Aplicação de Métodos de Estrutura Eletrônica em Polímeros Visando o Desenvolvimento de Novos Materiais.

Jordan Del Nero

Orientador: Prof. Dr. Bernardo Laks

Este exemplar corresponde à redacat final da tese de doutoraments defendida pelo aluno Jordan Del Nero e aprovada pela Comissato Julfedora Bernardo Keks Bernardo Leks 15/04/99

Tese apresentada ao Instituto de Física 'Gleb Wataghin' da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos à obtenção do título de Doutor em Ciências -Abril de 1.999.





Instituto de Física "Gleb Wataghin" UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DO SR. JORDAN DEL NERO, RA 935863, APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN", DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 05 DE ABRIL DE 1999.

COMISSÃO JULGADORA

Bernard Laks

/ Prof. Dr. Bernardo Laks (Orientador do Candidato) – IFGW/UNICAMP

UL COV

Prof. Dr. José Alberto Giacometti IFSC/USP

ohago

Prof. Dr. Roberto Eugenio Lagos Monaco DF/IGCE/UNESP-Rio Claro

'SJJ A

Prof. Dr. Douglas Soares Galvão IFGW/UNICAMP

Chr

Prof. Dr. Luiz Marco Brescansin IFGW/UNICAMP

Para o Daddy.

e

.

.

i

.

The Trooper (Steve Harris)

You'll take my life but I'll take yours too You'll fire your musket but I'll run you through So when you're waiting for the next attack You'd better stand there's no turning back. "Piece of Mind" (1983) Iron Maiden

Agradecimentos

Ao Prof. Bernardo Laks.

Ao Prof. Douglas Galvão pelas discussões.

A Carmem da Coordenação de pós-graduação da física.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Ao colegas de grupo: Stefan, Giro, Luzelena, Larissa e Bixo.

Ao colega A.Abdalla pela revisão e amizade.

Aos amigos da Moradia Estudantil: A todos da M12A: Nei, Fernando, Fabi, Renilson. Ao pessoal da G1.

Aos amigos do Prédio D da velha geração : Luis Guillerme, Maurice, Oliveira, Sieg, Gleise, Gian e Leandro.

Aos amigos do Prédio D da nova geração : Rafael, Carlos, Ebenezer, Manoel, Mónica, Ana Márcia e Diego.

A todos os meus amigos pelo incentivo e a todos os meus inimigos que me ajudaram a querer vencer.

Ao Harnye pelo apoio.

À Cleusa pelas preocupações e ajudas.

Ao Eddie pela inspiração.

Resumo

Este trabalho é um estudo teórico da estrutura eletrônica de vários polímeros conjugados com diferentes aplicações. O primeiro capítulo é uma introdução sobre polímeros. No segundo capítulo temos um estudo da transição isolante metal em diferentes polímeros e copolímeros, são eles: derivado da Poliazina, Poliacetileno-Policarbonitrila, Poliacetileno-Poliazina e alguns aspectos conformacionais da Policarbonitrila.

No terceiro capítulo temos o estudo de oligômeros do Pirrol e alguns de seus derivados, Metil Pirrol e Metil Pirrol Carboxílico. O último material mostra uma reação de transferência de carga com sistemas biológicos e iremos mostrar alguns a

spectos do motivo desta conecxão.

O quarto capítulo versa sobre a investigação da possibilidade de polímeros intrinsicamente condutores. É feito um estudo de vários oligômeros com baixo gap ótico e comparado com os resultados provenientes da caracterização ótica.

O quinto capítulo versa sobre cálculos de uma série de materiais poliméricos que possuem características eletrocrômicas e condutoras, o Ditienopirrol (DP), o ditienotiofeno (DT) e o tionafteneindol (TNI). Os resultados neste capítulo ser

ão descritos através da análise destes polímeros e dos copolímeros de seus espectros de absorção mostrando a boa qualidade com os obtidos experimentalmente.

A metodologia empregada para este trabalho são métodos de cálculo ao nível Hartree-Fock com parametrizações semiempíricas, funcional densidade e *ab initio*. Utilizaremos também hamiltonianos *tight binding* para o cálculo da estrutura eletrônica e *Inverse Iteraction* para cálculos do quadrado dos coeficientes da função de onda.

Abstract

This work is a theoretical study on the electronic structure of conjugated polymers with different aplications. The first chapter is a introduction about polymers. In the second chapter we have a study of insulator-metal transition of polymers and copolymers: Polyazine Derivatives, Polyacetylene-Polycarbonitrile, Polyacetylene-Polyazine and new conformational aspects of Polycarbonitrile.

In the third chapter we have the investigation of oligomers of Pyrrol and derivatives: Methyl Pyrrol and Methyl Pyrrol Carboxilic acid. The last one showed charge transferency reaction with biological systems.

The fourth chapter is the investigation of possibility of intrinsically conducting polymers. We made a study of low band-gap oligomers that showed agreement with experimental results.

The last chapter is the study of polymers with eletrochromic characteristics, the dithyenopyrrole(DP), dithyenothiophene (DT) and thionaphteneindole (TNI). We analysed polymers and copolymers through of the absorption spectra and we discussed the quality of theoretical/experimental results.

Conteúdo

A	grade	ecimen	tos	iii
R	esum	0		\mathbf{v}
A	bstra	ct		\mathbf{vi}
C	ontei	ído		ix
Li	sta d	le Figu	iras	xvii
Li	sta d	le Tabo	elas	1
1	Intr	oduçã	0	2
2	Via	bilidad	le da transição Isolante-Metal em Polímeros e Copolímeros	;
	Cor	ijugado	DS	14
	2.1	Estude	o comparativo com uma distribuição ordenada e desordenada de	
		defeito	os em derivados de Poliazina	14
		2.1.1	Introdução	14
		2.1.2	Modelo Hamiltoniano	16

		2.1.3	Resultados e discussão	17
x	2.2	Efeito	de defeito do tipo bipólaron em copolímero composto por PA e	
		PC .		19
		2.2.1	Introdução	20
		2.2.2	Modelo Hamiltoniano	22
		2.2.3	Resultados e Discussão	22
	2.3	Invest	igação do copolímero formado por Poliacetileno (PA) e Poliazina	
		(PAz)		26
		2.3.1	Introdução	26
		2.3.2	Metodologia	27
		2.3.3	Resultados e discussão	30
	2.4	Polica	rbonitrila: Novos Aspectos Conformacionais	31
		2.4.1	Introdução	32
		2.4.2	Metodologia	34
		2.4.3	Resultados e discussão	35
		2.4.4	Conclusões	42
3	Inv	vestiga	ção da Estrutura Eletrônica de um Polímero Biosensor	44
Ŭ	2.1	Introd		45
	J .1	Introd		40
	3.2	Metod	lologia	46
	3.3	Result	ados e discussão	48
	3.4	Conclu	usões	59

viii

4	Polí	meros	Orgânicos de baixo Gap Ótico	65
	4.1	Modela	amento Teórico e Caracterização Ótica de Polímeros Orgânicos	
		com G	ap Estreito	65
	,	4.1.1	Introdução	66
		4.1.2	Metodologia	67
		4.1.3	Resultados e discussão	68
		4.1.4	Conclusões	75
	4.2	Modela	amento Molecular através do Estudo Espectroscópico de Polia-	
		zopirró	bis (Sistemas de gap estreito) \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots	76
		4.2.1	Introdução	77
		4.2.2	Resultados e Discussão	78
		4.2.3	Conclusões	83
5	Esti	rutura	Eletrônica e Espectroscopia Ótica de Polímeros Condu	-
	tore	s Eleti	rocrômicos	84
	5.1	Introd	ução	85
	5.2	Metod	ologia	86
	5.3	Result	ados e discussão	87
	5.4	Conclu	usões	101
A	Mét	odos S	emi-empíricos	114

İ

ix

Lista de Figuras

1.1	Forma esquemática de reações para a criação de polímeros com (a)	
	apenas um tipo de monômero e (b) com duas unidades monoméricas.	3
1.2	Modelo para o Poliacetileno na fase a e b	7
1.3	Modelo para o sóliton no Poliacetileno passando da fase a para a fase b .	8
1.4	Esquema de níveis para uma cadeia neutra, sistema de pólarons, sólitons	
	e bandas de sólitons para o Poliacetileno, respectivamente. \mathbf{VB} e \mathbf{CB}	
	representam banda de valência e banda de condução , respectivamente.	9
1.5	Esquema de níveis para o polímero neutro, pólarons, bipólarons e	
	banda de bipólarons. VB e CB representam banda de valência e	
	banda de condução , respectivamente	10
1.6	Modelo esquemático para o sistema neutro do Politiofeno	10
1.7	Modelo esquemático para o pólaron no Poliacetileno.	11
1.8	Modelo esquemático para o pólaron no Politiofeno.	11
1.9	Modelo para o bipólaron no Politiofeno.	11
2.1	Estrutura dos comprimentos de ligação da Poliazina (a) sem defeito e	
	(b) com defeito do tipo bipólaron	16

х

2.2	Densidade de Estados (DOS) para uma rede de Poliazina com defeitos	
	ordenados do tipo bipólaron com concentrações (a)0%; (b) 1.67%; (c)	
	2.85%; (d) 3.33%; e (e) 10%. A seta indica a posição do HOMO. $~~.~$	18
2.3	Densidade de Estados (DOS) para uma rede de Poliazina com defeitos	
	desordenados do tipo bipólaron com concentrações (a)0%; (b) 5.55% ;	
	(c) 7.69%; (d) 10%. A seta indica a posição do HOMO	19
2.4	Quadrado dos coeficientes da função de onda para uma distribuição	
	(a) ordenada e (b) desordenada para o HOMO	20
2.5	Representação da estrutura do (a) Poliacetileno e da (b) Policarboni-	
	trila	23
2.6	Densidade de Estados (DOS) para o (a) PA e a (b) PC puras	24
2.7	Densidade de Estados (DOS) para uma rede de copolímeros PA+PC	·
	com defeitos desordenados do tipo bipólaron com concentrações (a) 0% ;	
	(b) 6.25%; (c) 10.71%; e (d) 14.08%	25
2.8	Quadrado dos coeficientes da Função de onda na região do HOMO	
	para o copolímero PA+PC para a energia do HOMO	25
2.9	Interface (a) $PA \rightarrow PAz = (b) PAz \rightarrow PA$	27
2.10	Defeito provocado por (a) carga -1 e (b) carga +1	28
2.11	Densidade de Estados neutra para o copolímero PA+PAz com $x=1$ e	
	(a) $n=990$; (b) $n=500$; (c) $n=100$; (d) $n=80$; (e) $n=1$. Este é o sistema	
	representado pela célula (1)	31

xi

2.12	Densidade de Estados com carga -1 para o copolímero PA+PAz com	
	x=1 e (a) $n=990$; (b) $n=500$; (c) $n=100$; (d) $n=80$; (e) $n=1$. Este é o	
	sistema representado pela célula (2).	32
2.13	Densidade de Estados com carga +1 para o copolímero PA+PAz com	
	x=1 e (a) $n=990$; (b) $n=500$; (c) $n=100$; (d) $n=80$; (e) $n=1$. Este é o	
	sistema representado pela célula (3).	33
2.14	Quadrado dos coeficientes da Função de onda na região do HOMO	
	para o copolímero PA+PAz com carga (a)neutra; (b) -1; (c) +1	33
2.15	Dímero da Trans-Carbonitrila.	37
2.16	Tetrâmeros Trans, Cis-trans e Trans-cis da Carbonitrila	42
3.1	Representação esquemática do monômero de Pirrol; Metil Pirrol e	
	Metil Pirrol Carboxílico, respectivamente.	47
3.2	Representação esquemática do trímero do Pirrol	48
3.2 3.3	Representação esquemática do trímero do Pirrol. \ldots Espectro de absorção para oligômeros de P_n , com (a) monômero, (b)	48
3.2 3.3	Representação esquemática do trímero do Pirrol Espectro de absorção para oligômeros de P_n , com (a) monômero, (b) dímero, (c) trímero e (d) tetrâmero. Estas curvas foram obtidas através	48
3.2 3.3	Representação esquemática do trímero do Pirrol Espectro de absorção para oligômeros de P_n , com (a) monômero, (b) dímero, (c) trímero e (d) tetrâmero. Estas curvas foram obtidas através de uma função gaussiana normalizada pela força do oscilador	-48 53
3.23.33.4	Representação esquemática do trímero do Pirrol Espectro de absorção para oligômeros de P_n , com (a) monômero, (b) dímero, (c) trímero e (d) tetrâmero. Estas curvas foram obtidas através de uma função gaussiana normalizada pela força do oscilador Espectro de absorção para oligômeros de MP_n , com (a) monômero,	-48 53
3.23.33.4	Representação esquemática do trímero do Pirrol Espectro de absorção para oligômeros de P_n , com (a) monômero, (b) dímero, (c) trímero e (d) tetrâmero. Estas curvas foram obtidas através de uma função gaussiana normalizada pela força do oscilador Espectro de absorção para oligômeros de MP_n , com (a) monômero, (b) dímero, (c) trímero e (d) tetrâmero. Estas curvas foram obtidas	53
3.23.33.4	Representação esquemática do trímero do Pirrol Espectro de absorção para oligômeros de P_n , com (a) monômero, (b) dímero, (c) trímero e (d) tetrâmero. Estas curvas foram obtidas através de uma função gaussiana normalizada pela força do oscilador Espectro de absorção para oligômeros de MP_n , com (a) monômero, (b) dímero, (c) trímero e (d) tetrâmero. Estas curvas foram obtidas através de uma função gaussiana normalizada pela força do oscilador.	-48 53 54
3.23.33.43.5	Representação esquemática do trímero do Pirrol Espectro de absorção para oligômeros de P_n , com (a) monômero, (b) dímero, (c) trímero e (d) tetrâmero. Estas curvas foram obtidas através de uma função gaussiana normalizada pela força do oscilador Espectro de absorção para oligômeros de MP_n , com (a) monômero, (b) dímero, (c) trímero e (d) tetrâmero. Estas curvas foram obtidas através de uma função gaussiana normalizada pela força do oscilador Espectro de absorção para oligômeros de MP_n , com (a) monômero, (b) dímero, (c) trímero e (d) tetrâmero. Estas curvas foram obtidas através de uma função gaussiana normalizada pela força do oscilador.	48 53 54
 3.2 3.3 3.4 3.5 	Representação esquemática do trímero do Pirrol Espectro de absorção para oligômeros de P_n , com (a) monômero, (b) dímero, (c) trímero e (d) tetrâmero. Estas curvas foram obtidas através de uma função gaussiana normalizada pela força do oscilador Espectro de absorção para oligômeros de MP _n , com (a) monômero, (b) dímero, (c) trímero e (d) tetrâmero. Estas curvas foram obtidas através de uma função gaussiana normalizada pela força do oscilador (b) dímero, (c) trímero e (d) tetrâmeros de MPC _n , com (a) monômero, (b) dímero, (c) trímero e (d) tetrâmeros de MPC _n , com (a) monômero, (b) dímero, (c) trímero e (d) tetrâmero. Estas curvas foram obtidas	48 53 54
3.23.33.43.5	Representação esquemática do trímero do Pirrol Espectro de absorção para oligômeros de P_n , com (a) monômero, (b) dímero, (c) trímero e (d) tetrâmero. Estas curvas foram obtidas através de uma função gaussiana normalizada pela força do oscilador Espectro de absorção para oligômeros de MP_n , com (a) monômero, (b) dímero, (c) trímero e (d) tetrâmero. Estas curvas foram obtidas através de uma função gaussiana normalizada pela força do oscilador. Espectro de absorção para oligômeros de MPC_n , com (a) monômero, (b) dímero, (c) trímero e (d) tetrâmero. Estas curvas foram obtidas através de uma função gaussiana normalizada pela força do oscilador.	48 53 54 55

