Estudo sobre correlação entre temperatura e dinâmica de éxcitons em cristais de AlQ3

Larissa dos Santos Born^{1*} (lary_born@hotmail.com) (IC), Marina Pinheiro Dourado¹ (PG), Wiliam Ferreira da Cunha¹ (PQ).

¹Instituto de Física, Universidade de Brasília, 70919-970, Brasília, Brasil.

Palavras-chave: AlQ3, espectros, raio de Förster.

Introdução

AlQ3 é um quelato de metal estável muito utilizado em eletrônica orgânica, particularmente pelas suas propriedades de fluorescência. Dentre as principais aplicações do complexo, destaca-se seu uso na confecção de *OLEDs*. Da organização do sistema em cristais moleculares, resulta que uma das principais propriedades definidoras de sua eficiência diz respeito ao comportamento de éxcitons. O entendimento da dinâmica dessas quase-partículas sobre diferentes condições é crucial para a determinação e para otimização dos espectros de emissão desejáveis no caso concreto. Nesse sentido, uma investigação acerca da influência da temperatura sobre o perfil de emissão nesses cristais é altamente desejado.

Figura 1 – Estrutura da molécula AlQ3

Metodologia

Neste trabalho, conceberemos a relação entre temperatura e espectro indiretamente, seguindo o protocolo sugerido por Bulovic^[1]. Para tanto, será utilizada uma combinação de métodos de estrutura eletrônica de estado fundamental e excitado e de dinâmica molecular.

Na primeira etapa do trabalho, determinam-se as geometrias de equilíbrio dos estados fundamental (S0) e primeiro excitado (S1). Para tanto, construímos a molécula de AlQ3 utilizando o *software Avogadro*^[2], em seguida, fizemos uma pré-otimização pelo campo de força UFF. Posteriormente, as geometrias foram determinadas, usando o *software Gaussian 09*^[3], na teoria do funcional densidade com o funcional B3LYP com a base 6-31G (d,p).

Na segunda etapa, efetuam-se os cálculos de frequência para todas geometrias anteriormente obtidas. Em seguida são calculados os espectros de absorção e emissão por meio do *software Newton-X*^[4]. Nesse procedimento, foram utilizados para o

espectro de absorção: 500 geometrias iniciais e 10 estados excitados, enquanto para o de emissão, os estados S0 e S1 e 500 geometrias iniciais. Por fim, utilizaremos um método de Monte Carlo Cinético para obter a dinâmica do sistema.

Resultados e Discussão

Em sistemas como AlQ3, éxcitons do tipo singleto são predominantes e o mecanismo de transferência de energia é dominada pelo mecanismo de Förster. Nele, é de fundamental importância a grandeza denominada raio de Förster, dada pela expressão:

$$R_F^6 = \tau_D^0 \frac{9c^4 k^2}{8\pi n} \int_0^\infty \frac{d\omega}{\omega^4} I_D(\omega) \alpha_A(\omega).$$

Aqui, c é a velocidade da luz; k , um fator que varia de 0 a 2 e está relacionado com a orientação entre dipolos; n , índice de refração do meio e ω , frequência. A integral é a sobreposição entre os espectros de emissão e absorção $I_D(\omega)$ e $\alpha_A(\omega)$ respectivamente.

Experimentalmente, observa-se que ambos os espectros sofrem um deslocamento para frequências menores. Esse comportamento é atribuído a efeitos térmicos. Analisando o *overlap* sobre os espectros, avalia-se a dependência do raio de Förster com as diferentes condições implementadas. Usando os raios de Förster obtidos num Monte Carlo cinético, obtemos um adequado acordo com os dados esperados e importantes parâmetros como o comprimento de difusão do éxciton e a difusividade.

Conclusão

Por meio de uma operação de translação sobre os espectros de cristais de AlQ3, pudemos simular o comportamento de difusão de éxcitons e obter parâmetros vitais para se descrever o funcionamento de dispositivos eletrônicos baseados nesses materiais. É sabido que o comprimento de difusão e a difusividade de éxcitons são parâmetros fundamentais no que diz respeito à emissão, uma vez que são determinantes do comportamento das quase-partículas em última análise responsáveis pela fluorescência.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro à CAPES, à FAP-DF e ao CNPq.

Referências

- [1] MADIGAN, C.; BULOVIĆ, V. **Modeling of Exciton Diffusion in Amorphous Organic Thin Films** Phys. Rev. Lett. **96**, 046404 (2006)
- [2] HANWELL, M.D; *et al.* **Avogadro: An advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform**. Journal of Cheminformatics 2012, 4:17.
- [3] FRISCH, M.J.; *et al.* Gaussian 09, Revision A.02. In., Series Gaussian, Inc., Wallingford CT; 2009
- [4] BARBATTI, M; *et al.* **Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.** 4, 26; 2014.