### Universidade Estadual de Campinas Instituto de Física "Gleb Wataghin"

Estrutura Eletrônica de Polímeros Tri-heterocíclicos Baseados em Furano e Tiofeno

Ricardo Luís Doretto

Orientador: Prof. Dr. Bernardo Laks

#### Banca Examinadora

Prof. Dr. Bernardo Laks, IFGW - UNICAMP Profa. Dr. Maria Cristina dos Santos, IFGW - UNICAMP Prof. Dr. Francisco Carlos Lavarda, UNESP

> Dissertação de Mestrado em Física apresentada ao *Instituto de Física "Gleb Wataghin"* para obtenção do título de Mestre em Física

Campinas, Fevereiro de 2000

... aos meus pais, e minha irmã Juliana.

## Agradecimentos

Ao Prof. Bernardo Laks pela dedicação e atenção dispensada durante o trabalho.

Aos amigos do grupo de Sólidos Orgânicos e novos materiais Ana Claúdia, Ronaldo Giro, Larissa, Alexandre Camilo, Ricardo Braga, Márcio Cyrillo, Sheila e Prof. Douglas Galvão.

Ao amigo Demétrio (dasf) pelas discussões sobre o trabalho e pela ajuda na elaboração deste texto.

À "nossa família": Vitor, Cínthia, Sandro, Carla e Adreane.

Ao pessoal de 94: Ana Lúcia, Adriano, Antônio, Ricardo Urbano, Herculano, Daltrini, Marcelo, Laura, Ricardo Aparício, Júlio, Márcio, Bruno, Henrique, Ana Luiza e Alexandre, pela amizade durante os últimos quatro anos.

Aos antigos amigos da moradia Eduardo e Veruska, Emílio e Manuel, Erlon e Eduardo (tio dudu).

Aos amigos da pós-graduação Jeferson (*JAO*), Lázaro, Marta, Romarly, Stefan, Fredão, Rodrigo, Térsio, etc...

As secretárias do departamento de física aplicada, Lúcia e Flávia, pela ajuda dispensada.

Ao IFGW e à UNICAMP, pelo suporte técnico.

Ao CENAPAD-SP, pelo suporte computacional.

À Fapesp, pelo auxílio financeiro.

### Resumo

Este trabalho foi dedicado ao estudo de copolímeros derivados de polifurano e politiofeno. Foram feitos cálculos de Química Quântica em oligômeros destes sistemas, com o objetivo de descrever suas propriedades nos estados neutro e dopado. Diferentemente dos modelos empregados no estudo de poli(heterocíclicos), foram considerados oligômeros cujos anéis de furano e/ou tiofeno estavam conectados de forma *syn*. Nesse sentido, foram escolhidas quatro conformações distintas para os anéis de furano e/ou tiofeno, cuja determinação foi baseada em um estudo conformacional realizado em monômeros e dímeros dos copolímeros. Além disso, a formação de pólarons e bipólarons também foi analisada, através da determinação da estrutura eletrônica de oligômeros carregados das quatro conformações. O espectro de absorção UV-visível simulado, seja para oligômeros neutros, seja para oligômeros carregados, apresentou estruturas associadas à presença de anéis ligados de forma *syn*. Finalmente, as variações da energia de *gap*, calor de formação e potencial de ionização de cada oligômero, em função de seu número de anéis, é apresentada.

### Abstract

In this work, we present a theoretical study of copolymers from polyfuran and polythiophene. Quantum-Chemical calculations were performed on cooligomers whose rings are linked at the *syn* and *anti* forms in order to describe the properties of the neutral and doped cooplymers. We considered four different conformations for the furan and thiophene rings. Based on conformational study performed on monomers and dimers of the copolymers, the four conformations were built. In addition, we also analysed the polaronic and bipolaronic defects in these systems, studying the electronic structure of charged cooligomers of the four conformations. The simulated UV-vis absorption spectra of the neutral and charged systems showed absorption peaks related to rings linked at the *syn* form. Finally, the behaviour of the gap energy, heat of formation as well as ionization potential of each cooligomer, with respect to its number of rings, were also reported.

# Conteúdo

$\mathbf{A}_{\mathbf{i}}$	grade	ecimentos	ii
R	esum	.0	iii
A	bstra	let	iv
1	Intr	rodução	1
<b>2</b>	Teo	ria de Orbitais Moleculares	13
	2.1	Equações de Hartree-Fock	13
	2.2	Equações de Roothaan-Hall	15
	2.3	Análise Populacional	19
	2.4	Funções de Base	20
	2.5	Métodos Semi-Empíricos	25
	2.6	Interação de Configurações - CI	30
3	$\mathbf{Est}$	rutura Eletrônica de Cooligômeros de Furano e Tiofeno	35
	3.1	Introdução $\ldots$	35
	3.2	Metodologia	36
	3.3	Análise Conformacional	39
	3.4	Propriedades do Estado Fundamental	49
	3.5	Espectro de absorção UV-visível	52

4	Póla	arons e Bipólarons em Cooligômeros de Furano e Tiofeno	63
	4.1	Introdução	63
	4.2	Metodologia	65
	4.3	Geometria de Equilíbrio	68
	4.4	Espectro de absorção UV-visível	80
	4.5	Sistemas de Dois Pólarons	93
5	Con	clusão	95
Bi	Bibliografia 97		

# Lista de Figuras

1.1	Representação dos polímeros conjugados: (a) trans-poliacetileno, (b) polifenileno, (c) poli(fenileno-venileno), (d) polifurano, (e) politiofe-	
	$no, (f) polipirrol. \ldots \ldots$	2
1.2	$Hibridização \ sp^2 \ para \ o \ átomo \ de \ carbono. \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \$	4
1.3	$Representação \ das \ estruturas \ (a) \ aromática \ e \ (b) \ quinóide \ em \ poli-$	
	tiofeno	5
1.4	Representação da estrutura eletrônica: (a) para o polímero neutro;	
	(b) para o pólaron positivo; (c) para o bipólaron positivo. BC: banda	
	de condução; BV: banda de valência	8
1.5	Representação do monômero dos poli(tri-heterocíclicos). XYZ = OOO,	
	$OSO, SOO, SSO, SOS, SSS, S(N-Me)O, O(N-Me)O, S(N-Me)S \dots$	10
3.1	Representação das conformações syn e anti do bitiofeno	36
3.2	Representação das conformações syn, syn e anti, anti dos monômeros	
	dos poli(tri-heterocíclicos). $XYX = OSO$ ou $SOS$	37
3.3	Representação do oligômero de seis anéis (dímero), onde $XYX$ =	
	OSO ou SOS	38
3.4	Potencial de torção para o anel central dos monômeros de poli(OSO)	
	e poli(SOS): Calor de formação relativo ( $\Delta CF$ ) das conformações em	
	função dos ângulos de torção $\theta_1 = \theta_2$	39
3.5	Potencial de torção para os dímeros tipo A e B de poli(OSO): Calor	
	de formação relativo ( $\Delta CF$ ) das conformações em função do ângulo	
	$de \ tor c \widetilde{a} o \  heta_3 \ldots \ldots$	42

3.6	Representação dos dímeros das quatro conformações mais estáveis.	
	Conformações A: (a) syn e (b) anti planas; conformações B: (c) syn	
	e (d) anti planas. $XYX = OSO$ ou $SOS$	43
3.7	Potencial de torção para os dímeros tipo A e B de poli(SOS): Calor	
	$de\ formação\ relativo\ (\Delta CF)\ das\ conformações\ em\ função\ do\ ângulo$	
	de torção $\theta_3$	44
3.8	Variação (a) do calor de formação (CF) e (b) do potencial de ioni-	
	zação em função do número de anéis $(N)$ do oligômero, para as con-	
	formações B anti planas de poli(OSO) e poli(SOS), segundo cálculos	
	<i>RHF/PM3</i>	50
3.9	Representação dos oligômeros de 4, 5 e 7 anéis da conformação A,	
	anti. $XYX = OSO \ ou \ SOS \dots \dots$	52
3.10	Espectro de absorção UV-visível simulado para os oligômeros de 6	
	(linha contínua) e 7 (linha tracejada) anéis, das quatro conformações	
	de poli(OSO), segundo cálculos ZINDO/S	53
3.11	Expansão LCAO do HOMO, LUMO e LUMO+1 de oligômeros neu-	
	tros de poli(OSO), segundo cálculos ZINDO/S: A syn (esquerda) e B	
	anti (direita). Somente orbitais $\pi$ estão representados. O tamanho	
	e a cor dos círculos representam a intensidade e a fase da função de	
	onda em cada átomo, respectivamente. $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$	56
3.12	Espectro de absorção UV-visível simulado para os oligômeros de 6	
	(linha contínua) e 7 (linha tracejada) anéis, das quatro conformações	
	de poli(SOS), segundo cálculos ZINDO/S	58
3.13	Espectro de absorção UV-visível simulado para os oligômeros de 6	
	(linha contínua) e 7 (linha tracejada) das conformações anti planas	
	$de \ poli(OSO), \ poli(SOS), \ polifurano \ e \ politiofeno, \ segundo \ cálculos$	
	ZINDO/S.	59
4.1	Representação dos oligômeros de tamanho intermediário da confor-	
-	ma ção A.	67
	,	

4.2	Comportamento do excesso de carga ( $\Delta Q$ ), em função dos átomos de carbono, em oligômeros oxidados de 12 e 15 anéis de poli(OSO) e poli(SOS).	69
4.3	Evolução dos comprimentos de ligação carbono-carbono, em função	00
	do número de atomos, para oligomeros oxidados de poli(OSO). A nu-	
	meração das ligações C-C segue a figura acima.	70
4.4	Evoluçao dos comprimentos de ligação carbono-carbono, em função do número de átomos, para os oligômeros oxidados de poli(SOS). A	
	numeração das ligações C-C segue a figura acima.	71
4.5	Comportamento do excesso de carga ( $\Delta Q$ ), em função dos átomos	
	de carbono, em oligômeros duplamente oxidados de 12 e 15 anéis de	
	$poli(OSO) \ e \ poli(SOS)$ .	75
4.6	Evolução dos comprimentos de ligação carbono-carbono, em função	
	do número de átomos, para os oligômeros duplamente oxidados de	
	poli(OSO) A numeração das ligações C-C segue a figura acima	76
4.7	Evolução dos comprimentos de ligação carbono-carbono, em função	
	do número de átomos, para os oligômeros duplamente oxidados de	
	poli(SOS) A numeração das ligações C-C segue a figura acima	77
4.8	Espectro de absorção UV-visível simulado dos oligômeros oxidados	
	de 6 anéis, das quatro conformações de poli(OSO), segundo cálculos	
	<i>ZINDO/S.</i>	81
4.9	$Espectro\ de\ absorção\ UV-visível\ simulado\ dos\ oligômeros\ oxidados$	
	de 7 anéis, das quatro conformações de poli(SOS), segundo cálculos	
	<i>ZINDO/S.</i>	85
4.10	Espectro de absorção UV-visível simulado de: (a)oligotiofenos e (b)	
	$oligo furanos\ oxidados;\ (c)\ oligotio fenos\ e\ (d)\ oligo furanos\ duplamente$	
	oxidados, constituídos por 6 (linha contínua) e 7 (linha tracejada)	
	anéis, segundo cálculos ZINDO/S	86
4.11	Espectro de absorção UV-visível simulado dos oligômeros de poli(OSO)	
	duplamente oxidados, constituídos por 6 (linha contínua) e 7 (linha	
	tracejada) anéis, segundo cálculos ZINDO/S	87

4.12	$Espectro \ de \ absorção \ UV$ -visível simulado dos oligômeros de $poli(SOS)$	
	duplamente oxidados, constituídos por 6 (linha contínua) e 7 (linha	
	tracejada) anéis, segundo cálculos ZINDO/S	38

# Lista de Tabelas

1.1	Defeitos conformacionais em polímeros conjugados	7
2.1	Representação dos elementos das bases mínima, double zeta e split valence	23
3.1	Calor de formação relativo ( $\Delta CF$ ) ao mínimo global antiplano, das principais conformações dos monômeros, segundo cálculos HF/PM3 e HE/AM1 Valores em kcal/mol	40
3.2	Análise de Fourier do comportamento conformacional dos monômeros	10
33	de $poli(OSO)$ e $poli(SOS)$	41
0.0	dímeros, segundo os cálculos HF/PM3 e HF/AM1. Valores em kcal/mol.	45
3.4	Análise de Fourier do comportamento conformacional dos dímeros de noli(OSO) e noli(SOS).	46
3.5	Geometria do estado fundamental dos oligômeros de 6 anéis das qua- tro conformações de poli(OSO), segundo cálculos RHF/AM1 e RHF/PM3	3.
	Comprimentos de ligação em A e ângulos em graus. A numeração dos átomos segue da figura abaixo	47
3.6	Geometria do estado fundamental dos oligômeros de seis anéis das quatro conformações gauche de poli(SOS), segundo cálculos RHF/AM1 e RHF/PM3. Comprimentos de ligação em Å e ângulos em graus. A	
	numeração dos átomos segue da figura abaixo	48

3.7	Potencial de ionização dos sistemas de seis anéis das quatro con-	
	formações mais estáveis de poli(OSO) e poli(SOS), segundo cálculos	
	<i>HF/PM3</i> e <i>HF/AM1</i>	51
3.8	Energia (eV), força de oscilador (f.o.) e função de onda C.I. das	
	absorções de mais baixa energia dos oligômeros de poli(OSO)	54
3.9	Energia (eV), força de oscilador (f.o.) e função de onda C.I. das	
	absorções de mais baixa energia dos oligômeros de poli(SOS)	55
3.10	Energia (eV), força de oscilador (f.o.) e função de onda C.I. das	
	absorções de mais baixa energia dos oligômeros de poli(SOS)	57
3.11	Energia (eV), força de oscilador (f.o.) e função de onda C.I. das	
	absorções de mais baixa energia de oligofuranos e oligotiofenos. Re-	
	sultados experimentais referentes a oligotiofenos em solução	62
4.1	Geometria de equilíbrio dos oligômeros oxidados de 10 anéis, das qua-	
	tro conformações de poli(OSO), segundo cálculos UHF/PM3. Com-	
	primentos de ligação em $Å$ e ângulos em graus. $XYX=OSO.$	72
4.2	Geometria de equilíbrio dos oligômeros oxidados de 9 anéis, das qua-	
	tro conformações de poli(SOS), segundo cálculos UHF/PM3. Com-	
	primentos de ligação em $Å$ e ângulos em graus. $XYX=SOS$	73
4.3	Geometria de equilíbrio dos oligômeros duplamente oxidados de 10	
	$an {\it \acute{e}is}, \ das \ quatro \ conforma {\it coes} \ de \ poli(OSO) \ e \ poli(SOS), \ segundo$	
	cálculos $RHF/PM3$ . Comprimentos de ligação em $\AA$ e ângulos em	
	graus. A numeração dos átomos segue a Fig. 4.1. $XYXX = OSOO$	
	ou SOSS.	78
4.4	Geometria de equilíbrio dos oligômeros duplamente oxidados de 11	
	$an {\it \acute{e}is}, \ das \ quatro \ conforma {\it coes} \ de \ poli(OSO) \ e \ poli(SOS), \ segundo$	
	cálculos $RHF/PM3$ . Comprimentos de ligação em $\AA$ e ângulos em	
	graus. A numeração dos átomos segue a Fig. 4.2. $YXXY = SOOS$	
	ou OSSO	79
4.5	Energia (eV), força de oscilador (f.o.) e função de onda C.I. das	
	principais absorções de oligômeros oxidados de poli(OSO)	83

4.6	Energia ( $eV$ ), força de oscilador (f.o.) e função de onda C.I. das principais absorções de oligômeros oxidados de poli( $SOS$ )	84
4.7	Energia~(eV),~força~de~oscilador~(f.o.)~e~função~de~onda~C.I.~das	
	absorções de mais baixa energia, de oligômeros duplamente oxidados	
	de poli(OSO)	90
4.8	Energia~(eV),~força~de~oscilador~(f.o.)~e~função~de~onda~C.I.~das	
	absorções de mais baixa energia, de oligômeros duplamente oxidados	
	$de \ poli(SOS)$	91
4.9	Energia (eV), força de oscilador (f.o.) e função de onda C.I. das	
	principais absorções de oligômeros oxidados de polifurano e politiofeno	92
4.10	Energia (eV), força de oscilador (f.o.) e função de onda C.I. das	
	absorções de mais baixa energia, de oligômeros duplamente oxidados	
	de polifurano e politiofeno	92
4.11	Calor de formação dos sistemas de dois pólarons e de oligômeros	
	B antiplanos duplamente oxidados (bipólarons) de poli(OSO) e po-	
	li(SOS), segundo cálculos RHF/PM3	93

## Capítulo 1

## Introdução

O conceito de macromolécula foi introduzido em 1921 por Herman Stadinger. Apesar desta idéia estar bem estabelecida nos dias de hoje, a existência de moléculas constituídas por mais de 40 átomos de carbono não foi inicialmente reconhecida por alguns autores. Nesse conjunto se destacam os sistemas poliméricos, isto é, macromoléculas constituídas por cadeias extensas, caracterizadas pela repetição de grupos ou sequências moleculares [1].

Até a década de 1970, os polímeros eram essencialmente caracterizados pelo comportamento isolante em relação à condução de eletricidade, recebendo um grande número de aplicações neste sentido. Nos últimos 30 anos, uma série de descobertas têm mostrado a possibilidade de controle sobre as propriedades elétricas de um determinado conjunto de polímeros, desde o comportamento isolante e semicondutor, até um regime metálico [2]. Dessa forma, um grande esforço tem sido feito com o objetivo de sintetizar, caracterizar e descrever estes sistemas.

O primeiro estudo importante relacionado aos polímeros condutores foi publicado no ano de 1973, onde Walatka *et al.* [3] verificaram que o polinitreto de enxofre  $(SN)_x$ , um polímero inorgânico, apresentava características metálicas, pois sua condutividade à temperatura ambiente era da ordem de  $10^3$ S/cm, comparável à condutividade do cobre, isto é,  $10^5$ S/cm. Além disso, também foi verificado que este sistema apresentava um comportamento supercondutor para temperaturas abaixo de 0,3 K [4].



Figura 1.1: Representação dos polímeros conjugados: (a) trans-poliacetileno, (b) polifenileno, (c) poli(fenileno-venileno), (d) polifurano, (e) politiofeno, (f) polipirrol.

Entretanto, o passo mais importante foi dado no ano de 1977, onde Shirakawa et al. [5] sintetizaram filmes de poliacetileno, verificando que este polímero orgânico poderia ter sua condutividade elétrica aumentada várias ordens de grandeza, à tem-

#### Introdução

peratura ambiente, quando exposto à presença de agentes oxidantes ou redutores. Mais especificamente, variando a concentração de  $AsF_5$ , um agente redutor, os filmes de poliacetileno apresentaram uma condutividade máxima em torno de 10<sup>3</sup> S/cm.

Em analogia aos semicondutores inorgânicos, este processo foi denominado de dopagem. De fato, em sistemas orgânicos, a dopagem é uma reação de óxido-redução, isto é, um processo que envolve a transferência de carga eletrônica. O agente oxidante (aceitador) retira elétrons do sistema conjugado, formando um complexo eletricamente neutro, constituído pelo agente oxidante na forma reduzida (*contraion*) e pelo polímero positivamente carregado. Seguindo a notação adotada para os semicondutores inorgânicos, esta é a dopagem do tipo-p. De modo análogo, a dopagem do tipo-n é feita pela exposição do polímero a agentes redutores (doadores). A passagem do estado neutro para o dopado é acompanhada de um conjunto de mudanças das propriedades elétricas, ópticas e magnéticas dos polímeros conjugados. Medidas dos espectros de absorção na região do ultra violeta-visível (UV-visível) e na região do infra-vermelho além das técnicas de ESR (*eletron spin ressonance*) e XPS (*X-Ray photoemission spectroscopy*) têm sido utilizadas para a caracterização destes sistemas conjugados, seja no estado neutro, seja no estado dopado [6, 7].

O trans-poliacetileno é o exemplo mais simples dos chamados polímeros conjugados. Este sistema é descrito por um conjunto de unidades C-H (representados pelos vértices na Fig. 1.1), conectados alternadamente por ligações químicas curtas (C=C) e longas (C-C), que podem assumir duas configurações distintas de mesma energia. Esta característica proporciona ao trans-poliacetileno um estado fundamental degenerado. Em sua maioria planos, a principal característica dos sistemas conjugados se deve ao átomo de carbono, cujos orbitais de valência se encontram hibridizados na forma  $sp^2$ . Neste caso, a configuração formada pelos orbitais de valência  $2s e 2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$  é constituída por três orbitais híbridos, coplanares, com separação angular de 120° e um orbital 2p puro (geralmente indicado na direção z), perpendicular aos três anteriores (Fig. 1.2).

Durante o processo de formação da cadeia carbônica, os elétrons em orbitais híbridos interagem, constituindo uma ligação química cuja densidade de carga eletrônica se encontra fortemente localizada entre os átomos participantes. Este tipo



Figura 1.2: Hibridização  $sp^2$  para o átomo de carbono.

de ligação, forte e direcional, é chamada de ligação tipo  $\sigma$ . Por outro lado, os orbitais  $2p_z$  puro formam ligações químicas denominada tipo  $\pi$ . A ortogonalidade entre os orbitais híbridos e o orbital  $2p_z$  puro provoca a separação dos estados eletrônicos tipo  $\sigma \in \pi$ , que possuem energia de ligação menor do que os estados  $\sigma$ . Dessa forma, as propriedades ópticas, elétricas e magnéticas dos sistemas conjugados são devidas quase exclusivamente aos elétrons  $\pi$  [1].

Além do poliacetileno, as propriedades de polímeros conjugados, tais como o poliparafenileno, a polianilina e os chamados poli(heterocíclicos) (Fig. 1.1) também têm sido estudadas. Dentre os poli(heterocíclicos) se destacam polifurano, polipirrol e politiofeno e seus derivados, cuja a unidade básica é formada por quatro C-H ligados a um heteroátomo, isto é, um átomo de enxofre, nitrogênio ou oxigênio (Fig 1.3). Os átomos de carbono ligados ao heteroátomo são denominados tipo  $\alpha$ , enquanto os demais, tipo  $\beta$ . Durante o processo de polimerização, estas unidades geralmente se conectam através dos carbonos  $\alpha$ , constituindo o acoplamento do tipo  $\alpha - \alpha'$ . Nota-se que as ligações carbono-carbono podem se apresentar de duas formas distintas, formando estruturas denominadas aromática e quinóide (Fig. 1.3). Diferente do poliacetileno, os poli(heterocíclicos) apresentam estado fundamental não degenerado, pois a energia da forma aromática é menor que da forma quinóide.



Figura 1.3: Representação das estruturas (a) aromática e (b) quinóide em politiofeno.

Os poli(heterocíclicos) têm sido objeto de um grande número de trabalhos teóricos e experimentais, exceto o polifurano. Este polímero foi obtido pela primeira vez através da polimerização eletroquímica do furano, mas a alta voltagem necessária para a eletropolimerização resultou em um processo de oxidação não reversível para o polímero [8, 9]. Além disso, filmes obtidos quimicamente não apresentavam as características de um sistema conjugado [9, 10].

Polifurano policonjugado foi sintetizado por Zotti e colaboradores através da eletroredução do 2,5- dibromofurano em acetonitrila, utilizando  $Ni^{+2}$  como catalizador [11]. A análise do espectro de absorção no infra-vermelho indicou que o filme obtido era formado por anéis de furano concectados pelos carbonos  $\alpha$ . Além disso, o espectro de absorção UV-visível era caracterizado por uma forte absorção em 2,2 eV, indicando um alto valor para a energia de *gap* deste polímero conjugado, que reflete seu comportamento como isolante. Deve-se ressaltar que, quando dopado com  $AsF_5$ , foi medida uma condutividade elétrica de  $10^{-3}$ S/cm.

Filmes de polifurano de boa qualidade foram obtidos a partir da síntese eletroquímica do terfurano [9] e dopados com diferentes agentes oxidantes:  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $ClO_4^-$  e  $CF_3SO_3^-$ . O espectro de absorção UV-visível do filme não dopado mostrou uma banda de absorção entre 2,3 eV e 2,9 eV. À medida que o nível de dopagem aumentava, a intensidade desta absorção diminuia e duas novas absorções apareceram na região do infra-vermelho próximo, localizadas em 0,56 eV e 1,60 eV. Em outras palavras, ocorreu a formação de estados eletrônicos na região de *gap*, que estão relacionados às modificações na estrutura eletrônica dos polímeros conjugados devido ao processo de transferência de carga. Deve-se ressaltar que a dependência da condutividade do polímero dopado, em função da temperatura, mostrou um comportamento típico de um material semicondutor.

Diferente do polifurano, o politiofeno e seus derivados têm sido um dos polímeros condutores mais estudados, provavelmente devido às suas propriedades elétricas, ópticas não lineares e alta estabilidade. Além disso, sistemas derivados de politiofeno, obtidos pela substituição na posição  $\beta$  dos anéis de tiofeno por cadeias saturadas de carbono (alquilas), são solúveis na maioria dos solventes orgânicos, que é uma propriedade de grande importância para o processamento do material [1].

Filmes de politiofeno obtidos quimicamente a partir da policondesação do 2,5dibromotiofeno, utilizando níquel como catalizador, apresentaram uma baixa condutividade, quando dopados com  $I_2$  [12]. Por outro lado, este polímero também tem sido obtido através de polimerização eletroquímica, como descrito por Kaneto *et al.* [13]. Neste caso, os filmes dopados com  $BF_4^-$  apresentaram um valor para a condutividade, à temperatura ambiente, em torno de 100 S/cm. Por outro lado, o sistema não dopado apresentou um regime típico de um semicondutor, com energia de *gap* em torno de 2,0 eV, como verificado através de medidas do espectro de absorção óptica.

Chung et al. [12] relataram a polimerização eletroquímica do politiofeno, utilizando o ditiofeno como monômero, e realizaram medidas in situ do espectro de absorção UV-visível à medida que ocorreu a dopagem com  $ClO_4^-$ . Novamente, o sistema neutro se caracterizava por uma banda de absorção que se iniciava em torno de 2,0 eV, cuja intensidade diminuia com o aumento do nível de dopagem. Dois novos picos de menor energia, ao redor de 0,60 eV e 1,45 eV, foram formados. É importante mencionar que um comportamento metálico foi observado a partir de um determinado nível de dopagem.

O tratamento teórico da estrutura eletrônica dos polímeros conjugados é feito, na maioria dos casos, sobre cadeias isoladas [1]. Ao processo de dopagem, é atribuída a formação de defeitos conformacionais do tipo *sólitons, pólarons e bipólarons*, isto é, a interação entre a carga introduzida através das reações de óxido-redução e os átomos

Defeito conformacional	$\operatorname{carga}$	$_{ m spin}$
sóliton positivo	+1	0
sóliton negativo	-1	0
sóliton neutro	0	1/2
pólaron positivo	+1	1/2
pólaron negativo	-1	1/2
bipólaron positivo	+2	0
bipólaron negativo	-2	0

Tabela 1.1: Defeitos conformacionais em polímeros conjugados.

provocaria deformações locais sobre a cadeia do polímero, formando estruturas que podem apresentar carga e spin. O alto valor de condutividade observado para estes sistemas quando dopados estaria relacionado à presença destas estruturas ao longo das cadeias. Sua formação é seguida de modificações sobre a estrutura eletrônica do sistema conjugado. Adotando um modelo de partícula independente, a presença de um pólaron positivo (dopagem tipo-p) provoca a formação de um estado semipreenchido na região de gap e outro estado vazio. Por outro lado, a formação de um bipólaron positivo é acompanhada do surgimento de dois estados desocupados na região de *qap* (Fig. 1.4). Dessa forma, o espectro de absorção óptica de sistemas que apresentam defeitos do tipo pólarons deveria apresentar quatro absorções, cuja energia seria menor do que a energia de qap. Estas absorções estariam associadas às transições eletrônicas envolvendo estados do topo da banda de valência e os dois estados de pólaron. Por outro lado, seriam esperadas apenas duas novas absorções para aqueles sistemas cujo defeito conformacional formado devido ao processo de dopagem fosse do tipo bipólaron. A tabela 1.1 fornece um resumo das características destas diferentes excitações.

Defeitos conformacionais do tipo pólaron e bipólaron são utilizados para descrever o processo de dopagem na maioria dos polímeros conjugados, exceto para o *trans*-poliacetileno, cuja degenerescência do estado fundamental favorece a formação de defeitos do tipo sóliton. Nesse sentido Su, Schieffer e Heeger (SSH) utilizaram um hamiltoniano tight binding com um termo de interação elétron-fônon para descrever a formação das excitações do tipo sóliton [14]. Essencialmente, este modelo



Figura 1.4: Representação da estrutura eletrônica: (a) para o polímero neutro; (b) para o pólaron positivo; (c) para o bipólaron positivo. BC: banda de condução; BV: banda de valência.

segue a aproximação de Hückel [15, 16] com a interação elétron-fônon incorporada através das integrais de ressonância que são funções dos comprimentos de ligação carbono-carbono. Em um trabalho posterior, Fesser, Bishop e Campbel (FBC) [17] utilizaram uma versão contínua do modelo SSH para estudar pólarons no transpoliacetileno. A possibilidade de formação de pólarons neste sistema também foi investigada por Brédas, Chance e Silbey [18]. Neste caso, o polímero foi descrito através de um hamiltoniano do tipo Hückel, com um termo elástico relacionado à compressibilidade das ligações químicas  $\sigma$ .

Finalmente, deve-se ressaltar a proposta de Lavarda, Galvão e Laks [19], onde foi adotado um modelo tipo Hückel, cujos elementos de matriz foram parametrizados de acordo com a proposta de Hoffmann [20], para uma cadeia linear de *trans*-poliacetileno com distribuição aleatória de sólitons ao longo do sistema. Os resultados obtidos eram consistentes com a transição semicondutor-metal observada neste polímero.