xii

3.6	Espectro de absorção para oligômeros de P com carga -1, com (a)	
	monômero, (b) dímero, (c) trímero e (d) tetrâmero. Estas curvas foram	
	obtidas através de uma função gaussiana normalizada pela força do	
	oscilador	56
3.7	Espectro de absorção para oligômeros de MP com carga -1, com (a)	
	monômero, (b) dímero, (c) trímero e (d) tetrâmero. Estas curvas foram	
	obtidas através de uma função gaussiana normalizada pela força do	
	oscilador	57
3.8	Espectro de absorção para oligômeros de MPC com carga -1, com	
	(a) monômero, (b) dímero, (c) trímero e (d) tetrâmero. Estas curvas	
	foram obtidas através de uma função gaussiana normalizada pela força	
	do oscilador.	58
3.9	Representação esquemática do dímero de MPC	58
3.10	Barreira de Rotação para o O_7 do dímero de MPC. A seta indica o	
	mínimo global do sistema. Quadrado representa sistema neutro e bola	
	representa sistema com carga -1	59
3.11	Espectro de absorção para oligômeros de P com carga +1, com (a)	
	monômero, (b) dímero, (c) trímero e (d) tetrâmero. Estas curvas foram	
	obtidas através de uma função gaussiana normalizada pela força do	
	oscilador	61

xiii

3.12	Espectro de absorção para oligômeros de MP com carga +1, com (a)	
	monômero, (b) dímero, (c) trímero e (d) tetrâmero. Estas curvas foram	
	obtidas através de uma função gaussiana normalizada pela força do	
	oscilador	62
3.13	Espectro de absorção para oligômeros de MPC com carga +1, com	
	(a) monômero, (b) dímero, (c) trímero e (d) tetrâmero. Estas curvas	
	foram obtidas através de uma função gaussiana normalizada pela força	
	do oscilador.	63
3.14	Primeira transição oticamente ativa para oligômeros de P, MP e MPC	
	em função do número de oligômeros investigados. Os índices 0 -1 e	
	+1 correspondem à carga do sistema.	64
4.1	Estrutura esquemática dos monômeros de (a) CDM e (b) BDT	68
4.2	Espectro UV-vis experimental obtido pelo grupo do Prof. Taylor para	
	o (c) PCDM e (d)PBDT	70
4.3	Diagrama hipotético do (i) monômero e das (ii) duas possíveis con-	
	figurações do dímero, (a) paralela e (b) anti-paralela obtidas através	
	de PM3 para CDM e BDT	72
4.4	Diagrama hipotético das possíveis configurações do trímero (a) fora do	
	plano, (b) paralela e (c) anti-paralela obtidos através de um cálculo	
	PM3 para as moléculas de CDM e BDT	72

4.5	Espectro de absorção obtidos teóricamente para o monômero e dímero	
	de CDM e BDT a partir de geometrias obtidas por AM1 hibridamente	
	com INDO/1-CI para o cálculo da absorção	74
4.6	Espectro de absorção obtidos teoricamente para os dímeros de CDM	
	e BDT nas posições a e b da tabela dos coeficientes CI	76
4.7	Representação esquemática do Monômero do poliazopirrol	78
4.8	Espectro de Absorção em função da energia de transição (nm), obtido	
	com o INDO/S-CI para o Poliazopirrol neutro. Estruturas do (1)	
	monômero, (2) dímero e (3) trímero com geometrias totalmente otimizada	3
	por PM3	81
4.9	Espectro de Absorção em função da energia de transição (nm), obtido	
	com o INDO/S-CI para o Poliazopirrol com carga +1. Estruturas do	
	(1) monômero, (2) dímero e (3) trímero com geometrias totalmente	
	otimizadas por PM3.	82
4.10	Primeira transição oticamente ativa para o PAzo. Estruturas (1) neu-	
	tras e (2) com carga+1. \ldots	82
51	Estrutura química do DP. DT e TNI	88
5.2	Espectro de absorção para oligômeros de DP DT e TNI com p	00
0.2	Espectro de absorção para origonicios de DI_n , $DI_n \in IVI_n$, com n	
	representando o numero de anidades monomencas. Estas curvas foram	
	obtidas através de uma função gaussiana normalizada pela força do	
	oscilador.	91

xv

5.3	Espectro de absorção para oligômeros de DP com carga -1. Estas	,
	curvas foram obtidas através de uma função gaussiana normalizada	
	pela força do oscilador.	93
5.4	Espectro de absorção para oligômeros de DT com carga -1. Estas	÷.
	curvas foram obtidas através de uma função gaussiana normalizada	
	pela força do oscilador.	94
5.5	Espectro de absorção para oligômeros de TNI com carga -1. Estas	
	curvas foram obtidas através de uma função gaussiana normalizada	
	pela força do oscilador.	9 4
5.6	Espectro de absorção para oligômeros de DP com carga +1. Estas	
	curvas foram obtidas através de uma função gaussiana normalizada	
	pela força do oscilador.	95
5.7	Espectro de absorção para oligômeros de DT com carga +1. Estas	
	curvas foram obtidas através de uma função gaussiana normalizada	
	pela força do oscilador.	96
5.8	Primeira transição oticamente ativa em função do número de oligômeros	
	investigados de DP, DT e TNI. N corresponde a sistema neutro e $c-1$	
	corresponde a sistema com carga -1.	97
5.9	Densidade de Estados para o DT para o sistema (a) neutro e (b)	
	carga+1. A seta indica a posição do HOMO.	97
5.10	Quadrado dos coeficientes da função de onda na energia do HOMO	
	para o polímero DT	98

xvi

5.11	Espectro de absorção para os dímeros (a) DP+DT, (b)DP+TNI e (c)
	DT+TNI. Estas curvas foram obtidas através de uma função gaussiana
	normalizada pela força do oscilador
5.12	Espectro de absorção para os trímeros (a) DP+DP+DT, (b) DP+DT+DP,
	(c) DT+DT+DP e (d) DT+DP+DT. Estas curvas foram obtidas através
	de uma função gaussiana normalizada pela força do oscilador 100

xvii

Lista de Tabelas

2.1	Energia total calculada para o $C_2N_2H_4$ por diferentes métodos. (a) En-	
	ergias de calor de formação dos semiempíricos calculadas em Kcal/mol.	
	Os valores $ab - initio$ e DFT são em energias totais em unidades	
	atômicas. (b) Dados em Kcal/mol	37
2.2	Comprimentos de ligação (b.l.) de ângulos entre ligações (angle) do	
	dímero Trans-Carbonitrila calculado por diferentes métodos. $b.l.$ em	
	angstrons e angles em graus.	38
2.3	Energia total calculada parao o $C_3N_3H_5$ por diferentes métodos. (a)	
	Energias do calor de formação dos semiempíricos calculadas em Kcal/mol.	
	Os valores ab initio e DFT são em energias totais em unidades atômicas.	
	(b) Dados em Kcal/mol	40
2.4	Energia total calculada parao o $C_4N_4H_6$ por diferentes métodos. (a)	
	Energias de calor de formação dos semiempíricos calculadas em Kcal/mol.	
	Os valores $ab - initio$ e DFT são em energias totais em unidades	
	atômicas. (b) Dados em Kcal/mol	41

xviii

3.1	Comprimentos de ligação e ângulos das ligações do anel central do	
	pirrol em Åe graus, respectivamente.	49
3.2	Cáculos do momento de dipolo, ΔF , potencial de ionização para o P	
	com carga 0 e -1 através do método PM3 com diferentes números de	
	anéis	50
3.3	Cáculo do momento de dipolo, $\Delta F,$ potencial de ionização para o MP	
	com carga 0 e -1 através do método PM3 com diferentes números de	
	anéis	51
3.4	Cáculo do dipolo, ΔF , potencial de ionização para o MPC com carga	
	0 e -1 através do método PM3 com diferentes números de anéis	52
3.5	Ganho energético para dímeros do P, MP e MPC com os métodos AM1	
	e PM3	52
3.6	Mais fortes coeficientes de expansão CI para geometria otimizada.	60
4.1	Momento de dipolo e calor de formação para geometrias calculadas	
	por AM1 do CDM e BDT no estado fundamental $(m, d, e t são os$	
	monômeros, dímeros e trímeros, respectivamente; e $a, b, e c$ denotam	
	as possíveis geometrias estruturais para o dímero e trímero mostradas	
	nas figuras 4.3 e 4.4.	69
4.2	Principais transições eletrônicas determinadas através de cálculos de	
	INDO/CI baseados na geometria otimizadas do estado fundamental	
	feitas por AM1. H e L representam HOMO e LUMO, respectivamente.	73

xix

4.3	Energias calculadas para as transições $\pi\text{-}\pi^*$ para os monômeros e dímeros	
	do CDM e BDT comparados com os espectros de absorção UV-visíveis.	75
4.4	Carga líquida (C.L.) e carga comparativa (C.C.) para o monômero do	
	PAzo obtido por PM3.	79
4.5	Valores da máxima absorção para unidades oligoméricas do azopirrol	
	calculadas e valores experimentais obtidos na literatura, onde (m) ,	
	$(d), (t) \in (pol)$ representam monômeros, dímeros, trímeros e polímeros,	
	respectivamente	83
5.1	Momento de Dipolo, calor de formação (ΔF) e potencial de ionização	
	para oligômeros do DP, DT e TNI através do cálculo semiempírico	
	AM1. Os números 1,2 e 3 após o símbolo molecular correspondem am	
	monômero, dímero e trímero, respectivamente.	89
5.2	Ganho energético para DP, DT e TNI	90
5.3	Coeficientes da expansão CI para uma geometria totalmente otimizada	
	do DP, DT e TNI. Estes são os estados excitados para a primeira	
	transição oticamente ativa. H-i \rightarrow L+j representam os orbitais de	
	excitação	92
5.4	Dipolo, ΔF e potencial de ionização para os copolímeros compostos	
	por duas e três unidades monoméricas	101

Capítulo 1

Introdução

No início do século XIX pouco se sabia sobre a estrutura de pequenas moléculas. Dalton, Gay-Lussac, Avogadro, Ampère, entre outros, publicavam trabalhos sobre como deveria ser a estrutura das moléculas, e, por exemplo, discutia-se a possibilidade da água ser composta por *um* átomo de hidrogênio e outro de oxigênio. Apesar das dificuldades, em 1832, Berzelius criou o termo polímero e escreveu:

. . . "We should not confuse this with the case where the relative number of atoms is the same but the absolute number is different. For instance, the relative number of carbon and hydrogen atoms in olefiant gas and in oil of wine is exactly equal. . . but an atom of the gas contains only one atom of Carbon and two of hydrogen, CH_2 , while oil of wine contains four carbons and eight hydrogens, C_4H_8 . To describe this equality of composition coupled with a difference of properties I suggest that such substances be called polymeric".

Pouco antes da primeira guerra mundial começou-se a produzir polímeros industrialmente e na época partiu-se de dois princípios básicos que impulsionaram o desenvolvimento na construção de produtos vulcanizados para serem utilizados em

 $\mathbf{2}$

$$X (Y-P-Z) \xrightarrow{-(X-1)YP} Y-(P)_X-Z \quad (a)$$

Y-P₁-Y + X(Z-P₂-Z) $\xrightarrow{-(2X-1)YZ} Y-(P_1-P_2)_X-Z \quad (b)$

Fig. 1.1: Forma esquemática de reações para a criação de polímeros com (a) apenas um tipo de monômero e (b) com duas unidades monoméricas.

automóveis. O primeiro material polimérico totalmente sintético e manufaturado por indústrias foi proveniente da condensação controlada de fenol com um formaldeído. Depois destes marcos históricos, a área de polímeros impulsionou o desenvolvimento da ciência como um todo e assim como a criação de novas áreas de pesquisa, como por exemplo a biologia molecular [1]:

- "With the aid of the precise tools furnished by the modern laboratory, explorations are reaching deeper and deeper into the living organism and are revealing many facts about the structure and behavior of its minute intercellular substances. And gradually there is coming into being a new branch of science molecular biology - which is beginning to uncover many secrets concerning the ultimate units of the living cell". Muitas técnicas experimentais foram criadas e possibilitaram o desenvolvimento da físico-química de polímeros de forma inimaginável na década de 60. Método de espectroscopia de NMR com alta resolução começou a ser usado para o estudo de caracterização de polímeros. Técnicas de polimerização de condensação foram usadas para criar macromoléculas derivadas de monômeros. Esquematicamente através da figura 1.1 apresentamos as duas mais utilizadas.

O processo descrito pela reação da figura 1.1(a) é utilizado para a formação de polímeros por derivar de apenas um tipo de unidade monomérica (P), e na figura 1.1(b) temos as duas espécies de monômeros, P1 e P2, e é utilizada para a formação de copolímeros.

Outra técnica é a polimerização eletroquímica que consiste em uma reação de oxidação de monômeros resultando em um filme polimérico. Os materiais preparados por este método são de grande interesse na área de polímeros condutores.

Encontra-se na literatura outra técnica bastante conhecida, a síntese química, que consiste em polimerizarmos o monômero utilizando uma variedade de catalisadores (ácido sulfúrico, Clorido de Ferro, sal de níquel ...) que são misturados ao material e lavados com um derivado de álcool para obtermos o polímero. Devemos ressaltar que estas técnicas, muito brevemente citadas aqui, têm como objetivo apenas dar uma visão de alguns métodos existentes. Para um aprendizado mais detalhado sugerimos [2, 3].

Paralelamente ao desenvolvimento de técnicas experimentais encontramos os avanços na instrumentação que ajudaram a solucionar problemas de longas sequências estereoisoméricas, de análise sequencial de copolímeros, de estudo de equilíbrio conformacional, de dinâmica de transições conformacionais, e do uso da técnica de "gel permeation chromatography" para a determinação da distribuição do peso molecular, entre outros.

Conjuntamente ao surgimento das técnicas experimentais houve o desenvolvimento de métodos de cálculos teóricos para o estudo de polímeros que vêm sendo utilizado largamente nas últimas décadas, mas nos últimos 15 anos tem havido um maior desenvolvimento proporcionado pelo avanço de computadores mais rápidos.

O estudo em polímeros vem sendo feito através de métodos simples como a mecânica molecular e métodos mais sofisticados e precisos, como por exemplo *ab initio*. Usam-se também métodos semiempíricos e de funcional densidade. Uma idéia básica dos métodos para cálculos de estrutura eletrônica e conformacional utilizados neste trabalho será apresentada resumidamente a seguir, mas podem ser encontrados mais detalhes de [4] a [24].

Ab initio é um método de primeiros princípios que resolve a equação de Schroedinger de Fock para uma molécula através do método de Hartree-Fock/SCF, onde o operador de Fock é composto por termos de uma e duas partículas.

Devido a isto, este método está limitado ao cálculo de algumas dezenas de átomos e necessita de um sistema computacional mais potente. Pode ser aplicado em sistemas orgânicos, organo-metálicos e fragmentos moleculares, como por exemplo componentes catalíticos de uma enzima. Podem ser feitos cálculos no vácuo ou em "solvente". É usado no estudo de estado fundamental, excitado e de transições.

