuators B: Chemical*, **226**, 553-562 (2016).
- [44] Bouvet, M.; Gaudillat, P.; Suisse, J. M., *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, **17**, 913-919 (2013).

- [45] Volpati, D.; Alessio, P.; Zanfolim, A. A.; Storti, F. C.; Job, A. E.; Ferreira, M.; Riul, A.; Oliveira, O. N.; Constantino, C. J. L., *Journal of Physical Chemistry B*, **112**, 15275–15282 (2008).
- [46] Collins, R. A.; Mohammed, K. A., *Journal of Physics D: A Applied Physics*, **21**, 154-161 (1988).
- [47] Zhou, R.; Jose, F.; Gopel, W.; Ozturk, Z. Z.; Bekaroglu, O., *Applied Organometallic Chemistry*, **10**, 557-577 (1996).
- [48] Carlile, F. S., *World's Poultry Science Journal.*, **40**, 99-133 (1984).
- [49] Timmer, B.; Olthuis, W.; Berg, A., *Sensors and Actuators B*, **107**, 666–677 (2005).
- [50] Szabo, A., Ostlund, N.S., **Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory**, Dover Publications (1989).
- [51] Disponível em: <http://www.phthalocyanine.com/>. Acesso em: 31 de março de 2016.
- [52] Morgan, N. H.; Custodio, R., *Química Nova*, **18**, 44-55 (1995).
- [53] Hohenberg, P.; Kohn, W., *Physical Review*, **136**, 864-871 (1964).
- [54] Kohn, W.; Sham, L. J., *Physical Review*, **140**, 1133-1138 (1965).
- [55] Kohn, W.; Becke, A. D.; Parr, R. G., *The Journal of Physical Chemistry*, **100**, 12974-12980 (1996).
- [56] Morgan, N. H.; Coutinho, K., **Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular**, Livraria da Física (2007).
- [57] Koch, W.; Holthausen, M. C., **A Chemist's Guide to Density Functional Theory**, Wiley-VCH, (2000).
- [58] Becke, A. D., *The Journal of Physical Chemistry*, **98**, 5648-5652 (1993).
- [59] Perdew, J. P.; Ernzerhof, M.; Burke, K., *The Journal of Chemical Physics*, **105**, 9982-9985 (1996).
- [60] Chai, J. D.; Gordon, M. H., *The Journal of Chemical Physics*, **128**, 084106-3–084106-15 (2008).

- [61] Cramer, C. J., *Essentials of Computational Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd, (2002).
- [62] Rives, J. T.; Jorgensen, W., *Journal of Chemical Theory and Computation*, **4**, 297-306 (2008).
- [63] Cohen, A. J.; Sánchez, P. M.; Yang, W., *Chemical Reviews*, **112**(1), 289-320 (2012).
- [64] Körzdörfer, T.; Sears, J. S.; Sutton, C.; Brédas, J. L., *The Journal of Chemical Physics*, **135**, 204107-1–204107-6 (2011).
- [65] Heyda, J.; Scuseria, G. E., *Journal of Chemical Physics*, **121**, 1187-1192 (2004).
- [66] Casida, M. E., *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, **914**, 3-18 (2009).
- [67] Adamo, C.; Jacquemin, D., *Chemical Society Reviews*, **42**, 845-856 (2013).
- [68] Runge, E.; Gross, E. K. U., *Physical Review Letters*, **52**, 997-1000 (1984).
- [69] Abramson, S. R.; Baer, R.; Kronik, L., *Physical Review*, **84**, 751441-751448 (2011).
- [70] Kronik, L.; Stein, T.; Abramson, S. R.; Baer, R., *Journal of Chemical Theory and Computation*, **8**, 1515-1531 (2012).
- [71] Brown, C. J., *Journal of the Chemical Society A*, 2488-2493 (1968).
- [72] Robertson, J. M.; Woodward, I., *Journal of the Chemical Society*, 219-230 (1937).
- [73] Scheidt, W. R.; Dow, W., *Journal of the American Chemical Society*, **99**, 1101-1104 (1977).
- [74] Lima, I. T.; Prado, A. S.; Martins, J. B. L.; Neto, P. H. O.; Ceschin, A. M.; Cunha, W. F.; Filho, D. A. S., *Journal of Physical Chemistry*, **120**, 4944-4950 (2016).
- [75] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P., Izmaylov, A. F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J. L., Hada, M.; Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery Jr, J. A., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J. J., Brothers, E., Kudin, K.

- N., Staroverov, V. N., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J. C., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J. M., Klene, M., Knox, J. E., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Martin, R. L., Morokuma, K., Zakrzewski, V. G., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Dapprich, S., Daniels, A. D., Farkas, O., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cioslowski, J., Fox, D. J., Gaussian Inc., Wallingford C. T., (2009).
- [76] Gerasymchuk, Y.; Tomachynski, L.; Tretyakova, I.; Hanuza, J., Legendziewicz, J., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **214**, 128-134 (2010).
- [77] Norton, J. E., Brédas, J. L., *The Journal of Chemical Physics*, **128**, 0347011-0347017 (2008).
- [78] Davidson, A. T., *Journal of Chemical Physics*, **77**, 168-172 (1982).
- [79] Kumar, A.; Srivastava, K. P., *Asian Journal of Chemistry*, **12**, 723-731 (2000).
- [80] Wang, X.; Wu, W.; Ju, H.; Zou, T.; Qiao, Z.; Gong, H.; Wang, H., *Materials Research Express*, **3**, 125002 (2016).
- [81] Binu, P. R.; Joseph, C. M.; Shreekrishnakumar, K.; Menon, C. S., *Materials Letters*, **57**, 739– 741 (2002).
- [82] Hamam, K. J.; Alomari, M. I., *Applied Nanoscience*, **7**, 261–268 (2017).
- [83] Gouterman, M., *Journal of Molecular Spectroscopy*, **3**, 138-163 (1961).
- [84] Mack, J.; Kobayashi, N., *Chemical Reviews*, **111**, 281–321 (2011).
- [85] Namuangruk, S.; Sirithip, K.; Rattanatwan, R.; Keawin, T.; Kungwan, N.; Sudyodsuk, T.; Promarak, V.; Surakhot, Y.; Jungsuttiwong, S., *Dalton Transactions*, **43**, 9166–9176 (2014).
- [86] Toyota, K.; Hasegawa, J.; Nakatsuji, H., *Chemical Physics Letters*, **250**, 437-442 (1996).
- [87] Soliman, A. A.; Alajrawy, O. I.; Attabi, F. A., Shaaban, M. R., Linert, W., *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **152**, 358–369 (2016).



- [88] Kumar, G. A.; Thomas, J.; George, N., Unnikrishnan, N. V.; Radhakrishnan, P.; Nampoore, V. P. N.; Vallabhan, C. P. G., *Journal of Materials Science*, **35**, 2539-2542 (2000).
- [89] Coropceanu, V.; Cornil, J.; Filho, D. A. S.; Olivier, Y.; Silbey, R.; Brédas, J. C., *Chemical Reviews*, **107**, 926-952 (2007).
- [90] Miller, A.; Abrahams, E., *Physical Review*, **120**, 745-755 (1960).
- [91] Marcus, R. A., *The Journal of Chemical Physics*, **24**, 966-978 (1956).
- [92] Sun, F.; Jin, R., *Arabian Journal of Chemistry*, **10**, S2988-S2993 (2017).
- [93] Velmurugan, G.; Vedha, S. A.; Venuvanalingam, P., *RSC Advances*, **4**, 53060–53071 (2014).
- [94] Tant, J.; Geerts, Y. H.; Lehmann, M.; Cupere, V.; Zucchi, G.; Laursen, B. W.; Bjornholm, T.; Lemaur, V.; Marcq, V.; Burquel, A.; Hennebicq, E.; Gardebien, F.; Viville, P.; Beljonne, D.; Lazzaroni, R.; Cornil, J., *The Journal of Physical Chemistry*, **109**, 20315-20323 (2005).
- [95] Pouladsaz, D.; Schreiber, M.; Gopakumar, T. G., *The Journal of Physical Chemistry*, **138**, 014306 (2013).
- [96] Filho, D. A. S.; Coropceanu, V.; Gruhn, N. E.; Neto, P. H. O.; Brédas, J. L., *ChemComm*, **49**, 6069-6071 (2013).
- [97] Brédas, J. L.; Calbert, J. P.; Filho, D. A. S.; Cornil, J., *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **99**, 5804–5809 (2002).
- [98] Coropceanu, V.; Cornil, J.; Filho, D. A. S.; Olivier, Y.; Silbey, R.; Brédas, J. L., *Chemical Reviews*, **107**, 926-952 (2007).
- [99] Hsu, C. P., *Accounts of Chemical Research*, **42**, 509-518 (2009).
- [100] Koh, S. E., Risko, C., Da Silva Filho, D. A., Kwon, O., Facchetti, A., Brédas, J. L., Marks, T. J.; Ratner, M. A., *Advanced Functional Materials*, **18**, 332-340 (2008).
- [101] Dassault Systèmes BIOVIA, BIOVIA Workbook, Release 2017; BIOVIA Pipeline Pilot, Release 2017, San Diego: Dassault Systèmes, [2017].

- [102] Tant, J.; Geerts, Y. H.; Lehmann, M.; De Cupere, V.; Zucchi, G.; Bjornholm, T.; Laursen, B. W.; Lemaur, V.; Marcq, V.; Burquel, A.; Hennebicq, E.; Gardebien, F.; Viville, P.; Beljonne, D.; Lazzaroni, R.; Cornil, J., *The Journal of Physical Chemistry B*, **109**, 20315-20323 (2005).
- [103] Zhang, X.; Dai, Z.; Wei, L.; Liang, N.; Wu, X., *Sensors*, **13**, 15159-15171 (2013).
- [104] Baggio, A.; Machado, D. F. S.; Silva, V. H. C.; Paterno, L. G.; Oliveira, H. C. B., *Physical Chemistry Chemical Physics*, **19**, 10843-10853 (2017).