Em relação à formação de pólarons e bipólarons em poli(heterocíclicos), deve-se

#### Introdução

ressaltar a modificação da proposta de Brédas, Chance e Silbey, que foi utilizada para descrever a evolução do espectro de absorção UV-visível, em função do nível de dopagem, em polipirrol [21]. Os cálculos indicaram que inicialmente há a formação de pólarons que se combinam formando bipólarons, ou seja, estes seriam os defeitos predominantes em altos níveis de dopagem. Entretanto, não existe um consenso sobre qual tipo de defeito seria responsável pelo alto valor de condutividade apresentada pelos poli(heterocíclicos).

A natureza do tipo de carga presente no sistema pode ser determinada através de medidas de ESR, já que aos defeitos do tipo pólaron estão associados elétrons não pareados, enquanto aos defeitos do tipo bipólaron, apenas elétrons aos pares. Em relação ao polipirrol, foi sugerido que embora os bipólarons sejam os principais portadores, os pólarons seriam parcialmente responsáveis pela condutividade elétrica [22, 23]. Em relação ao politiofeno, medidas ESR *in situ* indicaram o decaimento de pólarons, gerados em poli(bitiofeno) por oxidação eletroquímica em acetonitrila, em bipólarons [24]. Entretanto, a ausência de decaimento foi observada para outros derivados de politiofeno, fato que foi atribuído a fatores estruturais [24].

O problema tornou-se mais complexo após a descoberta da formação de dímeros de pólarons em politiofeno [25, 26], os quais também poderiam estar relacionadas à condutividade. Estudando o comportamento da condutividade de derivados de politiofeno em função do nível de dopagem, Zotti [27] encontrou uma relação constituída por três segmentos distintos: threshold, aumento linear e um platô. O threshold foi explicado com base na formação de dímeros de pólarons, ou seja, estas estruturas não apresentariam mobilidade. Deve-se ressaltar que a forma do sinal de ESR fornece informações sobre a mobilidade da estrutura associada ao spin medido: sinais de ESR do tipo gaussiano indicam a presença de spins localizados, enquanto sinais lorentzianos, spins móveis [9].

Evidências para a estabilidade de pólarons em politiofeno dopado foram obtidas, inicialmente, a partir de medidas do espectro de absorção UV-visível, em função do nível de dopagem, para o 2,5-dimetiltertiofeno em solução, isto é, um oligômero da familia do politiofeno [25]. O estudo de oligômeros tem se mostrado bastante razoável para a compreensão das propriedades dos sistemas conjugados. Este



Figura 1.5: Representação do monômero dos poli(tri-heterocíclicos). XYZ = OOO, OSO, SOO, SSO, SOS, SSS, S(N-Me)O, O(N-Me)O, S(N-Me)S

procedimento é justificado pelo fato de que o polímero pode ser descrito como um conjunto de segmentos conjugados mais ou menos interrompidos por defeitos físicos ou químicos. Além disso, moléculas de baixo peso molecular apresentam a vantagem de serem mais apropriadas para uma série de experimentos devido a alta solubilidade e processabilidade comparados aos sistemas poliméricos [28].

Medidas do espectro de absorção UV-visível de oligotiofenos  $\alpha$ -conjugados, constituídos por 3, 4, 5 e 6 anéis, em solução e dopados com  $FeCl_3$ , foram feitas por Fichou *et al.* [29]. Para os radicais cátion, foram observados dois picos de absorção, enquanto para os radicais dicátion há apenas um pico de alta intensidade no espectro. Deve-se ressaltar que a formação de radicais duplamente carregados foi observada apenas para o hexâmero. A natureza do tipo de carga gerada durante o processo de dopagem era baseada em medidas de ESR. Resultados análogos foram encontrados por Horowitz e colaboradores para oligotiofenos constituídos por 6 e 12 anéis, em solução, dopados com  $FeCl_3$ . Neste caso, não foi verificado para o oligômero de 12 anéis a formação do radical cátion [30]. Nota-se que o número de absorções observadas é menor que o inicialmente previsto (Fig. 1.4), já que as transições eletrônicas relacionadas a estas absorções estão sujeitas a regras de seleção.

Finalmente, deve ser mencionada a síntese dos chamados copolímeros, isto é, polímeros cuja unidade fundamental é formada a partir da combinação de dois monômeros diferentes a fim de se obter um novo sistema cujas propriedades sejam intermediárias aos dois sistemas puros.

Neste sentido, tem havido um interesse na síntese de copolímeros cujo monômero é formado pela combinação de diferentes sistemas conjugados cíclicos. Ng, Xu e

#### Introdução

Chan sintetizaram e caracterizaram uma série de copolímeros cujo monômero era contituído por dois anéis de tiofeno e um de benzeno [31]. O sistema obtido apresentou energia de gap em torno de 2,5 eV e os filmes dopados com  $I_2$  mostraram boa estabilidade térmica e valor máximo para a condutividade de 0,25 S/cm. Copolímeros e cooligômeros de tiofeno e selenofeno foram obtidos por Tamao *et al.* [32].

Em particular, Joshi e colaboradores [33, 34] sintetizaram uma série de 9 triheterocíclicos baseados em furano, pirrol e tiofeno (Fig. 1.5). Estes sistemas foram quimicamente polimerizados e oxidados com  $NOPF_6$ . Apenas dois destes sistemas, denominados poli(SSS) e poli(SOS), apresentaram condutividade elétrica apreciável, em torno de 2,4 S/cm e 0,2 S/cm, respectivamente, e um sinal de ESR do tipo lorentziano, cuja largura de linha diminuia com a decrésimo da temperatura, indicando a presença de spins móveis no sistema. Para os demais polímeros a análise do sinal de ESR mostrou a presença de spins localizados. Recentemente, radicais cátion de oligômeros derivados de poli(OSO) e poli(SOS) foram estudados via técnica de ESR [35]. A comparação entre os espectros experimental e simulado indicou que os anéis podem estar ligados de forma syn ou anti.

Os copolímeros baseados em furano e tiofeno constituem o objeto de estudo deste trabalho. Mais especificamente, foram escolhidos dois daqueles sistemas: poli(OSO) e poli(SOS), pois o primeiro é formado predominantemente por anéis de furano, enquanto o segundo, por anéis de tiofeno. Até o momento, não foi encontrado nenhum tratamento teórico sobre estes sistemas. Neste trabalho, foram propostos modelos baseados em oligômeros derivados destes poli(tri-heterocíclicos), usualmente adotado para a descrição das propriedades físicas de politiofeno. Além disso, também foram procuradas correlações entre estas propriedades e a presença de anéis heterocíclicos ligados de forma syn, aspecto que tem sido pouco explorado no estudo dos poli(heterocíclicos).

Dessa forma, no capítulo seguinte será feita uma breve introdução à teoria de orbitais moleculares, que é a base para os cálculos de química quântica, que foram realizados sobre os diversos cooligômeros. Partindo das equações de Hartree-Fock, será obtida a equação de Roothaan-Hall, discutidas as funções de base empregadas em cálculos de primeiros princípios e apresentados os métodos semi-empíricos. Além disso, a técnica de interação de configurações é abordada.

No capítulo 3, serão apresentados os dois modelos conformacionais, baseados em cooligômeros constituídos por 3 e 6 anéis, que permitiram introduzir de modo sistemático as diferentes formas de ligação (*syn* e *anti*) entre os anéis. Foi verificado que há quatro possíveis conformações, cujo espectro de absorção UV-visível simulado permite distinguí-las.

Em seguida, serão apresentados no capítulo 4 os resultados referentes à introdução de carga no sistema, a fim de se simular os efeitos de dopagem. Nesse caso, para cada uma das quatro conformações também foi simulado o espectro de absorção UV-visível. Finalmente, no último capítulo serão apresentadas as conclusões obtidas até o presente momento.

# Capítulo 2

## Teoria de Orbitais Moleculares

Sistemas atômicos e moleculares têm sido tratados teoricamente através de cálculos baseados nos diversos métodos de Química Quântica. Estes cálculos são essencialmente baseados na aproximação de Hartree-Fock. A partir deste formalismo, são obtidas as equação de Roothaan-Hall, cuja solução auto-consistente fornece uma aproximação para o estado fundamental do sistema. Além disso, este conjunto de resultados é a base para a introdução dos efeitos de correlação eletrônica através das técnicas de interação de configurações e teoria de perturbação Møller-Plesset, por exemplo.

Neste capítulo, é feita uma breve descrição da teoria de orbitais moleculares. Partindo das equações de Hartree-Fock, é derivada a equação de Roothaan-Hall. Em seguida, são apresentados os diferentes conjuntos de funções de base empregadas em cálculos de primeiros princípios e os métodos semi-empíricos. Finalmente, é discutida a técnica de interação de configurações. Descrições mais detalhadas podem ser encontradas em Szabo [36], Levine [37] e Pople [38, 39].

## 2.1 Equações de Hartree-Fock

Em física da matéria condensada, o tratamento de um sistema formado por M íons e N elétrons através da aproximação adiabática, permite a separação do problema em duas partes: (i) o movimento dos elétrons sujeitos ao potencial dos íons que estão fixos e (ii) o movimento dos íons sujeitos ao potencial gerado pela nuvem eletrônica.

A parte eletrônica tem sido tratada através da aproximação de partícula independente ou via as aproximações de Hartree e Hartree-Fock, nas quais a interação elétron-elétron é parcialmente considerada [40]. Em particular, o tratamento Hartree-Fock consiste em descrever o estado fundamental do sistema através de um único determinante de Slater,

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\dots\chi_N\rangle \tag{2.1}$$

formado pelas funções de onda de um corpo  $(\chi_a(1))$  associadas aos estados eletrônicos ocupados. Estas funções são determinadas através da solução das equações de Hartree-Fock

$$h(1)\chi_{a}(1) + \sum_{b\neq a}^{N} \left[ \int d\vec{x}_{2} \frac{|\chi_{b}(2)|^{2}}{r_{1,2}} \right] \chi_{a}(1) - \sum_{b\neq a}^{N} \left[ \int d\vec{x}_{2} \frac{\chi_{b}^{*}(2)\chi_{a}(2)}{r_{1,2}} \right] \chi_{b}(1)$$
  
=  $\varepsilon_{a}\chi_{a}(1)$  (2.2)

onde

$$h(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1,A}}$$
  $A = 1, \dots M$ 

Nota-se que enquanto o primeiro termo da equação (2.2) esta relacionado a apenas uma partícula, descrevendo sua energia cinética e interação com os íons, os demais termos estão associados à interação elétron-elétron (termo de dois corpos). Algumas considerações podem ser feitas em relação a estes termos de dois corpos, de modo que (2.2) assume a forma de uma equação de auto-valores.

Inicialmente, são definidos os operadores de coulomb

$$j_b(1)\chi_a(1) = \left[\int d\vec{x}_2 \frac{\chi_b^*(2)\chi_b(2)}{r_{1,2}}\right]\chi_a(1)$$
(2.3)

e o operador de troca  $k_b(1)$ , cujo resultado da aplicação sobre a função de onda  $\chi_a(1)$  é

$$k_b(1)\chi_a(1) = \left[\int d\vec{x}_2 \frac{\chi_b^*(2)\chi_a(2)}{r_{1,2}}\right]\chi_b(1)$$
(2.4)

Dessa forma, introduzindo estes operadores nas equações de Hartree-Fock (2.2), estas adquirem a forma de uma equação de auto-valores,

$$[h(1) + \sum_{b \neq a} j_b(1) - \sum_{b \neq a} k_b(1)]\chi_a(1) = \varepsilon_a \chi_a(1)$$
(2.5)

Além disso, é possível verificar através de (2.3) e (2.4) que a quantidade

$$[j_a(1) - k_a(1)]\chi_a(1)$$

é nula. Introduzindo este termo em (2.5), é eliminada a restrição sobre o somatório, de modo que a equação de Hartree-Fock é finalmente escrita como

$$f(1)\chi_a(1) = [h(1) + \sum_{b}^{N} (j_b(1) - k_b(1))]\chi_a(1) = \varepsilon_a \chi_a(1)$$
(2.6)

onde f(1) é o denominado operador de Fock. Nota-se que apesar de (2.6) assumir a forma de uma equação de partícula única, o operador de troca é um termo não local. Além disso, o operador de Fock depende das funções de onda de um corpo, de forma que a equação (2.6) deve ser resolvida de modo auto-consistente. Entretanto, algumas considerações iniciais precisam ser feitas sobre a forma das funções de um corpo  $\chi_a(1)$ , que é formada por uma parte espacial e pela parte de spin. Em química quântica, estas função são chamadas de orbitais.

## 2.2 Equações de Roothaan-Hall

Os orbitais  $\chi_a(1)$  podem assumir duas formas distintas, chamadas de formas restrita e não restrita. No primeiro caso, os orbitais  $\chi_a$  são degenerados pois a parte espacial associada a esta função é a mesma tanto para o elétron de spin *up* (ou  $\alpha$ ) quanto para o elétron de spin *down* (ou  $\beta$ ) que ocupam o respectivo estado eletrônico. No segundo caso, não há este vínculo e assim, para cada estado de spin, há uma função de onda espacial diferente. Para sistemas de camada fechada, isto é, aqueles formados por orbitais moleculares duplamente ocupados, é usualmente adotada a forma restrita para os orbitais  $\chi_a$ , constituíndo o formalismo RHF (*Restricted Hartree-Fock*). Por outro lado, os sistemas de camada aberta, ou seja, aqueles cujo número de elétrons de spin  $\alpha$  é diferente do número de spins  $\beta$ , podem ser descritos tanto através das formas restrita quanto pela não restrita. No primeiro caso, temos os cálculos do tipo ROHF (*Restricted Open-shell Hartree-Fock*), enquanto o segundo tipo é chamado UHF (*Unrestricted Hartree-Fock*).

Inicialmente, será considerado apenas o formalismo RHF. Nesse caso, os orbitais  $\chi_a(1)$  assumem a forma

$$\chi_a(1) = \begin{cases} \psi_a(\vec{r})\alpha(w) \\ \psi_a(\vec{r})\beta(w) \end{cases}$$
(2.7)

onde a parte espacial  $\psi_a$  é denominada de orbital molecular. Assim, o determinante de Slater correspondente ao estado fundamental do sistema torna-se,

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\dots\chi_N\rangle = |\psi_1\bar{\psi_1}\dots\psi_{N/2}\bar{\psi_{N/2}}\rangle$$
(2.8)

onde N é o número total de elétrons. A notação  $\bar{\psi}_a$  indica que a função de spin correspondente é do tipo  $\beta(w)$ . Além disso, introduzindo esta definição para o orbital  $\chi_a$  em (2.6) é obtido um conjunto de equações para os elétrons de spin  $\alpha$ 

$$f(1)\psi_a(\vec{r}_1)\alpha(w_1) = \varepsilon_a\psi_a(\vec{r}_1)\alpha(w_1)$$
(2.9)

e outro conjunto análoga para os elétrons de spin  $\beta$ . É importante ressaltar que no formalismo UHF estes dois conjuntos de equações são distintos.

Nota-se que a dependência sobre a parte de spin pode ser eliminada, multiplicando a equação acima por  $\alpha^*(w_1)$  e integrando sobre a parte de spin. Considerando que o número de elétrons com spin  $\alpha$  é igual ao número de elétrons com spin  $\beta$ , pode-se mostrar [36] que a equação acima assume a forma

$$f(1)\psi_a(1) = \varepsilon_a \psi_a(1) \tag{2.10}$$

onde

$$f(1) = h(1) + \sum_{a}^{N/2} (2J_a(1) - K_a(1))$$
(2.11)

e  $J_a$  e  $K_a$  são respectivamente os operadores de coulomb e de troca para um sistema de camada fechada, definidos por

$$J_a(1) = \int d\vec{r_2} \frac{\psi_a^*(2)\psi_a(2)}{r_{1,2}}$$
(2.12)

$$K_a(1)\psi_b(1) = \left[\int d\vec{r}_2 \frac{\psi_a^*(2)\psi_b(2)}{r_{1,2}}\right]\psi_a(1)$$
(2.13)

Finalmente, a energia do estado fundamental pode ser escrita como

$$E_0 = 2\sum_a h_{aa} + \sum_a \sum_b (2J_{ab} - K_{ab})$$
(2.14)

onde

$$h_{aa} = \langle \psi_a | h(1) | \psi_a \rangle$$

Partindo desse formalismo, Roothaan [41] expandiu os orbitais moleculares  $\psi_a$ em um conjunto de funções conhecidas, isto é, introduziu uma base para a resolução das equações de Hartree-Fock. Dessa forma, o orbital molecular é expandido em um conjunto de funções de base  $\phi_{\nu}$ 

$$\psi_a = \sum_{\nu=1}^k c_{\nu a} \phi_{\nu} \qquad a = 1, \dots, k$$
(2.15)

Usualmente, estas funções são as orbitais associadas aos átomos que constituem o sistema. Este procedimento é denominado LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*). Substituindo a expansão (2.15) na equação de Hartree-Fock (2.10)

$$f(1)\sum_{\nu} c_{\nu a} \phi_{\nu}(1) = \varepsilon_{a} \sum_{\nu} c_{\nu a} \phi_{\nu}(1)$$
(2.16)

e, em seguida, multiplicando por  $\phi^*_\mu(1)$  e integrando sobre todo o espaço, tem-se

$$\sum_{\nu} c_{\nu a} \int d\vec{r}_1 \phi_{\mu}^*(1) f(1) \phi_{\nu}(1) = \varepsilon_a \sum_{\nu} c_{\nu a} \int d\vec{r}_1 \phi_{\mu}^*(1) \phi_{\nu}(1)$$
(2.17)

A partir das equações acima são definidas as matrizes de sobreposição (*overlap*) S e de Fock F, cujos elementos de matriz são dados por

$$S_{\mu\nu} = \int d\vec{r}_1 \phi^*_{\mu}(1) \phi_{\nu}(1)$$
 (2.18)

$$F_{\mu\nu} = \int d\vec{r}_1 \phi^*_{\mu}(1) f(1) \phi_{\nu}(1)$$
(2.19)

Dessa forma, a equação (2.17) é reescrita

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} C_{\nu a} = \varepsilon_a \sum_{\nu} S_{\mu\nu} C_{\nu a} \qquad a = 1, \dots, k \qquad (2.20)$$

ou de forma matricial, a denominada equação de Roothaan-Hall

$$FC = SCE \tag{2.21}$$

Portanto, a introdução das funções de base transformou o problema de equações diferenciais acopladas em um formalismo matricial, ou seja, a determinação dos orbitais moleculares se restringe ao cálculo do conjunto de coeficientes  $c_{\mu a}$ .

Finalmente, pode-se introduzir a matriz densidade do sistema e reescrever os elementos da matriz de Fock em função desta quantidade. Para o sistema de camada fechada, a densidade total de carga é

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_{a}^{N/2} |\psi_a(\vec{r})|^2$$
(2.22)

Substituindo (2.15) na equação acima, a densidade de carga é reescrita

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \phi_{\mu}(\vec{r}) \phi_{\nu}^{*}(\vec{r})$$
(2.23)

de modo que a matriz densidade é definida por

$$P_{\mu\nu} = 2\sum_{a}^{N/2} c_{\mu a} c_{\nu a}^*$$
(2.24)

Nota-se que os resultados do cálculo Hartree-Fock para um sistema de camada fechada podem ser descritos através de  $c_{\mu a}$  ou  $P_{\mu\nu}$ . Assim, os elementos da matriz de Fock na base  $\{\phi_{\nu}\}$  assumem a forma

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu|\sigma\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\sigma\nu)]$$
(2.25)

onde

$$H_{\mu\nu} = \int d\vec{r}_1 \phi^*_\mu(1) h(1) \phi_\mu(1)$$

е

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \int d\vec{r_1} d\vec{r_2} \phi^*_{\mu}(1) \phi^*_{\nu}(1) \frac{1}{r_{1,2}} \phi_{\lambda}(2) \phi_{\sigma}(2)$$

representa as integrais de dois corpos.

Esta representação para os elementos da matriz de Fock  $F_{\mu\nu}$  permite compreender o procedimento utilizado para a resolução de (2.21). Uma primeira aproximação é feita sobre a densidade de carga do sistema  $\rho(\vec{r})$  ou, equivalentemente, para  $P_{\mu\nu}$ . Os elementos de matriz são então calculados e a equação (2.21) pode ser resolvida.

O novo conjunto de orbitais moleculares permite uma nova aproximação para a matriz de Fock e o processo é repetido até que a auto-consistência seja obtida, isto é, até que nenhuma mudança significativa na energia total e na densidade de carga total ocorra entre dois processos consecutivos. Em outras palavras, o processo se repete até que o campo (potencial eletrostático efetivo) que produziu uma densidade  $\rho(\vec{r})$ seja consistente (idêntico) ao potencial gerado por esta mesma densidade de carga. Dessa forma, este procedimento é conhecido por SCF (Self Consistent Field).

## 2.3 Análise Populacional

A densidade de carga definida através de (2.22) representa a probabilidade de se encontrar um elétron em várias regiões do espaço. Entretanto, em alguns casos, é bastante interessante determinar o número de elétrons associado a um certo átomo em uma molécula. Este conceito pode ser derivado a partir de (2.22) e, como será visto, não apresenta uma única definição. Para um sistema de N elétrons, a quantidade,

$$N = 2\sum_{a}^{N/2} \int d\vec{r} |\psi_a(\vec{r})|^2$$
(2.26)

associa 2 elétrons a cada orbital molecular. Substituindo a expansão (2.15) na equação acima, tem-se

$$N = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} S_{\nu\mu} = \sum_{\mu} (PS)_{\mu\mu} = tr(PS)$$
(2.27)

de modo que é possível interpretar a quantidade  $(PS)_{\mu\mu}$  como o número de elétrons relacionado ao orbital molecular  $\phi_{\mu}$ . Dessa forma, é definida a análise populacional de Mulliken. Somando-se  $(PS)_{\mu\mu}$  sobre todos os orbitais atômicos localizados no mesmo átomo, é obtido o número total de elétrons associado a este átomo, de forma que a carga atômica líquida é definida por

$$q_A = Z_A - \sum_{\mu \in A} (PS)_{\mu\mu}$$
(2.28)

onde  $Z_A$  é a carga nuclear do átomo A. Nota-se que a definição (2.27) não é única, já que tr(PS) = tr(SP), permitindo reescrevê-la como

$$N = \sum_{\mu} (S^{\alpha} P S^{1-\alpha})_{\mu\mu}$$
 (2.29)

para qualquer valor de  $\alpha$ . A conhecida análise populacional de Löwdin é definida para  $\alpha = 1/2$ , ou seja,

$$q_A = Z_A - \sum_{\mu \in A} (S^{1/2} P S^{1/2})_{\mu\mu}$$
(2.30)

## 2.4 Funções de Base

O próximo passo para a resolução da equação de Roothaan-Hall (2.21) é a escolha do conjunto de funções de base  $\{\phi_{\nu}\}$ , isto é, a determinação da dimensão da base além da forma funcional de cada elemento. Esta escolha deve satisfazer dois importantes critérios: (i) a base escolhida deve representar convenientemente os orbitais moleculares  $\psi_a$  através de um número pequeno de termos e (ii) deve apresentar baixo custo computacional quando os elementos da matriz de Fock são calculados. Dessa forma, as funções de Slater e as gaussianas têm sido empregadas em cálculos de química quântica.

Os orbitais moleculares de Slater (STOs) são funções cuja parte angular é um harmônico esférico e a parte radial possui a forma exponencial modulada por funções polinomiais. Elas são denominadas de modo análogo às funções do átomo de hidrogênio, isto é, 1s, 2s, 2p, etc. Por exemplo, para a parte radial da função 1s, tem-se [38]

$$\phi = (\xi_1^3/\pi)^{(1/2)} exp(-\xi_1 r)$$

onde o coeficiente de Slater  $\xi$  depende da extensão radial do orbital. É importante mencionar que cada uma das funções de Slater procura manter a simetria angular do orbital que representa.

Por outro lado, as funções gaussianas cartesianas centradas em determinado átomo possuem a forma [37]

$$g_{ijk} = Nx^i y^j z^k exp(-\alpha r^2)$$

onde N é uma constante de normalização, i, j, k números inteiros não negativos e  $\alpha$ o expoente gaussiano que depende da extensão radial do orbital a ser representado. Se i + j + k = 0 são obtidas as funções gaussianas do tipo-s  $(g_s)$ ; se i + j + k = 1, as três funções de primeira ordem ou tipo-p  $(g_x, g_y, g_z)$ ; se i + j + k = 2, as funções de segunda ordem ou tipo-d  $(g_{xx}, g_{yy}, g_{zz}, g_{xy}, g_{xz}, g_{yz})$  e assim sucessivamente. O tipo s,p,d, ... indica a simetria angular do respectivo conjunto de funções.

Em relação aos dois critérios acima citados, verifica-se que as funções de Slater representam os orbitais moleculares melhor que as funções gaussianas. Por outro lado, as integrais ( $\mu\nu|\lambda\sigma$ ) podem ser calculadas de modo mais eficiente através de funções gaussianas. Assim, é sugerido que cada elemento de { $\phi_{\nu}$ } seja uma combinação linear de funções gaussianas. As funções  $\phi_{\mu}$ , denominadas de funções gaussianas contraídas, assumem a forma

$$\phi_{\mu} = \sum_{p} d_{\mu p} g_p(\alpha_{p\mu}) \tag{2.31}$$

onde  $g_p$  representa as funções gaussiana originais (ou primitivas) e os coeficientes da expansão  $d_{p\mu}$  e os expoentes  $\alpha_{p\mu}$  são pré determinados. As funções gaussianas contraídas são usualmente adotadas em cálculos de primeiros princípios. Na sequência, são discutidas as diferentes dimensões propostas para a base  $\{\phi_{\mu}\}$  bem como as maneiras como seus elementos são representados, isto é, a escolha de  $d_{p\nu}$  e  $\alpha_{p\mu}$ . Uma discussão mais detalhada pode ser encontrada em [39].

#### Base mínima

A maneira mais simples dos cálculos *ab initio* em teoria de orbital molecular envolve o conjunto mínimo de funções de base. Nesse caso, é escolhido o menor conjunto de funções  $\{\phi_{\nu}\}$  que representa os orbitais ocupados de cada átomo do sistema, além de manter a simetria esférica do átomo. Em outras palavras, os átomos de hidrogênio e hélio são descritos por uma única função do tipo s, enquanto os elementos da primeira linha da tabela periódica são descritos por duas funções do tipo s e três funções do tipo p (Tab. 2.1). Nota-se que nesta representação há orbitais vazios, por exemplo para os átomos de Li e Be por motivos práticos.

Uma vez determinada a dimensão da base, é necessário que seus elementos sejam especificados. A escolha da base mínima dá origem ao conjunto de bases denominadas STO-KG. Nesse caso, cada elemento da base é expandido em K funções gaussianas primitivas

$$\phi_{nl}^{FGC}(\xi = 1, \vec{r}) = \sum_{i=1}^{k} d_{nl,i} g_{nl}(\alpha_{n,i}, \vec{r})$$
(2.32)

onde n e l são os números quânticos principal e de momento angular, respectivamente. Nota-se que cada  $\phi_{nl}^{FGC}$  é expandida apenas em funções gaussianas de mesma simetria, ou seja, para o mesmo valor de l. Dessa forma, as funções que possuem o mesmo valor de n apresentam o mesmo coeficiente  $\alpha$ . Os coeficientes  $d_{nl,i}$  e  $\alpha_n$  da função contraída são determinados através da minimização
Tabela 2.1: Representação dos elementos das bases mínima, double zeta e split valence.

Átomo	base mínima	double zeta	split valence
H - He	$\phi_{1s}$	$\phi_{1s}^\prime \ \phi_{1s}^{\prime\prime}$	$\phi_{1s}^\prime \ \phi_{1s}^{\prime\prime}$
Li - Ne	$\phi_{1s}$ $\phi_{2s}$ $\phi_{2p}$	$\phi_{1s}' \phi_{2s}' \phi_{2p}' \phi_{1s}'' \phi_{2s}'' \phi_{2p}''$	$\phi_{1s}' \ \phi_{2s}' \ \phi_{2p}' \ \phi_{2s}'' \ \phi_{2p}''$
Na - Ar	$\phi_{1s}$ $\phi_{2s}$ $\phi_{2p}$ $\phi_{3s}$ $\phi_{3p}$		$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$

$$\sum_{l} \varepsilon_{nl} = \sum_{l} \int d\tau (\phi_{nl}^{Slater} - \phi_{nl}^{FGC})^2$$
(2.33)

ou seja, a expansão (2.32) é ajustada para representar a respectiva função de Slater.

Fialmente, observa-se que o ajuste (2.33) foi feito para funções de Slater cujo coeficiente  $\xi$  era igual a unidade. A correção é feita através do fator de escala

$$\Phi(\xi, \vec{r}) = \xi^{3/2} \Phi(1, \xi \vec{r})$$

cujos valores numéricos, pré-determinados, para os coeficiente de Slater estão tabulados em [39].

#### Bases Double zeta e split-valence

Esta escolha é feita a fim de se corrigir algumas falhas que a base anterior pode apresentar. Por exemplo, a representação anterior não permite que o orbital atômico tenha uma extensão radial adequada de acordo com o sistema molecular no qual o átomo se encontra, pois o coeficiente gaussiano é fixo; sistemas cuja distribuição de carga não seja esférica não serão corretamente descritos.

A sugestão para corrigir tais deficiências é dobrar o tamanho da base mínima, ou seja, representar cada orbital atômico por duas funções gaussianas contraídas. Mais especificamente, o orbital atômico é descrito por uma função de pequena extensão radial e outra com a propriedade inversa, de modo que o método auto-consistente atribuirá os devidos pesos a cada uma das funções de modo a fim de melhor descrever o sistema.