5

O método Semiempírico resolve a equação de Fock de forma aproximada usando parâmetros para compensarem a supressão de termos matemáticos que são as integrais de 3 e 4 centros na equação de Hartree-Fock. Estes parâmetros podem ser derivados de medidas experimentais ou através de cálculos *ab initio* para determinados sistemas, como por exemplo, de potencial de ionização, de eletro-afinidade e de quantidades espectroscópicas. Estes métodos são utilizados para centenas de átomos. Podem ser aplicado em sistemas orgânicos, organo-metálicos e pequenos oligômeros. Podem-se estudar sistemas no estado fundamental, excitado e transições.

O método de Interação de Configuração (CI) foi desenvolvido para solucionar o efeito da repulsão elétron-elétron que tende a ser subestimado pelo método HF/SCF. Interações repulsivas podem ser minimizadas permitindo a existência dos elétrons em vários orbitais. O CI resolve este problema possibilitando que vários conjuntos de elétrons (configurações) serem usados para construir a função de onda molecular.

Os modelos de Mecânica Molecular (MM) foram desenvolvidos devido a necessidade de descrever estruturas moleculares e propriedades de maneira prática. Descreve a energia molecular em termos de um conjunto de potenciais clássicos. Essas funções potenciais e os dados usados (parâmetros) para descrever o comportamento de diferentes tipos de átomos e ligações são chamados campo de força. Muitos campos de forças foram desenvolvidos ao longo dos anos, alguns incluindo termos energéticos adicionais para descrever outros tipos de definições . A aplicabilidade dos métodos de mecânica molecular permite o tratamento de sistemas com até milhares de átomos. Tem sido usado em sistemas orgânicos, oligonucleotídeos, peptídeos,

6



Fig. 1.2: Modelo para o Poliacetileno na fase a e b.

sacarídeos, metalo-orgânicos e inorgânicos. Este princípio de MM é também aplicado para cálculos que incluem o efeito de temperatura para visualizar propriedades termodinâmicas e cinéticas (via dinâmica molecular). É importante ressaltar que mecânica molecular possui princípios bem diferentes dos métodos anteriores.

Nesta tese faremos modelagem molecular via métodos de química quântica visando aplicações em áreas da química e física de polímeros. Métodos semiempíricos (AM1 e PM3), *ab initio* e funcional densidade para o cálculo da estrutura eletrônica serão utilizados. Os motivos desta opção serão devidamente explicitados no decorrer de cada capítulo.

Serão apresentadas grandezas do tipo densidade de estados e função de onda para o estudo da transição isolante-metal de polímeros e copolímeros com defeitos conformacionais. Estes defeitos conformacionais aparecem no polímero na forma de sólitons, pólarons e bipólarons.

O exemplo mais usual de sólitons em polímeros é o do trans-poliacetileno (PA). O PA é um polímero conjugado, planar e com um elétron π por sítio. Ele é intrin-



Fig. 1.3: Modelo para o sóliton no Poliacetileno passando da fase a para a fase b. sicamente um semicondutor com gap ótico do tipo Peierls em torno de 1.6 eV [25] e possui também estado fundamental degenerado. Quando dopado com solução de lodo o PA torna-se condutor [26]. Na figura 1.2 temos o PA na fase a e b que são energeticamente equivalentes e as ligações não ressonantes.

O sóliton ocorre quando há a passagem da fase *a* para a fase *b* (como mostra a figura 1.3) com spin $\frac{1}{2}$ para defeito neutro e spin zero para defeito positivo ou negativo.

Uma representação dos níveis de energia para o polímero neutro, sólitons, pólarons, bipólarons e banda de bipólarons pode ser vista através das figuras 1.4 e 1.5. No polímero neutro temos a banda de valência completamente preenchida e a banda de condução vazia. Já com a inclusão de um defeito do tipo sóliton temos o surgimento de um estado entre as bandas de valência e condução . Pólarons e bipólarons ocasionam o surgimento de dois estados entre as bandas de valência e condução .

Como foi visto o Poliacetileno também apresenta pólarons, da mesma forma que o Politiofeno. O Politiofeno é um polímero conjugado, planar, semicondutor com gap



Fig. 1.4: Esquema de níveis para uma cadeia neutra, sistema de pólarons, sólitons e bandas de sólitons para o Poliacetileno, respectivamente. **VB** e **CB** representam banda de valência e banda de condução, respectivamente.

do tipo Peierls em torno de 2.0 eV e estado fundamental não-degenerado. Um representação esquemática do estado fundamental para o Politiofeno, defeito de pólaron no Poliacetileno e defeito de pólaron no Politiofeno pode ser vista nas figuras 1.6, 1.7 e 1.8, respectivamente.

O defeito do tipo bipólaron ocorre quando temos um sistema duplamente carregado. Podemos ver isto através da figura 1.9 que representa o Politiofeno carregado com duas cargas positivas [29].

As técnicas utilizadas para estes cálculos são Negative Factor Counting e Inverse Iteraction e suas aplicações podem ser encontradas na tese de doutorado de F. Lavarda [25] e em minha monografia de mestrado [28], entre outras[29].



Fig. 1.5: Esquema de níveis para o polímero neutro, pólarons, bipólarons e banda de bipólarons. **VB** e **CB** representam banda de valência e banda de condução , respectivamente.



Fig. 1.6: Modelo esquemático para o sistema neutro do Politiofeno.



Fig. 1.7: Modelo esquemático para o pólaron no Poliacetileno.



Fig. 1.8: Modelo esquemático para o pólaron no Politiofeno.



Fig. 1.9: Modelo para o bipólaron no Politiofeno.

Cálculos para a simulação do espectro de absorção foram feitos para sistemas poliméricos visando o estudo de defeitos estruturais devido à presença de pólarons e bipólarons. INDO/S-CI foi o método utilizado, acoplado com as geometrias otimizadas por AM1 e/ou PM3. Este método, desenvolvido por Zerner e colaboradores, consiste em um método semiempírico especificamente projetado para este tipo de cálculo.

Utilizando esta metodologia poderão ser vistos nesta tese diferentes tipos de aplicações em polímeros. Desse modo, inúmeros trabalhos têm mostrado que a metodologia empregada é poderosa e possui aplicações nas mais diferentes áreas, como em estudos de desordem em polímeros [29], em moléculas cancerígenas [30], em sensores [31, 32],diodos emissores de luz [33] entre outras aplicações que passam pelas mais diferentes áreas interdisciplinares como biologia, química, física, engenharia de materiais...

No segundo capítulo temos a investigação de sistemas poliméricos visando o estudo da transição isolante-metal. Na década de 70, com o descobrimento da Policarbonitrila e do Poliacetileno deu-se grande atenção a este tipo de investigação, por tratarem de sistemas que apresentam alta condutividade quando dopados. Seguindo esta linha de pesquisa surgiram outros polímeros visando a caracterização, sob o efeito de defeitos, de transição isolante-metal, como exemplo a Poliazina e copolímeros formados por estes três polímeros que será discutido neste capítulo.

No capítulo 3 temos a descrição do estudo de um polímero derivado do polipirrol, o 3-Metil 4-Pirrol ácido carboxílico. Este material foi descrito por Cooper e colaboradores, onde verificou-se comunicação eletrônica direta com uma proteína redox (citocromo c) mostrando o processo de condutividade entre elas. Neste capítulo há um estudo das prováveis causas que levaram este polímero a apresentar estas características e será feita uma comparação das mudanças eletrônicas e topológicas com relação ao Polipirrol.

No quarto capítulo temos cálculos de sistemas de baixo gap ótico. Os Poliazopirróis são polímeros derivados do Polipirrol e foram sintetizados em 1996 por G.Zotti através de técnicas eletroquímicas. Neste capítulo apresentaremos os cálculos da simulação do espectro de absorção e compararemos com os valores obtidos experimentalmente ressaltando as propriedades deste novo material. Outros polímeros de baixo gap ótico investigados são os poli-4-dicianometileno-4H-ciclopenta[2,1-b:3,4b']ditiofeno e 1,3-benzoditiol-4H-ciclopenta[2,1-b:3,4b']ditiofeno.

No quinto capítulo serão apresentados os cálculos de uma série de materiais poliméricos que possuem características eletrocrômicas e condutoras, o Ditienopirrol (DP), o ditienotiofeno (DT) e o tionafteneindol (TNI). Os resultados neste capítulo serão descritos através da análise destes polímeros e dos copolímeros e comparados com os resultados experimentais existentes do grupo de G. Beggiato.

Capítulo 2

Viabilidade da transição Isolante-Metal em Polímeros e Copolímeros Conjugados

2.1 Estudo comparativo com uma distribuição ordenada e desordenada de defeitos em derivados de Poliazina

Nesta seção apresentaremos a estrutura eletrônica de derivados de Poliazina na presença de defeitos conformacionais do tipo bipólaron. As técnicas de Negative Factor Counting (NFC) e Inverse Iteraction (II) foram usados para encontrar o espectro de estados eletrônicos e a função de onda, respectivamente. Os resultados mostram um red shift do nível de Fermi para altas concentrações de defeitos em sistemas desordenados e estados menos delocalizados na função de onda para sistemas desordenados de defeitos. Na região do HOMO (último orbital molecular ocupado) veremos a indicação da possibilidade de termos o polímero no regime metálico.

2.1.1 Introdução

Polímeros orgânicos conjugados têm atraído muita atenção nas últimas duas décadas desde a descoberta do Poliacetileno (PA) que pode apresentar condutividade elétrica

14
muito alta, sob dopagem, sendo superior a 12 ordens de grandeza de diferença entre o isolante e o metal. A Poliazina (PAz) é um polímero conjugado pertencente à mesma classe de materiais que o PA e a Policarbonitrila (PC), e pode ser entendida através de uma dupla repetição do átomo de nitrogênio(N) no lugar do átomo de carbono e hidrogênio (CH). A PAz é isoeletrônico com estes dois polímeros e tem como vantagem uma maior estabilidade devido a presença de nitrogênio [34, 35]. Trabalhos experimentais mostraram que a PAz dopada com Iodo, possui comportamento do tipo metálico [36]. Outro estudo com a PAz dá-se no âmbito de propriedades de ótica nãolinear [37] com a investigação de processamento de dados óticos. Cálculos teóricos e medidas experimentais mostram que a PAz possui grande susceptibilidade ótica não linear de terceira ordem e hiperpolarizabilidade molecular, originada de sua estrutura de elétrons π .

A PAz é um sistema conjugado planar com desprezível interação σ - π , como será mostrado em nossos cálculos. Ao contrário do PA, a PAz tem seu estado fundamental não degenerado e o transporte de carga está associado aos defeitos na forma de pólaron e bipólaron.

Euler, usando o método de Hückel Extendido calculou a estrutura eletrônica dos elétrons π da PAz [38], encontrando um gap de energia de 2.3eV entre a banda de valência e a de condução. Entretanto ele investigou o efeito de um simples defeito de pólaron ou bipólaron centrado em átomos de carbono ou nitrogênio e concluiu que as funções de onda encontradas para estados na região do HOMO são delocalizadas. Neste trabalho generalizamos o estudo de Euler por considerarmos uma distribuição



Fig. 2.1: Estrutura dos comprimentos de ligação da Poliazina (a) sem defeito e (b) com defeito do tipo bipólaron.

ordenada e desordenada de defeitos do tipo bipólaron em derivados de Poliazina para podermos predizer com mais exatidão os resultados.

2.1.2 Modelo Hamiltoniano

A geometria usada nesta seção foi adaptada do método de cálculo AM1 (Austin Model 1) para vários oligômeros de derivados de Azina, tendo como fórmula geral $H_2N - [N = CH - CH = N]_n - NH_2$ com vários tamanhos da cadeia com e sem defeito.

Na figura 2.1 apresentamos os comprimentos de ligação para o monômero central da Poliazina para uma cadeia sem defeito e para uma cadeia com um defeito do tipo bipólaron. O defeito neste sistema tem o tamanho de quatro unidades monoméricas. Serão construídas cadeias longas usando basicamente duas células. Por exemplo, pela repetição da célula de defeito com um número fixo de células sem defeito correspondendo a uma dada concentração desejada. No caso de investigarmos o efeito de sistemas desordenados, iremos assumir uma distribuição aleatória das células de defeito.

O cálculo da estrutura eletrônica é feito através de um hamiltoniano tight binding, correspondendo a um sistema de elétrons π e um orbital por sítio, dado por:

$$H = \sum_{i} \alpha_{i} |i\rangle \langle i| + \beta_{i,i+1} |i\rangle \langle i+1| + h.c.$$
(2.1)

onde os elementos de matriz são obtidos a partir de um cálculo da teoria de Hückel Extendida (EHT) com a parametrização de Clementi [39].

A técnica de NFC e o método de II foram usados para encontrar a densidade eletrônica de estados (DOS) e a função de onda, respectivamente.

2.1.3 Resultados e discussão

A DOS para uma cadeia que contém 10000 átomos com diferentes concentrações de defeitos pode ser vista através da figura 2.2. Nesta figura apresenta-se uma concentração ordenada de defeitos na forma de bipólaron. Já na figura 2.3 tem-se uma concentração de defeitos de forma aleatória para o mesma célula da figura anterior. Através destas figuras podemos ver um gap de energia de 2.1eV entre as bandas de valência e de condução, o que está de acordo com os valores obtidos por Euler [38]. As setas indicam a posição do estado de HOMO. Podemos ver que a medida que aumenta o valor da concentração de defeitos, maior é o deslocamento para valores de



Fig. 2.2: Densidade de Estados (DOS) para uma rede de Poliazina com defeitos ordenados do tipo bipólaron com concentrações (a)0%; (b) 1.67%; (c) 2.85%; (d) 3.33%; e (e) 10%. A seta indica a posição do HOMO.

energia mais baixa.

Na figura 2.3(b) vemos uma concentração de defeitos de 5.55 %. O estado do HOMO é delocalizado sobre toda a cadeia do polímero, mas podemos ver que para uma concentração maior de 7.69 % (figura 2.3(c)) o estado do HOMO torna-se mais localizado. Este efeito ocorre porque quando o sistema possui um grau muito grande de defeitos ele começa a tornar-se um sistema periódico. Isto pode ser muito bem visto através da comparação das figuras 2.2(e) e 2.3(d). Os dois sistemas possuem a mesma concentração e as DOS são as mesmas. Isto deve-se ao fato de estarmos no limite onde temos o maior grau de defeito e o sistema desordenado e ordenado são os mesmos, ou seja, torna-se a mesma rede.



Fig. 2.3: Densidade de Estados (DOS) para uma rede de Poliazina com defeitos desordenados do tipo bipólaron com concentrações (a)0%; (b) 5.55%; (c) 7.69%; (d) 10%. A seta indica a posição do HOMO.

Já na figura 2.4 temos o quadrado dos coeficientes da função de onda para as distribuições ordenadas e desordenadas. A figura 2.4(a) e 2.4(b) mostram estados estendidos para ambos os sistemas, apesar do sistema aleatório ser mais delocalizado sobre toda a rede.