## A Propriedades Eletrônicas das Pcs

<b>H<sub>2</sub>Pc</b>					
<b>6-31G(d,p)</b>	$E_{HOMO}$ (eV)	$E_{LUMO}$ (eV)	$E_g$ (eV)	$E_{opt}$	$E_{opt}$ (EXP)
B3LYP	4,98	2,84	2,14	2,07	
BLYP	4,44	3,06	1,38	1,92	
CAM-B3LYP	5,70	2,01	3,69	2,02	1,88*
OT-LC-BLYP	5,93	1,63	4,30	1,99	
WB97XD	6,20	1,55	4,65	1,97	

Tabela A.1: *Gap* HOMO-LUMO e o *gap* óptico da H<sub>2</sub>Pc com a base 6-31G(d,p), \*valor experimental da Ref. [88].

<b>H<sub>2</sub>Pc</b>					
<b>6-31+G(d,p)</b>	$E_{HOMO}$ (eV)	$E_{LUMO}$ (eV)	$E_g$ (eV)	$E_{opt}$	$E_{opt}$ (EXP)
B3LYP	5,27	3,15	2,12	2,03	
BLYP	4,78	3,42	1,36	1,89	
CAM-B3LYP	5,98	2,32	3,66	1,99	1,88*
OT-LC-BLYP	6,29	2,03	4,26	1,95	
WB97XD	6,42	1,81	4,61	1,94	

Tabela A.2: *Gap* HOMO-LUMO e o *gap* óptico da H<sub>2</sub>Pc com a base 6-31+G(d,p), valor experimental da Ref. [88].

<b>CuPc</b>					
<b>6-31G(d,p)</b>	$E_{HOMO}$ (eV)	$E_{LUMO}$ (eV)	$E_g$ (eV)	$E_{opt}$	$E_{opt}$ (EXP)
B3LYP	4,96	2,73	2,23	2,09	
BLYP	4,40	3,14	1,26	2,00	
CAM-B3LYP	5,69	1,92	3,77	2,05	2,23*
OT-LC-BLYP	6,11	1,41	4,70	2,04	
WB97XD	6,16	1,49	4,67	2,01	

**Tabela A.3:** *Gap* HOMO-LUMO e o *gap* óptico da CuPc com a base 6-31G(d,p), valor experimental da Ref. [88].

<b>CuPc</b>					
<b>6-31+G(d,p)</b>	$E_{HOMO}$ (eV)	$E_{LUMO}$ (eV)	$E_g$ (eV)	$E_{opt}$	$E_{opt}$ (EXP)
B3LYP	5,23	3,04	2,19	2,05	
BLYP	4,73	3,69	1,04	1,96	
CAM-B3LYP	5,96	2,24	3,72	2,00	2,23*
OT-LC-BLYP	6,44	1,80	4,64	1,99	
WB97XD	6,40	1,73	4,67	1,97	

**Tabela A.4:** *Gap* HOMO-LUMO e o *gap* óptico da CuPc com a base 6-31+G(d,p), valor experimental da Ref. [88].

NiPc					
6-31G(d,p)	$E_{HOMO}$ (eV)	$E_{LUMO}$ (eV)	$E_g$ (eV)	$E_{opt}$	$E_{opt}$ (EXP)
B3LYP	4,96	2,71	2,25	2,11	
BLYP	4,40	2,90	1,50	2,00	
CAM-B3LYP	5,69	1,90	3,79	2,08	1,73*
OT-LC-BLYP	5,81	1,58	4,23	2,10	
WB97XD	6,20	1,44	4,76	2,05	

Tabela A.5: *Gap* HOMO-LUMO e o *gap* óptico da NiPc com a base 6-31G(d,p), valor experimental da Ref. [88].

NiPc					
6-31+G(d,p)	$E_{HOMO}$ (eV)	$E_{LUMO}$ (eV)	$E_g$ (eV)	$E_{opt}$	$E_{opt}$ (EXP)
B3LYP	5,22	3,01	2,21	2,07	
BLYP	4,71	3,25	1,46	1,97	
CAM-B3LYP	5,95	2,21	3,74	2,03	1,73*
OT-LC-BLYP	6,15	1,97	4,18	2,05	
WB97XD	6,40	1,69	4,71	2,00	

Tabela A.6: *Gap* HOMO-LUMO e o *gap* óptico da NiPc com a base 6-31+G(d,p), valor experimental da Ref. [88].

<b>ZnPc</b>					
<b>6-31G(d,p)</b>	$E_{HOMO}$ (eV)	$E_{LUMO}$ (eV)	$E_g$ (eV)	$E_{opt}$	$E_{opt}$ (EXP)
B3LYP	4,95	2,76	2,19	2,09	
BLYP	4,40	2,95	1,45	1,99	
CAM-B3LYP	5,67	1,95	3,72	2,04	1,76*
OT-LC-BLYP	5,86	1,60	4,26	2,06	
WB97XD	6,16	1,50	4,66	2,00	

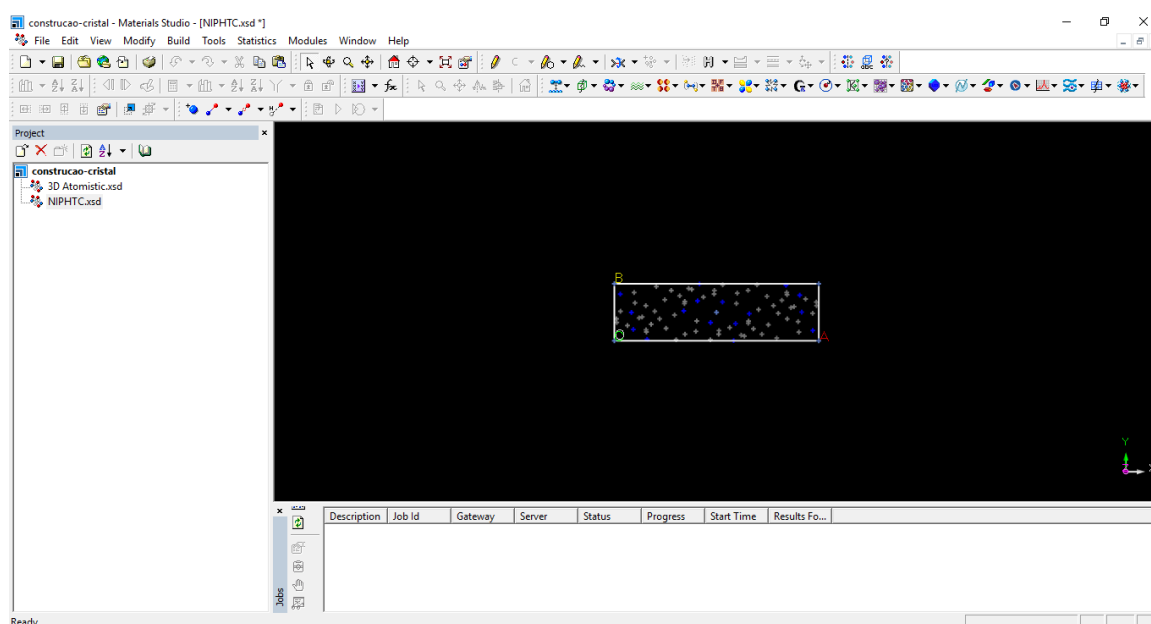
**Tabela A.7:** *Gap* HOMO-LUMO e o *gap* óptico da ZnPc com a base 6-31G(d,p), valor experimental da Ref. [88].

<b>ZnPc</b>					
<b>6-31+G(d,p)</b>	$E_{HOMO}$ (eV)	$E_{LUMO}$ (eV)	$E_g$ (eV)	$E_{opt}$	$E_{opt}$ (EXP)
B3LYP	5,23	3,07	2,16	2,05	
BLYP	4,72	3,94	0,78	1,96	
CAM-B3LYP	5,94	2,27	3,67	2,00	1,76*
OT-LC-BLYP	6,21	2,00	4,21	2,01	
WB97XD	6,38	1,76	4,62	1,96	

**Tabela A.8:** *Gap* HOMO-LUMO e o *gap* óptico da ZnPc com a base 6-31+G(d,p), valor experimental da Ref. [88].

## B Construção do Cristal

O cristal de NiPc foi extraído do banco de dados CCDC (Figura B.1) e, lançando mão do pacote computacional Materials Studio, foram feitos os ajustes no cristal e, em seguida, as moléculas de  $NH_3$  foram inseridas na caixa.



**Figura B.1: Estrutura retirada do banco de dados CCDC.**

Inicialmente, o cristal foi desconstruído restando apenas uma molécula. Assim, foram adicionados os hidrogênios que estavam faltando e calculados os tipos das ligações (Figura B.2).

Logo após, o cristal foi reconstruído (Build → Crystals → Build Crystal) e criado uma supercélula, como pode ser visto na Figura B.3.

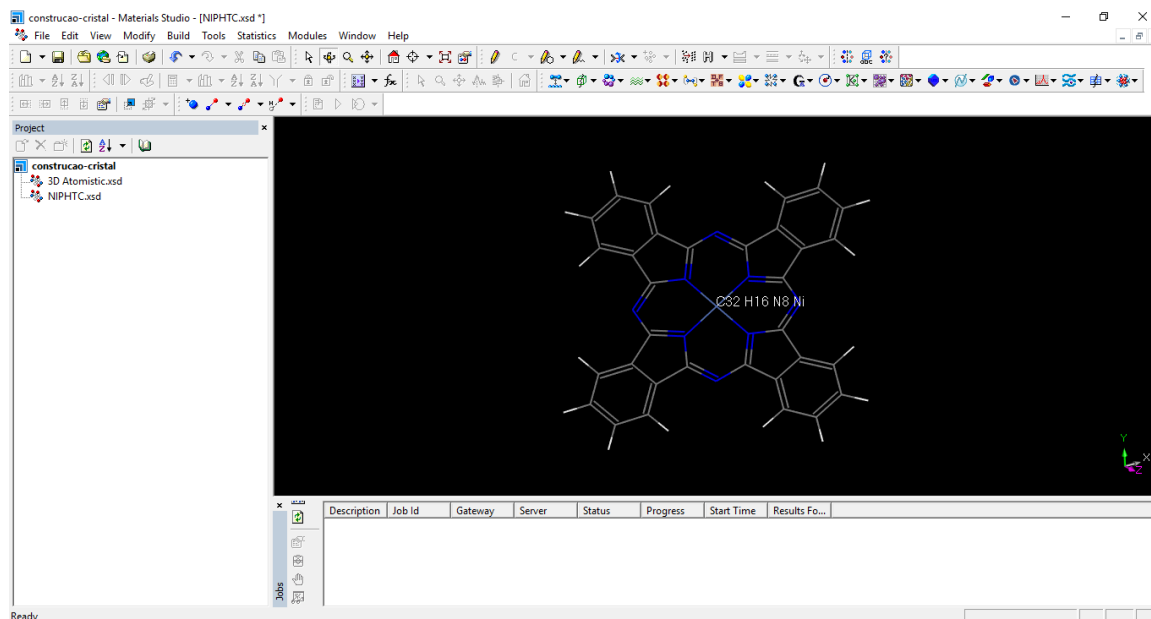


Figura B.2: Molécula de NiPc ajustada.