A base formada dobrando-se o número de elementos do conjunto mínimo é denominada *double zeta*. Uma extensão mais simples consiste em dobrar apenas a representação das funções dos orbitais de valência, já que os orbitais de caroço apresentam pequena contribuição para a maioria das propriedades quimícas do sistema. Nesse caso, é construída a base *split-valence*. A Tab. 2.1 mostra a representação para alguns átomos. A notação ns' e ns" indica os orbitais s de valência internos e externos, respectivamente.

Dessa forma, são definidas as bases 3-21G, 6-21G, 4-31G e 6-31G. Exemplificando, a representação 4-31G indica que cada função  $\phi_{\nu}$  associada a um orbital de caroço é expandida em 4 funções gaussianas primitivas, enquanto as funções associadas aos orbitais de valência internos e externos apresentam 3 e 1 termos na expansão (2.31), respectivamente. Assim, para os átomos da primeira linha da tabela periódica tem-se,

$$\phi_{1s}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{4} d_{1s,i} g_{1s}(\alpha_{1s,i}, \vec{r})$$
  

$$\phi_{2s}'(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{3} d_{2s,i}' g_{2s}(\alpha_{2sp,i}', \vec{r}) \qquad \phi_{2s}''(\vec{r}) = g_{2s}(\alpha_{2sp,i}'', \vec{r}) \qquad (2.34)$$
  

$$\phi_{2p}'(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{3} d_{2p,i}' g_{2p}(\alpha_{2sp,i}', \vec{r}) \qquad \phi_{2p}''(\vec{r}) = g_{2p}(\alpha_{2sp,i}'', \vec{r})$$

Diferente do processo utilizado para as base STO-KG, os coeficientes  $d_{nl,i}$  e os expoentes  $\alpha$  são obtidos através de cálculos SCF-UHF para o átomo isolado, ou seja, estes parâmetros são ajustados de forma a minimizar a energia total do sistema. Entretanto, este procedimento pode apresentar algumas dificuldades, principalmente para K pequeno [42]. Nesse sentido, é importante ressaltar a proposta de Binkley et al. para a construção das bases 6-21G e 3-21G [42]. Inicialmente, é definida a melhor representação para os orbitais de valência da base K-21G, onde todos os parâmentros são otimizados para o maior valor possível de K. Em seguida, é determinado um número menor de funções para representar os orbitais de caroço, mantendo os parâmetros referentes aos orbitais de valência fixos.

#### Base de polarização

Uma característica comum às bases até aqui discutidas é que as funções gaussianas que representam os orbitais atômicos estão centradas sobre os átomos. A descrição de sistemas altamente polares deveria permitir um deslocamento do centro de distribuição de carga, ou seja, permitir a polarização do orbital atômico.

Uma das maneiras sugeridas para se considerar estes efeitos consiste em adicionar gaussianas primitivas de maior momento angular à expansão (2.31), isto é, incluir gaussianas do tipo d para descrever os átomos pertencentes à primeira linha da tabela periódica e gaussianas do tipo p, para o átomo de hidrogênio, por exemplo. Assim, verifica-se que o centro da distribuição de carga é deslocado e, por exemplo, um átomo de hidrogênio em uma molécula, sujeito a um campo elétrico, seria descrito de modo mais adequado. O conjunto de funções de base assim formado é chamado de base de polarização.

A representação 6-31G<sup>\*</sup> escolhida para esta base consiste em adicionar gaussianas primitivas do tipo-d aos elementos da base 6-31G, que descreve os átomos pesados. Quando também se adiciona gaussians primitivas do tipo-p para descrever o átomo de hidrogênio, é obtida a base 6-31G<sup>\*\*</sup>.

Entretanto, do ponto de vista computacional, estas bases são caras, e uma alternativa é o uso da base 3-21G(\*) que é construída a partir de 3-21G, porém adicionando-se as primitivas de segunda ordem apenas para descrever os elementos pertencentes à segunda linha da tabela periódica. Assim, a base 3-21G(\*) não deve ser considerada como uma base de polarização completa, mas apenas como uma representação que inclui as funções de simetria do tipo-d na descrição dos elementos químicos da segunda linha da tabela periódica.

#### 2.5 Métodos Semi-Empíricos

Nas seções anteriores, procurou-se introduzir a teoria de orbital molecular em nível *ab initio*, onde a determinação da energia e da função de onda do estado fundamental do sistema envolve o cálculo de um grande número de integrais de dois corpos ( $\mu\nu|\lambda\sigma$ ), procedimento que apresenta alto custo computacional, inviabilizando a aplicação a sistemas constituídos por um grande número de átomos.

A fim de se contornar estas dificuldades, uma série de aproximações, seguidas de parametrizações, foram feitas para a determinação dos elementos da matriz de Fock. Esta abordagem da teoria de orbital molecular constitue os chamados métodos semiempíricos, cuja importância esta relacionada à capacidade de prever as propriedades físicas e químicas de um sistema, em boa concordância com a experiência.

Como dito, a principal dificuldade dos cálculos de primeiros princípios está relacionada à avaliação das integrais ( $\mu\nu|\lambda\sigma$ ). Cálculos realizados em sistemas diatômicos mostraram que estas integrais de repulsão eletrônica apresentavam valores desprezíveis, principalmente aquelas que envolviam o produto  $\phi_{\mu}(1)\phi_{\nu}(1)$ , com  $\mu \neq \nu$  [38]. Nesse sentido, as aproximações sistemáticas feitas sobre a teoria de orbital molecular estão baseadas na escolha das integrais ( $\mu\nu|\lambda\sigma$ ) a serem consideradas nos cálculos.

O tratamento mais simples é feito através da ZDO (Zero Differential Overlap Approximation). Nesse caso, as sobreposições entre todos os orbitais atômicos são desprezadas ( $S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}$ ), de modo que são consideradas apenas as integrais de dois corpos, tais que

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = (\mu\mu|\lambda\lambda)\delta_{\mu\nu}\delta_{\lambda\sigma} \tag{2.35}$$

e a equação de Roothaan-Hall (2.21) se reduz a

$$FC = EC \tag{2.36}$$

Introduzindo a expressão acima em (2.25), os elementos da matriz de Fock assumem a forma

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu} + \sum_{\lambda} P_{\lambda\lambda}(\mu\mu|\lambda\lambda) - \frac{1}{2}P_{\mu\mu}(\mu\mu|\mu\mu)$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} - \frac{1}{2}P_{\mu\nu}(\mu\mu|\nu\nu) \qquad \qquad \mu \neq \nu$$
(2.37)

A partir deste nível de aproximação, foi desenvolvido por Pople e colaboradores o método semi-empírico CNDO (*Complet Neglect of Differential Overlap*) [43]. É interessante descrever o tratamento recebido pelos termos da matriz de Fock nesse caso, a fim de se exemplificar a construção dos diferentes métodos semi-empíricos.

Nesse método, são feitas as seguintes considerações: as integrais  $(\mu\mu|\nu\nu)$ , onde  $\phi_{\mu} e \phi_{\lambda}$  pertencem a diferentes átomos (denotados por A e B), são iguais a  $\gamma_{AB}$ , ou seja, estas integrais dependem apenas dos átomos onde os orbitais moleculares estão centradas, independente do tipo de orbital atômico considerado; o termo de um corpo diagonal  $H_{\mu\mu}$  é separado em duas partes

$$H_{\mu\mu} = \langle \mu | -\frac{1}{2}\nabla^2 - V_A | \mu \rangle - \sum_{B \neq A} \langle \mu | V_B | \mu \rangle = U_{\mu\mu} - \sum_{B \neq A} V_{AB}$$

onde  $U_{\mu\mu}$  é uma quantidade atômica e  $V_{AB}$  representa a interação do elétron no orbital  $\phi_{\mu}$  com o caroço dos demais átomos; para os elementos não diagonais, temse

$$H_{\mu\nu} = 0 \qquad \phi_{\mu}, \phi_{\nu} \in A$$

$$(2.38)$$

$$H_{\mu\nu} = \beta_{AB} S_{\mu\nu} \qquad \phi_{\mu} \in A \ \phi_{\nu} \in B$$

onde  $\beta_{AB}$  é a integral de ressonância. Como este termo está relacionado com a ligação entre os dois átomso A e B, a introdução da sobreposição  $S_{\mu\nu}$  entre os orbitais atômicos é justificada. Foram propostas duas parametrizações distintas para estes termos, que constituem os métodos semi-empíricos CNDO/1 [44] e CNDO/2 [45].

O segundo nível de aproximação para a teoria de orbital molecular considera os termos (2.35), bem como as integrais de troca de um centro para elétrons localizados em diferentes orbitais, ou seja, as integrais

$$(\mu\nu|\mu\nu) = \int d\tau_1 d\tau_2 \phi^*_{\mu}(1) \phi^*_{\mu}(2) \frac{1}{r_{1,2}} \phi_{\nu}(1) \phi_{\nu}(2) \qquad \phi_{\mu} \phi_{\nu} \in A$$
(2.39)

são incluídas nos cálculos. Assim, os elementos da matriz de Fock são escritos como

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu} + \sum_{\sigma}^{A} P_{\sigma\sigma}(\mu\mu|\sigma\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\sigma|\mu\sigma) + \sum_{\lambda}^{B} P_{\lambda\lambda}(\mu\mu|\lambda\lambda)$$

$$F_{\mu\nu} = \frac{3}{2}P_{\mu\nu}(\mu\nu|\mu\nu) - \frac{1}{2}P_{\mu\nu}(\mu\mu|\nu\nu) \qquad \phi_{\mu}, \phi_{\nu} \in A \qquad (2.40)$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu}(\mu\mu|\nu\nu) \qquad \qquad \phi_{\mu} \in A, \phi_{\nu} \in B$$

caracterizando o método semi-empírico INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap) [46]. Nesse sentido, é importante mencionar a parametrização sugerida por Ridley e Zerner, com o objetivo de que um cálculo auto-consistente, seguido de um cálculo de interação de configurações de simples, pudesse reproduzir o espectro UVvisível de sistemas orgânicos [47, 48]. Nesse caso, as integrais ( $\gamma_{AB}$ ) são avaliadas através da expressão de Mataga-Nishimoto [49] modificada

$$\gamma_{AB} = \frac{f_{\gamma}}{\frac{2f_{\gamma}}{(\gamma_{AA} + \gamma_{BB})} + R_{AB}}$$
(2.41)

onde  $R_{AB}$  é a distância entre os átomos A e B,  $\gamma_{AA}$  é obtida através da diferença entre o potencial de ionização e a afinidade eletrônica do átomo A e  $f_{\gamma}$  é igual a 1.2, pois este valor permite a reprodução do espectro da molécula de benzeno.

E importante mencionar que alguns dos métodos semi-empíricos acima descritos foram parametrizados para reproduzir o resultado de um cálculo SCF de primeiros princípios, que utilizava uma base mínima para representar os orbitais moleculares [50]. Baseados no tratamento INDO, uma série de trabalhos de Dewar e colaboradores resultou no desenvolvimento do método semi-empírico o MINDO/3 (*Modified INDO*) [50], cujos parâmetros foram ajustados a um conjunto de dados experimentais.

Finalmente, o terceiro nível de aproximação para a teoria de orbital molecular despreza somente a sobreposição dos orbitais localizados em átomos diferentes. Em outras palavras, além das integrais de repulsão elétron-elétron consideradas até o momento, também são incluídas as integrais  $(\mu\lambda|\nu\sigma)$ , onde cada par de orbitais  $(\phi_{\mu}, \phi_{\lambda}) \in (\phi_{\nu}, \phi_{\sigma})$  esta localizado no mesmo átomo, de modo que os elementos da matriz de Fock são escritos como

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu} + \sum_{\sigma}^{A} P_{\sigma\sigma}(\mu\mu|\sigma\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\sigma|\mu\sigma) + \sum_{B} \sum_{\lambda\sigma}^{B} P_{\lambda\sigma}(\mu\mu|\lambda\sigma)$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \frac{3}{2}P_{\mu\nu}(\mu\nu|\mu\nu) - \frac{1}{2}\sum_{B} \sum_{\lambda\sigma}^{B} P_{\lambda\sigma}(\mu\nu|\lambda\sigma) \qquad \phi_{\mu}, \phi_{\nu} \in A \qquad (2.42)$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} - \frac{1}{2} \sum_{\lambda}^{A} \sum_{\sigma}^{B} P_{\lambda\sigma}(\mu\lambda|\nu\sigma) \qquad \phi_{\mu} \in A, \phi_{\nu} \in B$$

Este tratamento, denominado NDDO (*Neglect of Diatomic Differential Overlap*) [51], é pouco atrativo computacionalmente, pois comparado ao INDO, ocorreu um aumento no número de integrais de dois centros.

Apesar de desenvolver o método MINDO baseado na aproximação INDO, Dewar afirmava que esta aproximação, que despreza algumas integais de repulsão eletrônica de um centro, não era coerente e acreditava que um método baseado na aproximação NDDO seria mais apropriado. Dessa forma, foi proposto um novo procedimento para a avaliação das integrais de repulsão elétron-elétron de NDDO, que permitiu a reparametrização deste método, constituindo o MNDO (*Modified Neglect of Diatomic Overlap*) [52].

Em relação aos primeiros métodos propostos, o MINDO e o MNDO representaram um avanço no desenvolvimento da teoria de orbital molecular, pois os resultados encontrados reproduziam as propriedades do estado fundamental de vários sistemas. Entretanto, estes métodos apresentam alguns problemas, pois enquanto o MINDO/3 não descreve corretamente sistemas constituídos por heteroátomos, devido às aproximações consideradas pelo INDO, o método MNDO não descreve apropriadamente as ligações envolvendo átomos de hidrogênio [53].

Dewar e colaboradores corrigiram o MINDO, mantendo as demais parametrizações, exceto para a função que descreve a repulsão entre caroços. Foi sugerido uma função do tipo gaussiana e o novo método desenvolvido foi chamado de AM1 (Austin Method One) [53]. Finalmente, Stewart trabalhou em uma terceira parametrização para o MNDO, introduzindo o PM3 (Parametric Method 3) [54, 55]. Deve-se ressaltar que estes dois métodos têm sido amplamente utilizados em cálculos de Química Quântica para a determinação do estado fundamental de vários sistemas moleculares.

## 2.6 Interação de Configurações - CI

A teoria de orbital molecular desenvolvida até este ponto é baseada na aproximação de Hartree-Fock. Este tratamento mostra-se adequado para descrever o estado fundamental de sistemas moleculares. Entretanto, há procedimentos que podem ser aplicados para melhorar a qualidade destes resultados.

Uma deficiência apresentada pela aproximação Hartree-Fock é não considerar a correlação eletrônica. Em outras palavras, a descrição da função de onda do sistema por um único determinante de Slater não considera a correlação entre elétrons de spins não paralelos. Dessa forma, a energia total do sistema, fornecida através do cálculo SCF, é maior do que o valor não relativístico exato. A diferença entre estas quantidades é denominada energia de correlação :

$$E_{exat} = E_{H-F} + E_{correc}$$

Uma vez que a energia obtida via Hartree-Fock é um limite superior para o valor exato,  $E_{correl}$  é negativa. Através da teoria de perturbação de Møller and Plesset [36, 37] ou utilizando a técnica de configuração de interação, é possível introduzir os efeitos de correlação eletrônica a partir dos resultados Hartree-Fock anteriormente obtidos. Em particular, a técnica de interação de configurações se apresenta de duas formas distintas: completa e limitada.

Inicialmente, será analisado o CI completo. Seja um sistema formado por N elétrons (camada fechada) e descrito por um conjunto de n funções de base. Adicionando-se a parte referente ao spin dos elétrons, o cálculo SCF (eq. 2.21) fornece as 2n orbitais moleculares, de modo que o determinante de Slater associado ao estado fundamental do sistema é

$$\Psi_0 = \left| \phi_1 \phi_2 \dots \phi_N \right|$$

a menos de uma constante de normalização . Os orbitais que participam desta função de onda são apenas aqueles que se encontram duplamente ocupados. Entretanto, o cálculo auto-consistente fornece um conjunto de orbitais vazios ou virtuais:

$$\phi_{N+1}, \phi_{N+2}, \ldots$$

que serão denotados por i,j,k, ..., enquanto os orbitais moleculares preenchidos, por a,b,c, etc.

Dessa forma, é possível construir outros determinantes de Slater  $|\Psi_s\rangle$  (configurações) a partir deste conjunto de orbitais moleculares, substituindo-se um ou mais orbitais ocupados por orbitais vazios. Estas novas configurações são classificadas de acordo com o número de trocas feitas, ou seja, configurações simples  $|\Psi_a^i\rangle$ , quando apenas um orbital preenchido  $\psi_a$  é substituído por um orbital virtual  $\psi_i$ ; configurações duplas  $|\Psi_{ab}^{ij}\rangle$ , quando dois orbitais preechidos são trocados por dois orbitais virtuais, e assim sucessivamente.

O processo de interação de configurações completa consiste em descrever o sistema pela função de onda:

$$|\Psi\rangle = a_0|\Psi_0\rangle + \sum_s a_s|\Psi_s\rangle \tag{2.43}$$

onde  $|\Psi_0\rangle$  é o determinante de Slater do estado fundamental e o somatório é feito sobre todos as possíveis configurações obtidas. Os coeficientes da expansão (2.43) são determinados através de um cálculo variacional, isto é, a partir do valor esperado para a energia do sistema ( $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$ ) são calculadas as derivadas em relação aos coeficients  $a_s$ , de modo que o conjunto de equações obtidas pode ser escrita na forma matricial

$$HA = EA \tag{2.44}$$

onde A é a matriz coluna formada pelos coeficientes da expansão, H é a representação do operador hamiltoniano, cujos elementos de matriz são

$$H_{rs} = \int \Psi_r H \Psi_s d1 \dots dn$$

e E são as energias, sendo que o menor valor corresponde ao estado fundamental. A equação (2.44) é similar à equação de Roothaan-Hall exceto pela ausência da matriz de overlap S, que foi tomada como a identidade, já que os determinantes construídos são ortogonais.

Como descrito por Pople [39] o CI completo atende aos pré-requisitos necessários para uma teoria de química quântica, ou seja, é bem definido (pode ser aplicado para qualquer tipo de sistema independente da simetria deste); é variacional e *size*consistent (apresenta resultados aditivos quando aplicado a um conjunto de sistemas isolados). Finalmente, deve-se ressaltar que a energia fornecia pelo CI completo se aproxima do valor exato à medida em que o número de função de base tende a infinito.

Entretanto, o CI completo pode apresentar dificuldades práticas devido ao elevado número de configurações que o sistema pode apresentar. Dessa forma, algumas modificações são feitas sobre a expansão (2.43). Usualmente, esta é truncada até um determinado nível de substituição. A primeira aproximação para o CI completo, considera apenas os determinantes de Slater que representam as configurações simples. Assim, a função de onda que descreve o sistema através da interação de configurações simples (CIS) é

$$\Psi_{CIS} = a_0 \Psi_0 + \sum_a \sum_i a_a^i \Psi_a^i$$
 (2.45)

Em geral, este procedimento não fornece correções para a energia e função de onda obtidas pelo cálculo SCF, de acordo com o teorema de Brillouin [36]. Assim, utiliza-se uma representação para a função de onda formada por algumas excitações duplas (interação de configurações Duplas (CID)), ou seja,

$$\Psi_{CID} = a_0 \Psi_0 + \sum_{a < b} \sum_{i < j} a_{ab}^{ij} \Psi_{ab}^{ij}$$
(2.46)

Uma abordagem mais refinada é feita através da combinação linear dos procedimentos anteriormente apresentados, isto é, via a interação de configurações dupla e simples (CIDS), cuja função de onda proposta é formada pelos termos

$$\Psi_{CISD} = a_0 \Psi_0 + \sum_a \sum_i a_a^i \Psi_a^i a_0 \Psi_0 + \sum_{a < b} \sum_{i < j} a_{ab}^{ij} \Psi_{ij}^{kl}$$
(2.47)

onde os coeficientes são ajustados para minimizar a energia. Este nível de aproximação para o método CI é bastante razoável, pois considerando os efeitos de correlação de modo perturbativo ao resultado Hartree-Fock, é possível verificar (teoria de Møller-Plesset) que apenas as configurações duplas contribuem para as correções de ordem mais baixa na função de onda do sistema. Embora as configurações simples não contribuam, estas são importantes para a determinação da função de onda, pois há elementos de matriz não nulos entre as configurações duplas e simples (Teorema de Brillouin).

Finalmente resta a determinação de quais orbitais moleculares ocupados e vazios serão considerados na construção das configurações. Na maioria dos cálculos (dissociação molecular, excitações dos elétrons de valência para formar estados eletrônicos excitados) as correções para a energia Hartree-Fock estão relacionadas a processos que essencialmente envolvem os elétrons de valência [37]. Dessa forma, as configurações consideradas no cálculo CI devem estar relacionadas com os orbitais moleculares ocupados de mais alta energia. Em outras palavras, os determinantes de Slater são obtidos substituindo-se os orbitais moleculares mais próximos, em energia, ao *Highest Occupied Molecular Orbital* (HOMO), pelos orbitais ocupados de mais próximos ao *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* (LUMO).

Exemplificando, para um sistema formado por n elétrons (camada fechada), as configurações duplas e simples formadas somente a partir do HOMO e do LUMO são:

$$\begin{aligned} |\Psi_{0}\rangle &= |\psi_{1}\dots\psi_{i}\psi_{i}| \qquad |\Psi_{1}\rangle = |\psi_{1}\dots\psi_{i}\psi_{a}| \qquad (2.48) \\ |\Psi_{2}\rangle &= |\psi_{1}\dots\psi_{i}\bar{\psi_{a}}| \qquad |\Psi_{3}\rangle = |\psi_{1}\dots\bar{\psi_{i}}\psi_{a}| \\ |\Psi_{4}\rangle &= |\psi_{1}\dots\bar{\psi_{i}}\bar{\psi_{a}}| \qquad |\Psi_{5}\rangle = |\psi_{1}\dots\psi_{a}\bar{\psi_{a}}| \end{aligned}$$

Introduzindo-se estas configuração na equação (2.44), são encontrados dois conjuntos distintos de soluções, relacionadas às combinações dos spins dos dois elétrons, ou seja, os estados de singleto:

$$|\Psi_1
angle = |\Psi_2
angle + |\Psi_3
angle = |\Psi_4
angle$$

e os estados de tripleto:

$$|\Psi_0
angle = |\Psi_2
angle - |\Psi_3
angle = |\Psi_5
angle$$

Novamente Pople classifica estes métodos limitados de interação de configurações como bem definidos, variacionais mas não são *size-consistent* como a discussão apresentada para o átomo de hélio exemplifica [39].

## Capítulo 3

# Estrutura Eletrônica de Cooligômeros de Furano e Tiofeno

#### 3.1 Introdução

No Cap. 1 foi apresentada uma série de trabalhos experimentais sobre oligômeros derivados de politiofeno que têm se mostrado bastante apropriados para a compreensão das propriedades físicas deste polímero conjugado. Do ponto de vista teórico, modelos baseados em cálculos de Química Quântica aplicados em oligômeros também têm sido propostos [6, 7]. Em particular, para o politiofeno são usualmente adotados sistemas planos, cujos anéis estão ligados de forma  $\alpha - \alpha'$ , assumindo uma conformação *anti* (Fig. 1.1). Esta aproximação é justificada, através de medidas de difração de raio X, realizadas em oligômeros cristalinos, que indicaram a presença de estruturas quase-planas, formadas por anéis conectados de forma *anti* [56, 57].

Entretanto, há evidências para a presença de anéis de tiofeno conectados de forma syn, como verificado através de difração de elétrons feitas para o bitiofeno em fase gasosa, que indicaram a presença de 44% de conformações syn e 56% de conformações anti, cujos ângulos entre os planos dos anéis (ângulos diedrais) estavam em torno de 36° e 148° [58]. Além disso, duas estruturas limite foram propostas para o politiofeno, isto é, um arranjo linear de anéis igados de forma anti e, uma estrutura helicoidal, constituída por anéis ligados de forma syn [59].



Figura 3.1: Representação das conformações syn e anti do bitiofeno

O comportamento conformacional dos poli(heterocíclicos) tem sido estudado através de oligômeros constituídos por 2 anéis. Cálculos *ab initio*, em nível Hartree-Fock, foram feitos para o 2,2'-bitiofeno (Fig. 3.1), determinando a curva do potencial de torção entre as formas syn ( $\theta = 0^{\circ}$ ) e *anti* ( $\theta = 180^{\circ}$ ) planas [60]. De um modo geral, os resultados apontaram para a estabilidade das estruturas syn-gauche e *anti*gauche, cujos ângulos diedrais ( $\theta$ ) estavam em torno de 40° e 145°, respectivamente [60].

Millefiori e Alparone realizaram estudos análogos para oligômeros de poliselenofeno. Além do modelo baseado em um sistema de dois anéis, também foi adotado um sistema composto por 3 anéis (Fig. 3.2), onde foi determinado o potencial de torção entre as formas *syn*, *syn* e *anti*, *anti* planas [61]. Seguindo um procedimento análogo, Alemán e colaboradores verificaram, através de cálculos HF/6-31G e MP2/6-31G, que as conformações gauche são as mais estáveis para poli(tri-heterocíclicos) baseados em pirrol e tiofeno [62].

Neste capítulo, são apresentados os resultados da análise conformacional proposta para os poli(tri-heterocíclicos) baseados em furano e tiofeno, que permitiu a determinação das diferentes conformações para os anéis. Além disso, são relatados o espectro de absorção UV-visível simulado para estas estruturas, bem como a variação do calor de formação e do potencial de ionização, em função do tamanho do oligômero. Inicialmente, é feita uma descrição detalhada do procedimento utilizado.

#### 3.2 Metodologia

A fim de se escolher de modo sistemático oligômeros de poli(OSO) e poli(SOS), cujos anéis estão conectados de modos distintos, foram propostos dois modelos para



syn, syn-piana Figura 3.2: Representação das conformações syn, syn e anti, anti dos monômeros dos poli(tri-heterocíclicos). XYX = OSO ou SOS.

a análise conformacional. No primeiro caso, foi escolhido um oligômero de três anéis, correspondente aos monômeros de poli(OSO) e poli(SOS), e foi determinado o potencial de torção entre as conformações syn, syn e anti, anti planas (Fig 3.2). Foram realizados cálculos de otimização de geometria, onde todos os parâmetros internos (comprimentos de ligação, ângulos internos e diedrais entre átomos) estavam livres, exceto os ângulos diedrais  $\theta_1 \in \theta_2$ , que eram iguais e variaram entre 0° e 180°, em intervalos de 15°, gerando as diferentes conformações.

Os monômeros mais estáveis foram conectados, constituíndo um sistema de seis anéis, correspondente ao dímero dos poli(tri-heterocíclicos). Este oligômero foi escolhido como modelo para a segunda etapa do estudo conformacional. Nota-se que os monômeros podem ser conectados através de formas *syn* ou *anti*, dependendo do valor do ângulo diedral  $\theta_3$  (Fig. 3.3). Dessa forma, foi determinada a energia envolvida na rotação de um monômero em relação ao outro, ao redor da ligação carbono-carbono entre estas unidades, ou seja, foi calculada a geometria de equílbrio das diferentes conformações, geradas através da variação do ângulo diedral  $\theta_3$  entre os valores de 0° e 180°, em intervalos de 15°. Novamente, todos os parâmetros internos estavam livres, exceto o ângulo diedral  $\theta_3$ .

Todos os cálculos de otimização de geometria foram feitos segundo o formalismo RHF, adotando os hamiltonianos semi-empíricos AM1 e PM3. As simulações foram realizadas com o auxílio do programa MOPAC 6.0 [63]. Além disso, as curvas referentes ao potencial de torção, isto é, a relação entre a energia de cada conformação e o ângulo diedral que a caracteriza, foram ajustadas através de uma expansão Fourier,



Figura 3.3: Representação do oligômero de seis anéis (dímero), onde XYX = OSO ou SOS

$$V(\theta) = \sum_{n=1}^{m} \frac{1}{2} V_n (1 - \cos(n\theta))$$
(3.1)

constituída por 5 termos, que tem sido adotada por diversos autores [60, 61, 64]. Este ajuste fornece informações sobre quais interações são responsáveis pela forma do potencial de torção. Mais especificamente, o termo  $V_1$  está associada às interações estéricas, enquanto o termo  $V_2$ , às interações de conjugação [61].

Para as conformações mais estáveis obtidas a partir do estudo conformacional proposto, foram definidos sistemas constituídos por 4, 5 e 7 anéis, que foram utilizados na análise das propriedades ópticas dos poli(tri-heterocíclicos).

Dessa forma, com base nas geometrias de equilíbrio fornecidas pelo método PM3, foi simulado o espectro de absorção UV-visível, ou seja, foram calculadas as energias das possíveis transições eletrônicas, bem como a força de oscilador associada a estas transições, para oligômeros de 4, 5, 6 e 7 anéis, das conformações mais estáveis de poli(OSO) e poli(SOS). Em todos os casos, foi adotado o método semiempírico INDO, como parametrizado por Zerner *et al.* [48], em conjunto com a técnica de interações de configuração simples, que incluia os seis orbitais moleculares mais próximos em energia ao HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e ao LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). Os espectros simulados foram obtidos, ajustando-se funções gaussianas, cuja largura a meia altura era de 0,10 eV, centradas nas energias de transição. Nesse caso, todas as simulações foram realizadas com o auxílio do programa ZINDO, na versão espectroscópica (ZINDO/S) [47, 48].



Figura 3.4: Potencial de torção para o anel central dos monômeros de poli(OSO) e poli(SOS): Calor de formação relativo ( $\Delta CF$ ) das conformações em função dos ângulos de torção  $\theta_1 = \theta_2$ .