2.2 Efeito de defeito do tipo bipólaron em copolímero composto por PA e PC

Na presente seção iremos reportar o estudo do efeito da presença conformacional de defeitos na forma de bipólaron nas propriedades eletrônicas do copolímero composto por Poliacetileno e Policarbonitrila. Técnicas de NFC e II foram usadas para avaliar a densidade de estados e função de onda, respectivamente. Nossos resultados mostram



Fig. 2.4: Quadrado dos coeficientes da função de onda para uma distribuição (a) ordenada e (b) desordenada para o HOMO.

um densidade de estados finita no HOMO para alta concentração de defeitos. Este fato conjuntamente com o HOMO estendido indica a possibilidade de termos um regime metálico para o copolímero.

2.2.1 Introdução

Quando um sistema composto por PA ou PC possui uma distorção provocando uma quebra da alternância das ligações simples e duplas, criamos uma banda na região do gap de energia [40, 41]. Quando esta distorção é provocada por defeitos, podemos encontrar uma densidade finita de estados localizados no nível de Fermi [40], e consequentemente o regime metálico, com a supressão das ligações alternantes e é somente obtido através de uma concentração alta de dopantes [41]. Esta situação é aceita devido aos sistemas conjugados apresentarem acoplamento elétron-fônon e as distorções das ligações químicas ocorrem na cadeia como forma de ordenar a transferência de carga do dopante para o polímero. Mostrou-se que uma distribuição desordenada destes defeitos [42, 39, 43] pode produzir estrutura de bandas metálicas com estados estendidos no nível de Fermi, condição básica para encontrar uma transição isolante metal.

Um dos problemas encontrados no PA é a instabilidade na presença de oxigênio [44]. Devido a este fato tem-se feito um esforço para encontrar outro material que tenha comportamento similar. Um destes sistemas é a PC. Este material foi sintetizado há mais de 20 anos [45] através do aquecimento de Poliacrilonitrila a uma temperatura em torno de 200°C. As medidas de condutividade indicaram que este material possuia características semicondutoras [46]. A trans-Policarbonitrila mostra muita similaridade com o trans-Poliacetileno, mas não é totalmente claro se a PC pode ser considerada um metal sintético [47]. O primeiro estudo teórico feito por Karpfen [48] através de técnicas de cristal orbital *ab initio*, obteve que a estrutura com alternância nos comprimentos de ligações carbono-nitrogênio é mais estável, o que é completamente análogo com o PA. Brèdas e colaboradores [49], usando a aproximação de hamiltoniano efetivo, seguindo a geometria calculada por Karpfen obteve resultados da estrutura de bandas da PC. Encontrou que o gap de energia para a PC é da mesma forma que o do PA.

Nesta seção investigaremos a estrutura eletrônica de uma cadeia de copolímero composta por oligômeros Acetileno e Carbonitrila na presença de defeitos de bipólaron.

2.2.2 Modelo Hamiltoniano

Em nossos cálculos construímos cadeias usando duas células básicas: uma que é composta de um segmento da cadeia dimerizada de PA e outra cadeia dimerizada composta por células de Acetileno e Carbonitrila contendo o defeito de bipólaron. Por exemplo, através da repetição exclusivamente da primeira célula obteríamos uma cadeia dimerizada de PA. Para estudarmos o efeito da desordem, iremos assumir uma distribuição aleatória da célula de defeito. Os dados geométricos usados neste trabalho foram adaptados do AM1[50, 51]. Os resultados obtidos da simulação do bipólaron indicam que a interação $\sigma - \pi$ é muito pequena, onde podemos assumir que o polímero seja planar. Desta forma, tratamos o copolímero como um sistema de π elétrons e com um orbital por sítio e representado por um hamiltoniano com orbitais $2p_x$ para o carbono e $2p_x$ para o nitrogênio através de um modelo *tight-binding* com interação de primeiros vizinhos.

Os elementos de matriz do hamiltoniano são obtidos do cálculo de oligômeros via EHT [51] utilizando a parametrização de Clementi [52]. A DOS foi obtida através da técnica de NFC [39]. Os autovetores associados aos autovalores de interesse foram obtidos através do método II [39].

2.2.3 Resultados e Discussão

Os resultados para ambos os polímeros puros são mostrados na figura 2.6, onde podemos ver as bandas de valência e condução e um *gap* de Peierls, com o HOMO localizado no topo da banda de valência, o que torna ambos sistemas semicondutores



Fig. 2.5: Representação da estrutura do (a) Poliacetileno e da (b) Policarbonitrila. poliméricos típicos.

Na figura 2.7 representamos a DOS em função do número de defeitos. Podemos ver através da figura 2.7(b) o sistema sob o efeito de apenas uma célula de defeito na cadeia e a criação simétrica de estados localizada na região do gap de energia. Na figura 2.7(b) apresentamos a DOS para um sistema de defeitos aleatórios de 6.25 % e mostra um fechamento de gap de energia e o deslocamento do HOMO para dentro da banda. Podemos ver também o começo da criação de gaps de energia dentro das bandas de condução e valência. A máxima concentração feita por nossos cálculos está apresentada na figura 2.7(d) e temos a confirmação da criação dos gaps dentro das bandas. O quadrado dos coeficientes da expansão da função de onda apresentamos na figura 2.8 na energia do HOMO, para a concentração máxima de defeitos. Nossos resultados indicam que não temos mais gap na região do HOMO e que o estado no



Fig. 2.6: Densidade de Estados (DOS) para o (a) PA e a (b) PC puras.

nível de Fermi é estendido, o que nos leva a concluir que este sistema está no regime metálico.



Fig. 2.7: Densidade de Estados (DOS) para uma rede de copolímeros PA+PC com defeitos desordenados do tipo bipólaron com concentrações (a)0%; (b) 6.25%; (c) 10.71%; e (d) 14.08%.



Fig. 2.8: Quadrado dos coeficientes da Função de onda na região do HOMO para o copolímero PA+PC para a energia do HOMO.

2.3 Investigação do copolímero formado por Poliacetileno (PA) e Poliazina (PAz)

O PA já vem sendo investigado por mostrar a presença de estados condutores no nível de Fermi causada por uma distribuição desordenada de defeitos na forma de sólitons. Em seção anterior deste capítulo mostramos que a PAz apresenta características condutoras através de defeitos do tipo bipólaron para sistemas ordenados e desordenados. O objetivo desta seção é a investigação do regime metálico em um copolímero de Poliacetileno e Poliazina. Para os cálculos deste sistema foram utilizados métodos semiempíricos para a otimização da geometria. Nossos resultados indicam que quando retiramos carga da estrutura, o defeito de bipólaron é formado no copolímero.

2.3.1 Introdução

Cálculos da estrutura eletrônica de polímeros unidimensionais vêm sendo estudados há algum tempo através do acoplamento de métodos semiempíricos, para a otimização geométrica, com métodos tight binding [43, 53]. Já o estudo de copolímeros mostrouse eficiente com a investigação do sistema PA+PC [54]. Trabalhos experimentais mostraram que o PA e a PAz, quando dopados, apresentam comportamento metálico [56, 57].

Nesta seção pretendemos estudar os defeitos provocados pela junção de oligômeros destes polímeros sob a presença ou ausência de carga e investigar a possibilidade de obtermos regime metálico.



Fig. 2.9: Interface (a) $PA \rightarrow PAz \in (b) PAz \rightarrow PA$.

2.3.2 Metodologia

Construimos oligômeros do copolímero formado por células de derivados de PAz e PA.

Na figura 2.9(a) apresentamos o defeito provocado pela interface do copolímero PA+PAz, e em 2.9(b) o defeito provocado por PAz+PA. Dá-se esta diferença devido à conecção entre os dois sistemas serem diferentes, ou seja, no primeiro caso temos o último átomo composto por carbono do PA e o primeiro átomo composto por nitrogênio da PAz e o inverso para a interface PAz+PA (figura 2.9(b)). Podemos ver também uma possível mudança na configuração entre estes dois tipos.

Outras duas formas de defeitos existentes neste copolímero são devido a presença de carga positiva e negativa, o que pode ser visto através da figura 2.10.

27



Fig. 2.10: Defeito provocado por (a) carga -1 e (b) carga +1.

28

Através desta figura podemos ver uma variação nos comprimentos de ligação provocada pela distribuição da carga dos oligômeros. Na figura 2.10(a) e 2.10(b)temos a mudança na interface provocada por cargas -1 e +1, respectivamente.

Estes valores para os comprimentos de ligação foram obtidos através de cálculos semiempíricos AM1 para oligômeros de tamanhos diferentes, com o objetivo de obter a melhor descrição provocada pelo defeito. Resultados foram obtidos com outro método semiempírico, o PM3, mas os resultados serão negligenciados nesta seção por provocarem os mesmos efeitos.

Os cálculos da densidade de estados foram obtidos através da técnica de NFC. Para a estrutura eletrônica o hamiltoniano utilizado é do tipo *tight binding* com apenas elétrons π e um orbital por sítio, isto é possível devido aos oligômeros serem estruturas planares e não possuirem interações $\sigma - \pi$ consideráveis [53]. A função de onda foi obtida através da técnica de iteração inversa.

Para os cálculos de DOS montamos as células dos copolímeros da seguinte forma:

$$n.PA + Int.N1 + x.PAz + Int.N2$$

$$(2.2)$$

$$n.PA + Int.N_{-1} + x.PAz + Int.N2$$

$$(2.3)$$

$$n.PA + System N_{+1} \tag{2.4}$$

onde $n \in x$ variam de acordo com a construção desejada. As três equações anteriores serão citadas como células (1), (2) e (3), respectivamente.

2.3.3 Resultados e discussão

Os resultados para os cálculos da densidade de estados (DOS) contém cadeias de copolímeros com mais de 10000 átomos, com diferentes tamanhos das células de copolímero. O número de unidades (x) de PAz pura utilizada em nossos cálculos variaram de uma até seis unidades e obtivemos, invariavelmente, uma DOS muito parecida em todos os casos na região do *gap* de energia, independente da concentração utilizada. Por exemplo, n=11 e x=1 mostra igual resultado que n=11 e x=6. Nesta seção nos limitaremos a mostrar somente os resultados para x=1 devido a variação do mesmo não mudar significativamente o estudo da transição isolante-metal.

Na figura 2.11 apresentamos a DOS para o sistema da célula (1). Nota-se um red shift do HOMO devido a perda de estados com o aumento da concentração de defeitos ou diminuição de oligômeros de PA, em outras palavras, diminuição de n.

Para a célula (2) o cálculo da DOS (figura 2.12) mostra a criação de uma banda estreita na regiao do *gap* de energia proporcional ao aumento do número de defeitos, em outras palavras, uma banda de defeito. O HOMO situa-se no centro desta banda.

Na figura 2.13 nos podemos ver a DOS para sistemas com carga +1, representados pela célula (3). Com o aumento no número de defeitos temos a criação de várias bandas provocando um *red shift* do HOMO proporcional a diminuição no número de PA.

O quadrado dos coeficientes da função de onda pode ser visto na figura 2.14 para os sistemas representados através das células (1), (2) e (3). A figura 2.14(a) mostra o HOMO localizado para o sistema neutro. A figura 2.14(b) representa o sistema com



Fig. 2.11: Densidade de Estados neutra para o copolímero PA+PAz com x=1 e (a)n=990; (b)n=500; (c)n=100; (d)n=80; (e)n=1. Este é o sistema representado pela célula (1).

carga -1, onde temos estados estendidos no HOMO. A figura 2.14(c) mostra estados estendidos no HOMO.

Podemos concluir que nos sistemas estudados obtivemos transição isolante metal quando tinhamos o efeito de carga sobre o sistema [55].

2.4 Policarbonitrila: Novos Aspectos Conformacionais

O polímero Policarbonitrila é isoeletrônico com o Poliacetileno. Cálculos teóricos da literatura de propriedades eletrônicas partem como sendo a estrutura trans a mais estável. Nesta seção faremos cálculos semiempíricos (AM1 e PM3), *ab initio* (no nível Hartree-Fock) e de teoria de funcional densidade (usando correlação de Vosko, Wilk



Fig. 2.12: Densidade de Estados com carga -1 para o copolímero PA+PAz com x=1 e (a)n=990; (b)n=500; (c)n=100; (d)n=80; (e)n=1. Este é o sistema representado pela célula (2).

e Nussair) para analisarmos a estabilidade conformacional de todas os confôrmeros trans e cis para os dímeros, trímeros e tetrâmeros da Policarbonitrila. Veremos que todas as combinações cis apresentam uma estrutura planar para quaisquer dos três métodos, e os polímeros trans mostram uma divergência forte na planaridade com um conjunto de mínimos locais na superfície de energia. Estes resultados sugerem que as divergências da planaridade podem afetar significativamente as propriedades eletrônicas deste polímero disponíveis na literatura.

2.4.1 Introdução

Polímeros orgânicos conjugados têm recebido uma grande atenção nas últimas duas décadas desde a descoberta do Poliacetileno que não é um bom condutor em seu



Fig. 2.13: Densidade de Estados com carga +1 para o copolímero PA+PAz com x=1 e (a)n=990; (b)n=500; (c)n=100; (d)n=80; (e)n=1. Este é o sistema representado pela célula (3).



Fig. 2.14: Quadrado dos coeficientes da Função de onda na região do HOMO para o copolímero PA+PAz com carga (a)neutra; (b) -1; (c) +1.

estado puro, mas torna-se um polímero altamente condutor após um tratamento de agentes redutores e oxidantes [56].

Como já foi visto em seções anteriores fizemos um estudo do copolímero composto por PA e PC. Recentemente, Albert al de et. [57] empregando um modelo hamiltoniano Pariser-Parr Pople também obteve *gaps* óticos na mesma ordem para a Policarbonitrila e o Poliacetileno.

Um aspecto interessante é que nenhum estudo geral e sistemático foi feito para estudar a estabilidade conformacional da Policarbonitrila. As estruturas planaras básicas calculadas por Karpfen, foram devido à analogia com a estrutura do Poliacetileno e utilizada para obtenção de todas as propriedades eletrônicas da Policarbonitrila. Enquanto trabalhos teóricos [58] e experimentais [58] sugerem que o Poliacetileno possui, com estrutura mais estável, a conformação trans, nenhuma investigação foi feita para estudar a estabilidade da Policarbonitrila.

Considerando a forte dependência das propriedades moleculares com a estrutura geométrica, nesta seção vamos apresentar um estudo da estabilidade conformacional da Policarbonitrila por métodos semiempíricos, *ab initio* e de funcional densidade.

2.4.2 Metodologia

A geometria molecular do dímero, trímero e tetrâmero da Carbonitrila foi totalmente otimizada usando métodos semiempíricos, *ab initio* e de funcional densidade. Todos os cálculos foram feitos com o pacote de Spartan [59].

O conjunto de bases 3-21g e 6-31g foram usados para todos os cálculos *ab initio*. Uma única função de polarização foi incluída no conjunto de base 3-21g, átomos diferentes de hidrogênio (3-21g *). Os cálculos usando 6-31g incluíram funções de polarização em todos os átomos, 6-31g **. A distribuição eletrônica e a otimização de geometria foram determinadas no nível Hartree-Fock para o estado fundamental. O pequeno tamanho do dímero permitiu a inclusão de correlação eletrônica por meio de teoria de perturbação Moller-Plesset (MP) de segunda ordem [60].

A estrutura das três moléculas também foram otimizadas através de teoria de funcional densidade e foi incluído correlação de Vosko, Wilk e Nusair (VWN) [61]. Os conjuntos de base usados nestes cálculos são estritamente numéricos e são designados por DN ** [59]. A representação de duas estrelas indica que funções de polarização estavam incorporadas em todos os átomos.