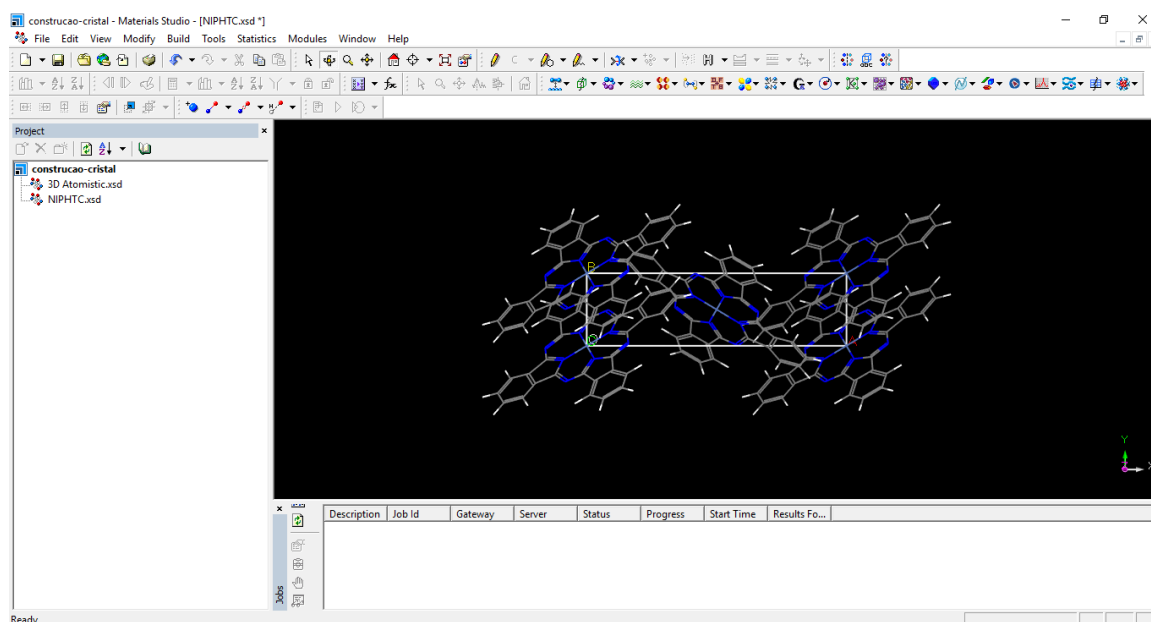


Figura B.3: Cristal da NiPc reconstruído.

Para adicionar as moléculas de amônia no cristal, foram removidas algumas molécula de NiPc da caixa e através do módulo *Sorption* – um dos pacotes implementados no programa de Química Quântica *Materials Studio* – que fornece uma previsão da adsorção molecular em materiais cristalinos e em superfícies [101], as moléculas de  $NH_3$  foram inseridas. Primeiramente, foi desenhada a amônia e no módulo *Sorption* um



cálculo com a pressão fixada foi executado, criando campos possíveis para a adsorção da amônia. Em seguida, novamente, na janela do *Sorption* no campo *Task* a opção *Locate* foi escolhida e o número de moléculas desejadas para serem adicionadas foram carregadas, como podemos observar nas figuras B.4 e B.5.

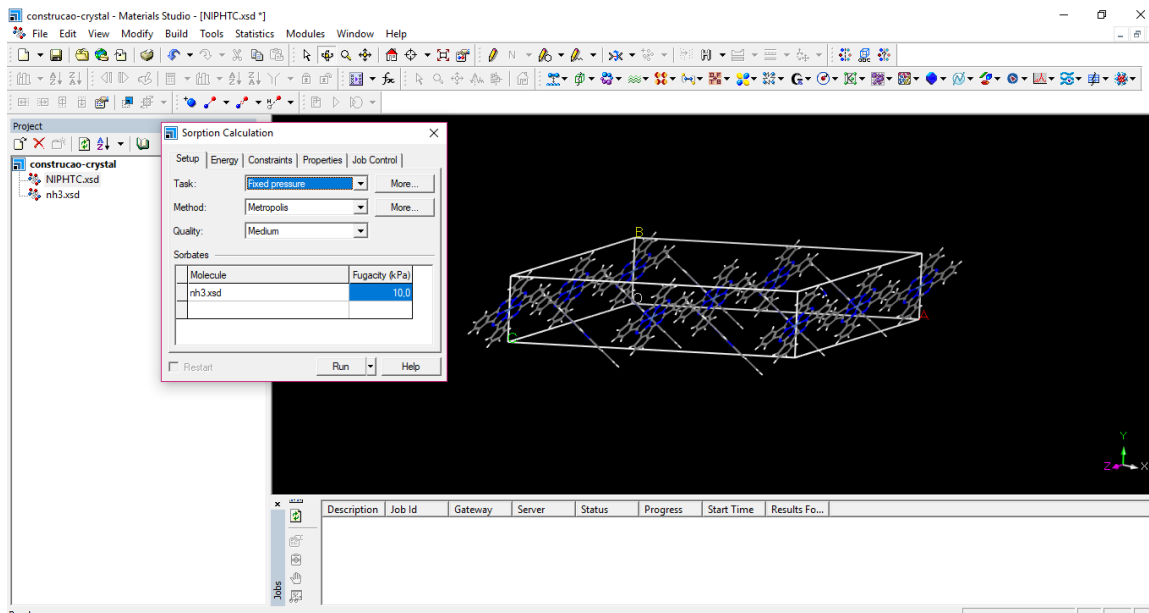


Figura B.4: Módulo *Sorption*.

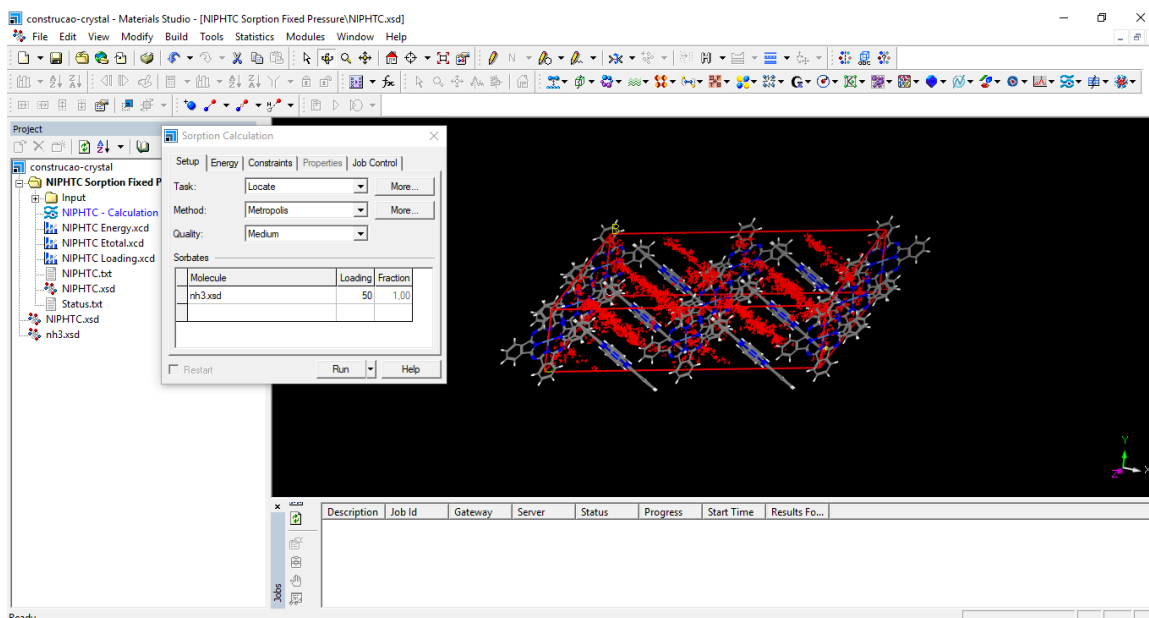


Figura B.5: Cristal de NiPc com locais preferenciais de sorção (em vermelho) identificados pelo *Sorption*.