### 3.3 Análise Conformacional

O potencial de torção calculado para o sistema de três anéis é mostrado na Fig. 3.4, onde o calor de formação da conformação *anti*, *anti* plana ( $\theta_1 \in \theta_2$  iguais a 180°) foi tomado como referência. As aproximações AM1 e PM3 mostraram que há dois monômeros estáveis para poli(OSO) e poli(SOS): *syn*, *syn* e *anti*, *anti* planos, sendo que a segunda conformação corresponde ao mínimo global.

A Tab. 3.1 fornece o calor de formação relativo à conformação *anti, anti* plana, dos pontos estacionários da curva do potencial de torção. Os cálculos PM3 indicaram que a barreira de energia entre as estruturas planas pode variar no intervalo de 1,36 a 2,78 kcal/mol (58,88 - 120,37 meV), enquanto a descrição AM1 apontou um valor maior para a barreira de energia: ao redor de 2,45-3,30 kcal/mol (106,08 - 142,89

Tabela 3.1: Calor de formação relativo ( $\Delta CF$ ) ao mínimo global antiplano, das principais conformações dos monômeros, segundo cálculos HF/PM3 e HF/AM1. Valores em kcal/mol.

Ângulo diedral	AM1	PM3	Ângulo diedral	AM1	PM3
OSO	$\Delta E$	$\Delta CF$	SOS	$\Delta CF$	$\Delta CF$
0°	+0,83	+1,46	$0^{\circ}$	+0,88	+1,46
$75^{\circ}$		+2,76	$75^{\circ}$		+2,80
$90^{\circ}$	+3,30		$90^{\circ}$	+3,31	
$180^{\circ a}$	0.00	0.00	$180^{\circ b}$	0.00	0.00

<sup>a</sup>Calor de formação total=42,2434 kcal/mol (AM1), 31,2338 kcal/mol (PM3)

<sup>b</sup>Calor de formação total=66,5333 kcal/mol (AM1), 65,9383 kcal/mol (PM3)

meV).

O ajuste proposto para as curvas do potencial de torção (Eq. 3.1) indicou que as interações de conjugação (representada pelo termo  $V_2$ ), associadas às interações estéricas (relacionada ao termo  $V_1$ ) são os fatores que determinam a forma do potencial de torção, segundo a descrição PM3. Por outro lado, o fator fundamental para a determinação da curva do potencial, segundo a descrição AM1, são as interações de conjugação (Tab. 3.2).

A partir deste ponto, o oligômero de três anéis na conformação syn, syn plana será denominado monômero tipo A, enquanto o correspodente anti, anti plano, tipo B. Dessa forma, oligômeros constituídos por 6 anéis (dímeros) foram construídos, unido-se dois monômeros tipo A ou B e o potencial de torção entre estas unidades foi calculado.

Para poli(OSO), os cálculos PM3 (Fig. 3.5) mostraram que os pontos mínimos das curvas do potencial de torção correspondem às conformações planas, isto é,  $\theta_3 = 0^\circ$  ou  $\theta_3 = 180^\circ$ . Para os oligômeros formados por monômeros do tipo A, o mínimo global é a conformação *anti* plana, enquanto para os oligômeros constituídos por unidades tipo B, a conformação *syn* plana. A barreira de energia entre as estruturas de maior estabilidade varia entre 2,15 e 2,24 kcal/mol (93,09 e 96,99 meV) e entre 2,02 e 2,29 kcal/mol (87,46 e 99,15 meV) para os dímeros tipo A e B, respectivamente (veja Tab. 3.3).

	$\operatorname{sistema}$	$V_1$	$V_2$	$V_3$	$V_4$	$V_5$
HF/PM3	OSO	$1,\!64$	1,97	-0,23	-0,17	0,01
	SOS	1,58	1,97	-0,25	-0,17	$0,\!01$
$\mathrm{HF}/\mathrm{AM1}$	OSO	$0,\!52$	$2,\!90$	-0,08	-0,15	-0,01
	SOS	0,97	2,88	-0,08	-0,15	-0,01

Tabela 3.2: Análise de Fourier do comportamento conformacional dos monômeros de poli(OSO) e poli(SOS).

Diferente do resultado acima, os cálculos AM1 indicaram que a conformação syn plana é a mais estável para os dímeros constituídos tanto por unidades tipo A quanto por unidades tipo B. A quantidade de energia envolvida na passagem da conformação syn plana para a conformação anti plana está em torno de 2,48-2,72 kcal/mol (107,38 e 117,77 meV).

Assim, os dois níveis de aproximação considerados não somente estão de acordo em relação à altura da barreira de energia entre as estruturas syn e anti planas, mas também concordam em relação aos mínimos da curva do potencial de torção. Comparando-se a diferença entre o calor de formação das conformações planas e a altura da curva do potencial, não é possível afirmar conclusivamente qual é a estrutura mais estável. Dessa forma, esta análise prosseguirá considerando as quatro conformações relacionadas aos mínimos do potencial de torção, isto é, as conformações A syn e anti planas e as conformações B syn e anti planas (Fig. 3.6). As geometrias do estado fundamental, dos dímeros das quatro conformações mais estáveis, estão na Tab. 3.3.

A fim de se comparar este modelo de seis anéis para o estudo conformacional de sistemas heterocíclicos, àquele usualmente adotado, isto é, o sistema constituído por dois anéis, foram feitos cálculos semi-empíricos análogos aos acima descritos, porém considerando o 2,2'-bifurano. O ângulo de torção  $\theta$  está indicado na Fig. 3.1. É fácil verificar (Fig. 3.5) que os dois modelos estão em boa concordância, ou seja, o potencial de torção entre anéis é determinado essencialmente por interações locais. Karpfen *et al.* [60] realizaram cálculos análogos para o 2,2'-bifurano, em nível *ab initio* RHF/6-31G, que indicaram a maior estabilidade das conformações planas,



Figura 3.5: Potencial de torção para os dímeros tipo A e B de poli(OSO): Calor de formação relativo ( $\Delta CF$ ) das conformações em função do ângulo de torção  $\theta_3$ .

sendo que a conformação *anti* plana correspondia ao mínimo global. Nesse caso, a altura da barreira de energia estava em torno de 5.2 kcal/mol.

Esta metodologia também foi aplicada em oligômeros de 6 anéis de poli(SOS), de modo que os resultados fornecidos pelo hamiltoniano PM3 se encontram na Fig. 3.7. Diferente do sistema OSO, as estruturas planas não são favorecidas para os dímeros de SOS, pois o potencial de torção entre os monômeros, independente do tipo, apresentou mínimos quando o ângulo entre estas unidades estava em torno de  $30^{\circ}$  ou  $150^{\circ}$ , ou seja, as conformações *syn-gauche* e *anti-gauche*, respectivamente. Nota-se que a primeira é o mínimo global para os dímeros formados por unidades do tipo A ou B. Os ângulos de torção ( $\theta_3$ ), para os quais a curva do potencial assume mínimos local ou global, foram calculados através da otimização completa (todos os graus de liberdade internos livres) dos dímeros, assumindo como condição inicial  $\theta_3$ igual a  $30^{\circ}$  ou  $150^{\circ}$ .



Figura 3.6: Representação dos dímeros das quatro conformações mais estáveis. Conformações A: (a) syn e (b) anti planas; conformações B: (c) syn e (d) anti planas. XYX = OSO ou SOS

A Tab. 3.3 mostra os valores encontrados para o ângulo de torção  $\theta_3$ , bem como as energias relativas das conformações de maior estabilidade. Foi verificado que a energia envolvida na passagem da conformação *syn-gauche* para a *anti-gauche* está em torno de 0,15 - 0,61 kcal/mol (6,49 - 26,41 meV), valor menor que o equivalente calculado para o sistema OSO. Além disso, as conformações A e B *anti-gauche* são estáveis, em relação à *anti* plana, por apenas 0,03 kcal/mol e 0,05 kcal/mol, respectivamente. Deve-se ressaltar que a conformação mais estável é a *syn-gauche*, cujo monômero é do tipo B.

Os cálculos AM1 (Fig. 3.7) também apontaram que os mínimos da curva do potencial de torção correspondem às estruturas *syn-gauche* e *anti-gauche*, entretanto, diferente do resultado PM3, a conformação *anti-gauche* está relacionada ao mínimo



Figura 3.7: Potencial de torção para os dímeros tipo  $A \in B$  de poli(SOS): Calor de formação relativo ( $\Delta CF$ ) das conformações em função do ângulo de torção  $\theta_3$ .

global para os dímeros constituídos seja por unidades tipo A, seja tipo B. A energia entre as estruturas mais estáveis está ao redor de 0.26-0.60 kcal/mol. Os valores dos ângulos  $\theta_3$ , que correspondem aos mínimos da curva do potencial de torção, foram determinados de modo análogo aos cálculos PM3 (Tab. 3.3), de modo que as geometrias de equilíbrio dos dímeros das quatro conformações (Fig. 3.6) mais estáveis se encontram na Tab. 3.6.

Apesar de indicar mínimos globais distintos, os dois hamiltonianos semi-empíricos concordam em relação aos pontos de mínimos locais das curvas do potencial de torção e em relação à altura da barreira de energia entre as conformações syn-gauche e antigauche. Seguindo o procedimento anteriormente adotado, não só as propriedades das quatro conformações de maior estabilidade serão estudadas, mas também das estruturas anti planas, já que as diferenças entre os valores do calor de formação destas e das anti-gauche são desprezíveis quando comparadas às alturas das barreiras

$\hat{\mathrm{A}}\mathrm{ngulo}\;\mathrm{diedral}( heta_3)$	AM1	PM3	Ângulo diedral	AM1	PM3
$OSO^{a \ b}$	$\Delta CF$	$\Delta CF$	$\mathrm{SOS}^{c \ d}$	$\Delta CF$	$\Delta CF$
Conformação A					
$0^{\circ}$	-0,26	+0,09	$0^{\circ}$	+0,57	-0,28
syn- $gauche$			$\mathit{syn} ext{-}\mathit{gauche}^e$	+0,32	-0,41
$75^{\circ}$			$75^{\circ}$	+0,58	
$90^{\circ}$	+2,48	+2,24	$90^{\circ}$		+0,20
$\it anti-gauche$			$\it anti-gauche^f$	-0,02	-0,03
$180^{\circ}$	$0,\!00$	0,00	$180^{\circ}$	0,00	$0,\!00$
Conformação B					
$0^{\circ}$	-0,24	-0,28	$0^{\circ}$	+0,53	-0,41
syn- $gauche$			$syn$ - $gauche^{g}$	+0,29	-0,58
$75^{\circ}$			$75^{\circ}$	+0,53	
$90^{\circ}$	+2,48	+2,02	$90^{\circ}$		+0,07
$\it anti-gauche$			$anti-gauche^h$	-0,03	-0,05
180°	$0,\!00$	$0,\!00$	$180^{\circ}$	0,00	$0,\!00$

Tabela 3.3: Calor do formação relativo ( $\Delta CF$ ) das principais conformações dos dímeros, segundo os cálculos HF/PM3 e HF/AM1. Valores em kcal/mol.

<sup>a</sup>Calor de formação das conformações A *anti* planas: 93.0606 (AM1), 68.8533 kcal/mol (PM3) <sup>b</sup>Calor de formação das conformação B *anti* planas: 92.3042 (AM1), 66.0890 kcal/mol (PM3) <sup>c</sup>Calor de formação das conformações A *anti* planas: 136.6557 (AM1), 140.2188 kcal/mol (PM3) <sup>d</sup>Calor de formação das conformações B *anti* planas: 134.9164 (AM1), 137.3251 kcal/mol (PM3) <sup>e</sup> $\theta_3 = 35,01^{\circ}$  (AM1) e 28,22° (PM3) <sup>f</sup> $\theta_3 = 157,23^{\circ}$  (AM1) e 151,43° (PM3) <sup>g</sup> $\theta_3 = 35,12^{\circ}$  (AM1) e 27,67° (PM3) <sup>h</sup> $\theta_3 = 155,60^{\circ}$  (AM1) e 146,36° (PM3)

de energia.

De modo análogo ao sistema OSO, os resultados referentes ao modelo de seis anéis para o potencial de torção foram comparados àqueles referentes ao modelo de dois anéis, representado pelo 2,2'-bitiofeno. Novamente, foi verificado que os dois casos apresentam o mesmo comportamento para o potencial de torção (Fig. 3.7). Deve-se salientar que os ângulos diedrais encontrados para as estruturas gauche concordam com cálculos em nível *ab initio* feitos para o 2,2'-bitiofeno [60].

Finalmente, o ajuste da expansão Fourier (eq. 3.1) aos valores relativos das

	sister	na	$V_1$	$V_2$	$V_3$	$V_4$	$V_5$
HF/PM3	OSO	А	0,21	2,18	-0,12	-0,10	-0,01
	OSO	В	-0,14	2,14	-0,12	-0,10	-0,01
	SOS	Α	-0,36	0,38	-0,01	-0,18	0,06
	SOS	В	-0,54	$0,\!34$	-0,01	-0,17	0,06
HF/AM1	OSO	А	-0,23	$2,\!61$	-0,01	-0,12	0,01
	OSO	В	-0,21	$2,\!59$	-0,02	-0,15	0,01
	SOS	А	0,46	0,32	0,03	-0,23	0,04
	SOS	В	$0,\!43$	$0,\!29$	0,02	-0,22	0,04

Tabela 3.4: Análise de Fourier do comportamento conformacional dos dímeros de poli(OSO) e poli(SOS).

energias das conformações mostrou que o fator determinante para a forma do potencial entre os monômeros tipo A e B de poli(OSO), independente do método, são as interações de conjugação, pois a contribuição do termo  $V_2$  foi mais expressiva comparada às demais (Tab. 3.4). Por outro lado, a relação entre os termos  $V_1$  e  $V_2$ , para os oligômeros de poli(SOS), indicam que além das interações de conjugação, as estéricas e relações entre átomos não ligados contribuem para a constituição do potencial. Nota-se que o ajuste proposto reflete a diferença entre as alturas das barreiras de energia de poli(OSO) e poli(SOS), devido ao valor relativo do coeficiente  $V_2$ .

Tabela 3.5: Geometria do estado fundamental dos oligômeros de 6 anéis das quatro conformações de poli(OSO), segundo cálculos RHF/AM1 e RHF/PM3. Comprimentos de ligação em Å e ângulos em graus. A numeração dos átomos segue da figura abaixo.

		RHF	/PM3		RHF/AM1				$\operatorname{Exp}^{a}$
	A	ł	I	3	A	ł	I	3	
	syn	anti	syn	anti	syn	anti	syn	anti	
$\operatorname{comprimentos}$									
de ligação									
$C_{1'} - C_1$	1,437	$1,\!438$	$1,\!437$	$1,\!438$	$1,\!422$	1,423	$1,\!422$	$1,\!423$	
$C_1 - C_2$	1,382	$1,\!381$	$1,\!382$	$1,\!381$	$1,\!388$	1,386	$1,\!388$	$1,\!387$	1,361
$C_{2} - C_{3}$	1,431	$1,\!432$	$1,\!432$	$1,\!432$	$1,\!438$	1,438	$1,\!437$	$1,\!437$	1,431
$C_{3} - C_{4}$	1,384	$1,\!383$	$1,\!383$	$1,\!383$	$1,\!384$	1,389	$1,\!389$	$1,\!389$	1,361
$C_{4} - C_{5}$	1,440	$1,\!439$	$1,\!438$	$1,\!438$	$1,\!424$	1,424	$1,\!423$	$1,\!423$	
$C_{5} - C_{6}$	1,379	$1,\!378$	$1,\!376$	$1,\!376$	$1,\!396$	1,395	$1,\!391$	$1,\!391$	1,375
$C_{6} - C_{7}$	1,422	$1,\!423$	$1,\!426$	$1,\!426$	$1,\!414$	1,415	$1,\!419$	$1,\!419$	1,410
$C_1 - O$	1,385	$1,\!388$	$1,\!385$	$1,\!387$	$1,\!403$	1,405	$1,\!402$	$1,\!404$	1,362
$C_5 - S$	1,743	1,742	1,744	1,743	$1,\!674$	$1,\!675$	$1,\!681$	$1,\!681$	1,739
ângulos entre									
$\operatorname{\acute{a}tomos}$									
$C_{1'} - C_1 - C_2$	130,0	132,3	130,1	132,4	$132,\!1$	$133,\! 6$	$132,\!1$	$133,\!5$	
$C_1 - C_2 - C_3$	106, 3	106,4	$106,\! 6$	106,4	106,7	$106,\!8$	106,7	106,7	
$C_2 - C_3 - C_4$	106, 6	106,7	106,4	106, 6	107,0	107,0	106, 9	106,9	
$C_3 - C_4 - C_5$	130,4	130,4	$131,\!8$	131,9	132,2	132,4	133,3	133,3	
$C_4 - C_5 - C_6$	122,3	122,4	125,7	125,7	123,1	$123,\!3$	125,7	$125,\!8$	
$C_5 - C_6 - C_7$	112,8	112,8	112,7	112,7	111,7	111,8	111,8	111,8	
ângulos diedrais									
$\phi_1 \overline{b}$	$^{0,0}$	179,9	$^{0,0}$	179,9	$_{0,0}$	179,9	$^{0,0}$	179,9	
$\phi_2{}^c$	$^{0,0}$	0,0	$179,\!9$	179,9	$_{0,0}$	0,0	179,9	179,9	

 $^{a}$ veja ref. [65, 57]

 ${}^{b}\phi_{1} = C_{2'} - C_{1'} - C_{1} - C_{2}$  ${}^{c}\phi_{2} = C_{3} - C_{4} - C_{5} - C_{6}$ 



Tabela 3.6: Geometria do estado fundamental dos oligômeros de seis anéis das quatro conformações gauche de poli(SOS), segundo cálculos RHF/AM1 e RHF/PM3. Comprimentos de ligação em Å e ângulos em graus. A numeração dos átomos segue da figura abaixo.

		HF/	PM3		HF/AM1				$\operatorname{Exp}^{a}$
	A	ł	I	3	Ā	ł	I	3	
	syn	anti	syn	anti	syn	anti	syn	anti	
$\operatorname{comprimentos}$									
de ligação									
$C_{1'} - C_1$	1,439	$1,\!440$	$1,\!439$	$1,\!440$	$1,\!425$	1,424	$1,\!424$	$1,\!423$	
$C_1 - C_2$	1,376	$1,\!376$	$1,\!376$	$1,\!376$	$1,\!389$	1,391	$1,\!388$	$1,\!390$	1,375
$C_2 - C_3$	1,425	$1,\!425$	$1,\!427$	$1,\!426$	$1,\!419$	1,417	$1,\!421$	$1,\!419$	1,410
$C_{3} - C_{4}$	1,378	$1,\!378$	$1,\!376$	$1,\!376$	$1,\!392$	1,393	$1,\!388$	$1,\!390$	1,375
$C_{4} - C_{5}$	1,440	$1,\!440$	$1,\!438$	$1,\!438$	$1,\!424$	1,424	$1,\!423$	$1,\!423$	
$C_{5} - C_{6}$	1,383	$1,\!383$	$1,\!383$	$1,\!383$	$1,\!388$	1,388	$1,\!389$	$1,\!389$	1,361
$C_{6} - C_{7}$	1,431	$1,\!431$	$1,\!430$	$1,\!431$	$1,\!438$	1,438	$1,\!437$	$1,\!437$	1,431
$C_1 - S$	1,741	1,743	1,742	1,744	$1,\!679$	$1,\!677$	$1,\!683$	$1,\!680$	1,739
$C_5 - O$	1,387	$1,\!388$	$1,\!388$	$1,\!388$	$1,\!406$	1,406	$1,\!404$	$1,\!404$	1,362
ângulos entre									
$\operatorname{\acute{a}tomos}$									
$C_{1'} - C_1 - C_2$	124,5	$^{125,3}$	$124,\!9$	125,4	125,7	126,4	$125,\!9$	126,4	
$C_1 - C_2 - C_3$	112,7	$^{112,3}$	$112,\!8$	112,8	$111,\!9$	$111,\!9$	$111,\!9$	$111,\!9$	
$C_2 - C_3 - C_4$	112,9	112,9	$112,\! 6$	112,7	111,9	111,8	$111,\!9$	111,8	
$C_3 - C_4 - C_5$	122,4	122,3	126,1	125,7	$123,\! 6$	$125,\!8$	$125,\!9$	$125,\!8$	
$C_4 - C_5 - C_6$	130,4	130,3	$131,\!5$	131,9	132,4	$133,\!3$	$133,\!3$	$133,\!3$	
$C_5 - C_6 - C_7$	106, 3	106, 6	$106,\! 6$	106, 6	107,0	106,9	106,9	106,9	
ângulos diedrais									
$\phi_1 {}^{ar b}$	28,2	151,3	27,7	146,3	$35,\! 0$	157,2	$35,\!1$	$155,\! 6$	
$\phi_2{}^c$	$^{0,8}$	3,26	179,7	179,3	$_{0,2}$	$_{0,2}$	179,2	179,7	

<sup>a</sup>veja ref. [65, 57]

 ${}^{b}\phi_{1} = C_{2'} - C_{1'} - C_{1} - C_{2}$  ${}^{c}\phi_{2} = C_{3} - C_{4} - C_{5} - C_{6}$ 



#### **3.4** Propriedades do Estado Fundamental

Nesta seção, são apresentados o calor de formação e o potencial de ionização das quatro conformações mais estáveis de poli(OSO) e poli(SOS), além da evolução destas propriedades em função do tamanho do oligômero e uma breve discussão sobre as geometrias de equilíbrio determinadas pelos dois métodos semi-empíricos.

As geometrias de equilíbrio, calculadas através do formalismo RHF/PM3, para os quatro dímeros de poli(OSO) e poli(SOS) (Tab. 3.5 e 3.6), mostraram que há pequenas variações, seja para as ligações carbono-carbono e carbono-heteroátomo, seja para os ângulos internos, entre as quatro conformações mais estáveis. Em particular, a descrição encontrada para um anel do tipo furano, localizado na parte central da cadeia do oligômero, independente do sistema é:

$$C_{\alpha} - C_{\beta} = 1.381 \text{\AA}$$
  $C_{\beta} - C_{\beta} = 1.432 \text{\AA}$   $C_{\alpha} - O = 1.387 \text{\AA}$ 

enquanto para um anel do tipo tiofeno:

$$C_{\alpha} - C_{\beta} = 1.376 \text{ Å}$$
  $C_{\beta} - C_{\beta} = 1.428 \text{ Å}$   $C_{\alpha} - S = 1.743 \text{ Å}$ 

Como não foram encontrados dados experimentais referentes à geometria dos poli(tri-heterocíclicos), os resultados teóricos foram comparados às medidas referentes aos oligômeros de polifurano [65] e politiofeno [57]. Foi verificado (Tab. 3.5) que existe uma boa concordância entre os resultados fornecidos pela descrição PM3 e os dados experimentais.

Variações desprezíveis entre as geometrias de equilíbrio dos quatro dímeros de poli(OSO) (Tab. 3.5) e poli(SOS) (Tab. 3.6) também foram observadas para os cálculos AM1. Nesse caso, para um anel do tipo furano, independente do sistema, temos que

$$C_{\alpha} - C_{\beta} = 1.387 \text{\AA}$$
  $C_{\beta} - C_{\beta} = 1.432 \text{\AA}$   $C_{\alpha} - O = 1.405 \text{\AA}$ 

enquanto para um anel do tipo tiofeno:

$$C_{\alpha} - C_{\beta} = 1.376 \text{ Å} \quad C_{\beta} - C_{\beta} = 1.428 \text{ Å} \quad C_{\alpha} - S = 1.680 \text{ Å}$$



Figura 3.8: Variação (a) do calor de formação (CF) e (b) do potencial de ionização em função do número de anéis (N) do oligômero, para as conformações B anti planas de poli(OSO) e poli(SOS), segundo cálculos RHF/PM3

A comparação com os dados experimentais também indicou uma boa concordância entre estes e os resultados teóricos obtidos através do hamiltoniano AM1. Entretanto, o método PM3 mostra-se mais adequado ao estudo das propriedades do estado fundamental dos sistemas tri-heterocíclicos, principalmente quando são comparadas as ligações carbono-heteroátomo. Assim, apenas este método foi utilizado nos cálculos posteriores.

Como os valores do calor de formação das quatro conformações de cada sistema apresentaram pequenas variações (Tab. 3.3), apenas uma delas foi considerada para a determinação da relação entre esta propriedade e o tamanho do oligômero. Foram escolhidos oligômeros contituídos por 3, 6, 9, 12 e 15 anéis, das conformações B *anti* planas de poli(OSO) e poli(SOS), ou seja, foi adotado o modelo tradicionalmente empregado para o estudo do politiofeno. Cálculos análogos para oligofuranos e oligotiofenos, cujos anéis estavam ligados de forma *anti* plana, foram feitos para comparação.

Segundo o formalismo RHF/PM3, à medida que o tamanho do oligômero aumenta, nota-se que o calor de formação por número de anéis de cada sistema apresenta pequenas variações (Fig. 3.8), sendo que o calor de formação dos oligômeros de

Tabela 3.7: Potencial de ionização dos sistemas de seis anéis das quatro conformações mais estáveis de poli(OSO) e poli(SOS), segundo cálculos HF/PM3 e HF/AM1.

	Al	M1	PI	vI3
	3	6	3	6
OSO				
A - <i>syn</i> plana	$^{8,29}$	7,86	$^{8,42}$	$^{8,06}$
A - <i>anti</i> plana		$7,\!87$		$^{8,07}$
B - <i>syn</i> plana	$^{8,25}$	$7,\!90$	$^{8,43}$	$^{8,10}$
B - <i>anti</i> plana		7,91		$^{8,11}$
SOS				
A - syn-gauche	$^{8,12}$	7,94	$^{8,41}$	$^{8,20}$
A - anti-gauche		$7,\!90$		$^{8,21}$
A - <i>anti</i> plano		$7,\!87$		$^{8,17}$
B - syn-gauche	$^{8,12}$	7,96	$^{8,42}$	$^{8,24}$
B - anti-gauche		7,91		$^{8,26}$
B - antiplano		7,88		$^{8,20}$

poli(SOS) é maior que o valor associado aos oligômeros de poli(OSO). Além disso, os resultados referentes aos cooligômeros são intermediários aos encontrados para oligofuranos e oligotiofenos. Deve-se ressaltar que o método PM3 apontou valores negativos para o calor de formação dos oligofuranos, resultado anteriormente relatado por Stewart [55].

Em relação ao potencial de ionização dos dímeros das quatro conformações mais estáveis, nota-se que este independe da forma como os anéis estão conectados (Tab. 3.7). Assim, de modo análogo ao estudo do calor de formação, apenas os oligômeros B *anti* planos de poli(OSO) e poli(SOS), além da extensão para oligofuranos e oligotiofenos, foram considerados para a análise do comportamento do potencial de ionização em função do tamanho do oligômero.

Nesse caso, o método PM3 indicou que os oligofuranos apresentam potencial de ionização menor que os oligotiofenos, como observado experimentalmente por Farají *et al.* [35]. Apesar da eletronegatividade do átomo de oxigênio ser maior que a do átomo de enxofre, este fato pode ser relacionado à diferença de aromaticidade entre os anéis de furano e tiofeno [35]. Além disso, à medida que o oligômero aumenta,



Figura 3.9: Representação dos oligômeros de 4, 5 e 7 anéis da conformação A, anti. XYX = OSO ou SOS

o potencial de ionização dos quatro sistemas permanece constante, sendo que a diferença entre oligotiofenos e oligofuranos está em torno de 0,35 eV, enquanto para os cooligômeros, em torno de 0,10 eV. Logo, extrapolando este comportamento para os sistemas poliméricos, a energia do HOMO de poli(OSO) deve ser maior que a energia do HOMO de poli(SOS), de acordo com o Teorema de Koopmans [36].

#### 3.5 Espectro de absorção UV-visível

De acordo com a metodologia apresentada na Sec. 3.2, foi simulado o espectro de absorção UV-visível de oligômeros dos poli(tri-heterocíclicos). Como dito, o estudo não se restringiu apenas aos monômeros e dímeros das quatro conformações mais estáveis, mas também foi estendido aos denominados sistemas intermediários, isto é, oligômeros constituídos por 4, 5 e 7 anéis, cuja escolha é exemplificada através da conformação A *anti* (Fig. 3.9).

Para as quatro conformações de poli(OSO), a Tab. 3.8 destaca a energia, força de oscilador e função de onda CI associadas às duas absorções de mais baixa energia, enquanto a Fig. 3.10 ilustra o espectro de absorção UV-visível simulado para os oligômeros de 6 e 7 anéis. A nomenclatura  $|H \rightarrow L\rangle$  indica o determinante de Slater construído a partir daquele de referência (estado fundamental) substituindo-



Figura 3.10: Espectro de absorção UV-visível simulado para os oligômeros de 6 (linha contínua) e 7 (linha tracejada) anéis, das quatro conformações de poli(OSO), segundo cálculos ZINDO/S.

se a função de onda de um corpo (cálculo Hartree-Fock) do último orbital molecular ocupado (HOMO) pela função de onda do orbital molecular vazio de mais baixa energia (LUMO). Os demais termos da função de onda CI apresentam interpretação análoga.