O pacote Spartan também foi usado para os cálculos da Carbonitrila com dois métodos semiempíricos: AM1 [50] e PM3 [51]. Os parâmetro AM1 e PM3 são os mesmos das referências originais [50, 51, 62].

O critério de convergência para os cálculos Hartree-Fock e otimização de geometria usados no *ab initio*, funcional densidade e semiempíricos foi o *default* do programa de Spartan.

A otimização de geometria dos diferentes confôrmeros iniciaram das estruturas mais estáveis. Em outras palavras, o confôrmero trans surgiu da estrutura inicial trans, o confôrmero cis da estrutura inicial cis.

2.4.3 Resultados e discussão

A análise da estabilidade conformacional foi feita através da diferença entre a energia total de um confôrmero e a energia total do trans (E=E(conformer)-E(trans)). Na

35

tabela 2.1 mostramos a energia total dos diferentes confôrmeros do dímero e a energia relativa calculada pelo semiempírico, *ab initio* e funcional densidade. Os resultados indicam uma tendência semelhante aos obtidos ao nível de teoria Hartree-Fock (HF). Os cálculos semiempíricos (AM1 e PM3), Hartree-Fock e *ab initio* (3-21g * e 6-31g **) sugerem que o sistema trans-cis seja mais estável que o sistema trans. O método AM1 mostra uma maior estabilidade da estrutura trans-cis que os métodos PM3 e HF *ab initio*. A inclusão da correlação eletrônica efetuada através de um funcional VWN ou MP2 *ab initio* mostra uma mudança na ordem de estabilidade. Ambos os métodos sugerem que o trans é mais estável que o trans-cis. Enquanto os cálculos MP2 mostram uma diferença pequena em energia que favorece a espécie trans, já o funcional de densidade VWN mostra uma maior estabilidade da espécie trans, já o funcional de correlação mostra um maior acordo com os resultados de Hartree-Fock VWN e MP2 (apresentados na tabela 2.1) sugerindo que estes resultados descrevem a estabilidade conformacional do dímero de Carbonitrila.

Algumas características interessantes podem ser observadas com respeito aos parâmetros geométricos. Na Figura 2.15 mostramos uma representação esquemática da espécie trans. Na tabela 2.2 apresentamos os comprimentos de ligação e os ângulos cálculados por seis métodos diferentes. Duas distâncias de ligações C-N mostram valores em torno de 1.28 Å e ligações em torno de 1.41 Å. As ligações curtas podem ser associadas com ligações duplas enquanto as ligações maiores com uma ligação simples, semelhante ao polímero de Poliacetileno.

Método	Energia(a)	conformero	E (b)
			(trans=0)
AM1	51.545	TRANS	0
AM1	44.735	TRANS-CIS	-6.81
PM3	44.768	TRANS	0
PM3	41.688	TRANS-CIS	-3.08
DFT/VWN**	-186.523606	TRANS	0
DFT/VWN**	-186.521924	TRANS-CIS	1.055
3-21G*	-185.846127	TRANS	0
3-21G*	-185.851304	TRANS-CIS	-3.249
HF-6-31G**	-186.9168306	TRANS	0
HF-6-31G**	-186.9185040	TRANS-CIS	-1.050
MP2-6-31G**	-187.5138724	TRANS	0
MP2-6-31G**	-187.5136030	TRANS-CIS	0.169

Tabela 2.1: Energia total calculada para o $C_2N_2H_4$ por diferentes métodos. (a) Energias de calor de formação dos semiempíricos calculadas em Kcal/mol. Os valores ab - initio e DFT são em energias totais em unidades atômicas. (b) Dados em Kcal/mol.



Fig. 2.15: Dímero da Trans-Carbonitrila.

b.l.	AM1	PM3	$3-21G^{*}$	6-31G**	DFT	MP2
C1-N2	1.278	1.282	1.257	1.252	1.275	1.284
N2-C3	1.431	1.440	1.420	1.406	1.392	1.415
C3-N4	1.288	1.283	1.248	1.247	1.272	1.278
C1-H8	1.106	1.088	1.072	1.078	1.101	1.083
C1-H5	1.108	1.091	1.083	1.087	1.114	1.094
C3-H6	1.123	1.106	1.085	1.090	1.119	1.100
N4-H7	1.000	0.987	1.011	1.004	1.037	1.020
angle	AM1	PM3	3-21G*	6-31G**	$\overline{\mathrm{DFT}}$	$\overline{MP}2$
C1-N2-C3	119.22	121.38	118.82	116.56	115.43	114.6
N2-C3-N4	121.59	114.19	120.46	120.41	120.26	118.95
H8-C1-N2	117.16	117.60	119.90	119.49	119.27	$1\overline{19.00}$
H5-C1-N2	127.11	125.79	123.72	123.76	122.30	123.74
N2-C3-H6	115.18	119.32	115.02	115.83	115.37	116.27
C3-N4-H7	113.56	116.59	114.73	110.78	109.31	108.65

Tabela 2.2: Comprimentos de ligação (b.l.) de ângulos entre ligações (angle) do dímero Trans-Carbonitrila calculado por diferentes métodos. *b.l.* em angstrons e *angles* em graus.

Porém, algumas diferenças podem ser observadas. Para as ligações que envolvem somente átomos pesados os métodos semiempíricos tendem a dar resultados para os comprimentos de ligação maiores que os *ab initio* e funcional densidade. Isto pode também ser observado nos resultados de DFT que estão mais próximos aos comprimentos de ligação MP2, quando comparado aos resultados de HF usando 3-21G * ou 6-31G **. A mesma conclusão pode ser obtida para os ângulos de torção . Há uma maior similaridade entre os ângulos de torção que envolvem átomos mais pesados calculados por DFT e MP2, quando comparados com os Hartree-Fock ou cálculos semiempíricos. Podem ser empregados critérios estatísticos mais rigorosos, como por exemplo: distâncias de Euclidianas ou análise de componente principal [63] para enfatizar a maior similaridade entre os métodos que incluem energia de correlação eletrônica.

Numa tentativa de aumentar o conhecimento da estrutura da Policarbonitrila os cálculos acima foram feitos também para o trímero e o tetrâmero. Os cálculos para estes oligômeros foram feitos a partir das estruturas apresentadas na Figura 2.16 e caracterizadas por isômeros trans, cis-trans e trans-cis, respectivamente. A mesma observação estrutural feita para os dímeros foi reproduzida para os trímeros e tetrâmeros. Porém, o grande tamanho destas moléculas não permitiu a avaliação dos efeitos da correlação através dos cálculos MP2 e somente cálculos de funcional de densidade foram comparados com *ab initio* e semiempíricos.

Na tabela 2.3 mostramos as energias totais e relativas de alguns dos confôrmeros de trímero. Mais uma vez os cálculos semiempíricos e Hartree-Fock *ab initio* indicam que a estrutura trans é a espécie mais instável. Porém, a inclusão de energia de correlação através de funcional de VWN mostra mudanças na estabilidade conformacional. A mesma conclusão pode ser observada com respeito ao tetrâmero (veja tabela 2.4).

As tabelas 2.1, 2.3 e 2.4 mostram algumas tendências interessantes. Os cálculos AM1 mostram grande energias relativas para o dímero, trímero e tetrâmero quando comparados com quaisquer dos resultados *ab initio*. Por outro lado há um acordo entre o cálculo de energias relativas PM3 com o *ab initio* com base 3-21g * para as três moléculas. A melhoria na base de 3-21g * para 6-31g **, tende a aumentar a estabilidade do confôrmero trans, embora ainda seja a estrutura mais instável. A inclusão de energia de correlação eletrônica através do funcional VWN provoca uma

39

Método	Energia (a)	conformero	E (b)
			(trans=0)
AM1	85.098	TRANS	0
AM1	70.347	CT/TC	-14.751
AM1	70.562	TRANS-CIS	-14.536
AM1	77.02	CIS-TRANS	-8.078
PM3	68.897	TRANS	0
PM3	60.629	$\overline{\mathrm{CT}}/\mathrm{TC}$	-8.268
PM3	62.162	TRANS-CIS	-6.735
PM3	65.265	CIS-TRANS	-3.632
DFT/VWN**	-279.2181001	TRANS	0
DFT/VWN**	-279.2135868	TRANS-CIS	2.832
FDT/VWN**	-279.2164817	CIS-TRANS	1.015
3-21G*	-278.1967203	TRANS	0
3-21G*	-278.2090450	TRANS-CIS	-7.734
3-21G*	-278.2037237	CIS-TRANS	-4.395
6-31G**	-279.8043093	TRANS	0
6-31G**	-279.8118128	TRANS-CIS	-4.708
6-31G**	-279.8061866	CIS-TRANS	1.178

Tabela 2.3: Energia total calculada parao o $C_3N_3H_5$ por diferentes métodos. (a) Energias do calor de formação dos semiempíricos calculadas em Kcal/mol. Os valores *ab initio* e DFT são em energias totais em unidades atômicas. (b) Dados em Kcal/mol.

Método	Energia (a)	conformero	ΔE (b)
			(trans=0)
AM1	118.761	TRANS	0
AM1	102.521	TRANS-CIS	-16.24
AM1	96.083	CIS-TRANS	-22.678
PM3	93.115	TRANS	0
PM3	86.444	TRANS-CIS	-6.671
PM3	82.460	CIS-TRANS	-10.655
DFT/VWN**	-371.905788	TRANS	0
DFT/VWN**	-371.909705	TRANS-CIS	-2.458
DFT/VWN**	-371.902210	CIS-TRANS	2.245
3-21G*	-370.5472866	TRANS	0
3-21G*	-370.5605537	TRANS-CIS	-8.325
3-21G*	-370.5657974	CIS-TRANS	-11.615
6-31G**	-372.6885296	TRANS	0
6-31G**	-372.6917511	TRANS-CIS	2.021
6-31G**	-372.6949001	CIS-TRANS	-3.997

Tabela 2.4: Energia total calculada parao o $C_4N_4H_6$ por diferentes métodos. (a) Energias de calor de formação dos semiempíricos calculadas em Kcal/mol. Os valores ab - initio e DFT são em energias totais em unidades atômicas. (b) Dados em Kcal/mol.

mudança na ordem de estabilidade sugerindo que a estrutura trans seja a mais estável. Porém, a estabilidade relativa não é muito pronunciada. Os resultados de VWN sugerem uma diferença em torno de uma energia de 2 kcal/mol, que apóiam a maior estabilidade das estruturas. Em outras palavras, é difícil sugerir que com energias relativas pequenas para a estrutura do polímero de Policarbonitrila é predominantemente uma estrutura trans. É mais razoável sugerir que a estrutura polimérica é uma combinação de uma sucessão de confôrmeros diferentes.



Fig. 2.16: Tetrâmeros Trans, Cis-trans e Trans-cis da Carbonitrila.

2.4.4 Conclusões

Os métodos de cálculos semiempíricos, *ab initio* e funcional densidade para o dímero, trímero e tetrâmero de Carbonitrila apresentam informações diferente que dependem do nível do cálculo. Em geral, os semiempíricos e cálculos *ab initio* ao nível Hartree-Fock mostraram que todas estruturas trans com respeito a outros confôrmeros é a estrutura mais instável. A melhoria na base fixada ao nível *ab initio* Hartree-Fock tende a aumentar a estabilidade do trans, embora o confôrmero trans ainda seja a estrutura mais instável. A inclusão de energia de correlação eletrônica MP2 ou o funcional VWN sugere que a estrutura trans seja a mais instável. As energias relativas calculadas ao nível de correlação apresentaram diferenças ao redor de 2 kcal/mol entre os diferentes confôrmeros. Estas pequenas diferenças nas energias



42

relativas e uma barreira rotacional não tão alta entre alguns confôrmeros sugerem que a estrutura polimérica não seja constituída por uma única conformação, mas provavelmente por uma combinação de diferentes conformações.

Outro aspecto interessante observado com respeito à estrutura de grandes sistemas é que todas componentes cis apresentam uma estrutura planar para quaisquer dos três métodos. Porém, todos polímeros trans mostraram uma divergência forte na planaridade com mínimos locais na superfície de energia. Considerando que alguns dos cálculos das propriedades eletrônicas disponíveis na literatura foram tiradas levando em consideração somente a estrutura trans, sugerimos que mudanças significantes devam ser feitas na literatura atual.

Capítulo 3

Investigação da Estrutura Eletrônica de um Polímero Biosensor

Derivados de polipirrol foram intensivamente estudados nos últimos anos. Neste capítulo apresentamos a investigação da estrutura eletrônica do 3-metil pirrol 4-ácido carboxílico (MPC) que é um polímero (derivado do pirrol) que interage com uma enzima através de um processo de transfêrencia de carga.

A estrutura geométrica é obtida para cada um dos polímeros através de cálculos de otimização da geometria; nenhum outro mínimo local foi encontrado. Com a obtenção da estrutura geométrica, calculamos a espectroscopia para sistemas neutros e carregados. Isto foi possível através do acoplamento de métodos semiempíricos de última geração, o PM3 e o INDO/S-CI.

Os resultados mostram que o MPC é um grande aceitador de elétron e isto pode sugerir uma explicação de sua conecção com sistemas biológicos.

3.1 Introdução

Polímeros que têm interações com sistemas biológicos estão sendo enormemente investigados por causa de seu futuro em sensores biológicos, eletrônica molecular, materiais cirúrgicos com ingredientes ativos, membranas, etc [64, 65].

Foi descoberta pela primeira vez uma conecxão direta entre um polímero condutor e uma proteína redox, um derivado do polipirrol com o citocromo c [66]. Neste capítulo será investigada a reação de transferência de elétrons entre um condutor funcional derivado do polipirrol através de sua estrutura eletrônica e uma proteína redox (citocromo c). Os autores utilizaram técnicas de filmes finos, como por exemplo fotolitografia. Este material foi estudado com o objetivo de obter a construção de biosensores.

Outro trabalho sobre o funcional polipirrol foi o desenvolvimento de um polipeptideo eletroativo e o polipirrol evidenciado pela modificação do voltanogramo eletroquímico do polímero [67]. Também filmes de polipirrol com diferentes espessuras foram usados para covalent binding of glucose oxidase to electrode surfaces [68].

Eddowes e colaboradores foram os primeiros à estudar o potencial eletroquímico [69] do citocromo c. Este processo foi usado para investigar diretamente a transferência de elétrons do eletrodo para uma metaloproteína. Barkes e colaboradores [70] fizeram uma relação de transferência de elétrons entre eletrodos de ouro com quatro proteínas redox, incluindo o citocromo c. Apresentaram neste trabalho a reversibilidade da transferência de elétrons com diferentes configurações de peptídeos proteicos. A síntese de derivados de polipirrol foi feita por Lancaster e colaboradores com a construção do 3-metil pirrol (MP) [71]. A síntese do MP foi feita com uma mistura de técnicas de condensação, hidrólise e descarboxilação.

Recentemente (1992), Ge e colaboradores sintetizaram através de eletropolimerização o 3-metil pirrol 4-ácido carboxílico [72] e a metodologia usada foi desenvolvida por técnicas de pontenciodinâmica, potenciostática e polimerização galvanostática.

Nas próximas seções, descreveremos a estrutura eletrônica do pirrol (P), 3-metil pirrol (MP) e 3-metil pirrol 4-ácido carboxílico (MPC) calculados através de métodos semiempíricos.