Foram inseridas 50 moléculas de amônia na caixa obtendo a estrutura final do cristal na Figura abaixo:

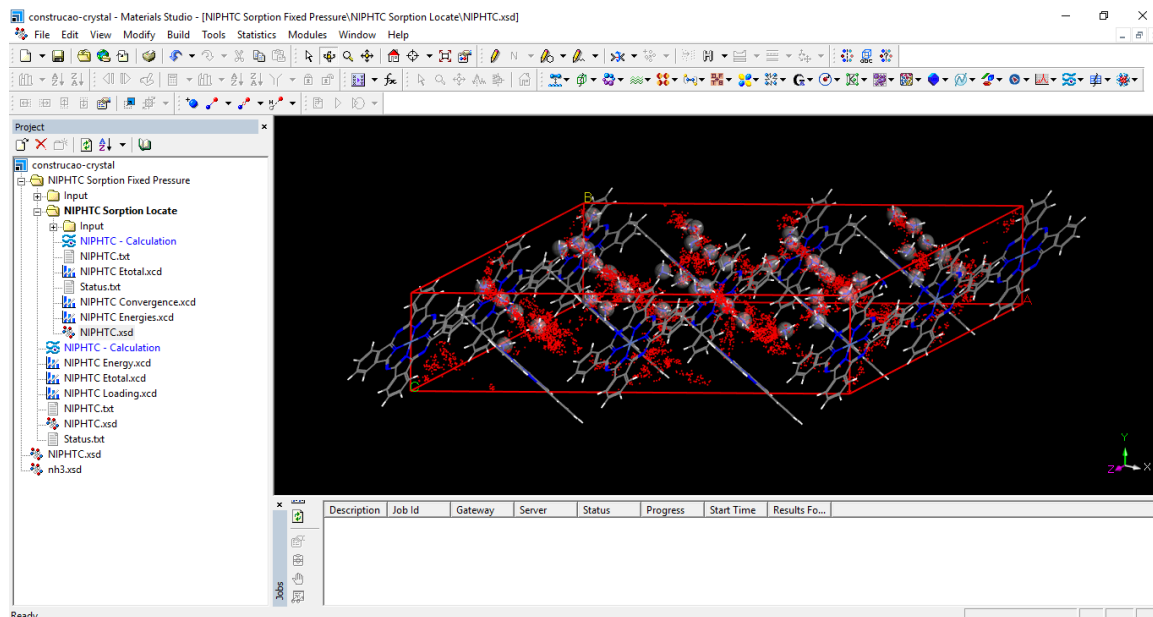


Figura B.6: Cristal de NiPc com moléculas de  $\text{NH}_3$ .

## C Artigo 1

# Optimally Tuned Functionals Improving the Description of Optical and Electronic Properties of the Phthalocyanine Molecule

Tamires L. Pereira

Luciano A. Leal

William F. da Cunha

Rafael T. de S. Júnior

Luiz A. R. Junior

Demétrio A. da Silva Filho



## Optimally tuned functionals improving the description of optical and electronic properties of the phthalocyanine molecule

Tamires Lima Pereira<sup>1</sup> · Luciano Almeida Leal<sup>2</sup> · William Ferreira da Cunha<sup>1</sup> · Rafael Timóteo de Sousa Júnior<sup>2</sup> · Luiz Antonio Ribeiro Junior<sup>1</sup> · Demétrio Antonio da Silva Filho<sup>1</sup>

Received: 18 October 2016 / Accepted: 23 January 2017  
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2017

**Abstract** By means of Density functional theory and time-dependent density functional theory calculations, we present a comprehensive investigation on the influence of different functional schemes on electronic and optical properties of the phthalocyanine molecule. By carrying out our own tuning on the OT-LC-BLYP/6-31G(d,p) functional, we show that such a procedure is fundamental to accurately match experimental results. We compare our results to several others available in the literature, including the B3LYP/6-31+G(d,p) set, which is commonly portrayed as the best combination in order to obtain a good description of the band gap. The results obtained here present not only significant improvement of the optical properties from the conventional BLYP, but we can also objectively report an improvement of our tuned functional when compared to the current benchmark of the literature as far as optical properties are concerned. Particularly, by means of this approach, it was possible to achieve a good agreement between the theoretical and experimental optical gap as well as the positioning of the main peaks in the absorption spectrum. Our results thus suggest that correcting the long-range term on exchange term of the Coulomb operator, by means of a

tuning procedure, is a good option to accurately describe properties of the phthalocyanine molecule.

**Keywords** DFT · UV-Vis · Phthalocyanine molecule · Optical gap · Excited states · Oscillator strength

### Introduction

In the beginning of the last century, an interesting organic semiconductor was casually discovered by Imperial Chemical Industries [1, 2]. This system, latter referred as phthalocyanine (PC), presented interesting features such as photoluminescence, a strong absorption in the ultraviolet and visible portion of the electromagnetic spectrum, [4, 18] as well as chemical and thermal stability [3, 8, 11]. Because it also favors favorable electronic coupling between molecules in the solid state, [7] and a high level of conjugation, phthalocyanine derivatives report excellent semiconducting properties [9, 18] and are, therefore, the aim of intense research at both industry and academy [3].

Apart from these properties, the phthalocyanine molecule also presents an interesting geometrical structure. As can be seen in see Fig. 1, it is planar and symmetric, and the central portion of the molecule has a radius that can arrange over 70 atoms [4, 6, 8, 10]. Its peripheral portion, on the other hand, can easily be doped with various branched chains [4, 11]. The former fact allows for a number of possibilities of functionalization, whereas the later eases the dissolution of PC derivatives in several solvents. These facts make the phthalocyanine derivatives (PCs) one of the most versatile class of organic semiconductors known to date.

Because of all these attributes, PCs have been applied on various electronic devices [19] and applications of the modern

This paper belongs to Topical Collection VI Symposium on Electronic Structure and Molecular Dynamics – VI SeedMol

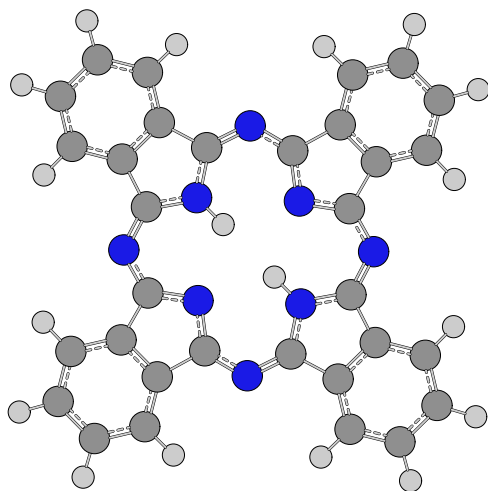
✉ Demétrio Antonio da Silva Filho  
dasf@unb.br

<sup>1</sup> Institute of Physics, University of Brasília, 70.919-970 Brasília, Brazil

<sup>2</sup> Department of Electrical Engineering, University of Brasília, CP04455, Brasília, DF CEP 70919-970, Brazil

Published online: 15 February 2017

Springer



**Fig. 1** Representation of phthalocyanine geometry complex used in this work

world, such as organic field effect transistors (OFETs), [4, 8, 10] sensors, [4, 8, 10, 20], photodynamic therapy (PDT), [4, 8, 11] organic light-emitting diodes (OLED), [4, 8, 11] organic photovoltaics (OPVs), [6, 8, 10, 11] optical discs, [4, 6, 8] and liquid crystals [4, 23].

Naturally, the course of improving the efficiency of the existing devices, as well as of conceiving new applicabilities, passes through a correct computational modeling of the molecule itself and also experimental investigations in order to assess the properties of the proposed systems. In this sense, several studies related to PCs have been performed in the previous years, both from theoretical and experimental point of view [4–6, 8–12, 16–20].

Among these studies, a number of density functional theory (DFT) calculations on these systems have been carried out in the hope of understanding its electronic properties.

However, the literature is still eager to obtain results from calculations that would investigate the influence of tuned functionals on the absorption spectra of these complexes. Although many studies have been performed within this methodology, [13–15] no information can be found on whether the application of optimized functionals for this specific molecular system can be of use.

Therefore, careful consideration in the light of this procedure would be of great value to the scientific community. The hope is that such an approach can arguably improve the theoretical prediction for important properties from the electronic structure viewpoint. Some of the earliest DFT works have obtained electronic structure and optical phenomena descriptions in decent agreement with experiments [21, 22].

As the tuned scheme of DFT functionals has proven to yield excellent agreement for other class of systems, one can argue that it is worth to try to investigate if the same applies to the absorption spectra of PCs.

In this sense, the present work is devoted to the description of electronic and optical properties of the phthalocyanine molecule, making use of one optimally tuned BLYP functional.

The functional optimization allows better control of both short- and long-range parts of Coulomb operator. Because of this, a possible improvement on the system's characterization when compared with the original functional might be achieved. Head-Gordon et al. [24] have already shown that time-dependent DFT (TDDFT) application on Zincbacteriochlorin–Bacteriochlorin and Bacteriochlorophyll–Spheroidene complexes fails due to the self-interaction error in the orbital energies from the ground-state DFT calculation. Such deficiency can be partially mitigated within the long-range corrected scheme because by virtue of this method one can employ different percentages of Hartree–Fock (which, by definition, is 100 % self interaction free) exchange for the long range [25, 26]. In this case, making use of such optimization scheme is actually essential and leads to a fundamental improvement of the description. The same is true for fundamental characteristics such as charge transfer, Rydberg states, and absorption spectra.

Therefore, verifying whether optical gaps can be better described by making use of optimized functionals [27] is an important issue on assessing their suitability. The present paper carries out a systematic study concerning the short- and long-range corrections applied to the PC molecule and brings a comparison with other functionals. We show that, indeed, the use of tuned functionals is well suited to obtain optical properties of the PC molecule.

In order to do so, we organized the remaining of this paper in three sections: “Computational details” presents the main features of the computational method applied in our calculations; we report our results and carry out their discussion in “Results”; “Conclusions” summarize our findings.

### Computational details

As a first step, we optimized the geometrical structure of the phthalocyanine molecule by making use of the B3LYP functional and 6-31+G(d,p) Cartesian basis set. This choice is explained by the fact that for isolated organic molecules, this combination of functional and basis set has been widely employed in the literature [28] and resulted in an excellent agreement when compared to the experimental geometry obtained by means of X-ray crystallography procedure [29].

Moreover, it has been observed that other functionals tend to overestimate molecular orbital energies [30].

The main idea of the present work is to conduct a direct comparison between optical properties of the PC molecule obtained using different functionals. As these properties result from excited-state calculations performed in different schemes (different functionals), it is only logical to consider a single geometry procedure, otherwise one would not be sure on whether to attribute possible discrepancies to the functional itself or to differences in the geometry.