De um modo geral, a energia das duas absorções consideradas independe da conformação. Nota-se que a função de onda CI da absorção de mais baixa energia é dominada pelo termo  $|H \rightarrow L\rangle$ . Dessa forma, pode-se associar a energia desta absorção à energia de gap do sistema. À medida que o tamanho do oligômero aumenta, a energia de gap e os coeficientes da expansão CI diminuem. Foi verificado que a evolução da energia de gap, em função do inverso do número de anéis, apresenta uma depedência linear, comportamento que tem sido observado em trabalhos teóricos e experimentais sobre oligotiofenos [28, 30]. Logo, extrapolando este comportamento para o sistema polimérico, o coeficiente linear da reta ajustada pode fornecer uma estimativa (limite inferior) para sua energia de gap. Para a conformação B

Número	f.o.	energia		$\Psi_{CI}$
de anéis		0		
A - syn plana				
3	$1,\!130$	$3,\!10$	$-0,98 H \rightarrow L\rangle$	$-0,18 H-1 \rightarrow L+1\rangle$
	0,055	4,22	$+0,91 H \rightarrow L+1\rangle$	$+0,22 H-1 \rightarrow L+2\rangle$
4	1,064	2,76	$-0,96 H \rightarrow L\rangle$	$-0,24 H-1 \rightarrow L+1\rangle$
	$0,\!637$	$3,\!68$	$+0,94 H \rightarrow L+1\rangle$	$-0,22 H-1 \rightarrow L+2\rangle$
5	$1,\!272$	$^{2,57}$	$-0,94 H \rightarrow L\rangle$	$-0,29 H-1 \rightarrow L+1\rangle$
	0,929	$3,\!43$	$+0,77 H \rightarrow L+1\rangle$	$+0,54   H - 1 \rightarrow L \rangle$
6	$1,\!027$	$^{2,50}$	$-0,91 H \rightarrow L\rangle$	$+0,32 H-1 \rightarrow L+1\rangle$
	$1,\!504$	$3,\!18$	$-0,86 H \rightarrow L+1\rangle$	$+0,39 H-1 \rightarrow L\rangle$
7	$0,\!844$	$^{2,42}$	$-0,88 H \rightarrow L\rangle$	$-0,36 H-1 \rightarrow L+1\rangle$
	$1,\!958$	$3,\!03$	$-0,70 H \rightarrow L+1\rangle$	$-0,56 H-1 \rightarrow L\rangle$
A - <i>anti</i> plana				
4	$1,\!338$	2,78	$+0,96 H \rightarrow L\rangle$	$+0,24 H-1 \rightarrow L+1\rangle$
	0,000	$3,\!65$	$+0,93 H \rightarrow L+1\rangle$	$-0,22 H-1 \rightarrow L+2\rangle$
5	$1,\!199$	$^{2,56}$	$-0,94 H \rightarrow L\rangle$	$-0,29 H-1 \rightarrow L+1\rangle$
	$0,\!944$	$^{3,45}$	$-0,76 H \rightarrow L+1\rangle$	$-0,57 H-1 \rightarrow L\rangle$
6	1,786	$^{2,51}$	$+0,91 H \rightarrow L\rangle$	$-0,32 H-1 \rightarrow L+1\rangle$
	0,006	$3,\!14$	$-0,85 H \rightarrow L+1\rangle$	$+0,40 H-1 \rightarrow L\rangle$
7	$1,\!629$	$^{2,44}$	$+0,89 H \rightarrow L\rangle$	$-0,35 H-1 \rightarrow L+1\rangle$
	0,788	$3,\!03$	$+0,70 H \rightarrow L+1\rangle$	$-0,56 H-1 \rightarrow L\rangle$
B - $syn$ plana				
3	$1,\!118$	$^{3,13}$	$-0,98 H \rightarrow L\rangle$	$+0,17 H-1 \rightarrow L+1\rangle$
	0,008	$4,\!24$	$+0,91 H \rightarrow L+1\rangle$	$-0,23 H-1 \rightarrow L+2\rangle$
4	0,903	$^{2,73}$	$+0,96 H \rightarrow L\rangle$	$+0,22 H-1 \rightarrow L+1\rangle$
	$0,\!548$	3,70	$+0,94 H \rightarrow L+1\rangle$	$-0,24 H-1 \rightarrow L+2\rangle$
5	$1,\!557$	$^{2,60}$	$+0,94 H \rightarrow L\rangle$	$-0,30 H-1 \rightarrow L+1\rangle$
	$0,\!181$	$^{3,41}$	$+0,78 H \rightarrow L+1\rangle$	$-0,55 H-1 \rightarrow L\rangle$
6	$1,\!360$	$^{2,53}$	$-0,91 H \rightarrow L\rangle$	$+0,30 H-1 \rightarrow L+1\rangle$
	0,776	$^{3,20}$	$-0,86 H \rightarrow L+1\rangle$	$+0,38 H-1 \rightarrow L\rangle$
7	$1,\!222$	$^{2,45}$	$-0,88 H \rightarrow L\rangle$	$-0,36 H-1 \rightarrow L+1\rangle$
	$1,\!046$	$3,\!00$	$-0,70 H \rightarrow L+1\rangle$	$-0,57 H-1 \rightarrow L\rangle$
B - <i>anti</i> plana				
4	$1,\!249$	2,78	$-0,96 H \rightarrow L\rangle$	$+0,22 H-1 \rightarrow L+1\rangle$
	$0,\!000$	$3,\!67$	$-0,94 H \rightarrow L+1\rangle$	$+0,22 H-1 \rightarrow L+2\rangle$
5	$1,\!514$	$^{2,60}$	$-0,94 H \rightarrow L\rangle$	$-0,29 H-1 \to L+1\rangle$
	$0,\!165$	$^{3,42}$	$-0,76 H \rightarrow L+1\rangle$	$-0,57 H-1 \rightarrow L\rangle$
6	$1,\!873$	$2,\!54$	$-0,91 H \rightarrow L\rangle$	$-0,31 H-1 \to L+1\rangle$
	$0,\!005$	$3,\!18$	$-0,86 H \rightarrow L+1\rangle$	$-0,39 H-1 \rightarrow L\rangle$
7	$2,\!007$	$^{2,47}$	$-0,88 H \rightarrow L\rangle$	$-0,36 H-1 \rightarrow L+1\rangle$
	0,041	3,02	$+0,70 H \rightarrow L + 1\rangle$	$+0,57 H-1 \rightarrow L$

Tabela 3.8: Energia (eV), força de oscilador (f.o.) e função de onda C.I. das absorções de mais baixa energia dos oligômeros de poli(OSO).

Número	f.o.	energia		$\Psi_{CI}$
de anéis		0		
A - sun-gauche				
3	1,058	3.10	$-0.98 H \rightarrow L\rangle$	$-0, 16   H - 1 \rightarrow L + 1 \rangle$
	0.123	4.41	$-0.94 H \rightarrow L + 1$	$+0.17 H - 1 \rightarrow L + 2$
4	1.427	2.84	$+0.95 H \rightarrow L\rangle$	$-0.26   H - 1 \rightarrow L + 1 \rangle$
	0.296	3.77	$-0.84 H \rightarrow L+1\rangle$	$+0.47   H-1 \rightarrow L \rangle$
5	1.397	2.64	$+0.94 H \rightarrow L\rangle$	$+0.28 H-1 \rightarrow L+1\rangle$
-	0.836	3.47	$+0.86 H \rightarrow L+1\rangle$	$+0.39 H-1 \rightarrow L\rangle$
6	1.458	2.60	$-0.89 H \rightarrow L\rangle$	$-0.35 H-1 \rightarrow L+1\rangle$
ŭ	1.062	3.23	$-0.80 H \rightarrow L+1\rangle$	$-0.48 H-1 \rightarrow L\rangle$
7	1.394	2.54	$-0.88 H \rightarrow L\rangle$	$-0.36 H-1 \rightarrow L+1\rangle$
	1.645	3.12	$-0.72   H \rightarrow L + 1 \rangle$	$-0.54 H-1 \rightarrow L\rangle$
A - anti-gauche	)	- )	-).	- , - , ,
4	1,495	2,84	$-0,95 H \rightarrow L\rangle$	$-0,26 H-1 \rightarrow L+1\rangle$
	0.019	3.76	$+0.85 H \rightarrow L + 1$	$+0.45 H-1 \rightarrow L\rangle$
5	1.324	2.55	$+0.94 H \rightarrow L\rangle$	$-0.28 H-1 \rightarrow L+1\rangle$
-	0.984	3.39	$+0.87   H \rightarrow L + 1 \rangle$	$-0.38 H-1 \rightarrow L\rangle$
6	1.847	2.60	$+0.89 H \rightarrow L\rangle$	$-0.35 H-1 \rightarrow L+1\rangle$
	0.053	3.21	$-0.80 H \rightarrow L+1\rangle$	$+0, 48 H-1 \rightarrow L\rangle$
7	1,766	$2,\!54$	$+0.88 H \rightarrow L\rangle$	$+0,35 H-1 \rightarrow L+1\rangle$
	0.985	3.04	$+0,72 H \rightarrow L+1\rangle$	$+0,55 H-1 \rightarrow L\rangle$
B - syn-gauche	,	,	. , . ,	. , , , ,
3	0,945	$3,\!10$	$+0,98 H \rightarrow L\rangle$	$-0, 15   H - 1 \rightarrow L + 1 \rangle$
	0,103	4,05	$-0,93 H \rightarrow L+1\rangle$	$-0, 19   H - 1 \rightarrow L + 2 \rangle$
4	1,393	2,86	$+0.95   H \rightarrow L \rangle$	$-0,25   H-1 \rightarrow L+1 \rangle$
	0,245	3.81	$+0.86 H \rightarrow L+1\rangle$	$-0, 44   H - 1 \rightarrow L \rangle$
5	1,636	$2,\!65$	$-0,94   H \rightarrow L \rangle$	$-0,27   H-1 \rightarrow L+1 \rangle$
	0,075	3,47	$+0,87 H \rightarrow L+1\rangle$	$+0,39 H-1 \rightarrow L\rangle$
6	1,890	$2,\!62$	$-0,89 H \rightarrow L\rangle$	$-0,35 H-1 \rightarrow L+1\rangle$
	0,001	$3,\!22$	$-0,79 H \rightarrow L+1\rangle$	$-0, 49   H - 1 \rightarrow L \rangle$
7	2,149	2,55	$+0,88 H \rightarrow L\rangle$	$+0,35 H-1 \rightarrow L+1\rangle$
	0,020	$3,\!12$	$+0,72   H \rightarrow L + 1 \rangle$	$+0,54 H-1 \rightarrow L\rangle$
B - anti-gauche				· · · · · ·
4	$1,\!461$	$2,\!89$	$+0,95 H \rightarrow L\rangle$	$-0,26 H-1 \rightarrow L+1\rangle$
	0,023	$^{3,80}$	$+0,85 H \rightarrow L+1\rangle$	$-0, 46   H - 1 \rightarrow L \rangle$
5	1,730	$^{2,66}$	$-0,94 H \rightarrow L\rangle$	$+0,28 H-1\rightarrow L+1\rangle$
	0,038	$3,\!39$	$-0,87 H \rightarrow L + 1 \rangle$	$+0,39 H-1 \rightarrow L\rangle$
6	$1,\!893$	$2,\!64$	$+0,89 H \rightarrow L\rangle$	$+0,36 H-1 \rightarrow L+1\rangle$
	0,001	$3,\!22$	$-0,79 H \rightarrow L+1\rangle$	$-0, 50   H - 1 \rightarrow L \rangle$
7	$2,\!239$	$2,\!54$	$+0,88 H \rightarrow L\rangle$	$+0,35 H-1 \rightarrow L+1\rangle$
	$0,\!132$	$^{3,05}$	$+0,73 H \rightarrow L+1\rangle$	$+0,56 H-1 \rightarrow L\rangle$

Tabela 3.9: Energia (eV), força de oscilador (f.o.) e função de onda C.I. das absorções de mais baixa energia dos oligômeros de poli(SOS).



Figura 3.11: Expansão LCAO do HOMO, LUMO e LUMO+1 de oligômeros neutros de poli(OSO), segundo cálculos ZINDO/S: A syn (esquerda) e B anti (direita). Somente orbitais  $\pi$  estão representados. O tamanho e a cor dos círculos representam a intensidade e a fase da função de onda em cada átomo, respectivamente.

*anti* plana, foi encontrado o valor de 2,05 eV. Deve-se ressaltar que a relação linear é mantida apesar dos oligômeros intermediários terem sido considerados, fato que pode ser relacionado à pequena diferença entre a energia de *gap* de polifurano e politiofeno.

Foi também verificado que os orbitais moleculares HOMO-1, HOMO, LUMO e LUMO+1 estavam estendidos ao longo das cadeias dos oligômeros, já que suas expansões nas orbitais atômicas do problema (LCAO) apresentaram uma forte contribuição das funções de onda associadas aos estados  $np_z$  (n = 2 para átomos de carbono e oxigênio e n = 3 para átomos de enxofre), principalmente daquelas relacionadas a todos os átomos de carbono, como ilustrado para os dímeros das conformações A syn e B anti de poli(OSO) (Fig. 3.11). Em outras palavras, as transições eletrônicas que caracterizam as absorções de mais baixa energia são do tipo  $\pi \to \pi^*$ .

Finalmente, a comparação entre os valores da força de oscilador, relacionadas às duas absorções de mais baixa energia, permite a distinção entre as quatro diferentes conformações. Mais especificamente, há um conjunto de estruturas comuns aos espectros das conformações *anti*, diferente das estruturas encontradas nos espectros dos oligômeros *syn*. Para as conformações A e B *syn* planas, cujos oligômeros apresentam simetria  $C_{2v}$ , a intensidade (força de oscilador) dos picos das duas absorções são comparáveis. Por outro lado, para os oligômeros constituídos por um número par

		0	<u> </u>	<u> </u>
Número	f.o.	energia		$\Psi_{CI}$
de anéis				
A - anti plana				
4	1.542	2.75	$-0.96 H \rightarrow L\rangle$	$+0.24 H-1 \rightarrow L+1\rangle$
	0.000	3.75	$-0.89 H \rightarrow L + 1\rangle$	$+0.35 H-1 \rightarrow L\rangle$
5	1.324	2.55	$+0.94 H \rightarrow L\rangle$	$+0.28 H-1 \rightarrow L+1\rangle$
	0.983	3.39	$+0.87 H \rightarrow L + 1\rangle$	$+0.20 H-1 \rightarrow L\rangle$
6	1.840	2.53	$+0.90 H \rightarrow L\rangle$	$+0.33 H-1 \rightarrow L+1\rangle$
	0.012	3.18	$+0.78 H \rightarrow L + 1\rangle$	$+0.29 H-1 \rightarrow L\rangle$
7	1.766	2.44	$+0.88 H \rightarrow L\rangle$	$+0.38 H-1 \rightarrow L+1\rangle$
	0.985	3.04	$+0.72 H \rightarrow L + 1\rangle$	$+0.55 H-1 \rightarrow L\rangle$
B - <i>anti</i> plana				
4	1.461	2.77	$+0.95 H \rightarrow L\rangle$	$-0.26 H-1 \rightarrow L+1\rangle$
	0.023	3.80	$+0.85 H \rightarrow L + 1\rangle$	$-0.46 H-1 \rightarrow L\rangle$
5	1.730	2.57	$-0.94 H \rightarrow L\rangle$	$+0.28 H-1 \rightarrow L+1\rangle$
	0.038	3.39	$-0.87 H \rightarrow L + 1\rangle$	$+0.39 H-1 \rightarrow L\rangle$
6	1.893	2.54	$+0.89 H \rightarrow L\rangle$	$+0.36 H-1 \rightarrow L+1\rangle$
	0.001	3.22	$-0.79 H \rightarrow L + 1\rangle$	$-0.50 H-1 \rightarrow L\rangle$
7	2.239	2.46	$+0.88 H \rightarrow L\rangle$	$+0.35   H-1 \rightarrow L+1 \rangle$
	0.132	3.05	$+0.73 H \rightarrow L + 1\rangle$	$+0.56 H-1 \rightarrow L\rangle$

Tabela 3.10: Energia (eV), força de oscilador (f.o.) e função de onda C.I. das absorções de mais baixa energia dos oligômeros de poli(SOS).

de anéis das conformações A e B *anti* planas, foi observado que a segunda absorção é proibida, já que o valor de sua força de oscilador é desprezível. Estes oligômeros pertencem ao grupo de simetria  $C_{2h}$ . Além disso, para os sistemas formados por um número ímpar de anéis da conformação B *anti* plana, à medida que o tamanho do oligômero aumenta, a intensidade da segunda absorção diminui.

Em relação às quatro conformações gauche de poli(SOS), os resultados obtidos (Tab. 3.9 e curvas referentes aos oligômeros de 6 e 7 anéis na Fig. 3.12) mostraram que alguns aspectos encontrados nos espectros dos oligômeros de poli(OSO) se repetem nesse caso, tais como a característica de cada uma das absorções (termo predominante da função de onda CI); a ausência de correlação entre a energia de gap e a forma como os anéis estão conectados; a dependência da energia de gap e dos coeficientes da função de onda CI com o tamanho do oligômero. Nesse caso, o valor estimado para a energia de gap do polímero, de acordo com os resultados referentes



Figura 3.12: Espectro de absorção UV-visível simulado para os oligômeros de 6 (linha contínua) e 7 (linha tracejada) anéis, das quatro conformações de poli(SOS), segundo cálculos ZINDO/S.

à conformação anti-gauche, está em torno de 2,09 eV.

Nota-se que a energia de gap dos oligômeros de SOS é maior que o valor encontrado para os oligômeros de OSO, fato que pode ser atribuído aos ângulos diedrais entre os anéis de tiofeno. O desvio de planaridade diminui a interação entre os anéis vizinhos, diminuindo a largura das bandas formadas pelos estados  $\pi e \pi^* e$ , consequentemente aumentando a energia de gap.

Novamente, a discriminação entre as quatro conformações é possível somente através da análise da intensidade da segunda absorção, que se destaca no espectro dos oligômeros A *syn-gauche* e *anti-gauche*, formados por um número ímpar de anéis, bem como para os oligômeros de 4 e 6 anéis da conformação A *syn-gauche*. Por outro lado, para todos os oligômeros do tipo B, a força de oscilador associada a esta absorção é desprezível. Diferente dos oligômeros de poli(OSO), nesse caso, o fator que determina a separação entre as conformações é o tipo de monômero que as constitui.

Devido à pequena diferença entre o calor de formação das conformações anti-


Figura 3.13: Espectro de absorção UV-visível simulado para os oligômeros de 6 (linha contínua) e 7 (linha tracejada) das conformações anti planas de poli(OSO), poli(SOS), polifurano e politiofeno, segundo cálculos ZINDO/S.

gauche e anti plana, o mesmo tipo de cálculo foi feito para estas conformações planas. Na Fig. 3.13 é apresentado o espectro simulado para os oligômeros de 6 e 7 anéis, tipo B anti planos. Comparando-se com os resultados referentes aos oligômeros anti-gauche, é possível verificar uma forte semelhança entre os espectros, exceto na posição do primeiro pico referente à transição eletrônica do HOMO para o LUMO, onde ocorreu um desvio para o vermelho em relação à conformação não plana. Este comportamento está relacionado ao aumento da conjugação, partindo do sistema anti-gauche para o sistema plano, ou seja, a mistura entre os orbitais tipo  $\sigma \ e \ \pi \ é \ maior no primeiro caso que no segundo. Resultado análogo foi encontrado para as conformações A anti-gauche e anti plana (Tab. 3.10). Também foi verificada uma relação linear entre a energia de gap de cada cooligômero e o inverso do número de anéis, de modo que a energia de gap estimada para o polímero de SOS a partir de cooligômeros planos está em torno de 2,05 eV.$ 

É importante mencionar que os espectros dos oligômeros B *anti* plano de poli(OSO) e *anti-gauche* de poli(SOS) apresentam uma única absorção intensa. Dessa forma, pode-se afirmar que há estruturas no espectro associadas à presença de anéis ligados de forma syn, já que os resultados referentes aos oligômeros das demais conformações, independente do copolímero, indicam a presença de uma segunda absorção de alta intensidada e de energia próxima à energia de gap.

O procedimento empregado para a simulação do espectro de absorção UV-visível dos oligôme-

ros dos poli(tri-heterocíclicos) foi estendido para oligofuranos e oligotiofenos, constituídos por 3, 4, 5, 6 e 7 anéis, a fim de se avaliar a qualidade da metodologia proposta, pois até o momento não foram relatados medidas do espectro de absorção UV-visível dos cooligômeros e/ou copolímeros. Dessa forma, foi calculada a geometria do estado fundamental, em nível RHF/PM3, destes oligômeros, considerando os anéis ligados de forma *anti*plana para os oligofuranos e *anti* plana e *anti-gauche* para os oligotiofenos. Em seguida, e espectro de absorção UV-visível foi simulado, seguindo a metodologia da Sec. 3.2. O resultado encontrado para as conformações planas de 6 e 7 anéis é mostrado na Fig. 3.13, com as curvas referentes aos cooligômeros B *anti* planos para comparação.

De um modo geral, o comportamento do espectro de absorção dos quatro sistemas é bastante semelhante. A principal absorção (maior valor de força de oscilador) está relacionada à transição eletrônica do HOMO para o LUMO (Tab. 3.11), cujos valores de energia apresentam comportamento linear com o inverso do tamanho do oligômero. Dessa forma, foi estimada uma energia de gap de 2,15 eV, para o polifurano enquanto para o politiofeno foi encontrado 2,58 eV, quando são considerados os resultados dos oligômeros anti-gauche e 2,01 eV, oligômeros anti planos. Além disso, a energia de gap dos cooligômeros planos está entre os valores calculados para os oligofuranos e oligotiofenos planos.

Medidas do espectro de absorção UV-visível de oligotiofenos neutros, em solução [66], indicaram uma energia de *gap* em torno de 3,56 eV, 3,15 eV, 2,94 eV, 2,80 eV e 2,78 eV, respectivamente para oligômeros constituídos por 3, 4, 5, 6 e 7 anéis. Dessa forma, o modelo baseado em oligômeros *anti-gauche* de politiofeno mostrou-se adequado para descrever a energia de *gap* dos oligômeros em solução. Por outro lado, o modelo baseado em oligômeros planos mostrou-se mais apropriado para estimar a energia de gap do polímero, pois medidas referentes a filmes de politiofeno obtidos eletroquimicamente apontaram um valor de 2,00 eV para a energia de gap [9]. Em relação ao polifurano, o valor experimental da energia de gap é de 2,35 eV, que concorda razoavelmente ao resultado teórico obtido.

Portanto, a comparação entre os resultados obtidos através das simulação e os dados experimentais indicam que a metodologia escolhida é bastante razoável para o estudo dos sistemas tri-heterocíclicos, estimando um valor de 2,05 eV, para a energia de gap de poli(OSO) e poli(SOS).

Número	fo	energia	Exp <sup>a</sup>		War
de anéis	1.0.	onorgia	пчь		-01
oligofurano	s <i>anti</i> p	lanos			
3	0.917	3 11		$-0.98 H \rightarrow L\rangle$	$+0.17 H - 1 \rightarrow L + 1$
0	0.070	4 12		$-0.93 H \rightarrow L+1\rangle$	$-0.20 H-1 \rightarrow L+2\rangle$
4	1214	2.82		$+0.96 H \rightarrow L\rangle$	$-0.23 H-1 \rightarrow L+1\rangle$
-	0.000	3.74		$+0.92 H \rightarrow L+1\rangle$	$-0.24 H-1 \rightarrow L+2\rangle$
5	1.460	2.64		$+0.94 H \rightarrow L\rangle$	$-0.29 H-1 \rightarrow L+1\rangle$
, i i i i i i i i i i i i i i i i i i i	0.019	3.42		$+0.82 H \rightarrow L+1\rangle$	$-0.49 H-1 \rightarrow L\rangle$
6	1.652	2.60		$+0.90 H \rightarrow L\rangle$	$+0.33 H-1 \rightarrow L+1\rangle$
0	0.003	$\frac{1}{3.21}$		$-0.80 H \rightarrow L+1\rangle$	$-0.45 H-1 \rightarrow L\rangle$
7	1.903	2.53		$-0.88 H \rightarrow L\rangle$	$+0.37 H-1 \rightarrow L+1\rangle$
·	0.003	3.07		$+0.71 H \rightarrow L+1\rangle$	$-0.56 H-1 \rightarrow L\rangle$
	,	,		. , , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	)   /
oligotiofeno	s <i>anti</i> p	olanos			
3	1,214	3,08	3,56	$-0,98 H \rightarrow L\rangle$	$-0, 16   H - 1 \rightarrow L + 1 \rangle$
	0,026	4,11	,	$+0,90 H \rightarrow L+1\rangle$	$-0,25 H-1 \rightarrow L+2\rangle$
4	1,585	2,75	3,15	$+0,96 H \rightarrow L\rangle$	$+0,26 H-1 \rightarrow L+1\rangle$
	0,000	3,74		$-0,94 H \rightarrow L+1\rangle$	$-0,23 H-1 \rightarrow L\rangle$
5	1,919	2,56	2,94	$-0,94 H \rightarrow L\rangle$	$-0,28 H-1 \rightarrow L+1\rangle$
	0,013	$3,\!41$		$+0,83 H \rightarrow L+1\rangle$	$+0,48 H-1\rightarrow L\rangle$
6	2,187	2,51	$2,\!80$	$-0,91 H \rightarrow L\rangle$	$+0,32 H-1 \rightarrow L+1\rangle$
	0,006	3, 19		$-0,81 H \rightarrow L+1\rangle$	$+0,43 H-1 \rightarrow L\rangle$
7	2,504	2,43	2,78	$-0,89 H \rightarrow L\rangle$	$+0,35 H-1 \rightarrow L+1\rangle$
	0,003	$^{3,03}$		$+0,71 H \rightarrow L+1\rangle$	$-0,57 H-1 \rightarrow L\rangle$
oligotiofeno	s anti-g	auche			
3	1,058	$^{3,38}$	$_{3,56}$	$+0,97 H \rightarrow L\rangle$	$+0,18 H-1 \rightarrow L+1\rangle$
	0,036	$4,\!29$		$+0,92 H \rightarrow L+1\rangle$	$-0,22 H-1 \rightarrow L+2\rangle$
4	1,403	$^{3,05}$	$^{3,15}$	$-0,95 H \rightarrow L\rangle$	$+0,26 H-1 \rightarrow L+1\rangle$
	0,032	$^{3,90}$		$+0,88 H \rightarrow L+1\rangle$	$-0,36 H-1 \rightarrow L\rangle$
5	1,715	$2,\!90$	$2,\!94$	$+0,92 H \rightarrow L\rangle$	$+0,32 H-1 \rightarrow L+1\rangle$
	0,000	$^{3,60}$		$-0,77 H \rightarrow L+1\rangle$	$-0,56 H-1 \rightarrow L\rangle$
6	$1,\!920$	$2,\!90$	$2,\!80$	$-0,88 H \rightarrow L\rangle$	$+0,35 H-1 \rightarrow L+1\rangle$
	0,008	$3,\!44$		$-0,78 H \rightarrow L+1\rangle$	$+0,47 H-1 \rightarrow L\rangle$
7	$2,\!228$	$2,\!84$	2,78	$-0,85 H \rightarrow L\rangle$	$+0,39 H-1 \rightarrow L+1\rangle$
	0,003	$3,\!31$		$-0,68 H \rightarrow L+1\rangle$	$+0,58 H-1 \rightarrow L\rangle$

Tabela 3.11: Energia (eV), força de oscilador (f.o.) e função de onda C.I. das absorções de mais baixa energia de oligofuranos e oligotiofenos. Resultados experimentais referentes a oligotiofenos em solução.

 $^{a}$ ref.[66]

# Capítulo 4

# Pólarons e Bipólarons em Cooligômeros de Furano e Tiofeno

## 4.1 Introdução

Como mencionado anteriormente, a dopagem em sistemas orgânicos é tratada através da formação de defeitos conformacionais, isto é, alterações locais sobre a cadeia do polímero. A descrição destas estruturas é importante, já que estas estariam relacionadas ao processo de condutividade nos sistemas conjugados. Os defeitos conformacionais do tipo pólaron e bipólaron em poli(heterocíclicos) também têm sido tratados através de modelos que se baseiam em cálculos de Química Quântica em oligômeros derivados dos correspondentes polímeros. Duas formas distintas têm sido propostas para a descrição destes defeitos conformacionais.

Brédas e colaboradores realizaram cálculos Hartree-Fock de primeiros princípios, utilizando a base STO-3G, para um sistema constituído por um quaterpirrol na presença de um ou dois átomos de sódio, a fim de simular o efeito do dopante na formação de pólarons e bipólarons, respectivamente [67]. Foram verificadas alterações nos comprimentos das ligações carbono-carbono e carbono-heteroátomo em relação à geometria do oligômero neutro. Esta proposta foi estendida para oligotiofenos na presença de diferentes átomos (Li, Na e Cs) [68]. Nesse caso, foi observado, através de cálculos de primeiros princípios, que a interação do átomo alcalino com o oligômero provocou a formação de uma estrutura quinóide, cuja extensão estava restrita ao anel heterocíclico mais próximo ao átomo alcalino [68].

Por outro lado, modelos baseados na geometria de equilíbrio de oligômeros, cuja carga total é +1 (radical cátion) ou +2 (radical dicátion), também têm sido considerados para a descrição dos defeitos tipo pólaron e bipólaron. Nesse sentido, Stafström et al. [69] realizaram cálculos Hartree-Fock, utilizando o método semiempírico MNDO, para radicais cátion e dicátion de hexatiofenos. Quando comparadas à geometria do oligômero neutro, as alterações mais intensas sobre as ligações carbono-carbono, devido à adição da carga positiva, se estenderam ao longo de quatro anéis, cuja estrutura foi utilizada para descrever o defeito tipo pólaron. Dessa forma, é possível simular diferentes níveis de dopagem, variando-se a quantidade destas unidades ao longo da cadeia do polímero conjugado. Através deste procedimento, as bandas de energia para diferentes níveis de dopagem em politiofeno foram calculadas através do método VEH (Valence Effective Hamiltonian). Esta técnica foi inicialmente desenvolvida para moléculas por Nicolas e Durand [70, 71] e estendida para o estudo de polímeros por André et al. [72, 69], fornecendo resultados de qualidade *ab initio* para o espectro de valência de uma série de polímeros conjugados [1, 73]. Em relação ao oligômero dicátion, a região quinóide era constituída por 6 anéis. Além disso, Ehrendorfer e Karpfen realizaram um estudo sistemático da formação do defeito tipo bipólaron em politiofeno, calculando a geometria de equilíbrio de radicais dicátion de oligotiofenos de diferentes tamanhos (entre 2 e 21 anéis) [74]. Foi verificado, através de cálculos RHF/AM1 e RHF/PM3, que uma estrutura quinóide, cuja extensão estava entre 9 e 11 anéis, foi formada na região central dos oligômeros [74].