Apresentaremos tabelas que resumem os valores do dipolo, potencial de ionização, energia e energia por anel do P, MP and MPC com nível de teoria PM3. Apresentamos esquematicamente as estruturas das moléculas.

Foram feitos cálculos de espectro de absorção para sistemas neutros e com carga através do INDO/S-CI.

Na próxima seção mostraremos a metodologia e os cálculos que utilizamos. Na terceira seção os resultados e as discussões e na última seção as conclusões.

3.2 Metodologia

As geometrias moleculares do monômero, dímero e trímero do P, MP e MPC foram totalmente otimizadas por métodos de química quântica. Estes oligômeros que iremos estudar são grandes o suficiente para descartarmos a possibilidade de utilização de métodos *ab initio*, mas o tratamento é factível dentro de métodos semiempíricos.



Fig. 3.1: Representação esquemática do monômero de Pirrol; Metil Pirrol e Metil Pirrol Carboxílico, respectivamente.

O cálculo da geometria e o estudo da estrutura eletrônica através dos métodos AM1 e PM3 produzem resultados confiáveis. Os cálculos semiempíricos foram feitos utilizando-se do pacote MOPAC [74]. Para os cálculos o critério de convergência do MOPAC foi modificado do standard para um 'step size' máximo de 0.05.

Os métodos utilizados por este pacote para os cálculos das geometrias das moléculas foram: MNDO, MINDO/3, AM1 and PM3. Os parâmetros são os mesmos da referência original [77, 78, 79].

A otimização da geometria das diferentes estruturas iniciaram da situação planar. Para o cálculo do espectro de absorção usamos o pacote ZINDO [80] com geometrias otimizadas por PM3. Utilizamos o PM3 para os cálculos de geometria deste capítulo por razões que serão discutidas na próxima seção. Os resultados espectroscópicos



Fig. 3.2: Representação esquemática do trímero do Pirrol.

foram obtidos com um método diferente porque o PM3 não fornece resultados de qualidade. Torna-se necessário incluir a correlação eletrônica para uma descrição do espectro de absorção para obtermos boa predição dos resultados, pois a aproximação utilizada pelo hamiltoniano PM3 superestima a separação de energia entre os estados ocupados e desocupados, provocando erros nas energias de excitações óticas.

Utilizamos o método INDO/S-CI para a descrição espectroscópica hibridamente acoplada com as geometrias do PM3.

3.3 Resultados e discussão

Na tabela 3.1 mostramos os parâmetros geométricos da molécula pirrol obtida com diferentes métodos teóricos. O P é mostrados na figura 3.1(a). A estrutura da tabela 3.1 mostramos na figura 3.2.

Ligação	Exper.	PM3	AM1	MNDO	MINDO/3	ZINDO/1
C9-C10	1.41	1.414	1.426	1.427	1.423	1.422
N7-C8	1.39	1.399	1.396	1.401	1.378	1.397
N7-H20	1.00	0.987	0.986	0.995	1.024	1.045
C6-C10	1.36	1.400	1.412	1.407	1.410	1.388
C5-C6	1.45	1.437	1.439	1.452	1.471	1.442
H19-H23	7.18	7.233	7.194	7.307	7.345	7.193
C6-N7-C8	109	109.4	108.7	111.0	116.0	110.7
N7-C8-C9	107	107.2	108.3	106.2	103.1	106.2
C9-C10-C6	108	107.9	107.4	108.3	108.9	108.4

Tabela 3.1: Comprimentos de ligação e ângulos das ligações do anel central do pirrol em Åe graus, respectivamente.

As dimensões experimentais e teóricas dadas na tabela 3.1 referem-se ao anel central do trímero [81].

Escolhemos um método para o cálculo da estrutura eletrônica pela seguinte regra: O valor experimental menos o valor teórico de cada parâmetro e somado o módulo dessas diferenças corroborado pelo cálculo do desvio padrão. Podemos escrever isto da seguinte forma: $\sum_{bond} |V_{exp} - V_{Teor}| = Err_{Teor}$. O menor Err_{Teor} é o método que mais se adapta aos nossos estudos. Da tabela 3.1 podemos retirar: $Err_{PM3} =$ 0.832, $Err_{AM1} = 2.313$, $Err_{MNDO} = 3.609$, $Err_{MINDO/3} = 12.085$ e $Err_{INDO/1} =$ 3.013. Concluimos que através de nossos cálculos comparados com os resultados experimentais [82], que mostramos aqui, a melhor geometria é descrita por PM3. Este é um sofisticado método semiempírico sendo largamente usado na literatura para parametrizações geométricas. O método PM3 será usado para todos os cálculos de otimização de geometria.

Na tabela 3.2 apresentamos o calor de formação, o momento de dipolo e o poten-

Neutro	Dipolo	$\Delta \mathrm{F}$	$\Delta \mathrm{F/anel}$	Pot. Ion.
	(Debye)	(Kcal)	(Kcal)	(eV)
Pirrol 1	2.18	27.11	27.11	8.93
Pirrol 2	0.04	50.86	25.43	8.09
Pirrol 3	2.10	74.77	24.92	7.77
Pirrol 4	0.00	98.64	24.66	7.62
Pirrol 5	2.09	122.53	24.51	7.53
carga -1	Dipolo	ΔF	$\Delta F/anel$	Pot. Ion.
carga -1	Dipolo (Debye)	$\Delta { m F} \ ({ m Kcal})$	$\Delta \overline{\mathrm{F/anel}}$ (Kcal)	Pot. Ion. (eV)
carga -1 Pirrol 1	Dipolo (Debye) 0.62	$\frac{\Delta F}{(\text{Kcal})}$ 36.74	$\frac{\Delta F/anel}{(Kcal)}$ 36.74	Pot. Ion. (eV) 0.04
carga -1 Pirrol 1 Pirrol 2	Dipolo (Debye) 0.62 0.00	$\frac{\Delta F}{(\text{Kcal})}$ $\frac{36.74}{43.12}$	ΔF/anel (Kcal) 36.74 21.56	Pot. Ion. (eV) 0.04 0.97
carga -1 Pirrol 1 Pirrol 2 Pirrol 3	Dipolo (Debye) 0.62 0.00 2.37	$\begin{array}{c} \Delta {\rm F} \\ ({\rm Kcal}) \\ 36.74 \\ 43.12 \\ 63.81 \end{array}$	ΔF/anel (Kcal) 36.74 21.56 21.27	Pot. Ion. (eV) 0.04 0.97 0.96
carga -1 Pirrol 1 Pirrol 2 Pirrol 3 Pirrol 4	Dipolo (Debye) 0.62 0.00 2.37 0.01	$\begin{array}{c} \Delta {\rm F} \\ ({\rm Kcal}) \\ \hline 36.74 \\ \hline 43.12 \\ \hline 63.81 \\ \hline 83.39 \end{array}$	$\begin{array}{c} \Delta {\rm F/anel} \\ ({\rm Kcal}) \\ \hline 36.74 \\ \hline 21.56 \\ \hline 21.27 \\ \hline 20.85 \end{array}$	Pot. Ion. (eV) 0.04 0.97 0.96 1.20

Tabela 3.2: Cáculos do momento de dipolo, ΔF , potencial de ionização para o P com carga 0 e -1 através do método PM3 com diferentes números de anéis.

cial de ionização para oligômeros de pirróis neutros e com carga -1. O dipolo do pirrol é quase o mesmo para anéis ímpares, em torno de 2.12 ± 0.06 debye e para anéis pares tem-se aproximadamente zero debye. Esta diferença entre anéis pares e ímpares deve-se ao fato que as moléculas são planares e por simetria o dipolo vai para zero em anéis pares. O ΔF /anel em nossos resultados mostra que este parâmetro decresce com o aumento do número de anéis. Isto acontece tanto para o caso de sistemas neutros quanto para o de moléculas carregadas. O momento de dipolo para o sistema carregado (tabela 3.2) é quase o mesmo se comparado com o sistema neutro, exceto no monômero.

Na tabela 3.3 apresentamos oligômeros de metil pirrol (MP) neutro e carga -1, mostrado pela figura 3.1(b). O momento de dipolo e o ΔF do MP decresce quando comparado com P para estado fundamental e o ΔF do MP segue o mesmo caminho
Neutro	Dipolo	$\Delta F = \Delta F/anel$		Pot. Ion.
	(Debye)	(Kcal)	(Kcal)	(eV)
M.Pirrol 1	1.74	17.71	17.71	8.76
M.Pirrol 2	0.01	32.11	16.05	8.02
M.Pirrol 3	1.92	48.76	16.25	7.77
M.Pirrol 4	0.14	63.36	15.84	7.56
M.Pirrol 5	1.90	80.00	16.00	7.48
carga -1	Dipolo	ΔF	$\Delta F/anel$	Pot. Ion.
	(Debye)	(Kcal)	(Kcal)	(eV)
M.Pirrol 1	1.08	26.55	26.55	0.11
M.Pirrol 2	0.00	29.39	14.69	0.56
M.Pirrol 3	1.94	33.37	11.12	1.37

Tabela 3.3: Cáculo do momento de dipolo, ΔF , potencial de ionização para o MP com carga 0 e -1 através do método PM3 com diferentes números de anéis.

para carga -1. O potencial de ionização é quase o mesmo para MP_{neutro} e P_{neutro}.

A diferença do dipolo entre o MP e o P com carga -1, é devido a estrutura conformacional do anel central, sendo que no MP tem-se um desvio no ângulo diedral causado pelo radical metil.

Na tabela 3.4 mostramos os parâmetros do 3-metil pirrol 4-ácido carboxílico (MPC), mostrado pela figura 3.1(c). O MPC comparado com P e MP tem um grande dipolo. O radical ácido carboxílico tem uma importante contribuição nestes valores.

Através dos valores reportados nas tabelas (3.2,3.3,3.4) podemos analisar a seguinte diferença $\Delta F_N - \Delta F_{c-1} \equiv \Delta F_{T-}$. Temos um ganho energético nestes sistemas quando ΔF_{T-} for sempre positivo.

Os resultados para o dímero estão apresentados na tabela 3.5. Nesta mesma tabela temos os valores para para $\Delta F_{T+} \equiv \Delta F_{c+1} - \Delta F_N$ que têm significado equivalente

Neutro	Dipolo	ΔF	$\Delta F/anel$	Pot. Ion.
	(Debye)	(Kcal)	(Kcal)	(eV)
M.P.Carb. 1	3.98	-73.83	-73.83	9.25
M.P.Carb. 2	0.24	-154.41	-77.20	8.49
M.P.Carb. 3	3.49	-225.21	-75.07	8.29
carga -1	Dipolo	ΔF	$\Delta F/anel$	Pot. Ion.
	(Debye)	(Kcal)	(Kcal)	(eV)
M.P.Carb. 1	3.31	-84.10	-84.10	1.19
M.P.Carb. 2	0.05	-184.18	-92.09	2.05
M.P.Carb. 3	4.30	-260.12	-86.71	2.34
M.P.Carb. 4	0.37	-338.16	-84.54	2.61

Tabela 3.4: Cáculo do dipolo, ΔF , potencial de ionização para o MPC com carga 0 e -1 através do método PM3 com diferentes números de anéis.

Molécula	ΔF_{T-}	ΔF_{T-}	ΔF_{T+}	ΔF_{T+}
	PM3 (eV)	AM1(eV)	PM3 (eV)	AM1(eV)
Pirrol 2	0.3512	0.2119	7.9531	7.6642
M.Pirrol 2	0.1234	0.2228	7.8388	7.54796
M.P.Carb 2	1.3507	1.4083	8.165	8.14632

Tabela 3.5: Ganho energético para dímeros do P, MP e MPC com os métodos AM1 e PM3.



Fig. 3.3: Espectro de absorção para oligômeros de P_n , com (a) monômero, (b) dímero, (c) trímero e (d) tetrâmero. Estas curvas foram obtidas através de uma função gaussiana normalizada pela força do oscilador.

que ΔF_{T-} . Comparativamente o MPC é aproximadamente uma ordem de grandeza maior que o P e MP pelos valores de ΔF_{T-} . Já para ΔF_{T+} o MPC continua sendo o oligômero com maior ganho energético.

Após o estudo dos parâmetros geométricos, estudamos as propriedades óticas destes sistemas. Fizemos cálculos de INDO/S-CI para simular o espectro de absorção de oligômeros do P, MP e MPC.

Nas figuras 3.3,3.4 e 3.5 temos a estrutura do espectro de absorção do P, MP e MPC para sistemas neutro e as mais relevantes transições são mostradas na tabela 3.6. Observamos que no caso do P neutro (figura 3.3) temos basicamente duas estruturas e a medida que o número de anéis cresce obtém-se transições em valores mais baixos



Fig. 3.4: Espectro de absorção para oligômeros de MP_n , com (a) monômero, (b) dímero, (c) trímero e (d) tetrâmero. Estas curvas foram obtidas através de uma função gaussiana normalizada pela força do oscilador.

de energia e mostrando um aumento na intensidade destes picos. Esta tendência também aparece para o MP neutro (figura 3.4), exceto a grande predominância do pico de menor energia.

O espectro de absorção do MPC neutro (figura 3.5) possui um número maior de estruturas, que o P e MP e o pico menos energético não é o de maior intensidade. Na tabela 3.6 observamos a presença de transições $H \rightarrow L$ em todos os P e MP (exceto para o monômero). Esta contribuição é bem acentuada quando comparada com outras transições . O fato desta transição figurar entre as principais explica o fato do aumento na intensidade dos picos de menor energia para o P e MP e mostra também a competição de outras transições como por exemplo $H - 1 \rightarrow L + 1$



Fig. 3.5: Espectro de absorção para oligômeros de MPC_n , com (a) monômero, (b) dímero, (c) trímero e (d) tetrâmero. Estas curvas foram obtidas através de uma função gaussiana normalizada pela força do oscilador.

participando no MP para picos de maior energia. Por outro lado não vemos transições $H \rightarrow L$ no monômero e dímero do MPC figurando entre as principais devido ao fato destes sistemas terem 5° e 20° de ângulo diedral entre o oxigênio 7 e os anéis, respectivamente.

Para o trímero e tetrâmero aparecem transições $H \rightarrow L$ entre as fortes transições porque a explicação para este efeito reside na mudança de padrões de absorção que pode ser obtida devido a movimentação relativa dos níveis moleculares eletrônicos que participam na primeira transição quando há o aumento da cadeia.

O espectro de absorção para os oligômeros carregados negativamente são mostrados nas figuras 3.6, 3.7 e 3.8. Os espectros de absorção dos oligômeros de P e MP



Fig. 3.6: Espectro de absorção para oligômeros de P com carga -1, com (a) monômero, (b) dímero, (c) trímero e (d) tetrâmero. Estas curvas foram obtidas através de uma função gaussiana normalizada pela força do oscilador.

mostram grande semelhança entre si e podemos ver a criação dos níveis de pólaron com baixas energias correspondendo à transições $H - 1 \rightarrow H$ e também a transição $H \rightarrow L$ com pequena intensidade. O espectro do MPC (c-1) mostra a mesma importância das transições $H - 1 \rightarrow H$ e $H \rightarrow L$, mas com a diferença fundamental no valor da intensidade do pico de absorção.

A análise conformacional da estrutura do dímero de MPC, através da barreira de rotação no oxigênio 7 pode ser vista na figura 3.9. Escolhemos este átomo porque é o que possui o maior parâmetro de discrepância quando comparamos o sistema neutro e o carregado negativamente. Este parâmetro é da ordem de 24° ou na forma de equação : $|Diedral_{neutro} - Diedral_{carreg}| \approx 24^{\circ}$.