After obtaining the optimized geometry, we apply time-dependent DFT (TDDFT) calculations to consider the first 50 excited states of the system. In the present paper, we report results of TDDFT calculations within the scope of five different functionals: B3LYP, BLYP, CAM-B3LYP,  $\omega$ B97XD and OT-LC-BLYP. The last functional represents a modification of the BLYP to include long-range correction. The reasoning behind this method is to separate the electron-electron interaction in the Coulomb operator into two parts: long-range (LR) and short-range (SR) terms. On LR, the exchange term applies the exact Hartree-Fock term, a fact that is particularly useful to partially mitigate problems with the self interaction error. This separation is performed as:

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{\text{erfc}(\omega r_{12})}{r_{12}} + \frac{\text{erf}(\omega r_{12})}{r_{12}}, \quad (1)$$

where  $\text{erf}$  denotes the error function and  $\omega$  is considered the adjustable parameter in order to change the short and long range. The first term of the equation is the Coulomb SR and the second one is the LR term.  $r_{12}$  is the inter-electronic distance between electrons at coordinates  $r_1$  and  $r_2$ . We carried out a tuning procedure of the  $\omega$  parameter, by spanning its value and computing the associated value of  $J = \sqrt{(J_{IP})^2 + (J_{EA})^2}$ , as described in [33]. We took the value of  $\omega$  that minimized the V-shaped curves  $J(\omega)$  as the optimum value of the parameter. In this work, the reasonable value of  $0.166 \text{ m}^{-2}$  was obtained.

Finally, it should be stressed that for all the considered functionals, two basis set are employed: 6-31G(d,p) and 6-31G+(d,p). This was done in order to provide a fair comparison between our results and others from the literature since they have used both schemes. The use of diffuse basis functions is important in situations where it is likely for the electron to be very far away from its core. Therefore, it is certainly justified for the heavy atoms treated in the present work. When it comes to the hydrogen atoms, however, the literature shows [34] that applying diffuse functions on hydrogen is somewhat redundant, except in situations where hydrogen bonding or hydrogen transfer are considered. As these are not the interest of the present work, we chose to apply diffusiveness only where necessary, in order to

achieve a better compromise between accuracy and computation feasibility. All our calculations were carried out using the Gaussian'09 package [35].

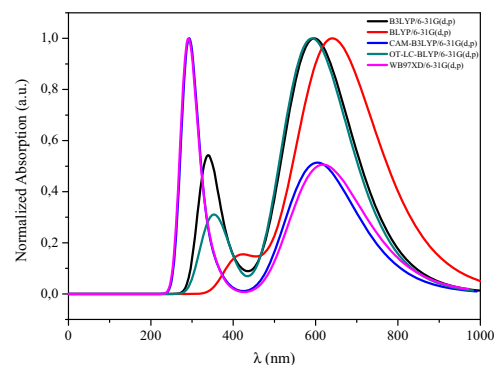
## Results

As we have employed the same optimization technique previously reported in the literature, it becomes unnecessary to discuss structural properties of the system, which is shown in Fig. 1. Therefore, we begin our discussion with a description of the absorption spectra for the system considering all functionals listed before and the 6-31G(d,p) basis set.

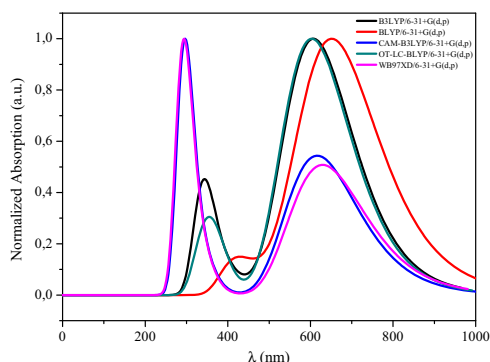
Previous experimental results show that two main peaks can be evidenced on the PCs spectrum: one band (*Q band*) lies in around 620 nm [4] and the other one (*Soret band*) around 335 nm [18]. Comparing these values with the theoretical results presented in Fig. 2, one can conclude that B3LYP/6-31G(d,p) and OT-LC-BLYP/6-31G(d,p) are the levels of theory that better correspond to these experimental results. However, we can see that the spectra as a whole are blue-shifted from the experimentally expected data.

An attempt to settle this discrepancy is the addition of diffuse functions to the basis sets. These functions are usually of some importance when excited states are considered in the framework of DFT, because the very nature of the technique tends to delocalize orbitals.

Therefore, Fig. 3 is devoted to present the same spectra using the 6-31G+(d,p) basis set instead. Two interesting features can be noted in this case. The first one is that, again, B3LYP/6-31G(d,p) and OT-LC-BLYP/6-31G(d,p) levels of theory resulted in the best agreement to experimental results. This time, however, we observed a considerable red shift for all the spectra when compared to the previous case. This makes all the considered spectra lie closer to



**Fig. 2** PC molecule-normalized absorption spectra for different functionals and the 6-31G(d,p) basis set



**Fig. 3** PC molecule absorption spectra for different functionals and 6-31+G(d,p) basis set

the experimental spectrum than those of Fig. 2, which were computed with 6-31G(d,p). The clear conclusion is that the consideration of diffuse primitives in the basis set is important to accurately describe the absorption spectra of the PC molecule.

We have thus rescued the result that B3LYP/6-31+G(d,p) is known to suitably describe the PC molecule, including from the optical properties point of view. However, we went beyond and showed that the tuning of the long range corrected BLYP not only improves the results of BLYP itself but rather makes this scheme to be competitive—and, actually, slightly superior—with the B3LYP/6-31+G(d,p) scheme. The B3LYP/6-31+G(d,p) level resulted in a first peak at 337 nm and the second one is at 606 nm. This results in absolute deviations of, respectively, 2 nm and 14 nm, when compared to experimental results.

Our tuned OT-LC-BLYP/6-31+G(d,p) level, in its turn, presented peaks at 330 nm and at 625 nm, which corresponds to absolute deviations of 5 nm for both peaks. Moreover, we can see that the spectra are qualitatively similar throughout the UV-Vis region. These facts reassure that OT-LC-BLYP/6-31+G(d,p) is an excellent combination to study the phthalocyanine molecule. If one takes into account that long-range corrected schemes are fundamental in other applications in which PCs are important—charge transfer is a distinctive example—the logical conclusion is that the tuned OT-LC-BLYP/6-31+G(d,p) should be the first choice for this type of system.

Naturally, other factors beyond absorption spectra are extremely important in the description of PCs. Therefore, in order to analyze the characteristics of the system of interest, we performed calculations concerning other optical and electrical properties. We included such results coming from all the analyzed functionals and both basis sets in Tables 1 and 2. Table 1 shows results of frontier orbitals and optical gap together with the experimental data of the later property for means of comparison [32]. The importance of this table lies in the well-known fact that the fundamental gap underestimates the gap energy of the system [31] and, therefore, the optical gap actually reports more realistic values.

Interestingly, the functional that most closely matches the experimental optical gap result is BLYP, both in the situation with and without diffusion basis functions. One can see, however, that the tuned OT-LC-BLYP/6-31+G(d,p) functional also provides an excellent agreement with experimental evidences for this property. Because of this fact, by combining the results of Table 1 and Figs. 2 and 3, we conclude that OT-LC-BLYP/6-31+G(d,p) is the most interesting choice among the investigated ones when it comes to describe the optical properties of the PC molecule in general.

**Table 1** HOMO/LUMO Energies and subsequently fundamental gap described as  $E_{LUMO} - E_{HOMO}$  and theoretical optical gap description and a comparison with experimental data [32]

6-31G(d,p)	$E_{HOMO}$ (eV)	$E_{LUMO}$ (eV)	Fundamental GAP (eV)	Optical GAP (eV)	Experimental optical gap
B3LYP	4.98	2.84	2.14	2.07	
BLYP	4.44	3.06	1.38	1.92	
CAM-B3LYP	5.70	2.01	3.69	2.02	1.88
OT-LC-BLYP	5.93	1.63	4.30	1.99	
WB97XD	6.20	1.55	4.65	1.97	
6-31+G(d,p)	$E_{HOMO}$ (eV)	$E_{LUMO}$ (eV)	GAP (eV)	Optical GAP (eV)	Experimental optical gap
B3LYP	5.27	3.15	2.12	2.03	
BLYP	4.78	4.78	1.36	1.89	
CAM-B3LYP	5.98	2.32	3.66	1.99	1.88
OT-LC-BLYP	6.29	2.03	4.26	1.95	
WB97XD	6.42	1.55	4.65	1.94	

**Table 2** PC most intense transition and its properties for different functionals and basis set

6-31G(d,p)	Energy (eV)	$\lambda_{max}$ (nm)	Oscillator force (a.u.)	Contribution	State
B3LYP	2.09	594	0.44	H → L (69 %)	2
BLYP	1.94	638	0.33	H → L (68 %)	2
CAM-B3LYP	4.25	292	1.26	H-3 → L (61 %)	11
OT-LC-BLYP	2.12	586	0.43	H → L (68 %)	2
WB97XD	4.30	288	1.21	H-3 → L (58 %)	10
6-31+G(d,p)	Energy (eV)	$\lambda_{max}$	Oscillator Force (a.u.)	Contribution	State
B3LYP	2.05	605	0.45	H → L (69 %)	2
BLYP	1.91	649	0.35	H → L (68 %)	2
CAM-B3LYP	4.20	295	1.28	H-3 → L (61 %)	10
OT-LC-BLYP	2.07	598	0.45	H → L (69 %)	2
WB97XD	4.26	291	1.22	H-3 → L (59 %)	10

Finally, we can summarize our results by making a direct comparison between the transitions observed in Fig. 2 and the results presented in Table 2. This comparison is included in Table 2, in which we present the energies of the main transitions, its percentage contribution, the corresponding wavelength, the oscillator strength, and the corresponding excited state number. Comparing all energies and the correspondent wavelengths, we confirm the arguments aforementioned presented. In other words, for OT-LC-BLYP/6-31+G(d,p), the peak of transitions are in good agreement with experimental data [4, 18]. Table 1 shows how the optical gap can be described in good agreement with experimental results [32] when OT-LC-BLYP is considered.

In addition, it is clear from Fig. 2 and Table 2 that OT-LC-BLYP/6-31+G(d,p) level presents a considerable red-shift when compared with B3LYP/6-31+G(d,p) and this shift, indeed, makes the peak closer from the experimental results.