Recentemente, o formalismo ROHF tem sido utilizado para a determinação da geometria associada ao defeito tipo pólaron [75]. Comparadas aos cálculos do tipo UHF, as alterações sobre a geometria dos oligômeros são menos intensas. Nesse sentido, Cornil *et al.* estudaram oligotiofenos oxidados (carga total = +1) de diferentes tamanhos e, com base nas geometrias obtidas, foi simulado o espectro de absorção UV-visível, através do método semi-empírico INDO, em conjunto com a técnica de interação de configurações [28].

Finalmente, deve-se ressaltar que a estabilidade dos defeitos tipo bipólaron em relação ao pólaron também tem sido estudada através de modelos baseados em oligômeros. Tol [76] estudou a interação entre dois pólarons localizados sobre a mesma cadeia de oligotiofenos, cujo número de anéis variava entre 2 e 10, considerando os efeitos de correlação. Nesse caso, a energia do sistema de dois pólarons foi calculada em duas etapas. Inicialmente, foi feito um cálculo ROHF/AM1, onde dois níveis de energia estavam semi-ocupados, seguido de um cálculo de interação de configurações, que envolvia os quatro determinantes de Slater obtidos a partir dos dois estados semi-preenchidos. Os oligômeros duplamente carregados receberam um tratamento análogo, porém considerando o formalismo RHF/AM1. Os resultados indicaram que o defeito tipo bipólaron é estável apenas em oligômeros pequenos, enquanto a formação de dois pólarons é favorecida em oligômeros formados por mais de seis anéis, em oposição a resultados experimentais que indicaram a ausência de pólarons em oligotiofenos constituídos por mais de 6 anéis [30, 77].

Neste capítulo são apresentados os resultados referentes à aplicação de procedimentos análogos para o estudo da formação de pólarons e bipólarons nos poli(triheterocíclicos). Os cálculos foram baseados em oligômeros das quatro conformações determinadas no capítulo anterior, a fim de se verificar os efeitos da presença de anéis ligados de forma *syn* na formação dos defeitos conformacionais. Na próxima seção, a metodologia escolhida é discutida em detalhes.

#### 4.2 Metodologia

De um modo geral, o procedimento escolhido para o estudo da formação dos defeitos conformacionais do tipo pólaron e bipólaron em poli(OSO) e poli(SOS) foi baseado na determinação das propriedades de cooligômeros oxidados (carga total = +1) e duplamente oxidados (carga total = +2) de vários tamanhos.

Em relação ao pólaron, inicialmente foi calculada a geometria de equilíbrio de oligômeros constituídos por 3, 6, 9, 12 e 15 anéis, ou seja, monômeros, dímeros, trímeros, entre outros, das conformações B *anti* plana de poli(OSO) e *anti*-gauche de poli(SOS). Foi verificado como a carga positiva adicionada se distribuia pelos

átomos de carbono. Em outras palavras, foi calculada a diferença entre a carga atômica do i-ésimo carbono  $(q_A^{carregado})$  do oligômero carregado e a carga atômica  $(q_A^{neutro})$ , que está relacionada ao oligômero neutro. Dessa forma, o excesso de carga por átomo foi definido por

$$\Delta Q_A = q_A^{carregado} - q_A^{neutro} \tag{4.1}$$

onde o valor da carga atômica seguiu o conceito adotado pelo programa MOPAC, ou seja,

$$q_A = Z_A - \sum_{\mu \in A} P_{\mu\mu} \tag{4.2}$$

que pode ser obtida a partir de (2.28) tomando a matriz de sobreposição S = I, de acordo com a aproximação ZDO utilizada no desenvolvimento dos métodos semiempíricos (Sec. 2.5).

Na segunda etapa, foram calculadas as geometrias de equilíbrio de oligômeros de tamanho intermediário, análogos aos utilizados no capítulo anterior. Mais especificamente, os sistemas de 8, 10 e 14 anéis são derivados dos hexâmeros (18 anéis), retirando-se sucessivamente dois anéis dos extremos da cadeia, enquanto os sistemas de 5, 7, 11 e 13 anéis são construídos do mesmo modo, porém partindo-se dos pentâmeros (15 anéis). Deve-se ressaltar que as regiões centrais das cadeias do primeiro e segundo conjuntos correspondem a uma ligação entre dois anéis e a um anel de furano ou tiofeno, respectivamente (Fig. 4.1). Assim, foi verificada a evolução das alterações sofridas pelas ligações carbono-carbono e carbono-heteroátomo, em função do tamanho do oligômero, procurando determinar a extensão máxima do defeito tipo pólaron.

Todos os cálculos foram feitos com base no formalismo UHF, escolhendo o hamiltoniano do método semi-empírico PM3. Um procedimento análogo foi aplicado para os oligômeros duplamente oxidados de poli(OSO) e poli(SOS). Nesse caso, foi adotado o formalismo RHF/PM3. Diferentemente da metodologia adotada no capítulo anterior, as simulações foram feitas com o auxílio do programa GAMESS [78]. É importante mencionar que a geometria do estado fundamental dos oligômeros neu-

Figura 4.1: Representação dos oligômeros de tamanho intermediário da conformação A.

tros, utilizadas para comparação, também foram determinadas através de simulações realizadas pelo código GAMESS.

Após a determinação da extensão máxima dos defeitos conformacionais, bem como de suas geometrias, foram definidos diferentes estruturas para descrevê-los, constituídas por 3, 4, 5, 6 e 7 anéis, e simulado o especto de absorção UV-visível. Novamente, foi adotado o método semi-empírico INDO como parametrizado por Zerner *et al.* [48], em conjunto com a técnica de interação de configurações simples (CIS). Em relação aos radicais cátion, foram formadas configurações que envolviam os seis orbitais moleculares ocupados e vazios, mais próximos em energia, ao orbital molecular semi-preenchido. Para os radicais dicátion, foram construídas configurações que relacionavam os seis orbitais moleculares mais próximos em energia ao HOMO e os seis, ao LUMO. Cálculos análogos, porém considerando um número maior de configurações, mostraram variações desprezíveis nos valores das energias e forças de oscilador das transições.

Deve-se ressaltar que as simulações foram feitas utilizando o programa ZINDO,

e as curvas do espectro de absorção foram simuladas de acordo com a metodologia apresentada na Sec. 3.2.

Finalmente, a estabilidade dos defeitos tipo pólaron em relação ao bipólaron também foi analisada. Nesse sentido, foi calculado o calor de formação, em nível RHF/PM3, de oligômeros que apresentavam duas unidades do defeito tipo pólaron. Os resultados obtidos foram comparados ao valor do calor de formação de oligômeros duplamente oxidados.

## 4.3 Geometria de Equilíbrio

As Fig. 4.2 (a) e (b) mostram o comportamento da carga adicionada (+1), em função dos átomos de carbono, de oligômeros de 12 e 15 anéis de poli(OSO). Nota-se que a carga se distribui simetricamente em relação à ligação entre dois anéis do tipo furano, independente do tamanho e/ou simetria do oligômero. Por outro lado, foi encontrado um comportamento distinto para os oligômeros de poli(SOS), já que a carga se concentra em torno de um anel do tipo furano, distribuindo-se simetricamente. Apesar da eletronegatividade do átomo de oxigênio ser maior que o valor associado ao átomo de enxofre, a preferência da carga positiva por anéis do tipo furano está relacionada à menor aromaticidade deste em relação ao anel do tipo tiofeno. Além disso, oligofuranos apresentam menor potencial de ionização que oligotiofenos, como foi verificado no capítulo anterior.

Vale ressaltar que os ângulos diedrais entre os anéis de tiofeno apresentaram pequenos desvios da planaridade. Assim, para cada oligômero gauche de poli(SOS), foram adotados os respectivos oligômeros planos nos cálculos posteriores.

Em seguida, os sistemas intermediários foram introduzidos no estudo. Para a conformação B *anti* plana de poli(OSO), a Fig. 4.3 ilustra o comportamento das ligações carbono-carbono de oligômeros carregados constituídos por 6, 8, 10, 12 e 14 anéis. As curvas foram deslocadas, de modo a sobrepor os pontos referentes à parte central das cadeias dos oligômeros, que correspondem à ligação entre dois anéis do tipo furano.

Restringindo a análise sobre as ligações carbono-carbono, foi verificado que a



Figura 4.2: Comportamento do excesso de carga ( $\Delta Q$ ), em função dos átomos de carbono, em oligômeros oxidados de 12 e 15 anéis de poli(OSO) e poli(SOS).

região central sofreu as modificações mais intensas em relação à geometria do estado fundamental do oligômero neutro, pois enquanto as ligações  $C_{\alpha} - C_{\beta} \in C_{\beta} - C_{\beta}$  para um anel neutro do tipo furano estão ao redor de 1,38 e 1,43 Å, respectivamente (Tab. 4.1), os valores análogos encontrados para os anéis centrais dos sistemas carregados estão em torno de 1,43 e 1,39 Å. Assim, ocorreu a passagem de uma estrutura aromática para quinóide, que se estende ao longo de seis anéis (pontos à esquerda da seta na Fig. 4.3). Estas alterações são atenuadas à medida que se atinge os extremos das cadeias dos oligômeros, pois as ligações carbono-carbono dos anéis localizados nesta região (representadas pelos três últimos pontos das curvas) tendêm à descrição apresentada pelos cooligômeros neutros.

Além disso, há uma região onde as ligações carbono-carbono apresentam o mesmo valor (ao redor de 1,41 Å), cuja extensão está fortemente relacionada ao tamanho do oligômero, como pode ser verificado através dos pontos localizados à direita da seta na Fig. 4.3.

Finalmente, para os oligômeros oxidados de 10, 12 e 14 anéis, foi verificado que os comprimentos das ligações carbono-carbono localizadas no centro das cadeias (6 anéis) não se modificam com o aumento do sistema. Logo, a geometria de equilíbro



Figura 4.3: Evolução dos comprimentos de ligação carbono-carbono, em função do número de átomos, para oligômeros oxidados de poli(OSO). A numeração das ligações C-C segue a figura acima.

do oligômero carregado de 10 anéis é suficiente para descrever a estrutura quinóide, ou seja, a região que apresentou as modificações mais intensas devido à adição da carga positiva. Deve-se ressaltar que o excesso de carga sobre esta região, isto é, a soma de  $\Delta Q$  sobre os átomos pesados que nela se encontram, indica que em torno de 76% da carga positiva adicionada esta localizada sobre estes átomos. Excluindo os anéis localizados nas pontas dos oligômeros, nota-se que a introdução dos sistemas intermediários é apropriada para a avaliação da extensão do defeito tipo pólaron.

Dessa forma, o formalismo UHF/PM3 indica que os efeitos provocados pela introdução da carga positiva se espalham ao longo de todo o sistema, já que apenas os anéis localizados nos extremos dos oligômeros apresentam caráter aromático. Entretanto, se a descrição para o defeito tipo pólaron se restringir apenas à região quinóide, então os cálculos UHF/PM3 determinam uma estrutura formada por seis anéis para este defeito.



Figura 4.4: Evolução dos comprimentos de ligação carbono-carbono, em função do número de átomos, para os oligômeros oxidados de poli(SOS). A numeração das ligações C-C segue a figura acima.

Para as quatro conformações de poli(OSO), a Tab. 4.1 fornece a geometria de equilíbrio dos oligômeros oxidados constituídos por 10 anéis. De um modo geral, as ligações carbono-carbono, carbono-heteroátomo além dos ângulos entre os átomos apresentam pequenas variações entre as quatro conformações.

Em relação à conformação B *anti* plana de poli(SOS), foram estudados oligômeros carregados formados por 5, 7, 9 ,11 e 15 anéis, cuja parte central corresponde a um anel do tipo furano. Restringindo-se novamente às ligações carbono-carbono, foi verificado um comportamento análogo ao sistema OSO (Fig. 4.4): a parte central das cadeias sofreu as alterações máximas em relação à geometria dos oligômeros neutros; estas modificações diminuem à medida que se atinge as pontas das cadeias; há uma região onde as ligações carbono-carbono estão em torno de 1,41 Å; a região de estrutura quinóide se estende ao longo de sete anéis; sua descrição pode ser obtida através dos anéis centrais da geometria de equilíbrio do oligômero carregado

Tabela 4.1: Geometria de equilíbrio dos oligômeros oxidados de 10 anéis, das quatro conformações de poli(OSO), segundo cálculos UHF/PM3. Comprimentos de ligação em Å e ângulos em graus. XYX=OSO.

	conform	conformação A		nação B
	syn	anti	syn	anti
comprimentos				
de ligação				
$C_1 - C_{1'}$	$1,\!393$	1,393	1,392	$1,\!393$
$C_1 - C_2$	$1,\!430$	1,430	1,431	$1,\!430$
$C_2 - C_3$	1,389	1,389	1,389	$1,\!389$
$C_{3} - C_{4}$	$1,\!426$	1,426	1,426	$1,\!425$
$C_4 - C_5$	$1,\!405$	1,405	1,403	$1,\!403$
$C_{5} - C_{6}$	$1,\!419$	1,419	1,417	$1,\!417$
$C_{6} - C_{7}$	$1,\!394$	1,393	1,396	$1,\!396$
$C_7 - C_8$	$1,\!414$	1,414	1,413	$1,\!413$
$C_{8} - C_{9}$	$1,\!409$	1,407	1,406	$1,\!406$
$C_9 - C_{10}$	1,418	1,420	1,420	$1,\!420$
$C_{10} - C_{11}$	$1,\!409$	1,407	1,407	$1,\!407$
$C_{11} - C_{12}$	$1,\!403$	1,412	1,413	$1,\!413$
$C_1 - O$	$1,\!384$	1,386	1,392	$1,\!387$
$C_5 - S$	1,739	1,740	1,742	1,741
$C_9 - O$	$1,\!392$	1,392	1,390	$1,\!392$
ângulos entre				
$\operatorname{\acute{a}tomos}$				
$C_1 - C_2 - C_3$	$106,\!8$	$106,\!8$	106,8	106,8
$C_2 - C_3 - C_4$	$107,\!2$	$107,\!3$	107,2	107,2
$C_3 - C_4 - C_5$	130,3	$130,\! 6$	131,3	$^{131,3}$
$C_4 - C_5 - C_6$	$121,\!5$	$121,\! 6$	124,8	$124,\!9$
$C_5 - C_6 - C_7$	$113,\!1$	$113,\!1$	112,9	$113,\! 0$
$C_6 - C_7 - C_8$	113,2	$113,\!3$	113,1	$113,\!1$
$C_7 - C_8 - C_9$	$122,\!5$	122,7	125,4	$^{125,5}$
$C_8 - C_9 - C_{10}$	$129,\!9$	$129,\!9$	$^{131,2}$	$131,\!3$
$C_9 - C_{10} - C_{11}$	106,8	106, 9	106,8	106,8
$C_{10} - C_{11} - C_{12}$	106,8	$106,\!8$	106, 8	106,8



	conforn	nação A	conforn	nação B
	syn	anti	syn	anti
comprimentos				
de ligação				
$C_{6} - C_{7}$	$1,\!383$	1,383	1,383	$1,\!383$
$C_7 - C_8$	$1,\!433$	1,433	1,433	$1,\!433$
$C_{8} - C_{9}$	$1,\!398$	1,398	1,396	$1,\!397$
$C_9 - C_{10}$	$1,\!425$	1,426	1,423	$1,\!423$
$C_{10} - C_{11}$	$1,\!389$	1,389	1,390	$1,\!390$
$C_{11} - C_{12}$	$1,\!416$	1,416	1,415	$1,\!416$
$C_{12} - C_{13}$	$1,\!406$	1,406	1,406	$1,\!405$
$C_{13} - C_{14}$	$1,\!415$	1,416	1,415	$1,\!416$
$C_{14} - C_{15}$	$1,\!398$	1,396	1,399	$1,\!398$
$C_{15} - C_{16}$	1,412	1,413	1,410	$1,\!411$
$C_{16} - C_{17}$	$1,\!410$	1,410	1,408	$1,\!409$
$C_{17} - C_{18}$	$1,\!416$	1,416	1,416	$1,\!416$
$C_{18} - C_{19}$	$1,\!410$	1,410	1,410	$1,\!410$
$C_{19} - C_{20}$	$1,\!409$	1,410	1,410	$1,\!410$
$C_5 - O$	$1,\!385$	1,387	1,387	$1,\!387$
$C_9 - S$	1,736	1,737	1,738	1,738
$C_{13} - S$	1,745	1,745	1,746	1,747
$C_{17} - O$	1,392	1,392	1,392	$1,\!392$
ângulos entre				
átomos				
$C_6 - C_7 - C_8$	107,2	107,2	107,1	$107,\! 1$
$C_7 - C_8 - C_9$	130,7	$130,\!2$	130,9	$131,\!1$
$C_8 - C_9 - C_1 0$	$121,\!9$	$121,\!5$	124,7	$124,\! 6$
$C_9 - C_{10} - C_{11}$	$113,\! 1$	$113,\!1$	112,8	$112,\!9$
$C_{10} - C_{11} - C_{12}$	$113,\!1$	$113,\!2$	113,3	113,4
$C_{11} - C_{12} - C_{13}$	$125,\!1$	$121,\!1$	124,9	$125,\!1$
$C_{12} - C_{13} - C_{14}$	124,7	$124,\!3$	124,8	$124,\! 6$
$C_{13} - C_{14} - C_{15}$	113,0	$113,\!1$	112,8	$113,\!3$
$C_{14} - C_{15} - C_{16}$	$113,\!3$	$113,\!3$	$112,\! 6$	$113,\!1$
$C_{15} - C_{16} - C_{17}$	122,7	$122,\!3$	125,9	$125,\!5$
$C_{16} - C_{17} - C_{18}$	$130,\!1$	$129,\! 6$	131,7	$131,\!2$
$C_{17} - C_{18} - C_{19}$	106,8	106, 8	$106,\! 6$	106,7
$C_{18} - C_{19} - C_{20}$	106,9	106, 9	106, 6	106,9

Tabela 4.2: Geometria de equilíbrio dos oligômeros oxidados de 9 anéis, das quatro conformações de poli(SOS), segundo cálculos UHF/PM3. Comprimentos de ligação em Å e ângulos em graus. XYX=SOS.



de 9 anéis. Este critério foi aplicado para as demais conformações, de modo que os resultados se encontram na Tab. 4.2.

O critério escolhido para a análise da formação do defeito tipo pólaron nos poli(heterocíclicos), isto é, o comportamento das ligações carbono-carbono, tem sido adotado por vários autores em estudos análogos para oligotiofenos [69, 74]. Esta escolha mostra-se bastante razoável, pois os comprimentos das ligações  $C_{\alpha} - S$  e  $C_{\alpha} - O$  apresentam pequenas variações entre as situações neutra e com carga.

Finalmente, deve-se ressaltar que a aplicação do formalismo ROHF/AM1 em oligotiofenos oxidados, também indicou a formação de uma estrutura quinóide na região central da cadeia, porém constituída por 5 anéis [28].

Como descrito na seção 4.2, os cooligômeros duplamente oxidados receberam um tratamento análogo. Para a conformação B *anti* plana de poli(OSO), é apresentado o comportamento do excesso de carga ( $\Delta Q$ ), em função dos átomos de carbono, em oligômeros duplamente oxidados de 12 e 15 anéis (Fig. 4.5 (a) e (b)). Foi observado que a carga se distribui simetricamente em relação ao centro do oligômero, que corresponde à ligação entre dois anéis de furano para o oligômero de 12 anéis e, a um anel do tipo tiofeno, para 15 anéis. De modo análogo para a conformação B *anti* plana de poli(SOS), porém a distribuição de carga está centrada na ligação entre dois anéis de tiofeno (12 anéis) ou em um anel do tipo furano (15 anéis). Esta separação espacial da carga positiva adicionada indica que a interação coulombiana entre estas cargas é mais intensa que a interação destas com os átomos do sistema, como anteriormente encontrado para o defeito tipo pólaron. Logo, o defeito tipo bipólaron pode se apresentar de duas formas distintas nos poli(tri-heterocíclicos): formando estruturas cuja parte central corresponde a um anel heterocíclico ou à ligação entre dois anéis.

Novamente, foram introduzidos cooligômeros de tamanho intermediário para a análise da evolução da estrutura do defeito tipo bipólaron em função do número de anéis do sistema. Para a estrutura cuja parte central corresponde à ligação entre dois anéis, o estudo foi feito utilizando oligômeros B *anti* planos de poli(OSO), enquanto para a estrutura cuja parte central corresponde a um anel heterocíclico, oligômeros B *anti* planos de poli(SOS).



Figura 4.5: Comportamento do excesso de carga ( $\Delta Q$ ), em função dos átomos de carbono, em oligômeros duplamente oxidados de 12 e 15 anéis de poli(OSO) e poli(SOS).

O comportamento das ligações carbono-carbono, dos oligômeros duplamente oxidados de 8, 10, 12 e 14 anéis da conformação B *anti* plana de poli(OSO) (Fig. 4.6), mostra que as principais alterações estão concentradas na região central, pois as ligações  $C_{\alpha} - C_{\beta} \in C_{\beta} - C_{\beta}$  estão ao redor de 1.46Å e 1.35Å, respectivamente, enquanto para os sistemas neutros foram encontrados os valores: 1,38Å e 1,43Å. Além disso, estas modificações diminuem à medida que se dirige para as extremidades das cadeias dos oligômeros. Há uma região de estrutura quinóide, de tamanho bem definido, que se estende ao longo dos oito anéis centrais. Diferente do defeito tipo pólaron, a região onde as ligações carbono-carbono tendêm a um mesmo valor, isto é, 1,40 Å, permanece constante com o aumento do tamanho do oligômero, bem como apresenta uma extensão finita (1 anel), como pode-se verificar através dos resultados referentes aos oligômeros carregados de 12 e 14 anéis. Dessa forma, os cálculos RHF/PM3 indicam que a introdução de duas cargas positivas provoca modificações locais nas cadeias dos cooligômeros, em oposição ao formalismo UHF/PM3 aplicado para o defeito tipo pólaron.

Em relação à estrutura quinóide (8 anéis), sua descrição pode ser extraída da



Figura 4.6: Evolução dos comprimentos de ligação carbono-carbono, em função do número de átomos, para os oligômeros duplamente oxidados de poli(OSO) A numeração das ligações C-C segue a figura acima.

geometria de equilíbrio do oligômero carregado de 10 anéis, já que os resultados referentes aos oligômeros oxidados de 10, 12 e 14 anéis, para as ligações carbonocarbono localizadas na parte central das cadeias, são invariantes.

O segundo tipo de simetria para a distribuição da carga positiva foi estudado através de oligômeros constituídos por um número ímpar de anéis, ou seja, 7, 9, 11, 13 e 15 anéis da conformação B *anti* plana de poli(SOS). Vale ressaltar que a parte central das cadeias destes oligômeros corresponde a um anel do tipo furano.

De um modo geral, foram encontradas (Fig.4.7) as mesmas características dos oligômeros de poli(OSO). Nesse caso, a região quinóide, bem definida, se estende ao longo dos 7 anéis centrais dos oligômeros carregados, de modo que sua descrição pode ser obtida a partir da geometria de equilíbiro do oligômero de 11 anéis duplamente oxidado. Nota-se a concordância entre os resultados referentes ao oligômeros carregados de 11, 13 e 15 anéis para esta região.



Figura 4.7: Evolução dos comprimentos de ligação carbono-carbono, em função do número de átomos, para os oligômeros duplamente oxidados de poli(SOS) A numeração das ligações C-C segue a figura acima.

Os dois critérios acima estabelecidos para a descrição da estrutura quinóide das conformações B *anti* planas de poli(OSO) e poli(SOS) foi estendido para as demais conformações, de modo que a Tab. 4.3 indica os resultados encontrados para a geometria de equilíbrio dos oligômeros de 10 anéis carregados, enquanto a Tab. 4.4 relata os resultados obtidos para os oligômeros duplamente oxidados de 11 anéis de poli(OSO) e poli(SOS). Foi verificado que não há diferenças significativas entre as ligações carbono-carbono, carbono-heteroátomo, bem como para os ângulos internos entre as quatro conformações, seja de poli(OSO), seja de poli(SOS).

Em analogia ao defeito tipo pólaron, restringindo-se apenas à região de carácter quinóide da geometria dos cooligômeros carregados para a definição do defeito tipo bipólaron, então esta estrutura se estende entre 7 e 8 anéis, dependendo da simetria considerada. Este resultado está de acordo com cálculos análogos RHF/AM1 realizados para radicais dicátion de oligotiofenos [74].

Tabela 4.3: Geometria de equilíbrio dos oligômeros duplamente oxidados de 10 anéis, das quatro conformações de poli(OSO) e poli(SOS), segundo cálculos RHF/PM3. Comprimentos de ligação em Å e ângulos em graus. A numeração dos átomos segue a Fig. 4.1. XYXX = OSOO ou SOSS.

	Oligômeros OSO				Oligôme	ros SOS		
	A syn	A anti	B syn	B anti	 A syn	A anti	B syn	B anti
comprimentos								
de ligação								
$C_1 - C_{1'}$	1,351	$1,\!351$	1,351	$1,\!351$	$1,\!352$	$1,\!351$	$1,\!351$	1,351
$C_1 - C_2$	1,466	$1,\!464$	1,466	$1,\!464$	$1,\!462$	$1,\!460$	$1,\!461$	1,461
$C_2 - C_3$	$1,\!354$	$1,\!355$	1,355	$1,\!355$	$1,\!349$	$1,\!350$	$1,\!350$	1,351
$C_{3} - C_{4}$	1,468	$1,\!467$	1,467	$1,\!467$	$1,\!462$	$1,\!461$	$1,\!459$	1,459
$C_{4} - C_{5}$	1,363	$1,\!360$	1,359	$1,\!359$	$1,\!357$	$1,\!357$	$1,\!355$	1,355
$C_{5} - C_{6}$	1,449	$1,\!451$	1,448	$1,\!449$	$1,\!458$	$1,\!458$	$1,\!459$	1,459
$C_{6} - C_{7}$	1,359	$1,\!358$	1,361	$1,\!359$	1,363	$1,\!362$	1,362	1,362
$C_7 - C_8$	1,445	$1,\!448$	1,445	$1,\!446$	$1,\!455$	$1,\!456$	$1,\!456$	1,456
$C_{8} - C_{9}$	1,382	$1,\!374$	$1,\!374$	$1,\!372$	$1,\!383$	$1,\!380$	$1,\!379$	1,379
$C_9 - C_{10}$	1,431	$1,\!438$	1,437	$1,\!439$	$1,\!429$	$1,\!431$	$1,\!429$	1,429
$C_{10} - C_{11}$	1,386	$1,\!380$	1,381	$1,\!379$	$1,\!378$	$1,\!376$	$1,\!378$	1,378
$C_{11} - C_{12}$	1,423	$1,\!431$	1,431	$1,\!432$	$1,\!420$	$1,\!422$	$1,\!422$	1,422
$C_{12} - C_{13}$	1,410	$1,\!402$	1,403	$1,\!401$	$1,\!409$	$1,\!405$	$1,\!405$	1,402
$C_{13} - C_{14}$	1,401	$1,\!408$	1,408	$1,\!409$	$1,\!403$	$1,\!405$	$1,\!405$	1,406
$C_{14} - C_{15}$	1,413	$1,\!405$	1,406	$1,\!404$	$1,\!402$	$1,\!398$	$1,\!400$	1,399
$C_{15} - C_{16}$	1,399	$1,\!406$	1,405	$1,\!407$	$1,\!397$	$1,\!400$	$1,\!397$	1,398
$C_1 - X$	1,407	$1,\!408$	1,406	$1,\!409$	1,766	1,773	1,766	1,772
$C_5 - Y$	1,767	1,770	1,769	1,769	$1,\!416$	$1,\!416$	$1,\!417$	1,417
$C_9 - X$	1,411	$1,\!414$	1,414	$1,\!414$	1,758	1,758	1,758	1,758
$C_{13} - X$	1,374	1,369	1,372	$1,\!369$	1,731	1,726	1,730	1,727
$\hat{a}$ ngulos entre								
$\operatorname{\acute{a}tomos}$								
$C_1 - C_2 - C_3$	107,4	107,5	107,5	$107,\!5$	$114,\!1$	$114,\!1$	$114,\!2$	114,2
$C_2 - C_3 - C_4$	$107,\! 6$	$107,\!8$	$107,\! 6$	107,7	$113,\!9$	$114,\!1$	113,7	113,9
$C_3 - C_4 - C_5$	127,9	129,5	$129,\! 6$	130,3	$121,\!4$	$121,\!9$	$124,\!9$	124,9
$C_4 - C_5 - C_6$	121,1	$122,\!4$	$125,\!9$	$^{125,5}$	130,4	130,7	131,5	131,5
$C_5 - C_6 - C_7$	113,7	$113,\!8$	$113,\! 6$	113,7	$107,\! 6$	107,7	$107,\! 6$	$107,\! 6$
$C_6 - C_7 - C_8$	113,7	$113,\!8$	113,7	113,7	107,4	107,4	$107,\!4$	107,4
$C_7 - C_8 - C_9$	120,5	$121,\!5$	$124,\!8$	$124,\! 6$	$128,\!9$	129,2	$129,\!9$	129,9
$C_8 - C_9 - C_{10}$	130,2	130,9	$131,\! 6$	$131,\!9$	$122,\!1$	$122,\!2$	$125,\!4$	125,4
$C_9 - C_{10} - C_{11}$	107, 3	$107,\!5$	107,4	$107,\!5$	$113,\!1$	$113,\!2$	$112,\!9$	112,9
$C_{10} - C_{11} - C_{12}$	106,7	106, 9	106,9	106, 9	$113,\!4$	$113,\!4$	$^{113,5}$	113,5
$C_{11} - C_{12} - C_{13}$	128,4	130,7	128,4	130,8	$122,\!9$	123,7	$123,\!4$	124,0
$C_{12} - C_{13} - C_{14}$	129,8	$132,\!9$	130,0	132,7	$123,\!3$	$^{125,3}$	123,7	125,1
$C_{13} - C_{14} - C_{15}$	$106,\! 6$	106,7	106,7	$106,\!8$	$112,\!8$	$112,\!8$	$113,\! 0$	113,0
$C_{14} - C_{15} - C_{16}$	106.8	106.9	106.8	106.9	113.0	113.1	112.8	112.8

Tabela 4.4: Geometria de equilíbrio dos oligômeros duplamente oxidados de 11 anéis, das quatro conformações de poli(OSO) e poli(SOS), segundo cálculos RHF/PM3. Comprimentos de ligação em Å e ângulos em graus. A numeração dos átomos segue a Fig. 4.2. YXXY = SOOS ou OSSO.