Fig. 3.7: Espectro de absorção para oligômeros de MP com carga -1, com (a) monômero, (b) dímero, (c) trímero e (d) tetrâmero. Estas curvas foram obtidas através de uma função gaussiana normalizada pela força do oscilador.

Na figura 3.10 avaliamos a barreira de rotação. Este parâmetro foi estimado no nível de teoria PM3 e esta barreira é aproximadamente 95 Kcal e 80 Kcal para carga 0 e -1, repectivamente, sendo bastante significativa. Isto confirma as indicações obtidas para 3 e 4 anéis mostradas na tabela 3.6, ou seja, a inclusão de estados $H \rightarrow L$ entre as principais transições.

A primeira energia de transição para estados oticamente ativos podemos ver na figura 3.14. O gap ótico decresce com o tamanho da cadeia, atingindo um limite para valores de energias consideradas do polímero, onde supõe-se que 4 anéis são suficientes para predizerem os resultados físicos dos materiais na região do gap [83, 84]. Também na figura 3.14 mostramos que a evolução da primeira energia de transição oticamente



Fig. 3.8: Espectro de absorção para oligômeros de MPC com carga -1, com (a) monômero, (b) dímero, (c) trímero e (d) tetrâmero. Estas curvas foram obtidas através de uma função gaussiana normalizada pela força do oscilador.



Fig. 3.9: Representação esquemática do dímero de MPC.



Fig. 3.10: Barreira de Rotação para o O_7 do dímero de MPC. A seta indica o mínimo global do sistema. Quadrado representa sistema neutro e bola representa sistema com carga -1.

ativa para sistemas com carga -1 de oligômeros com P, MP e MPC, onde obtemos um grande *red shift* para sistemas com carga comparando com os sistemas neutros.

3.4 Conclusões

O método semiempírico mais adaptável para as estruturas do pirrol e derivados foi o PM3. Nós fizemos esta escolha através de uma regra muito específica para determinar o erro do método, que foi: $\sum_{ligac} |V_{exp} - V_{PM3}| = Err_{PM3}$.

Obtemos para o MPC um grande momento de dipolo, comparado com o P e o MP, é de ordem 10 vezes maior. Isto mostra um grande aceitador de elétrons para o MPC.

Molécula	F. Oscil.	Principais contribuições
P 1	0.7818	$-0.7034 \mid H \to L + 1 >$
		-0.6719 $ H-1 \rightarrow L> $
P 2	0.7603	$0.9870 H \rightarrow L >$
	0.9282	$-0.7698 H - 2 \rightarrow L > $
		$0.5974 \mid H \to L + 2 >$
P 3	1.0642	$-0.9809 \mid H \rightarrow L >$
		$-0.1705 H-1 \rightarrow L+1 >$
	0.8908	$-0.6197 H-4 \rightarrow L > $
		$-0.5195 H \rightarrow L+3 > $
P 4	1.4091	$0.9624 H \rightarrow L > $
		$-0.2400 H-1 \rightarrow L+1 > $
	1.0348	$-0.6242 H-6 \rightarrow L > $
		$0.4831 H \rightarrow L+4 >$
MP 2	0.9375	$-0.7174 H-2 \rightarrow L >$
-		$0.6354 H \rightarrow L + 2 > $
	0.7227	$-0.9823 H \rightarrow L > $
		$-0.1142 H \rightarrow L + 2 >$
MP 3	1.0176	$-0.9799 H \rightarrow L > $
		$-0.1743 H-1 \rightarrow L+1 > $
	0.9323	0.6280 H-3 ightarrow L>
		$-0.5436 H \rightarrow L + 3 >$
$MP\overline{4}$	$1.42\overline{47}$	$-0.51\overline{60} H \rightarrow L + 4 >$
ll –		$0.6610 H-4 \rightarrow L > $
	1.3347	$0.9614 H \rightarrow L >$
		$-0.2464 H-1 \rightarrow L+1 >$
MPC 1	0.6927	$0.8671 H \rightarrow L + 1 >$
		$0.3497 H - 1 \rightarrow L > $
	0.4247	$-0.7883 H \rightarrow L+2 >$
		$0.4319 H-1 \rightarrow L+1 >$
MPC 2	0.9862	$0.4322 H-2 \rightarrow L+2 >$
		$0.4286 H-3 \rightarrow L+1 >$
	0.8436	$-0.7119 H \rightarrow L+2 >$
ļ		$-0.5103 H-2 \rightarrow L >$
MPC 3	0.5194	$-0.6225 H-3 \rightarrow L+1 >$
		$0.4403 H-1 \rightarrow L+2 >$
	0.4669	$-0.9413 H \rightarrow L >$
		$\frac{0.2182 H-1 \rightarrow L >}{0.2182 H-1}$
$\parallel MPC 4$	0.8861	$-0.6964 H \rightarrow L + 1 >$
		$0.4670 H \rightarrow L + 2 >$
	0.7013	$-0.9650 H \rightarrow L >$
. ·		$-0.1681 H-2 \rightarrow L > $

Tabela 3.6: Mais fortes coeficientes de expansão CI para geometria otimizada.

60



Fig. 3.11: Espectro de absorção para oligômeros de P com carga +1, com (a) monômero, (b) dímero, (c) trímero e (d) tetrâmero. Estas curvas foram obtidas através de uma função gaussiana normalizada pela força do oscilador.

A análise da espectroscopia feita pelo ZINDO/S com geometria do PM3 mostra que a principal transição é $H \rightarrow L$ após análise da barreira rotacional (figura 3.10). O principal elemento não planar é o O_7 (figura 3.9) ou em forma de equação - $|Diedral_{O_7-neutro} - Diedral_{O_7-charged}| \approx 24^{\circ}$.

O espectro para carga -1 mostram o red shift (em energia) quando comparado com carga 0.

Através da análise da evolução da primeira transição oticamente ativa para os estado fundamental e carregado mostra um resumo das conclusões anteriores. Em outras palavras, temos a estabilização dos decréscimo do gap(anel) e o red shift para sistemas com carga (figura 3.14), onde concluimos que 3 ou 4 anéis nos dá uma boa



Fig. 3.12: Espectro de absorção para oligômeros de MP com carga +1, com (a) monômero, (b) dímero, (c) trímero e (d) tetrâmero. Estas curvas foram obtidas através de uma função gaussiana normalizada pela força do oscilador.

descrição destes materiais.



Fig. 3.13: Espectro de absorção para oligômeros de MPC com carga +1, com (a) monômero, (b) dímero, (c) trímero e (d) tetrâmero. Estas curvas foram obtidas através de uma função gaussiana normalizada pela força do oscilador.



Fig. 3.14: Primeira transição oticamente ativa para oligômeros de P, MP e MPC em função do número de oligômeros investigados. Os índices 0 - 1 e + 1 correspondem à carga do sistema.

Capítulo 4

Polímeros Orgânicos de baixo Gap Ótico

Neste capítulo apresentaremos o estudo de oligômeros de baixo gap ótico. Na primeira seção faremos o modelamento de dois polímeros e mostraremos como foi feita a síntese destes materiais. A segunda seção temos outro interessante sistema, derivado do Polipirrol, que possui em sua estrutura a inclusão de átomos de nitrogênio entre os anéis de dipirrol. Os resultados obtidos serão comparados com os experimentos existentes.

4.1 Modelamento Teórico e Caracterização Ótica de Polímeros Orgânicos com Gap Estreito

Dois polímeros de baixo gap ótico($E_G \approx 1 \text{ eV}$) baseados em monômeros de ditienil com pontes de carbono foram preparados através de eletropolimerização. Foram calculados espectros de absorção teóricos dos monômeros e dímeros obtidos de métodos de química quântica semiempíricos e mostraram espectros semelhantes aos respectivos polímeros experimentais. A combinação dos cálculos teóricos e das medidas experimentais indicaram um *red shift* com o aumento do tamanho da molécula.

4.1.1 Introdução

Polímeros semicondutores com *bandgap* em torno de 0.5 a 3.0 eV possuem várias vantagens em relação aos materiais inorgânicos, como por exemplo facilidade no processo, custo de fabricação, maior variedade. Uma área emergente em polímeros semicondutores é a dos diodos emissores de luz (LED), reportada pela primeira vez por um grupo de Cambridge [85]. Desde então desenvolveu-se outras tipos de LEDs multicoloridos [86, 87]. Um esforço considerável foi gasto para desenvolver LEDs eficientes e com boa visibilidade no visível e dispositivos orgânicos que emitam próximo do infra-vermelho, por exemplo em sensores.

Para diminuir o bandgap (EG) de um polímero, a estrutura do monômero deve ter um aumento do caráter quinóide do sistema π conjugado estendido, assim diminuindo sua aromaticidade [88]. Um método satisfatório de alcançar isto envolve a introdução de grupos de elétrons na ligação do carbono sp^2 da posição 4,4 de um precursor de bi-tienil. Esta aproximação foi adotada por Ferraris e Lambert [89, 90] para produzir por eletropolimerização o polímero poli(4-dicianometileno-4H-ciclopenta[2,1b:3,4b']ditiofeno) (PCDM). O bandgap do filme resultante foi reportado com sendo menor que 1 eV [90]. Esta mesma aproximação foi usada para fabricar diodos com barreira Schottky com PCDM [91].

Iniciando com o mesmo material utilizado para preparar o monômero 4-dicianometileno-4H-ciclopenta [2,1-b:3,4b'] ditiofeno (CDM) [89, 90] e seguindo uma rota de síntese reportada na literatura [92], o grupo de Wales [93] sintetizou o 1,3-benzoditiol 4H-ciclopenta [2,1-b:3,4-b'] ditiofeno (BDT) que subsequentemente foi eletropolimerizado para formar o polímero PBDT. Nesta seção apresentaremos um estudo experimental e teórico das transições eletrônicas do CDM, BDT e dos respectivos oligômeros.

4.1.2 Metodologia

A metodologia empregada para a construção dos filmes poliméricos foi de crescimento em uma célula que contém $0.01 \ mol \ dm^{-3}$ de solução do monômero (CDM ou BDT para a estrutura vista na figura 4.1) em nitrobenzeno e tetrabutilamoniatetrafluroborato (TBATFB), com suporte salino. Um vidro ITO aquecido formou o eletrodo de funcionamento com chapa de platina e um arame prateado limpo foram usados como contador e eletrodo de referência, respectivamente. As condições de crescimento seguiram a metodologia [94, 95, 96] desenvolvida para obter filmes de boa qualidade de poli-3-metil tiofeno. Para os monômeros investigados, os filmes foram crescidos com um baixo potencial de oxidação (1.2 V vs Ag), anterior à redução eletroquímica a 0 V (vs Ag). Seguindo a eletropolimerização , o substrato ITO de polímero aquecido foi removido da solução e completamente lavado em acetona para remover qualquer eletrólito em excesso e secado com um fluxo de gás de nitrogênio. Os filmes foram armazenados sob vácuo antes de serem feitas as medidas.

Espectros de absorção UV-visíveis experimentais do polímero foram obtidos com filmes em um intervalo de 190 a 1100 nm usando um espectrofotômetro Hitatchi U-2000. Para reduzir o 'ruído', usou-se antecipadamente a medição apenas do substrato ITO como referência.

Os cálculos feitos foram semiempíricos de nível AM1 e PM3 para as moléculas



Fig. 4.1: Estrutura esquemática dos monômeros de (a) CDM e (b) BDT.

mostradas na figura 4.1 e obteve-se as geometrias totalmente otimizadas. Os critérios de convergência são os mesmos utilizados em outros capítulos desta tese. O espectro de absorção foi feito através do método INDO/S-CI (pacote ZINDO) com as geometrias hibridamente acopladas por AM1. Foram investigadas aproximadamente 200 configurações CI para cada molécula [97].

4.1.3 Resultados e discussão

Os espectros de absorção UV-visíveis experimentais do monômero e do polímero são apresentados para ambos materiais na figura 4.2. Ambos os polímeros mostram uma absorção em um comprimento de onda alto centrada em torno de 968 nm (PCDM) e 716 nm (PBDT). O *red shift*, comparado com valores anteriores de 950 nm [90] e 626 nm [92], é devido uma conjugação mais extensa nos atuais filmes.

Geometria Molecular	Momento de Dipolo	Calor de Formação	
(AM1)	(Debye)	$\Delta { m F}~({ m Kcal})$	
CDM (m)	6.351	164 + 1	
CDM (d)a	11.405	332	
CDM (d)b	0.007	330	
CDM (t)a	4.79	496	
CDM (t)b	16.03	500	
CDM (t)c	6.16	496	
BDT (m)	0.650	133	
BDT (d)a	1.722	267	
BDT (d)b	0.009	267	
BDT (t)a	1.982	401	
BDT (t)b	2.698	402	
BDT (t)c	0.675	401	

Tabela 4.1: Momento de dipolo e calor de formação para geometrias calculadas por AM1 do CDM e BDT no estado fundamental (m, d, e t são os monômeros, dímerose trímeros, respectivamente; e <math>a, b, e c denotam as possíveis geometrias estruturais para o dímero e trímero mostradas nas figuras 4.3 e 4.4.



(¢)



(đ)

Fig. 4.2: Espectro UV-vis experimental obtido pelo grupo do Prof. Taylor para o (c) PCDM e (d)PBDT.

70

A tabela 4.1 mostra o momento de dipolo e calor de formação para o monômero (m), dímero (d) e trímero (t) de CDM e BDT calculados usando técnicas semiempíricas. As estruturas geométricas mais prováveis foram encontradas para cada molécula e são essencialmente planares (exceto em 4.4(a)), como pode ser visto nas figuras 4.3 e 4.4 que é uma diagramação das configurações obtidas e denominadas por a, b, c. Os momentos de dipolo dos arranjos paralelos, para o dímero e trímero, são quase iguais a um múltiplo inteiro do momento de dipolo do monômero. Quando os monômeros adotam uma configuração anti-paralela temos uma redução significativa no momento dipolar molecular. Entretanto o momento de dipolo permanece em torno de zero, indicando uma forte interação intramolecular nesta configuração. Nos isômeros antiparalelos do trímero encontramos duas configurações distintas (a) e (c) que possuem o mesmo valor para o calor de formação. Para o CDM e o BDT temos um ângulo de torção em torno de (a) 30°, 50° e (c) 0°, 0° entre os anéis, respectivamente. É importante ressaltar que cada componente do calor de formação dos isômeros de dímero e trímero do respectivo material são similares, indicando igual probabilidade para a formação das várias configurações consideradas. Nas figuras 4.2 e 4.5 podemos comparar os espectros de absorção teóricos e experimentais para o CDM e BDT. Para o BDT podemos ver uma mistura entre os dímeros representados pela figura 4.3ii (a) e (b), com um red shift para a curva experimental devido a ação do solvente. Para o CDM temos as mesmas estruturas nos espectros de absorção para ambos os dímeros (modelo teórico).

Baseado nas estruturas acima, as contribuições das transições para o espectro ótico



Fig. 4.3: Diagrama hipotético do (i) monômero e das (ii) duas possíveis configurações do dímero, (a) paralela e (b) anti-paralela obtidas através de PM3 para CDM e BDT.