## Conclusions

We have conducted a systematic procedure comparing five functionals and two basis sets applied to electronic structure and optical properties of the phthalocyanine molecule. Our main goal was to show that optimally tuned functionals can improve optical properties of a specified system when compared with experimental results.

Specifically, we concluded that the main transitions of the phthalocyanine molecule not only could be better described with our own optimized version of the OT-LC-BLYP/6-31+G(d,p) functional, but could also be improved when compared with the widely used B3LYP/6-31+G(d,p). Our tuning procedures showed superior results on the positioning of the experimental peaks as well as on the evaluation of optical gaps. As the long-range corrected scheme is indispensable for uses such as in charge transfer states study, we conclude that the natural choice for investigating properties of the phthalocyanine molecule is the one proposed by

our results. With the contribution of the present work, we hope to have provided some guidance on future initiatives that aim to include detailed on the competition of different classes of functionals for a specific system.

**Acknowledgments** The authors gratefully acknowledge the financial support from Brazilian Research Councils CNPq, CAPES, FAP-DF, and FINATEC and CENAPAD-SP for providing the computational facilities. D.A.S.F. gratefully acknowledges the financial support from the Brazilian Research Council CNPq, grant 306968/2013-4 and FAP-DF grant 0193.001.062/2015. L.A.R.J. gratefully acknowledges the financial support from the Brazilian Research Council FAP-DF grant 0193.000942/2015. The authors R.T.S.J. and L.A.R.J. wish to thank the Brazilian Ministry of Planning, Budget and Management (Grant DIPLA 005/2016).

## References

- Lever ABP, Hempstead MR, Leznoff CC, Liu W, Melnik M, Nevin WA, Seymour P (1986) *Pure Appl Chem* 58:1467–1476
- Linstead RP (1934) *J Chem Soc* 0:1016–1017
- Mihill A, Buell W, Fink M (1993) *J Chem Phys* 99:6416–6420
- Claessens CG, Hahn U, Torres T (2008) *Chem Rec* 8:75–97
- Poldi G, Caglio S (2013) *Opt Spectrosc* 114:929–935
- Sakamoto K, Okumura EO (2009) *Materials* 2:1127–1179
- Coropceanu V, Cornil J, da Silva Filho DA, Olivier Y, Silbey R, Brédas J-L (2007) *Chem Rev* 107(4):926–952
- Torre G, Claessens CG, Torres T (2007) *Chem Commun*. doi:10.1039/B614234F
- da Silva Filho DA, Coropceanu V, Gruhn NE, de Oliveira Neto PH, Brédas J-L (2013) *Chem Commun* 49(54):6069–6071
- Torre G, Vázquez P, López FA, Torres T (1998) *J Mater Chem* 8:1671–1683
- Gottfried J (2015) *Surf Sci Rep* 70:259–379
- Matsumoto S, Matsuhama K, Mizuguchi J (1999) *Acta Crystallogr C* 55:131–133
- Lima IT, Risko C, Aziz SG, da Silva Filho DA, Brédas J-L (2014) *J Mater Chem C* 2(42):8873–8879
- Kronik L, Stein T, Refaely-Abramson S, Baer R (2012) *J Chem Theory Comput* 8:1515–1531
- Kuritz N, Stein T, Baer R, Kronik L (2011) *J Chem Theory Comput* 7:2408–2415
- Toyota K, Hasegawa J, Nakatsuji H (1997) *J Phys Chem* 101:446–451



17. Liao MS, Scheiner S (2001) *J Chem Phys* 114:9780–9791
18. Ortí E, Brédas JL, Clarisse C (1990) *J Phys Chem* 92:1298–1235
19. Fornari RP, Aragón R, Troisi A (2016) *J Phys Chem* 120:7987–7996
20. Leznoff CC, Lever ABP (1989) *Phthalocyanines properties and applications*, v.1. VCH Publishers
21. Nicholls D, Li RR, Ware B, Pansegrau C, Çakir D, Hoffmann MR, Oncel N (2015) *J Phys Chem C* 119(18):9845–9850
22. Tackley DR, Dent G, Smith WE (2000) *Phys Chem Chem Phys* 2:3949–3955
23. Wöhrle T, Wurzbach I, Kirres J, Kostidou A, Kapernaum N, Litterscheidt J, Haenle JC, Staffeld P, Baro A, Giesselmann F, Laschat S (2016) *Chem Rev* 116:1139–1241
24. Dreuw A, Head-Gordon M (2004) *J Am Chem Soc* 126(12):4007–4016
25. Tawada Y, Tsuneda T, Yanagisawa S, Yanai T, Hirao K (2004) *J Chem Phys* 120:08425
26. Chaia J, Head-Gordon M (2008) *J Chem Phys* 128:084106
27. Wong MB, Cordaro GJ (2008) *J Chem Phys* 129:214703
28. Becke AD (1993) *J Chem Phys* 98:5648
29. National institute of standards and technology, 574-93-6 CAS registry number
30. Theisen RF, Huang L, Fleetham T, James B (2015) *J Chem Phys* 142:094310
31. Bagayoko D (2014) *AIP Adv* 4:127104
32. Kumar GA, Thomas J, George N, Unnikrishnan NV, Radhakrishnan P, Nampoori VPN, Vallabhan CPG (2000) *J Mater Sci* 35:2539–2542
33. Lima IT, Prado AS, Martins JBL, Neto PHO, Ceschin AM, da Cunha WF, Filho DAS (2016) *J Phys Chem A* 120:4944
34. Papajak E, Truhlar DG (2010) *J Chem Theo Comput* 6:597
35. Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Scalmani G, Barone V, Mennucci B, Petersson GA, Nakatsuji H, Caricato M, Li X, Hratchian HP, Izmaylov AF, Bloino J, Zheng G, Sonnenberg JL, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Vreven T, Montgomery Jr JA, Peralta JE, Ogliaro F, Bearpark M, Heyd JJ, Brothers E, Kudin KN, Staroverov VN, Kobayashi R, Normand J, Raghavachari K, Rendell A, Burant JC, Iyengar SS, Tomasi J, Cossi M, Rega N, Millam JM, Klene M, Knox JE, Cross JB, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann RE, Yazyev O, Austin AJ, Cammi R, Pomelli C, Ochterski JW, Martin RL, Morokuma K, Zakrzewski VG, Voth GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Dapprich S, Daniels AD, Farkas O, Foresman JB, Ortiz JV, Cioslowski J, Fox DJ (2009) *Gaussian Inc., Wallingford C. T.*

## D Artigo 2

# Optical and Electronic Structure Description of Metal-Doped Phthalocyanines

Luciano A. Leal

William F. da Cunha

Luiz A. R. Junior

Tamires L. Pereira

Stefan M. Blawid

Rafael T. de S. Júnior

Demétrio A. da Silva Filho



## Optical and electronic structure description of metal-doped phthalocyanines

Luciano Almeida Leal<sup>2</sup> · William Ferreira da Cunha<sup>1</sup> ·  
Luiz Antonio Ribeiro Junior<sup>1</sup> · Tamires Lima Pereira<sup>1</sup> ·  
Stefan Michael Blawid<sup>2</sup> · Rafael Timóteo de Sousa Junior<sup>2</sup> ·  
Demétrio Antonio da Silva Filho<sup>1</sup>

Received: 2 September 2016 / Accepted: 3 April 2017  
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2017

**Abstract** Phthalocyanines represent a crucial class of organic compounds with high technological appeal. By doping the center of these systems with metals, one obtains the so-called metal-phthalocyanines, whose property of being an effective electron donor allows for potentially interesting uses in organic electronics. In this sense, investigating optical and electronic structure changes in the phthalocyanine profiles in the presence of different metals is of fundamental importance for evaluating the appropriateness of the resulting system as far as these uses are concerned. In the present work, we carry out this kind of effort for phthalocyanines doped with different metals, namely, copper, nickel, and magnesium. Density functional theory was applied to obtain the absorption spectra, and electronic and structural properties of the complexes. Our results suggest that depending on the dopant, a different level of change is achieved. Moreover, electrostatic potential energy mapping shows how the charge distribution can be affected by solar radiation. Our contribution is crucial in describing the best possible candidates for use in different organic photovoltaic applications.

**Keywords** DFT · Optical properties · UV-Vis · Phthalocyanines · Meta-phthalocyanines

### Introduction

Molecular electronics has recently received great attention due to the need of cleaner substitutes for the fossil fuel-based traditional energy sources as well as for the highly pollutant conventional electronic industry. In recent years, a considerable amount of effort has been dedicated to the development of more environmentally friendly technologies in this field. In this sense, organic compounds arise as interesting candidates and are currently being used and studied as possible choices for many applications, such as electrochromic displays [1], organic light emitting diodes [2], organic field-effect transistors [3, 4] and organic photovoltaics [5]. Among the important physical properties that can influence optical and structural properties, thus potentially affecting the devices' performance, structural dependence on temperature and pressure stands out. Because of this fact, scientists all over the world are considering phthalocyanine derivatives as excellent candidates for several applications in organic electronics [6–8], mainly because of their excellent thermal and structural stability.

Phthalocyanine was accidentally discovered in the beginning of the 20th century [8, 9] and immediately drew attention of the scientific community because of its photoluminescence: the system presented intense blue and green frequencies emission. Because of this behavior, they were initially applied as dyes or pigments [10]. It was not before a few decades later that the realization of interesting properties such as chemical stability, symmetry, and high conjugation [11], allowed the scientific community to consider the use of phthalocyanines as material sources for organic

This paper belongs to Topical Collection VI Symposium on Electronic Structure and Molecular Dynamics – VI SeedMol

✉ Demétrio Antonio da Silva Filho  
dasf@unb.br; dasf@gatech.edu

<sup>1</sup> Institute of Physics, University of Brasília, CP04455, Brasília, DF, CEP 70919-970, Brazil

<sup>2</sup> Department of Electrical Engineering, University of Brasília, CP04455, Brasília, DF, CEP 70919-970, Brazil

Published online: 28 April 2017

Springer

electronic devices. A crucial step in this direction was taken when Brédas and coworkers showed that by doping phthalocyanines with metals, the resulting compound—which today are known as metal-phthalocyanines—revealed semiconducting properties [20]. Additionally, this implementation presented an indispensable feature for a solar cell applications: metal-phthalocyanines turned out to be a polar solvent [12]. This is of major importance because it is a well-known fact that the use of solvents can directly influence the efficiency of solar cells.