		Oligôme	ros OSO			Oligôme	eros SOS	
	A syn	A anti	B $syn$	B anti	A syn	A anti	B syn	B anti
comprimentos								
de ligação								
$C_{6} - C_{7}$	1,348	$1,\!349$	1,351	$1,\!351$	$1,\!353$	$1,\!354$	$1,\!353$	$1,\!354$
$C_7 - C_8$	1,463	1,462	1,459	$1,\!460$	$1,\!470$	$1,\!470$	$1,\!469$	1,469
$C_{8} - C_{9}$	$1,\!354$	$1,\!353$	1,352	$1,\!352$	$1,\!355$	$1,\!355$	$1,\!354$	$1,\!354$
$C_9 - C_{10}$	1,465	$1,\!465$	1,465	$1,\!464$	$1,\!458$	$1,\!457$	$1,\!456$	1,455
$C_{10} - C_{11}$	$1,\!358$	$1,\!358$	1,358	$1,\!358$	$1,\!353$	$1,\!354$	$1,\!354$	1,355
$C_{11} - C_{12}$	1,460	$1,\!460$	1,461	$1,\!460$	$1,\!454$	$1,\!453$	$1,\!454$	$1,\!454$
$C_{12} - C_{13}$	1,369	1,368	1,367	$1,\!367$	$1,\!369$	$1,\!367$	$1,\!366$	1,366
$C_{13} - C_{14}$	$1,\!440$	$1,\!441$	1,443	$1,\!443$	$1,\!441$	$1,\!441$	$1,\!443$	1,442
$C_{14} - C_{15}$	1,376	$1,\!375$	1,374	$1,\!374$	$1,\!367$	$1,\!367$	$1,\!366$	$1,\!357$
$C_{15} - C_{16}$	1,438	$1,\!440$	$1,\!440$	$1,\!441$	$1,\!436$	$1,\!437$	$1,\!436$	$1,\!436$
$C_{16} - C_{17}$	1,405	$1,\!400$	1,399	$1,\!398$	$1,\!393$	$1,\!391$	$1,\!387$	1,388
$C_{17} - C_{18}$	1,409	$1,\!413$	1,411	$1,\!413$	$1,\!419$	$1,\!420$	$1,\!423$	1,423
$C_{18} - C_{19}$	1,396	$1,\!392$	1,395	$1,\!394$	$1,\!397$	$1,\!396$	$1,\!393$	1,393
$C_{19} - C_{20}$	1,401	$1,\!406$	1,403	$1,\!404$	$1,\!413$	$1,\!415$	$1,\!417$	1,417
$C_5 - Y$	1,766	1,766	1,766	1,766	$1,\!399$	$1,\!399$	$1,\!399$	1,399
$C_9 - X$	1,415	$1,\!414$	1,415	$1,\!414$	1,773	1,771	1,773	1,771
$C_{13} - X$	1,412	$1,\!415$	1,413	$1,\!416$	1,760	1,767	1,762	1,767
$C_{17} - Y$	1,747	1,750	1,748	1,749	$1,\!406$	$1,\!407$	$1,\!408$	1,408
ângulos entre								
átomos								
$C_6 - C_7 - C_8$	114,1	$114,\! 1$	114,0	$114,\! 0$	107,7	107,7	107,7	107,7
$C_7 - C_8 - C_9$	120,9	$121,\!9$	125, 5	$125,\!2$	129,4	129,7	$^{130,5}$	130,5
$C_8 - C_9 - C_1 0$	129,3	130,4	130,8	$131,\!2$	$122,\!1$	$122,\!4$	$125,\!4$	125,4
$C_9 - C_{10} - C_{11}$	107,8	$107,\!9$	107,7	$107,\!8$	$^{113,7}$	$113,\!9$	$113,\!5$	113,7
$C_{10} - C_{11} - C_{12}$	107,2	$107,\!3$	107,3	$107,\!3$	$114,\! 0$	$113,\!9$	$114,\! 1$	114,1
$C_{11} - C_{12} - C_{13}$	$127,\!3$	$130,\! 6$	128,1	130,7	$122,\!1$	$123,\!8$	$122,\!8$	124,1
$C_{12} - C_{13} - C_{14}$	129,3	132,7	129,9	$132,\! 6$	$122,\!8$	$^{125,3}$	$123,\!5$	125, 1
$C_{13} - C_{14} - C_{15}$	107,1	107,2	107,2	$107,\!3$	113,4	113,4	$113,\! 6$	$113,\! 6$
$C_{14} - C_{15} - C_{16}$	107,2	107,4	107,2	$107,\!3$	$113,\!4$	$113,\! 6$	$113,\!3$	113,4
$C_{15} - C_{16} - C_{17}$	128,7	$129,\!5$	129,8	130,1	$121,\!3$	$121,\!5$	$124,\!4$	124,3
$C_{16} - C_{17} - C_{18}$	$121,\! 6$	$122,\!2$	125,5	$125,\!3$	130,8	$131,\!1$	$132,\!1$	132,1
$C_{17} - C_{18} - C_{19}$	112,8	$112,\!9$	112,7	$112,\!8$	$107,\! 1$	$107,\! 1$	$107,\! 1$	107,1
$C_{18} - C_{19} - C_{20}$	113,1	113,1	113,0	113,0	106,9	106,9	106,9	106,9

#### 4.4 Espectro de absorção UV-visível

Após a determinação da descrição geométrica dos defeitos tipo pólaron e bipólaron, o espectro de absorção UV-visível destas estruturas foi simulado. Em relação ao defeito tipo pólaron em poli(OSO), foram considerados sistemas formados por 4 e 6 anéis das quatro diferentes configurações, que correspondem à região central da geometria de equilíbrio dos oligômeros oxidados constituídos por 10 anéis. Os oligômeros de poli(SOS) receberam um tratamento análogo, porém considerando sistemas formados por 3, 5 e 7 anéis, cuja descrição é proveniente da geometria de equilíbrio dos oligômeros oxidados de 9 anéis. Dessa forma, procurou-se seguir a simetria em relação à distribuição da carga positiva adicionada, bem como analisar seus efeitos em diferentes níveis. A escolha da simetria dos oligômeros de tamanho intermediário é análoga ao capítulo anterior (Fig. 3.9).

A Fig. 4.8 ilustra o espectro simulado para os oligômeros de 6 anéis das quatro conformações de poli(OSO), enquanto na Tab. 4.5 estão destacadas as propriedades das absorções relacionadas com as transições eletrônicas entre o último estado ocupado, que será denominado de HOMO, e os estados semi-preenchido e vazio de mais baixa energia, denominados de P1 e P2 respectivamente, devido à relação com o defeito tipo pólaron (Fig. 1.4). É importante mencionar que o número de configurações utilizadas no cálculo CI é suficiente para descrever apropriadamente apenas as absorções de mais baixa energia (< 3, 00eV), de modo que as demais absorções não serão consideradas.

Em relação aos oligômeros de 6 anéis, nota-se que a energia das absorções consideradas independe da conformação. Há duas absorções cujas funções de onda CI essencialmente misturam os termos  $|H \rightarrow P1\rangle$  e  $|P1 \rightarrow P2\rangle$ : a primeira destas absorções, cuja energia está em torno de 0,76 eV, apresenta um valor desprezível para a força de oscilador, enquanto a segunda absorção, localizada ao redor de 1,50 eV, se destaca no espectro de absorção UV-visível dos cooligômeros. Como a energia destas absorções são menores do que a energia de *gap* associada aos respectivos oligômeros neutros de poli(OSO), então, pode-se afirmar, que foram formados estados na região de *gap*. Como discutido no cap. 1, esta é uma característica da estrutura eletrônica de sistemas que apresentam defeitos conformacionais do tipo pólaron.



Figura 4.8: Espectro de absorção UV-visível simulado dos oligômeros oxidados de 6 anéis, das quatro conformações de poli(OSO), segundo cálculos ZINDO/S.

Além disso, para as conformações A e B syn planas, cujos oligômeros apresentam simetria  $C_{2v}$ , destaca-se uma terceira absorção, localizada em torno de 3,00 eV. Sua função de onda CI é dominada pelo termo  $|H \rightarrow P2\rangle$ . Por outro lado, para as conformação A e B *anti* planas, cujos oligômeros apresentam simetria  $C_{2h}$ , a intensidade desta absorção é desprezível. As mesmas características foram encontradas para os oligômeros de 4 anéis. Dessa forma, em analogia aos resultados encontrados para o espectro de absorção UV-visível dos oligômeros neutros de poli(OSO), a análise da força de oscilador associada às absorções de mais baixa energia permite a distinção entre as conformações *syn* e *anti*.

Foi também observado que o aumento do oligômero provoca um decréscimo nos coeficientes dos termos  $|H \rightarrow P1\rangle$  e  $|P1 \rightarrow P2\rangle$ , relacionados às duas primeiras absorções discutidas, e no coeficiente do termo  $|H \rightarrow P2\rangle$ , associado à terceira absorção, bem como um desvio para o vermelho nas energias das absorções destacadas.

Para os oligômeros de 7 anéis de poli(SOS), a introdução da carga positiva também provocou o surgimento de estados eletrônicos na região de gap, pois há duas absorções ao redor de 0,64 eV e 1,31 eV (Fig. 4.9), cuja função de onda CI

é dominada pelos termos  $|H \to P1\rangle$  e  $|P1 \to P2\rangle$  (Tab. 4.6). Apenas para os oligômeros tipo A syn e anti, há uma terceira absorção, localizada em torno de 2,67 eV e descrita pelo termo  $|H \to P2\rangle$ , que se destaca no espectro. Estes aspectos também foram encontrados para os oligômeros de 3 e 5 anéis. Dessa forma, o espectro de absorção UV-visível dos oligômeros de poli(SOS) apresenta um conjunto de estruturas para as conformações A e outro distinto para as conformações B. Diferente de poli(OSO), o fator que determina a separação entre as quatro conformações é o tipo de monômero (A ou B).

As energias das três absorções consideradas independem da conformação e apresentam um desvio para o vermelho com o aumento do tamanho do oligômero. Nesse caso, todos os oligômeros (tipo A e B) considerados pertencem ao grupo de simetria  $C_{2v}$ .

Além disso, o HOMO dos sistemas estudados é essencialmente descrito pelos orbitais  $2p_z$  dos átomos de carbono, espalhando-se ao longo da cadeia do oligômero (eq. 2.15). Por outro lado, os orbitais moleculares P1 e P2 estão localizados na parte central dos oligômeros, pois apenas os orbitais  $2p_z$  dos átomos de carbono presentes nesta região dominam a expansão (2.15) destes orbitais moleculares.

Finalmente, deve-se ressaltar que o modelo usualmente adotado para o estudo do politiofeno, aqui representado pelas conformações B *anti* planas, indica uma única absorção no espectro de absorção UV-visível dos oligômeros oxidados, sejam estes constituídos por um número par de anéis (simetria  $C_{2h}$ ), sejam formados por um número ímpar de anéis (simetria  $C_{2v}$ ). Por outro lado, à medida que anéis ligados de forma *syn* são introduzidos, uma nova absorção, relacionada aos estados eletrônicos de pólaron, se destaca no espectro, em alguns casos, de oligômeros constituídos por um número par e ímpar de anéis. Logo, seria possível identificar a forma como os anéis estão conectados através do espectro associado ao sistema.

Como não foram encontradas medidas do espectro de absorção UV-visível dos poli(tri-hetero-

cíclicos), esta metodologia foi estendida para oligofuranos e oligotiofenos, com carga +1, constituídos por 6 e 7 anéis ligados de forma *anti* plana, de modo que os resultados encontrados estão na Fig. 4.10 e na Tab. 4.9. Nota-se que o espectro

Número	f.o.	energia	Ψ	CI
de anéis		0		
A - syn plana				
4	0,012	0,76	$-0,72 P1 \rightarrow P2\rangle$	$+0,46 H \rightarrow P1\rangle$
	0,778	$1,\!69$	$-0,69 H \rightarrow P1\rangle$	$-0,54 P1 \rightarrow P2\rangle$
	0,763	$3,\!61$	$-0,83 H \rightarrow P2\rangle$	$-0,84 H \rightarrow P2\rangle$
6	0,002	0,75	$-0,69 P1 \rightarrow P2\rangle$	$-0,47 H \rightarrow P1\rangle$
	0,853	$1,\!44$	$-0,67 H \rightarrow P1\rangle$	$+0,55 P1 \rightarrow P2\rangle$
	$1,\!613$	$3,\!01$	$+0,77 H \rightarrow P2\rangle$	$+0,78 H \rightarrow P2\rangle$
A (1 1				
A - anti plana	0.016	0.76		0.46 U. D1
4	0,010	0,70	$+0, 72 P1 \rightarrow P2\rangle$ +0, 70 U $\rightarrow$ D1	$-0, 40   H \rightarrow P1 \rangle$ + 0.54   D1 $\rightarrow$ D2
	0,937	1,10	$+0, 70 H \rightarrow P1\rangle$	$+0, 54 P1 \rightarrow P2\rangle$
C	0,000	5,98 0.74	$-0, 80 \Pi \rightarrow P2\rangle$ $0.69 D1 \rightarrow D2\rangle$	$-0, 64   \Pi \rightarrow P2 \rangle$ $0, 47   \Pi \rightarrow P1 \rangle$
0	0,004	0,74	$-0,08 P1 \rightarrow P2\rangle$ +0.65 U > D1>	$-0,47 H \rightarrow P1\rangle$
	1,327	1,40	$+0,00 H \rightarrow P1\rangle$	$-0,55 P1 \rightarrow P2\rangle$
	0,057	$^{3,10}$	$+0, 78 H \rightarrow P2\rangle$	$+0, 78 H \rightarrow P2\rangle$
B - <i>syn</i> plana				
4	0,011	0,77	$+0,73 P1 \rightarrow P2\rangle$	$+0,46 H \rightarrow P1\rangle$
	0,705	$1,\!67$	$+0,70 H \rightarrow P1\rangle$	$-0,54 P1 \rightarrow P2\rangle$
	0,802	$^{3,62}$	$+0,83 H \rightarrow P2\rangle$	$+0,83 H \rightarrow P2\rangle$
6	0,005	0,75	$+0,68 P1 \rightarrow P2\rangle$	$+0,45 H \rightarrow P1\rangle$
	1,062	$1,\!45$	$+0,64 H \rightarrow P1\rangle$	$-0,57 P1 \rightarrow P2\rangle$
	0,757	$2,\!93$	$-0,80 H \rightarrow P2\rangle$	$+0,77 H \rightarrow P2\rangle$
в - <i>anti</i> plana	0.015	0.77		0.46 IID1
4	0,015	0,77	$+0, (2 P1 \rightarrow P2)$	$-0,40 H \rightarrow P1\rangle$
	0,903	1,69	$-0, 70 H \rightarrow P1\rangle$	$-0.54 P1 \rightarrow P2\rangle$
C	0,000	3,57	$+0,85 H \rightarrow P2\rangle$	$+0.85 H \rightarrow P2\rangle$
6	0,006	0,75	$-0, 07 P1 \rightarrow P2\rangle$	$-0, 40   H \rightarrow P1 \rangle$
	1,370	1,47	$+0,04 H \rightarrow H\rangle$	$-0.57 P1 \rightarrow P2\rangle$
	0,068	2,91	$+0,80 H \rightarrow P2\rangle$	$+0, ( H \rightarrow P2\rangle$

Tabela 4.5: Energia (eV), força de oscilador (f.o.) e função de onda C.I. das principais absorções de oligômeros oxidados de poli(OSO).

Número	f.o.	energia	Ψ	
de anéis		0		
A - syn-gauche				
3	0,025	$0,\!95$	$-0,78 P1 \rightarrow P2\rangle$	$+0,44 H \rightarrow P1\rangle$
	0,727	$1,\!84$	$+0,75 H \rightarrow P1\rangle$	$+0,47 P1 \rightarrow P2\rangle$
	$0,\!330$	4,32	$+0,79 H \rightarrow P2\rangle$	$+0,76 H \rightarrow P2\rangle$
5	0,019	$0,\!64$	$-0,71 P1 \rightarrow P2\rangle$	$+0,44 H \rightarrow P1\rangle$
	$1,\!039$	$1,\!54$	$+0,63 H \rightarrow P1\rangle$	$+0,56 P1 \rightarrow P2\rangle$
	$0,\!931$	$^{3,16}$	$-0,85 H \rightarrow P2\rangle$	$-0,82 H \rightarrow P2\rangle$
7	0,007	$0,\!65$	$-0,66 P1 \rightarrow P2\rangle$	$+0,43 H \rightarrow P1\rangle$
	$1,\!084$	1,31	$-0,65 H \rightarrow P1\rangle$	$-0,54 P1 \rightarrow P2\rangle$
	$1,\!633$	2,70	$-0,85 H \rightarrow P2\rangle$	$-0,80 H \rightarrow P2\rangle$
A - anti-gauche				
5	0.019	0.63	$+0.71 P1 \rightarrow P2\rangle$	$+0.44 H \rightarrow P1\rangle$
Ŭ	0.991	1.52	$+0.64 H \rightarrow P1\rangle$	$-0.56 P1 \rightarrow P2\rangle$
	0.986	3.16	$+0.85 H \rightarrow P2\rangle$	$+0.81 H \rightarrow P2\rangle$
7	0.009	0.64	$+0.66 P1 \rightarrow P2\rangle$	$+0.43 H \rightarrow P1\rangle$
	1.265	1.31	$+0.65 H \rightarrow P1\rangle$	$-0.54 P1 \rightarrow P2\rangle$
	0.984	2.69	$+0.84 H \rightarrow P2\rangle$	$+0.80 H \rightarrow P2\rangle$
	- )	,	, -, -, -, ,	, _, ,
B - syn-qauche				
3	0,023	0,95	$+0,77 P1 \rightarrow P2\rangle$	$+0,44 H \rightarrow P1\rangle$
	$0,\!658$	1,85	$-0,74 H \rightarrow P1\rangle$	$+0,49 P1 \rightarrow P2\rangle$
	0,202	4,32	$+0,82 H \rightarrow P2\rangle$	$+0,79 H \rightarrow P2\rangle$
5	0,023	$0,\!64$	$+0,71 P1 \rightarrow P2\rangle$	$-0, 45   H \rightarrow P1 \rangle$
	$1,\!235$	$1,\!55$	$+0,63 H \rightarrow P1\rangle$	$+0,57 P1 \rightarrow P2\rangle$
	0,054	$3,\!14$	$-0,83 H \rightarrow P2\rangle$	$-0,86 H \rightarrow P2\rangle$
7	0,011	$0,\!64$	$-0,66 P1 \rightarrow P2\rangle$	$-0, 43   H \rightarrow P1 \rangle$
	$1,\!595$	1,32	$+0,65 H \rightarrow P1\rangle$	$-0,54 P1 \rightarrow P2\rangle$
	0,060	$2,\!67$	$-0,85 H \rightarrow P2\rangle$	$-0,81 H \rightarrow P2\rangle$
B - anti-gauche				
5	0.024	0.64	$+0,71 P1 \rightarrow P2\rangle$	$+0, 44 H \rightarrow P1\rangle$
-	1,238	1,54	$+0, 64   H \rightarrow P1 \rangle$	$-0,57 P1 \rightarrow P2\rangle$
	0.041	3.14	$+0,86 H \rightarrow P2\rangle$	$+0,83 H \rightarrow P2\rangle$
7	0,011	0.64	$-0,66 P1 \rightarrow P2\rangle$	$-0, 44   H \rightarrow P1 \rangle$
	1,591	1,31	$+0,65 H \rightarrow P1\rangle$	$-0,54 P1 \rightarrow P2\rangle$
	$0,\!188$	$2,\!68$	$-0,85 H \rightarrow P2\rangle$	$-0, 81   H \rightarrow P2 \rangle$

Tabela 4.6: Energia (eV), força de oscilador (f.o.) e função de onda C.I. das principais absorções de oligômeros oxidados de poli(SOS)



Figura 4.9: Espectro de absorção UV-visível simulado dos oligômeros oxidados de 7 anéis, das quatro conformações de poli(SOS), segundo cálculos ZINDO/S.

associado aos cooligômeros, neste caso representados pelas conformações B *anti* de poli(OSO) e poli(SOS), preservam as características dos oligômeros de polifurano e politiofeno.

Fichou *et al.* [29] realizaram medidas do espectro de absorção UV-visível de oligotiofenos  $\alpha$ -conjugados, em solução de  $CH_2Cl_2$ , dopados por  $FeCl_3$ . O espectro associado aos radicais cátion apresentou dois picos de intensidade equivalentes. No caso do hexâmero, estas absorções estavam localizadas em torno de 0,84 eV e 1,59 eV e foram associadas às transição eletrônicas que envolvem os estados de pólaron.

Como visto, as simulações propostas para os oligotiofenos carregados indicaram a presença de duas absorções, cujas energias são menores que a energia de *gap*, descritas por transições eletrônicas que envolvem os estados relacionados ao defeito conformacional. Entretanto, apenas a intensidade de uma dessas absorções foi corretamente reproduzida. A introdução de efeitos relacionados a solventes poderia, em princípio, aumentar o valor da força de oscilador da transição associada à absorção de mais baixa energia.

Em seguida, o defeito tipo bipólaron foi analisado. Nesse caso, a geometria de



Figura 4.10: Espectro de absorção UV-visível simulado de: (a)oligotiofenos e (b) oligofuranos oxidados; (c) oligotiofenos e (d) oligofuranos duplamente oxidados, constituídos por 6 (linha contínua) e 7 (linha tracejada) anéis, segundo cálculos ZINDO/S.

equilíbrio de oligômeros duplamente oxidados de 10 anéis permitiu a definição dos sistemas de 4 e 6 anéis, enquanto os resultados referentes aos oligômeros duplamente oxidados de 11 anéis foram utilizados para a escolha da geometria dos sistemas de 5 e 7 anéis. Assim, as duas possíveis estruturas para o defeito tipo bipólaron foram consideradas.

Os resultados obtidos para as quatro conformações de poli(OSO) e poli(SOS) se encontram nas Tab. 4.7 e 4.8, enquanto as Fig. 4.11 e 4.12 ilustram as curvas referentes aos cooligômeros de 6 e 7 anéis. Apenas as duas absorções de mais baixa energia são destacadas, pois estas estão relacionadas às transições eletrônicas entre o último orbital molecular ocupado (HOMO) e os dois orbitais moleculares de mais baixa energia desocupados, denominados de BP1 e BP2 (Fig. 1.4), os quais estão relacionadas ao defeito tipo bipólaron.

Restringindo-se apenas aos dois picos de mais baixa energia, verifica-se que os espectros referentes aos vários oligômeros são bastante semelhantes aos resultados



Figura 4.11: Espectro de absorção UV-visível simulado dos oligômeros de poli(OSO) duplamente oxidados, constituídos por 6 (linha contínua) e 7 (linha tracejada) anéis, segundo cálculos ZINDO/S.

obtidos para os respectivos cooligômeros neutros, exceto por um desvio para o vermelho das energias das duas absorções destacadas. Novamente, foi observada a ausência de correlação entre estas energias e a forma como os anéis estão ligados. A função de onda CI da absorção de mais baixa energia é dominada pelo termo  $|H \rightarrow BP1\rangle$ , enquanto a segunda absorção é caracterizada pela transição eletrônica HOMO para o estado BP2. Comparando-se a energia destas absorções com a energia de *gap* dos respectivos cooligômeros neutros, verificou-se que a introdução da carga positiva provocou o surgimento de estados na região de *gap*, aspecto característico da estrutura eletrônica de um sistema que apresenta o defeito do tipo bipólaron. As transições eletrônicas HOMO para BP1 e HOMO para BP2 são do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

Além disso, a análise da intensidade das duas absorções de mais baixa energia permite por um lado a separação entre os oligômeros syn e anti de poli(OSO) e, por outro lado, a distinção entre as conformações tipo A e tipo B de poli(SOS), de modo análogo ao procedimento descrito para os cooligômeros neutros e com carga +1. As energias das duas absorções consideradas apresentam um desvio para o vermelho



Figura 4.12: Espectro de absorção UV-visível simulado dos oligômeros de poli(SOS) duplamente oxidados, constituídos por 6 (linha contínua) e 7 (linha tracejada) anéis, segundo cálculos ZINDO/S.

com o aumento do tamanho do oligômero, além de seguir uma relação linear com o inverso do número de anéis deste.

Esta metodologia semi-empírica também foi estendida para oligofuranos e oligotiofenos duplamente oxidados, *anti* planos, de modo que o espectro de absorção UV-visível simulado para os oligômeros de 6 e 7 anéis é apresentado na Fig. 4.8. Medidas do espectro de absorção UV-visível de hexatiofenos dicátions em solução [30] indicaram a presença de uma absorção intensa, em torno de 1,14 eV, e outro pico de menor intensidade, em torno de 2,25 eV, que foram relacionadas às transições eletrônicas entre o HOMO e os dois estados eletrônicos de bipólaron, respectivamente. A Tab. 4.10 indica os valores observados para oligotiofenos de 7 anéis.

Nota-se que os resultados referentes aos oligômeros B *anti*planos reproduzem de modo bastante razoável as características observadas experimentalmente, exceto o valor da energia da absorção mais intensa. Um desvio sistemático entre os resultados teórico e experimental foi relatado em cálculos análogos realizados para oligotiofenos duplamente carregados [28]. Este comportamento pode estar relacionado à estrutura proposta para o defeito conformacional. Em outras palavras, correções aos valores da energia destas absorções poderiam ser obtidas, através de uma descrição para o defeito tipo bipólaron que apresentasse um carácter quinóide (número de anéis e relação entre as ligações  $C_{\alpha} - C_{\beta} \in C_{\alpha} - C_{\beta}$ ) menor que aquele calculado através da metodologia aqui utilizada.

Deve-se ressaltar que a variação linear da energia das duas absorções destacadas com o inverso do número de anéis do oligômero foi observada experimentalmente para radicais dicátion de oligotiofenos, em solução [77].

Entretanto, o modelo baseado em oligômeros B *anti* não é suficiente para a compreensão do espectro de absorção UV-visível de polifurano [9] e politiofeno [12], já que os resultados experimentais indicaram a presença de duas absorções, cujas energias são menores que a energia de *gap* dos polímeros. As simulações propostas para os poli(tri-heterocíclicos) mostraram que à medida que anéis ligados de forma *syn* plana são introduzidos nos oligômeros, as duas absorções que envolvem o HOMO e os estados eletrônicos associados ao defeito conformacional apresentaram um valor significativo para a força do oscilador. Em princípio, estes resultados poderiam ser estendidos para os polímeros puros.