One of the greatest challenges concerning organic electronics has to do with molecular stability. The presence of different kinds of effects such as impurities, external fields, pressure, and temperature can strongly affect symmetry aspects that have direct influence over the performance of the device. A particularly relevant feature that comes into play for solar cells is the solar irradiation itself. The structural change caused by this excitation is, naturally, accompanied by an important modification of the optical properties. Also, depending on the degree of exposition, the effects of solar irradiation can eventually cause electronic rupture and deteriorate the structure of the molecule. Therefore, a great deal of attention must be paid to this feature because these events must be avoided at all costs. Particularly, one should be concerned with the degree of stability each system possess.

Inspired by these facts, we devote this paper to the elucidation of important features of metal-phthalocyanines as far as their use in organic electronics is concerned. We begin by investigating structural effects of the doping of phthalocyanine by different metals, namely, copper, nickel, and magnesium, in the course of creating different metal-phthalocyanine species. A careful study on the metal positioning above the phthalocyanine molecule is conducted by energy analysis. Electron density as well as frontier orbital mapping are conducted in order to better characterize the existing differences between the metal-phthalocyanines of different nature. We have also shown that these systems are thermally stable, which is an important feature for potential uses as solar cell active materials. As our most important finding, we present the absorption spectra of the different species together with their direct comparison. This contribution is of major importance to describe how the solar incidence might affect each different metal phthalocyanine. All our calculations were conducted by means of time-independent and time-dependent density functional theory (DFT) [13].

## Methods

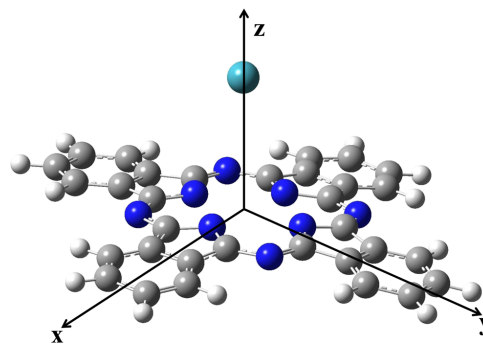
We begin by optimizing the isolated phthalocyanine considering the B3LYP functional and 6-311G\*\* basis set. Such

level of theory was chosen due to the fact that its use yields good agreement with experimental evidence [14–20] for this kind of organic system with technological interest. Therefore, in order to guarantee the best possible accuracy, all DFT calculations in this work were applied by following this scheme.

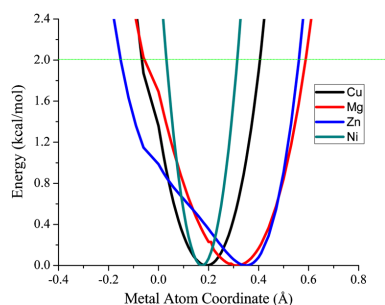
It worth mentioning that the performance of B3LYP—using different basis set—in the description of electronic properties of organic compounds has been exhaustively studied, providing a clear assessment of its capabilities and limitations [15]. The TD-DFT performance for the visible absorption spectra for  $\pi \rightarrow \pi^*$  transitions of several different organic molecules has also been intensively investigated using benchmarks of DFT functionals [16]. The results have pointed to the fact that the functional giving the best estimates of the experimental transition energies may vary, but B3LYP tend to outperform all other approaches [16].

Once the equilibrium geometry of the metal-free phthalocyanine is obtained, we are left with the task of obtaining the most suitable metal-phthalocyanine specie. As already mentioned, this is carried out by considering the metal atoms directly above the center of the phthalocyanine plane, as suggested in Fig. 1. The equilibrium structures of the different metal-phthalocyanines were investigated by varying the position of the metal along the  $z$ -axis. In this procedure, the zero level matched the center of phthalocyanine cavity, and the search spanned from  $-0.9 \text{ \AA}$  to  $0.9 \text{ \AA}$  with  $0.03 \text{ \AA}$  step. For each step, the B3LYP/6-311G\*\* single point energy calculation was performed, which gave rise to different potential energy curves (PEC), shown in Fig. 2, one for each complex.

The equilibrium position can then be graphically defined by locating the curves' minima. We further explore this figure by studying the stability of metal-phthalocyanines the



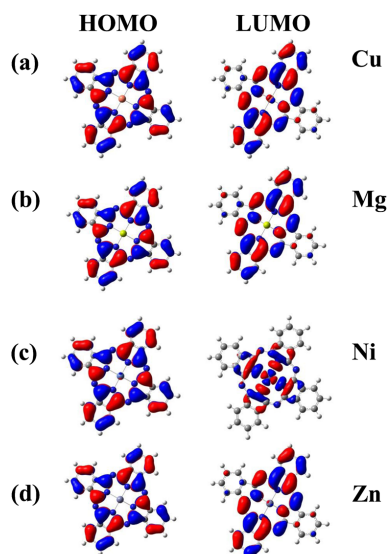
**Fig. 1** Representation of meta-phthalocyanines potential energy curves-obtaining procedure. The metal position is varied from  $-0.9 \text{ \AA}$  to  $0.9 \text{ \AA}$  with  $0.01 \text{ \AA}$  of step. For each position, a single point energy is performed and thus PECs is fitted. The  $z$ -axis has its zero point matching with the center of phthalocyanine cavity



**Fig. 2** Potential energy curves of all complexes

curves through the comparison of the systems' geometry at a larger energy level (energies comprised between 0 and 2 kcal/mol).

In order to further characterize and compare our systems, after the description of each equilibrium position is completed, we carry out an investigation of frontier orbitals: the high occupied molecular orbitals (HOMO) as well as the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) are depicted in Fig. 4. Following this, an analysis of the charge distribution for each compound specie is performed, and the results are shown in Fig. 3. In this figure, electrostatic potential energy surfaces (EPS) mapping is constructed by considering the constant isovalue of  $0.004 \text{ e}^-/\text{\AA}$ , ranging from  $-2.10^{-2} \text{ V}$  to  $2.10^{-2} \text{ V}$ .



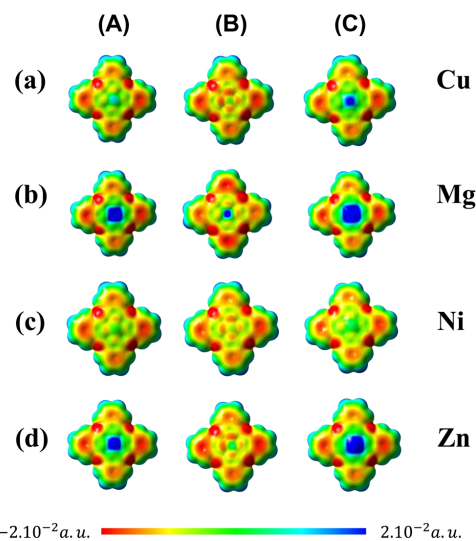
**Fig. 3** Representation of HOMO/LUMO orbitals considering the equilibrium geometry of each system

The TDDFT calculations are performed for the optimized complexes by considering the 30 first excited states. In order to make a case concerning the metal phthalocyanines stability, we repeated this procedure at the position equivalent to 2 kcal/mol higher than equilibrium position energy. This value correspond to the maximum energy of visible frequencies absorption.

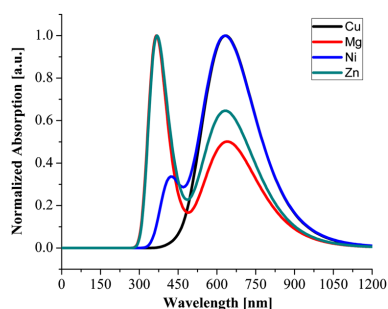
Finally, it is worth mentioning that it is not the aim of our work to propose a real connection between theory and experiment. Instead, our work intends to propose a quantum chemical protocol that can address with good accuracy at least one optoelectronic property of interest in organic semiconductors, in this case, the optical band gap. The reason to do so is defining a DFT level of theory that can be accurately employed in calculations to obtain other optoelectronic properties, for which the comparison between theoretical calculations and experimental results is rather complicated. Such properties of interest are charge transfer states, charge recombination rates, excitations life time, among others.

## Results and discussion

We begin our discussion by describing the PECs of the systems of interest. As already mentioned, for all systems,



**Fig. 4** Representation of metal-phthalocyanines electrostatic potential surfaces computed from the electron density for **a** Cu-Ptc, **b** Mg-Ptc, **c** Ni-Ptc, and **d** Zn-Ptc complexes and considering **A** ( $-2 \text{ kcal/mol}$ ), **B** (equilibrium), and **C** ( $+2 \text{ kcal/mol}$ ) geometry, respectively. The range of energy of the surfaces is considered uniform in order to obtain a good comparison of them



**Fig. 5** Representation of normalized absorption spectra for all systems at equilibrium geometry

these PECs are constructed by gradually shifting the position of the metal atom, represented in Fig. 1 by the single atom above the phthalocyanine along the  $z$ -axis. The interaction energy is computed for each step, which allows for the construction of the potential energy curves shown in Fig. 2. In this figure, we chose to present the PECs for all phthalocyanine–metal pairs in order to better compare the compounds.

It is clear from Fig. 2 that the minimum position for all metals in the phthalocyanine cavity are smaller than  $0.6 \text{ \AA}$ , which is in good agreement with experimental results [21]. Although presenting this trait in common, one can also see that the equilibrium distance is system-dependent, a feature that is also expected. Our results show that the largest equilibrium distance is that of the zinc-phthalocyanine, which is on the order of  $0.35 \text{ \AA}$ . Close to this is the magnesium-phthalocyanine equilibrium distance, of the order of  $0.3 \text{ \AA}$ . Following are the copper and the nickel compounds, whose distances are of  $0.2$  and  $0.17 \text{ \AA}$ , respectively.