Número	f.o.	energia		$\Psi_{CI}$
de anéis				
A - syn plana				
4	$1,\!595$	$2,\!38$	$-0,95 H \rightarrow BP1\rangle$	$+0,25 H-1 \rightarrow BP2\rangle$
	$0,\!403$	$_{3,15}$	$+0,95 H \rightarrow BP2\rangle$	$-0,19 H-1 \rightarrow BP1\rangle$
5	1,702	$2,\!14$	$+0,93 H \rightarrow BP1\rangle$	$+0,33 H-1 \rightarrow BP2\rangle$
	$0,\!628$	$2,\!81$	$+0,92 H \rightarrow BP2\rangle$	$+0,24 H-1 \rightarrow BP1\rangle$
6	$1,\!495$	$1,\!86$	$+0,90 H \rightarrow BP1\rangle$	$-0,34 H-1 \rightarrow BP2\rangle$
	$1,\!100$	$^{2,42}$	$-0,91 H \rightarrow BP2\rangle$	$+0,26 H-1 \rightarrow BP1\rangle$
7	$1,\!130$	1,76	$+0,88 H \rightarrow BP1\rangle$	$+0,38 H-1 \rightarrow BP2\rangle$
	$1,\!587$	$^{2,33}$	$-0,88 H \rightarrow BP2\rangle$	$-0,35 H-1 \rightarrow BP1\rangle$
A - <i>anti</i> plana				
4	$2,\!047$	$2,\!39$	$-0,95 H \rightarrow BP1\rangle$	$+0,25 H-1 \rightarrow BP2\rangle$
	0,000	$_{3,13}$	$+0,95 H \rightarrow BP2\rangle$	$-0,19 H-1 \rightarrow BP1\rangle$
5	1,739	$^{2,13}$	$+0,93 H \rightarrow BP1\rangle$	$-0,32 H-1 \rightarrow BP2\rangle$
	$0,\!601$	$2,\!80$	$+0,93 H \rightarrow BP2\rangle$	$-0,22 H-1 \rightarrow BP1\rangle$
6	$^{2,428}$	$1,\!91$	$+0,90 H \rightarrow BP1\rangle$	$-0,34 H-1 \rightarrow BP2\rangle$
	0,002	$2,\!46$	$+0,90 H \rightarrow BP2\rangle$	$-0,28 H-1 \rightarrow BP1\rangle$
7	$^{2,301}$	1,78	$-0,88 H \rightarrow BP1\rangle$	$-0,38 H-1 \rightarrow BP2\rangle$
	$0,\!586$	$2,\!32$	$-0,87 H \rightarrow BP2\rangle$	$-0,36 H-1 \rightarrow BP1\rangle$
B - <i>syn</i> plana		2.24		
4	1,570	2,36	$-0,96 H \rightarrow BP1\rangle$	$+0,24 H-1 \rightarrow BP2\rangle$
2	0,379	3,14	$+0,96 H \rightarrow BP2\rangle$	$+0, 19 H-1 \rightarrow BP1\rangle$
5	2,125	2,14	$-0,93 H \rightarrow BP1\rangle$	$+0,32 H-1 \rightarrow BP2\rangle$
0	0,188	2,79	$-0,92 H \rightarrow BP2\rangle$	$+0,24 H-1 \rightarrow BP1\rangle$
6	2,087	1,91	$+0,90 H \rightarrow BP1\rangle$	$-0,33 H-1 \rightarrow BP2\rangle$
_	0,515	2,48	$+0,91 H \rightarrow BP2\rangle$	$-0,25 H-1 \rightarrow BP1\rangle$
7	1,620	1,77	$-0,88 H \rightarrow BP1\rangle$	$-0,38 H-1 \rightarrow BP2\rangle$
	0,938	2,30	$-0,87 H \rightarrow BP2\rangle$	$-0,37 H-1 \rightarrow BP1\rangle$
D anti plana				
	2.067	0.90	$0.06   U \rangle DD1 \rangle$	$ 0.94 $ <b>U</b> $ 1.5009\rangle$
4	2,007	2,30	$-0, 90 \Pi \rightarrow DI 1 $ $+0, 06 H \rightarrow BP2\rangle$	$+0,24 II - I \rightarrow DI 2\rangle$ +0,10 H 1 > BD1
F	0,000	0,10 9.15	$\pm 0.90 \Pi \rightarrow DP2\rangle$ $\pm 0.03 H \rightarrow PD1\rangle$	$ \begin{array}{c} \mp 0, 19 11 - 1 \rightarrow DP1 \rangle \\ 0.29 H = 1 \land PD9 \rangle \end{array} $
J	2,220	$2,10 \\ 2,70$	$ \begin{array}{c} +0, 93 H \rightarrow DF1 \\ 0, 02 H \rightarrow PD2 \\ \end{array} $	$-0, 32 11 - 1 \rightarrow DF2\rangle$ $\pm 0.24 H - 1 \rightarrow PD1\rangle$
ß	0,140 2,649	2,19 1 09	$-0, 92 \Pi \rightarrow DP2\rangle$ $\pm 0, 00 H \land PD1\rangle$	$ \begin{array}{c} \mp 0, 44   H = 1 \rightarrow DF1 \\ 0.34   H = 1 \land BD2 \\ \end{array} $
U	2,040	2.48	$\pm 0.90 \Pi \rightarrow DF1\rangle$ $\pm 0.01 H \rightarrow BP9\rangle$	$\begin{array}{c} -0.34 II - 1 \rightarrow DF2 \\ 0.27 H  1 \rightarrow PD1 \end{array}$
7	2,001 2,766	2,40 1 70	$\pm 0.88 H \rightarrow BP1\rangle$	$-0, 27 11 - 1 \rightarrow DF1\rangle$ $\pm 0.38 H - 1 \rightarrow RP2\rangle$
1	2,700	1,19 9,29	$-0.87 H \rightarrow BP^{(1)}$	$-0.37 H - 1 \rightarrow BP1$
	0,007	⊿,9⊿	$=0,01 \Pi \rightarrow DP2\rangle$	$-0, 31 11 - 1 \rightarrow DP1\rangle$

Tabela 4.7: Energia (eV), força de oscilador (f.o.) e função de onda C.I. das absorções de mais baixa energia, de oligômeros duplamente oxidados de poli(OSO).

Numero	1.O.	energia		$\Psi_{CI}$
de anéis		0		
A - syn-gauche				
4	2,011	$2,\!44$	$+0,95 H \rightarrow BP1\rangle$	$+0,27 H-1 \rightarrow BP2\rangle$
	$0,\!154$	$_{3,13}$	$-0,95 H \rightarrow BP2\rangle$	$+0,20 H-1 \rightarrow BP1\rangle$
5	$1,\!960$	$^{2,12}$	$+0,92 H \rightarrow BP1\rangle$	$-0,33 H-1 \rightarrow BP2\rangle$
	$0,\!631$	2,78	$+0,92 H \rightarrow BP2\rangle$	$-0,26 H-1 \rightarrow BP1\rangle$
6	$1,\!808$	$1,\!97$	$+0,90 H \rightarrow BP1\rangle$	$-0,34 H-1 \rightarrow BP2\rangle$
	0,737	$^{2,49}$	$-0,91 H \rightarrow BP2\rangle$	$+0,26 H-1 \rightarrow BP1\rangle$
7	$1,\!863$	1,74	$+0,88 H \rightarrow BP1\rangle$	$+0,38 H-1 \rightarrow BP2\rangle$
	$1,\!265$	$^{2,26}$	$-0,88 H \rightarrow BP2\rangle$	$-0,35 H-1 \rightarrow BP1\rangle$
A - anti-gauche				
4	$2,\!152$	$2,\!44$	$+0,95 H \rightarrow BP1\rangle$	$-0,26 H-1 \rightarrow BP2\rangle$
	0,000	$_{3,13}$	$-0,95 H \rightarrow BP2\rangle$	$+0,20 H-1 \rightarrow BP1\rangle$
5	$1,\!930$	$^{2,11}$	$+0,92 H \rightarrow BP1\rangle$	$+0,32 H-1 \rightarrow BP2\rangle$
	$0,\!654$	2,78	$+0,93 H \rightarrow BP2\rangle$	$+0,24 H-1 \rightarrow BP1\rangle$
6	$2,\!379$	$1,\!98$	$+0,90 H \rightarrow BP1\rangle$	$-0,34 H-1 \rightarrow BP2\rangle$
	0,000	$2,\!48$	$+0,90 H \rightarrow BP2\rangle$	$-0,28 H-1 \rightarrow BP1\rangle$
7	$2,\!399$	1,75	$-0,88 H \rightarrow BP1\rangle$	$-0,38 H-1 \rightarrow BP2\rangle$
	$0,\!674$	$2,\!26$	$-0,87 H \rightarrow BP2\rangle$	$-0,36 H-1 \rightarrow BP1\rangle$
D our age of a				
$\mathbf{D}$ - syn-gauche	2 008	9.49	$0.05   U \rangle DD1 \rangle$	0.96 H  1.5DD
4	2,098	2,40	$-0,95 \Pi \rightarrow DF1\rangle$ $0.06 \Pi \rightarrow DP2\rangle$	$+0, 20 H-1 \rightarrow BF2\rangle$
F	0,379	0,10 0,10	$-0, 90 \Pi \rightarrow DP2\rangle$ $+0, 02 U \rightarrow DP1\rangle$	$+0, 20 \Pi - 1 \rightarrow BP1\rangle$
9	2,920	2,12	$+0,92 \Pi \rightarrow DP1\rangle$	$-0, 32   \Pi - 1 \rightarrow BP2 \rangle$
C	0,020	2,11	$-0,92 \Pi \rightarrow DP2\rangle$	$+0, 20 H-1 \rightarrow BP1\rangle$
0	2,489	1,98	$+0,90 H \rightarrow BP1\rangle$	$-0,33 H-1 \rightarrow BP2\rangle$
<del></del>	0,007	2,48	$+0,91 H \rightarrow BP2\rangle$	$-0, 25 H-1 \rightarrow BP1\rangle$
(	2,951	1,11	$-0,88 H \rightarrow BP1\rangle$	$-0,38 H-1 \rightarrow BP2\rangle$
	0,047	2,26	$-0,87 H \rightarrow BP2\rangle$	$-0, 37 H-1 \rightarrow BP1\rangle$
B - anti-gauche				
4	$2,\!198$	2,44	$-0,95 H \rightarrow BP1\rangle$	$+0,26 H-1 \rightarrow BP2\rangle$
-	0.000	3.13	$-0.95 H \rightarrow BP2\rangle$	$+0.20 H-1 \rightarrow BP1\rangle$
5	2,581	2.13	$+0.93 H \rightarrow BP1\rangle$	$+0,32 H-1 \rightarrow BP2\rangle$
ÿ	0.026	2.79	$-0.93 H \rightarrow BP2\rangle$	$-0.24 H-1 \rightarrow BP1\rangle$
6	2.494	1.98	$+0.90 H \rightarrow BP1\rangle$	$-0.34 H-1 \rightarrow BP2\rangle$
0	0,000	2.48	$+0.91 H \rightarrow BP2\rangle$	$-0.27 H-1 \rightarrow BP1\rangle$
7	2.938	$\frac{1}{1.77}$	$+0.88 H \rightarrow BP1\rangle$	$+0.38 H-1 \rightarrow BP2\rangle$
·	0.164	2.27	$-0.87 H \rightarrow BP2\rangle$	$-0, 37   H - 1 \rightarrow BP1 \rangle$

Tabela 4.8: Energia (eV), força de oscilador (f.o.) e função de onda C.I. das absorções de mais baixa energia, de oligômeros duplamente oxidados de poli(SOS)

Número	f.o.	energia	$\operatorname{Exp}^{a}$	$\Psi$	CI
de anéis					
oligufuranos					
6	0,001	$0,\!80$		$-0,66 P1 \rightarrow P2\rangle$	$-0, 48   H \rightarrow P1$
	$1,\!319$	$1,\!48$		$-0,65 H \rightarrow P1\rangle$	$+0,58 P1 \rightarrow P2$
	0,071	2,97		$+0,81 H \rightarrow P2\rangle$	$+0,76 H \rightarrow P2$
7	0,002	0,70		$+0,62 P1 \rightarrow P2\rangle$	$-0,52 H \rightarrow P1 $
	1,502	1,31		$+0,63 H \rightarrow P1\rangle$	$+0,60 P1 \rightarrow P2$
	$0,\!059$	$2,\!69$		$+0,86 H \rightarrow P2\rangle$	$+0,85 H \rightarrow P2 $
oligotiofenos					
- 6	0,051	$0,\!69$	$0,\!84$	$-0,74 P1 \rightarrow P2\rangle$	$-0, 40   H \rightarrow P1$
	$1,\!320$	$1,\!47$	$1,\!59$	$-0,64 H \rightarrow P1\rangle$	$+0,49 P1 \rightarrow P2$
	0,045	$2,\!99$		$+0,66 H \rightarrow P2\rangle$	$+0,64 H \rightarrow P2 $
7	0,048	$0,\!62$	$0,\!69$	$+0,73 P1 \rightarrow P2\rangle$	$+0, 40   H \rightarrow P1$
	$1,\!455$	1,31	$1,\!49$	$+0,64 H \rightarrow P1\rangle$	$-0,50 P1 \rightarrow P2$
	0.041	2,68		$-0,76 H \rightarrow P2\rangle$	$-0,75 H \rightarrow P2'$

Tabela 4.9: Energia (eV), força de oscilador (f.o.) e função de onda C.I. das principais absorções de oligômeros oxidados de polifurano e politiofeno

 $^{a}$  ref. [30]

Tabela 4.10: Energia (eV), força de oscilador (f.o.) e função de onda C.I. das absorções de mais baixa energia, de oligômeros duplamente oxidados de polifurano e politiofeno

Número	f.o.	energia	$Exp^{a}$		$\Psi_{CI}$
de anéis					
oligufuranos					
6	2,453	$1,\!93$		$-0,91 H \rightarrow BP1\rangle$	$-0,33 H-1 \rightarrow BP2\rangle$
	0,000	$^{2,51}$		$-0,91 H \rightarrow BP2\rangle$	$-0,35 H-1 \rightarrow BP1\rangle$
7	2,718	1,75		$-0,88 H \rightarrow BP1\rangle$	$+0,37 H-1 \rightarrow BP2\rangle$
	0,040	$^{2,30}$		$+0,88 H \rightarrow BP2\rangle$	$-0,34 H-1 \rightarrow BP1\rangle$
oligotiofenos					
- 6	2,781	$1,\!98$	$1,\!14$	$-0,90 H \rightarrow BP1\rangle$	$-0,35 H-1 \rightarrow BP2\rangle$
	0,000	$^{2,47}$	$^{2,25}$	$-0,90 H \rightarrow BP2\rangle$	$-0,32 H-1 \rightarrow BP1\rangle$
7	3,138	$1,\!83$	$1,\!10$	$-0,86 H \rightarrow BP1\rangle$	$+0, 40 H-1 \rightarrow BP2\rangle$
	$1,\!053$	$^{2,28}$	$2,\!00$	$-0,86 H \rightarrow BP2\rangle$	$+0, 40 H-1 \rightarrow BP1\rangle$

<sup>a</sup>ref. [30]

Tabela 4.11: Calor de formação dos sistemas de dois pólarons e de oligômeros B antiplanos duplamente oxidados (bipólarons) de poli(OSO) e poli(SOS), segundo cálculos RHF/PM3

Olig	ômero	Calor de formação	oligômero	Calor de formação
		( m Kcal/mol)		( m Kcal/mol)
	OSO		$\mathbf{SOS}$	
$9  \operatorname{an\acute{e}is}$			$(A_2)$	$639,\!5051$
			bipólaron	$588,\!8419$
$12  \operatorname{an\acute{e}is}$	$(A_1)$	$560,\!8747$		
	$(B_1)$	536,7637		
	bipólaron	$508,\!6934$	$(B_2)$	$765,\!2362$
$15  \operatorname{an\acute{e}is}$	$(C_1)$	580,7812	$(C_2)$	$762,\!5785$
	bipólaron	$542,\!9127$	bipólaron	726,4123

# 4.5 Sistemas de Dois Pólarons

Os diferentes sistemas escolhidos para o estudo da interação de dois pólarons em poli(OSO) estão representados abaixo. Nesse caso, os anéis de furano e tiofeno são representados pelas letras "O" e "S", respectivamente, enquanto o conjunto de três letras (OSO) representa o monômero. Os anéis de carácter aromático e quinóide são indicados por "neutro" e "polaron", respectivamente. Apenas oligômeros B *anti*planos foram analisados. Nota-se que foram escolhidas diferentes descrições para o defeito tipo pólaron, isto é, estruturas constituídas por 4 e 6 anéis, cuja descrição geométrica foi obtida de modo análogo à seção anterior.

$$O \underbrace{SO - OS}_{polaron} \underbrace{O - O}_{neutro} \underbrace{SO - OS}_{polaron} O \qquad (A_1)$$

$$\underbrace{OSO - OSO}_{polaron} - \underbrace{OSO - OSO}_{polaron} \qquad (B_1)$$

$$\underbrace{OSO - OSO}_{polaron} - \underbrace{OSO}_{neutro} - \underbrace{OSO - OSO}_{polaron} \qquad (C_1)$$

O calor de formação dos sistemas acima, obtidos através de um único ciclo autoconsistente (*single point*), em nível RHF/PM3, esta na Tab. 4.11, bem como o calor de formação de oligômeros B *anti* planos duplamente oxidados, calculados anteriormente de acordo com o formalismo RHF/PM3.

De um modo geral, os modelos propostos apontam para a estabilidade do bipólaron em relação à formação de dois defeitos do tipo pólaron. Nota-se que a energia do sistema de dois pólarons diminui à medida que o tamanho do defeito aumenta.

Em relação a poli(SOS), foram considerados oligômeros B *anti* planos, cuja distribuição dos anéis de carácter aromático e quinóide é mostrada abaixo. A notação segue o caso anterior.

$$\underbrace{SOS}_{polaron} - \underbrace{SOS}_{neutro} - \underbrace{SOS}_{polaron} \tag{A}_2$$

$$SO \underbrace{S - SOS - S}_{polaron} O \underbrace{S - SOS - S}_{polaron} OS \qquad (B_2)$$

$$S \underbrace{OS - SOS - SO}_{polaron} \underbrace{S - SOS - SO}_{polaron} S \qquad (C_2)$$

Novamente, os resultados apontam para a estabilidade do defeito tipo bipólaron em relação à formação de dois pólarons.
## Capítulo 5

## Conclusão

Foi apresentado ao longo deste trabalho uma série de cálculos de Química Quântica em oligômeros de poli(OSO) e poli(SOS) a fim de se compreender as propriedades físicas destes copolímeros conjugados, seja no estado puro, seja no estado dopado.

Foram propostos dois modelos para o estudo conformacional que permitiram a introdução sistemática de oligômeros formados por anéis heterocíclicos ligados de forma *syn*, aspecto usualmente não considerado em modelos teóricos que descrevem as propriedades dos poli(tri-heterocíclicos). Em particular, foi verificado que os modelos baseados em oligômeros constituídos por 6 e 2 anéis apresentaram a mesma descrição para o potencial de torção entre anéis de furano ou tiofeno. Além disso, os cálculos RHF/AM1 e RHF/PM3 concordaram em relação às estruturas que correspondem aos pontos de mínimo dos potenciais de torção, exceto por diferenças no calor de formação de algumas destas conformações.

Os espectros UV-visível simulados para oligômeros de vários tamanhos, das quatro conformações mais estáveis de poli(OSO) e poli(SOS), indicaram a ausência de correlação entre a energia de gap e a forma como os anéis heterocíclicos estavam conectados. A energia de gap de cada oligômero, em função de seu número de anéis, apresentou uma relação linear, de modo que foi possível estimar a energia de gap dos copolímeros. Deve-se ressaltar que a relação entre os valores da força do oscilador das duas absorções de mais baixa energia permitiu discriminar as quatro conformações de cada poli(tri-heterocíclico).

Em relação aos oligômeros oxidados, o formalismo UHF/PM3 mostrou que a carga positiva se concentrava sobre os anéis do tipo furano, fato que foi relacionado à menor aromaticidade desse anel em relação ao anel de tiofeno, bem como que os efeitos provocados pela introdução da carga positiva se espalhavam ao longo da cadeia do oligômero. A descrição do defeito tipo pólaron foi associada à estrutura de carácter quinóide, que estava localizada ao longo de seis ou sete anéis centrais das cadeias dos oligômeros carregados, dependendo do polímero.

O formalismo RHF/PM3 aplicado aos oligômeros duplamente oxidados indicou duas simetrias distintas para a distribuição das cargas positivas adicionadas. Os anéis localizados na parte central dos oligômeros apresentaram carácter quinóide, enquanto os demais anéis, carácter aromático. Esta estrutura quinóide, que se estendia entre 7 e 8 anéis, foi escolhida para descrever o defeito tipo bipólaron.

O espectro UV-visível simulado para as estruturas dos defeitos tipo pólaron e bipólaron, em oligômeros B *anti* planos de poli(OSO) e poli(SOS), apresentou uma única absorção intensa, cuja função de onda CI estava relacionada aos estados eletrônicos associados aos defeitos conformacionais. Estes resultados descrevem de modo bastante razoável os espectros experimentais de oligotiofenos carregados, exceto pela ausência da absorção de mais baixa energia observada para os oligômeros oxidados. Em relação ao defeito tipo bipólaron, uma descrição mais localizada, poderia melhorar os resultados encontrados para as energias das absorções relacionadas aos estados eletrônicos de defeitos.

É importante mencionar que as simulações propostas mostraram que há uma segunda absorção intensa, de energia próxima à energia de gap dos oligômeros neutros, associada à introdução de anéis heterocíclicos ligados de forma *syn*. Novamente, estas absorções estavam relacionadas aos estados eletrônicos associados aos defeitos conformacionais. Este conjunto de resultados permitiria compreender o espectro de absorção experimental de polifurano e politiofeno dopados.

Finalmente, os modelos sugeridos para descrever a interação entre dois pólarons apontaram para a estabilidade do defeito conformacional do tipo bipólaron, em relação ao pólaron, em poli(tri-heterocíclicos).

## Bibliografia

- [1] Donizetti Aparecido dos Santos. Estrutura eletrônica de polímeros conjugados: a influência da desordem. PhD thesis, Universidade Estadual de Campinas, 1992.
- [2] J. M. André, J. Delhalle, and J.L. Brédas. Quantum chemistry aided design of organic polymers: an introduction to the quantum chemistry of polymers and its applications. World Scientific, Singapore, 1991.
- [3] V. V. Walatka, M. M. Labes, and J. H. Perlstein. Phys. Rev. Lett., 31:1139, 1973.
- [4] R. L. Greene, G. B. Street, and L. J. Suter. Phys. Rev. Lett., 34:577, 1984.
- C. K. Chiang, Jr. C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, and Alan G. MacDiarmid. *Phys. Rev. Lett.*, 39:1098, 1977.
- [6] Proceedings of the International Conference on Science and Theorology os Synthetic Metals (ICSM'96), Snowbird, UT, USA, 1996. Published in Synth. Met. 1997, 84-86.
- [7] Proceedings of the International Conference on Science and Theorology os Synthetic Metals (ICSM'98), Montpellier, France, 1998. Published in Synth. Met. 1999, 101-103.
- [8] T. Ohsawa, K. Kaneto, and K. Yoshino. Jpn. J. Appl. Phys., 23, 1984.
- [9] S. Glenis, M. Benz, E. LeGoff, J. L. Schindler, C. R. Kannewurf, and M. G. Kanatzidis. J. Am. Chem. Soc., 115:12519, 1993.
- [10] A. Gardini. Adv. Polym. Sci., 25:47, 1977.
- [11] G. Zotti, G. Schiavon, N. Comisso, A. Berlin, and G. Pagani. Synth. Met., 36:337, 1990.

- [12] T. C. Chung, J. H. Kaufman, A. J. Heeger, and F. Wudl. Phys. Rev. B, 30:702, 1984.
- [13] K. Kaneto, K. Yoshino, and Y. Inuishi. Solid State Commun., 46:389, 1983.
- [14] W. P. Su, J. R. Schrieffer, and A. J. Heeger. *Phys. Rev. B*, 22:2099, 1980.
- [15] L. Salem. The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems. W. A. Benjamin Inc., Massachussetts, 1972.
- [16] A. Streitwieser Jr. Molecular Orbital Theory. Wiley, New York, 1961.
- [17] K. Fesser, A. R. Bishop, and D. K. Campbell. Phys. Rev. B, 27:4804, 1983.
- [18] J. L. Brédas, R. R. Chance, and R. Silbey. Phys. Rev. B, 26:5843, 1982.
- [19] F. C. Lavarda, D. S. Galv ao, and B. Laks. Phys. Rev. B, 45:3107, 1992.
- [20] R. Hoffmann. J. Chem. Phys., 39:1397, 1963.
- [21] J. L. Brédas, J. C. Scott, K. Yakushi, and G. E. Street. Phys. Rev. B, 30:1023, 1984.
- [22] A. M. Waller and R. G. Compton. J. Chem. Soc. Farad. T. 1, 85:977, 1989.
- [23] G. Zotti and G. Schiavon. Chem. Mater., 3:62, 1991.
- [24] G. Zotti and S. Zecchin. Synth. Met., 87:115, 1997.
- [25] M. G. Hill, K. R. Mann, L. L. Miller, and J.-F. Penneau. J. Am. Chem. Soc., 114:2728, 1992.
- [26] G. Zotti, G. Schiavon, A. Berlin, and G. Paggani. Chem. Mater., 5:620, 1993.
- [27] G. Zotti. Synth. Met., 97:267, 1998.
- [28] J. Cornil, D. Beljonne, and J. L. Brédas. J. Chem. Phys., 103:834, 1995.
- [29] D. Fichou, G. Horowitz, B. Xu, and F. Garnier. Synth. Met., 39:243, 1990.
- [30] G. Horowitz, A. Yassar, and H. J. von Bardeleben. Synth. Met., 62:245, 1994.
- [31] S. C. Ng, J. M. Xu, and H. S. O. Chan. Synth. Met., 92:33, 1998.

- [32] K. Tamao, S. Yamaguchi, M. Shiozaki, Y. Nakagawa, and Y. Ito. J. Am. Chem. Soc., 114:5867, 1992.
- [33] M. V. Joshi, C. Hemler, M. P. Cava, J. L. Cain, M. G. Bakker, A. J. Mckinley, and R. M. Metzger. J. Chem. Soc. Perk. T. 2, page 1081, 1993.
- [34] M. V. Joshi, M. P. Cava, M. G. Bakker, A. J. Mckinley, J. L. Cain, and R. M. Metzger. Synth. Met., 55.
- [35] Ll. Farají, E. Brillas, C. Alemán, and L. Juliá. J. Org. Chem., 63:5324, 1998.
- [36] A. Szabo and N. S. Ostlund. Modern Quantum Chemistry. Dover Publications, Inc., Mineola, New York, 1961.
- [37] I. N. Levine. Quantum Chemistry. Prentice Hall, 1991.
- [38] J. A. Pople and D. L. Beveridge. Approximate Molecular Orbital Theory. Mc Graw-Hill, Book Company, 1970.
- [39] W. J. Hehre, L. Radom. P.v. R. Scheleyer, and J.A. Pople. Ab Initio Molecular Orbital Theory. John Wiley & Sons, New York, 1986.
- [40] O. Madelung. Introduction to Solid State Theory. Springer, Berlin, 1978.
- [41] C. C. J. Roothaan. Rev. Mod. Phys., 23:69, 1951.
- [42] J. S. Binkley, J. A. Pople, and W. J. Hehre. J. Am. Chem. Soc., 102:939, 1980.
- [43] J. A. Pople, D. P. Santry, and G. A. Segal. J. Chem. Phys., 43, 1965.
- [44] J. A. Pople and G. A. Segal. J. Chem. Phys., 43, 1965.
- [45] J. A. Pople and G. A. Segal. J. Chem. Phys., 44:3289, 1950.
- [46] J. A. Pople, D. L. Beveridge, and P. A. Dobosh. J. Chem. Phys., 47:2026, 1967.
- [47] J. Ridley and M. Zerner. Theoret. Chim. Acta, 32:111, 1973.
- [48] J. Ridley and M. Zerner. Theoret. Chim. Acta, 42:223, 1976.
- [49] N. Mataga and K. Nishimoto. Z. Physik. Chem (Frankfurt), 13:140, 1957.

- [50] R. C. Bingham, M. J. S. Dewar, and D. H. Lo. J. Am. Chem. Soc., 97:1285, 1975.
- [51] J. A. Pople, D. P. Santry, and G. A. Segal. J. Chem. Phys., 43, 1965.
- [52] M. J. S. Dewar and W. Thiel. J. Am. Chem. Soc., 99:4899, 1976.
- [53] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, and J. J. P. Stewart. J. Am. Chem. Soc., 107:3902, 1985.
- [54] J. J. P. Stewart. J. Comput. Chem., 10:209, 1989.
- [55] J. J. P. Stewart. J. Comput. Chem., 10:221, 1989.
- [56] F. van Bolhuis, H. Wynberg, E. E. Havinga, E. W. Meijer, and E. G. J. Staring. Synth. Met., 30:381, 1989.
- [57] J. K. Herrema, J. Wildeman, F. van Bolhius, and G. Hadziionnou. Synth. Met., 60:239, 1993.
- [58] S. Samdal, E. J. Samuelsen, and H. V. Volden. Synth. Met., 59:259, 1993.
- [59] G. Tourillon. Handbook of Conducting Polymers, volume 1. Marcel Dekker, New York, 1986.
- [60] A. Karpfen, C. H. Choi, and M. Kertesz. J. Phys. Chem. A, 101:7426, 1997.
- [61] S. Millefiori and A. Alparone. Synth. Met., 95:217, 1998.
- [62] C. Alemán, V. M. Domingo, L. Farají, L. Juliá, and A. Karpfen. J. Org. Chem., 63:1041, 1998.
- [63] J. J. P. Stewart. J. Comput.-Aided Mol. Design, 4:1, 1990.
- [64] L. Random and J. A. Pople. J. Am. Chem. Soc., 92:4786, 1970.
- [65] F. Mata, M. C. Martin, and G. O. Sorensen. J. Mol. Struct., 48:157, 1978.
- [66] J. Guay, A. Diaz, R. L. Wu, J. M. Tour, and L. H. Dao. Chem. Mater., 4:254, 1992.
- [67] J. L. Brédas, B. Thémas, and J. M. André. Phys. Rev. B, 27:7827, 1983.
- [68] S. Isla and H. Lischka. J. Chem. Phys., 103:1508, 1995.

- [69] S. Stafström and J. L. Brédas. Phys. Rev. B, 38:4180, 1988.
- [70] G. Nicolas and Ph. Durand. J. Chem. Phys., 70:2020, 1979.
- [71] G. Nicolas and Ph. Durand. J. Chem. Phys., 72:453, 1980.
- [72] J. M. André, L. A. Burke, G. Nicolas, and Ph. Durand. Int. J. Quantum Chemistry Symp., 13:283, 1979.
- [73] J. L. Brédas, B. Thémans, J. G. Fripiat, J. M. André, and R. R. Chance. Phys. Rev. B, 29:6761, 1984.
- [74] Ch. Ehrendorfer and A. Karpfen. J. Phys. Chem., 98:7492, 1994.
- [75] J. Fagerström and S. Stafström. Phys. Rev. B, 54:13713, 1996.
- [76] A. J. W. Tol. Chem. Phys., 208:73, 1996.
- [77] J. V. Caspar, V. Ramamurthy, and D. R. Corbin. J. Am. Chem. Soc., 113:600, 1991.
- [78] M. W. Schimidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. J. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, and J. A. Montgomery. J. Comput. Chem., 14:1347, 1993.