Another important analysis to be performed is the investigation of the frontier molecular orbital pattern of the equilibrium species. In order to accomplish this crucial task, the HOMO/LUMO orbitals for all our compounds are presented in Fig. 4. It is interesting to observe that with the

exception of nickel-phthalocyanine (Fig. 4c), all complexes are very similar. It is important to note that among our systems, nickel is the only metal with an unpaired electron in the  $4s$  orbital. The effect of this electron can be observed in the LUMO of the compound system.

Besides these important results, crucial information concerning the stability of each metal-phthalocyanine compound can also be gathered from the investigation of the PECs of Fig. 2. If one is interested in potential applications of such systems as solar cells, external influences as solar irradiation must be taken into account. Specifically, one should be concerned with the possibility of structural degradation that these compounds might suffer depending on the level of solar exposition. An interesting way to evaluate this kind of effect is to study the geometrical behavior of the PECs at energies well above the equilibrium. Therefore, we investigate optical and structural properties of all complexes at two specific geometries related to an energy level energetically  $2 \text{ kcal/mol}$  above that of the equilibrium geometry. In Fig. 2, this level is represented by the green horizontal line. By considering these two geometries as well as the equilibrium, we conduct charge density and EPS analysis in Fig. 3. The left figure corresponds to the EPS of the geometry consistent to the left intercept of the green line with the PEC, whereas the right figure corresponds to the right intercept. The central figure corresponds to the EPS of the equilibrium. One can see that as the metal atom gets away from the phthalocyanine central cavity, more negative charge is distributed along the phthalocyanine framework and, consequently, more positive charge is concentrated at the cavity. This, too, is an expected fact in the literature [22].

One of the most important optical characteristics of a particular system is its absorption spectrum. This is specially important for the kind of systems treated in the present work, whose potential applicability includes solar cells, i.e., devices that generate energy by absorbing light. In this sense, we conclude the present work by discussing the absorption spectra of all our compound systems. We do this by carrying out TDDFT calculations of all geometries studied in this paper, considering the first 30 excited

**Table 1** Excitation crucial data

System	Energy (eV)	$\lambda_{max}$	Oscillator strength (a.u.)	Contribution	State	Optical gap
Cu	1.86	665	0.33	H - 1 $\rightarrow$ L (0.70)	6	0.97
	2.10	592	0.22	H - 1 $\rightarrow$ L + 1 (0.68)	8	
Mg	1.85	670	0.36	H $\rightarrow$ L (0.70)	1	1.85
	3.42	363	0.26	H - 9 $\rightarrow$ L + 1 (0.35)	25	
Ni	2.10	590	0.21	H $\rightarrow$ L + 2 (0.66)	8	1.07
Zn	1.86	664	0.37	H $\rightarrow$ L (0.69)	1	1.86
	3.35	369	0.17	H - 10 $\rightarrow$ L + 1 (0.31)	23	

states. All spectra are depicted together in Fig. 5 for means of better comparison. As a preliminary result, not shown in this paper, we observed that the aforementioned 2 kcal/mol of extra energy does not appreciably modify the absorption spectra, which correlates with the fact that metal-phthalocyanines are thermally stable. This is a strong indication that the chosen systems are well suited to be used in solar cell applications, for their structures, and hence their spectra, is fairly resistant to high levels of energy. Due to the similarity between the spectra of the 2 kcal geometry and that of the equilibrium, we chose to present only the later in Fig. 5.

Another interesting feature to be observed in Fig. 5 is that the spectra of all complexes present a considerable shift from the main transition of the isolated phthalocyanine, namely  $\lambda = 600$  nm [23]. The amount of such displacement is also found to be system-dependent. This is an important feature in favor of the technological use of metal-phthalocyanines, because this result suggests this class of molecules presents a great flexibility on the absorption spectra. In other words, depending on the desired wavelength, a given system can be suitably tuned by changing the metal on the complex in order to achieve a desirable degree of absorption.

Finally, we summarize our findings concerning the transitions correspondent to Fig. 5 in Table 1. In this table, we present the energies of the main transitions, its percentage contribution, the corresponding wavelength, the oscillator strength, the current state, and, most importantly, the optical gap. The later property is of special importance to evaluate the suitability of our methodology because it allows comparisons of our results with experimental evidence. By studying the literature, we conclude that, indeed, our procedure is very accurate. For instance, the optical band gap obtained for Zn-phthalocyanine is observed to be 1.87, whereas the experimental value is 1.74 eV [24]). This is a strong indication that our methodology is accurate enough to assess the stability, optical properties, and therefore the possibility of using this system in molecular electronics.

## Conclusions

We have conducted electronic structure analysis on different kinds of metal-phthalocyanines by means of a DFT approach. The goal was to assess the systems' stability as well as optical properties that might be useful for applications in molecular electronics. Specifically, we found that different metals give rise to fairly different equilibrium geometries. However, as a general trend, it was noted that the compounds tend to be thermally stable, which is a requirement for potential application as solar cells. By carrying out TDDFT calculations, we studied the absorption

spectra of the complexes and it was found that the choice of the metal affects the position of the main absorption peaks when compared to that of pristine phthalocyanine. This finding is of potential use to tune the system towards a desired part of the spectrum. The fact that the used methodology yield results in good agreement with experimental evidence allows us to conclude that our contribution is particularly important to show that metal-phthalocyanines are good candidates to be used as active materials in solar cell devices.

**Acknowledgments** The authors gratefully acknowledge the financial support from Brazilian Research Councils CNPq, CAPES, FAP-DF, and FINATEC and CENAPAD-SP for providing the computational facilities. D.A.S.F. gratefully acknowledges the financial support from CNPq, grants 306968/2013-4 and 407682/2013-9, and FAP-DF grant 0193.001.062/2015. L.A.R.J. gratefully acknowledges the financial support from FAP-DF grant 0193.000.942/2015. The authors R.T.S.J. and L.A.R.J. wish to thank the Brazilian Ministry of Planning, Development, and Management (Grants DIPLA 005/2016 and SEST 11/2016). T.L.P. wishes to thank Antonio Marcos Silva Santos for his help with building the initial structures for this manuscript.

## References

1. Mendez MLR, Saja JA (2009) *J Porphyrins Phthalocyanines* 13:606–615
2. Blochwitz J, Pfeiffer M, Fritz T, Leo K (1998) *Appl Phys Lett* 73:729–731
3. Horowitz G (1998) *Adv Mater* 10:365–377
4. Guillaud G, Simon J (1994) *Chem Phys Lett* 219:123–126
5. Armstrong NR, Wang W, Alloway DM, Placencia D, Ratcliff E, Brumbach M (2009) *Macromol Rapid Commun* 30:717–731
6. Guillaud G, Chaabane RB, Jouve C, Gamoudi M (1995) *Thin Solid Films* 258:279–282
7. Lever ABP, Hempstead MR, Leznoff CC, Llu W, Melnik M, Nevln WA, Seymour P (1986) *Pure Appl Chem* 58:1467–1476
8. Poldi G, Caglio S (2013) *Opt Spectrosc* 1:929–935
9. Linstead RP (1934) *J Chem Soc* 0:1016–1017
10. Wöhrle D., Schnurpfeil G, Makarov SG, Kazarin A, Suvorovab ON (2012) *J Macroheterocycles* 5:191–202
11. de la Torre G, Torres T (2002) *J Porphyrins Phthalocyanines* 6:274–284
12. Leznoff CC, Lever ABP (1989) *Phthalocyanines properties and applications*, VCH Publishers
13. Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Scalmani G, Barone V, Mennucci B, Petersson GA, Nakatsuji H, Caricato M, Li X, Hratchian HP, Izmaylov AF, Bloino J, Zheng G, Sonnenberg JL, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Vreven T, Montgomery Jr JA, Peralta JE, Ogliaro F, Bearpark M, Heyd JJ, Brothers E, Kudin KN, Staroverov VN, Kobayashi R, Normand J, Raghavachari K, Rendell A, Burant JC, Iyengar SS, Tomasi J, Cossi M, Rega N, Millam JM, Klene M, Knox JE, Cross JB, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann RE, Yazyev O, Austin AJ, Cammi R, Pomelli C, Ochterski JW, Martin RL, Morokuma K, Zakrzewski VG, Voth GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Dapprich S, Daniels AD, Farkas O, Foresman JB, Ortiz JV, Cioslowski J, Fox DJ (2009) All our calculations were conducted by means of time independent

- and time-dependent density functional theory (DFT) 14. Gaussian Inc., Wallingford
14. Norton JE, Brédas J. L. (2008) *J Chem Phys* 128:034701-1–034701-7
  15. Tirado-Rives J, Jorgensen WL (2008) *J Chem Theory Comp* 4:297–306
  16. Winter NOC, Graf NK, Leutwyler S, Hattiga C (2013) *Phys Chem Chem Phys* 6623–6630
  17. Piccardo M, Penocchio E, Puzzarini C, Biczysko M, Barone V (2015) *J Chem Phys A* 119:2058–2082
  18. Govindarajan Munusamy, Abdelhameed ALIS, Al-Saadi AA, Attia MI (2015) *Appl. Sci.* 5:955–972
  19. Drissi M, Benhalima N, Megrouss Y, Rachida R, Chouaih A, Hamzaoui F (2015) *Molecules* 20:4042–4054
  20. da Silva Filho DA, Coropceanu V, Gruhn NE, de Oliveira Neto PH, Bredas J-L (2013) *Chem Commun* 49(54):6069–6071
  21. Groom CR, Bruno IJ, Lightfoot MP, Ward SC (2016) The Cambridge Structural Database. *Acta Cryst B* 72:171–179
  22. Tamer Ö., Avc D, Atalay Y (2015) *J Appl Spectrosc* 82:687
  23. Kaya EÂ, Durmus M, Yanmaz E, Kantekin H (2014) *J Chem* 38(6):1118–1134. 17p
  24. Zahou I, Chaabane RB, Mlika R et al. (2014) *J Mater Sci Mater Electron* 25:2878