Fig. 4.4: Diagrama hipotético das possíveis configurações do trímero (a) fora do plano, (b) paralela e (c) anti-paralela obtidos através de um cálculo PM3 para as moléculas de CDM e BDT.

Geometria Molecular	Força do Oscilador	Principais contribuições
		dos estados CI
CDM (m)	0.906	$H-2 \rightarrow L+1$
·		$H-3 \rightarrow L+2$
	0.816	$H-1 \rightarrow L$
		$H \rightarrow L+4$
CDM (d)	1.011	$H \rightarrow L$
		$H-1 \rightarrow L+1$
	0.9425	$H-3 \rightarrow L$
		$H-2 \rightarrow L$
BDT (m)	0.7053	$H-1 \rightarrow L$
		$H \rightarrow L+2$
	0.6070	$H \rightarrow L+2$
·		$H - 3 \rightarrow L$
BDT (d)	1.2859	$H \rightarrow L+3$
·		$H-3 \rightarrow L$
	1.1546	$H \rightarrow L+2$
		$H-1 \rightarrow L+1$

Tabela 4.2: Principais transições eletrônicas determinadas através de cálculos de INDO/CI baseados na geometria otimizadas do estado fundamental feitas por AM1. H e L representam HOMO e LUMO, respectivamente.

foram identificados. Estas contribuições foram listadas na tabela 4.2. A transição $H-1\rightarrow L$ nos monômeros de CDM e BDT possui força do oscilador semelhante e são equiprováveis e podem estar relacionadas com a estrutura central das moléculas. No BDT a transição $H\rightarrow L+2$ aparece como uma característica dominante no monômero e no dímero.

Cálculos semiempíricos da geometria foram utilizados como parâmetros de entrada para os cálculos do espectro de absorção através do INDO/S-CI [80]. O espectro apresentado na figura 4.5 foi obtido através de uma gaussiana normalizada pelas forças do oscilador. Assim, espectros teóricos e experimentais são gerados com boa



Fig. 4.5: Espectro de absorção obtidos teóricamente para o monômero e dímero de CDM e BDT a partir de geometrias obtidas por AM1 hibridamente com INDO/1-CI para o cálculo da absorção .

concordância, conforme figuras 4.2 e 4.5. Os espectros teóricos do dímero possuem um deslocamento para valores de energias mais baixas quando comparadas com o respectivo monômero, mostrando uma tendência com o aumento no número de anéis na cadeia.

Esta tendência também pode ser vista claramente na tabela 4.3, que mostra energias de transições $\pi - \pi^*$ (corresponde a transições com grandes comprimentos de onda)no monômero, dímero e trímero. Os dados experimentais também confirmam a previsão teórica que para sistemas com tiofenos e retirando grupos de elétrons temos uma significativa redução no *bandgap* do polímero, quando comparado com o 3-alquil tiofeno (*EG*=2.2eV). Na figura 4.6 apresentamos os espectros teóricos para

Material	Monômero	Dímero	Experimental
	Calculado(eV)	Calculado (eV)	(eV)
CDM	1.70	1.44	1.28
BDT	2.38	1.95	1.73

Tabela 4.3: Energias calculadas para as transições π - π * para os monômeros e dímeros do CDM e BDT comparados com os espectros de absorção UV-visíveis.

os dímeros do CDM e BDT nas posições a e b. Os espectros experimentais sugerem uma mistura dos dois sistemas, o mesmo ocorrendo quando comparados os valores da energia de formação molecular (tabela 4.1).

4.1.4 Conclusões

Os dois polímeros de baixo gap ótico, PCDM e PBDT foram preparados por eletropolimerização de seus respectivos monômeros com estruturas baseadas por pontes de carbono no ditienil. A característica de terem altos comprimentos de onda para os polímeros quando comparados com valores anteriores sugere uma conjugação mais extensiva apresentada na nova amostra. Os valores de máxima absorção correspondentes ao gap de energia mostram valores de 1.28 e 1.73 eV para PCDM e PBDT, respectivamente.

Os cálculos semiempíricos apresentados mostram que para o dímero e trímero encontrou-se uma situação planar com configurações paralelas e anti-paralelas com iguais probabilidades [98].



Fig. 4.6: Espectro de absorção obtidos teoricamente para os dímeros de CDM e BDT nas posições $a \in b$ da tabela dos coeficientes CI.

4.2 Modelamento Molecular através do Estudo Espectroscópico de Poliazopirróis (Sistemas de gap estreito)

Poliazopirróis são sistemas derivados dos dipirróis pela inserção do grupo azo entre os anéis pirróis. Este novo polímero apresenta um significativo decréscimo no gap de energia baixando de 2.5 eV para 1.0 eV.

Nesta seção apresentaremos o espectro de absorção teórico obtido pelo método ZINDO/S usando geometrias otimizadas por métodos semiempíricos PM3. De acordo com as evidências experimentais este sistema apresenta defeitos de pólarons que incluímos em nosso cálculo da estrutura eletrônica. Os resultados teóricos mostraram bom acordo com os obtidos experimentalmente.

4.2.1 Introdução

Filmes dos polímeros de Poliazopirrol (PAzo) foram investigados experimentalmente através de técnicas de ciclos voltanométricos (CV), espectroscópicos UV-Vis-NIR [99] com o objetivo de investigar materiais com alta condutividade intrínseca. Esta alta condutividade é obtida através da presença de defeitos estruturais do tipo pólaron.

Outros materiais da classe dos poliazopirróis são os poliazoarilenos [100] e os poliazotiofenos, que diferem do PAzo por possuir apenas um anel pirrol no monômero e a substituição do átomo de nitrogênio dos anéis por átomos de enxofre, respectivamente.

Na figura 4.7 podemos ver a diagramação da estrutura do monômero para o poliazopirrol, onde os átomos $1 \rightarrow 4, 8, 10 \rightarrow 12$ são carbonos e os átomos $5 \rightarrow 7, 9$ são nitrogênios e $13 \rightarrow 20$ correspondem a hidrogênios.

Nesta seção apresentaremos os cálculos da estrutura eletrônica para o poliazopirrol através de métodos semiempíricos PM3. Tratamos o sistema com até 3 unidades oligoméricas. Estes cálculos foram feitos utilizando o programa MOPAC [74], incluindo as moléculas com cargas +1,+2,-1,-2.

O programa ZINDO [80] foi utilizado para simularmos o espectro de absorção acoplado com as geometrias obtidas através do PM3, o que permitiu resultados compativeis com as absorções experimentais para estes polímeros. O método INDO/S-CI foi o escolhido por ser especificamente parametrizado para descrever as transições óticas ultravioletas-visíveis em materiais orgânicos.

Para os cálculos da otimização geométrica e absorção utilizamos uma convergência



Fig. 4.7: Representação esquemática do Monômero do poliazopirrol.

mais rigorosa que a utilizada pelas referências originais [51, 62], 'step-size' de 0.05 e a matriz dos 'bond-orders' um critério de 10⁻⁵, respectivamente para MOPAC e ZINDO.

Na seção seguinte apresentaremos os resultados e a discussão e na última seção as nossas conclusões.

4.2.2 Resultados e Discussão

Na tabela 4.4 temos a distribuição de carga no monômero obtidas através de PM3. A primeira coluna representa a carga líquida em seu respectivo sítio para a molécula neutra, que será a base de comparação para os sistemas carregados. A coluna 2 representa a modificação provocada por uma carga positiva sobre toda a molécula. Quando o sinal desta "carga comparativa" (carga_{neutra} - carga_{carregada}) for positiva

Átomo	C.L.	C.C.	C.C.	C.C.	C.C.
		+1	+2	-1	-2
C 1	-0.1076	-0.1605	-0.3219	0.1151	0.2439
C 2	-0.2140	-0.0191	-0.0514	-0.0277	-0.0718
C 3	-0.1180	-0.0836	-0.1220	0.1632	0.3290
C 4	-0.0772	-0.0809	-0.2002	-0.1180	-0.2250
N 5	-0.1666	0.0016	0.0214	0.0570	0.1301
N 6	-0.0581	0.0047	-0.0020	0.1635	0.2904
N 7	-0.0585	0.0049	-0.0019	0.1632	0.2900
C 8	-0.0772	-0.0811	-0.2003	-0.1181	-0.2249
N 9	-0.1667	0.0015	0.0213	0.0569	0.1304
C10	-0.1075	-0.1604	-0.3219	0.1152	0.2442
C11	-0.2139	-0.0189	-0.0513	-0.0276	-0.0721
C12	-0.1179	-0.0834	-0.1219	0.1633	0.3292
H13	0.1677	-0.0447	-0.0906	0.0416	0.0833
H14	0.1562	-0.0455	-0.0903	0.0461	0.0972
H15	0.1609	-0.0396	-0.0790	0.0330	0.0666
H16	0.2568	-0.0326	-0.0641	0.0262	0.0561
H17	0.2568	-0.0326	-0.0641	0.0262	0.0562
H18	0.1677	-0.0447	-0.0906	0.0416	0.0832
H19	0.1562	-0.0455	-0.0903	0.0461	0.0974
H20	0.1609	-0.0395	-0.0789	0.0330	0.0665

Tabela 4.4: Carga líquida (C.L.) e carga comparativa (C.C.) para o monômero do PAzo obtido por PM3.

signifca que o átomo sob o efeito da carga perdeu elétron e que ganhou elétron quando o sinal for negativo. Nas colunas 3,4 e 5 estao listadas as cargas comparativas, para respectivamente, carga_{neutra} - carga₊₂, carga_{neutra} - carga₋₁, carga_{neutra} - carga₋₂.

A análise das colunas 2 e 3 da tabela 4.4 mostra uma concentração da carga nos nitrogênios, principalmente em N5 e N9 que correspondem ao anel. Os carbonos C1, C3, C4, C10, C12, C8 tiveram uma perda acentuada de carga. No caso dos sistemas com carga negativas (colunas 4 e 5), a carga comparativa mostrou-nos um ganho de carga nos carbonos C1, C3, C10, C12 e nos nitrogênios N6 e N7 com alta concentração.

O espectro de absorção do poliazopirrol neutro pode ser visto na figura 4.8 para o monômero, dímero e trímero, sendo que as principais absorções correspondem a transição $H\rightarrow L$ com a força do oscilador de 1.0656, 1.8489, 2.5980, respectivamente.

O segundo maior pico para o monômero representa uma transição composta principalmente por estados H-3 \rightarrow L+1 e a terceira H \rightarrow L+2 com a força do oscilador 1.0074 e 0.3475, respectivamente. Para o dímero temos o segundo maior pico em uma região de energia em torno de 5.7 eV e força do oscilador de 1.2046, que apresenta concorrência entre as transições H-4 \rightarrow L, H-6 \rightarrow L e H \rightarrow L+4, sendo que esta última transição também aparece entre as mais fortes para o trímero, mas com valor de energia diferente, em torno de 4.6 eV e com força do oscilador 0.6367. As transições H \rightarrow L+2 e H-2 \rightarrow L também aparecem com força do oscilador 0.1887 e 0.1804.

Na figura 4.9 temos o espectro de absorção do PAzo com carga +1 para o monômero, dímero e trímero e as mais fortes transições continuam sendo a transição composta

80



Fig. 4.8: Espectro de Absorção em função da energia de transição (nm), obtido com o INDO/S-CI para o Poliazopirrol neutro. Estruturas do (1) monômero, (2) dímero e (3) trímero com geometrias totalmente otimizadas por PM3.

principalmente por $H\rightarrow L$ com força do oscilador 0.5379, 1.3885 e 1.1911. Temos que a primeira transição oticamente ativa está entre 1000 nm e 1800 nm, onde podemos ver mais claramente na figura 4.10. Nesta figura temos a primeira transição oticamente ativa em função do número de anéis pirróis presente na molécula. Claramente temos a distinção entre os dois sistemas, neutro e sob o efeito da carga. O sistema neutro mostra um gap de energia mínimo de 2.2 eV. A outra curva mostra que o defeito de pólaron provoca um *red shift* considerável.

A tabela 4.5 mostra uma comparação entre os valores de máxima absorção entre os resultados teóricos e experimentais (retirados da ref. [99]). A análise desta tabela mostra que há um deslocamento provocado provavelmente pela inclusão de solução



Fig. 4.9: Espectro de Absorção em função da energia de transição (nm), obtido com o INDO/S-CI para o Poliazopirrol com carga +1. Estruturas do (1) monômero, (2) dímero e (3) trímero com geometrias totalmente otimizadas por PM3.



Fig. 4.10: Primeira transição oticamente ativa para o PAzo. Estruturas (1) neutras e (2) com carga+1.

Azopirrol	$\lambda_{(m)}$	$\lambda_{(d)}$	$\lambda_{(t)}$	$\lambda_{(pol)}$
	(nm)	(nm)	(nm)	(nm)
Teórico	388.5	500.5	557.3	
Experimental	425		·	580

Tabela 4.5: Valores da máxima absorção para unidades oligoméricas do azopirrol calculadas e valores experimentais obtidos na literatura, onde (m), (d), (t) e (pol) representam monômeros, dímeros, trímeros e polímeros, respectivamente.

no resultado experimental, onde não levou-se em conta nos cálculos. O resultado teórico para o trímero mostra valores de absorção muito próximas dos resultados para o polímero da experiência, o que é conclusivo afirmar que 6 anéis são suficientes para a descrição deste sistema.

4.2.3 Conclusões

A inclusão do grupo azo entre os anéis de dipirrol provocou uma diminuição significativa do *gap* ótico do material caracterizando-o como um polímero de *gap* estreito.

A metodologia empregada para a simulação do espectro de absorção mostrou-se de acordo quando comparado com os resultados experimentais.

A metodologia mostrou-se eficiente para o modelamento de novos materiais [101].

Capítulo 5

Estrutura Eletrônica e Espectroscopia Ótica de Polímeros Condutores Eletrocrômicos

Ditienopirrol (DP), Ditienotiofeno (DT) e Tionaftenoindol (TNI) são polímeros semicondutores que possuem estrutura conformacional muito similar. Esses materiais foram sintetizados em meados da década de 90 com a intenção de se obter polímeros eletrocrômicos de boa processabilidade e investigar o mecanismo de transporte de carga na rede polimérica. Neste capítulo vamos investigar a estrutura conformacional, eletrônica e espectroscópica de oligômeros formados pelos sistemas mencionados. Densidade de estados e função de onda foram calculadas para investigar o polímero sob o efeito de defeitos de carga. Para estes cálculos utilizamos o método semiempírico AM1 para a simulação eletrônica e geométrica das estruturas e agregado a esta técnica utilizamos outro método semiempírico, o INDO/S-CI, para simularmos o espectro de absorção para os polímeros e copolímeros para sistemas neutros e carregados. Utilizamos o hamiltoniano EHT para a descrição dos defeitos conformacionais. Nossos resultados mostram que os polímeros DP e DT são muito similares eletronicamente e os copolímeros formados por eles e possuem as mesmas características dos homopolímeros, inclusive as principais transições são as mesmas. Já o TNI possui um leve desvio no comportamento em relação aos anteriores e provoca no copolímero diferenças espectroscópicas.

Os resultados experimentais estão em bom acordo com os obtidos teoricamente mostrados neste capítulo.

5.1 Introdução

Copolímeros vêm sendo estudados com o objetivo de se obter sistemas condutores [53] por existir um grande número de aplicações tecnológicas, pois estes materiais têm potencialidades diferentes, ou seja, possuem características singulares, como por exemplo, elétricas, estruturais, eletroquímicas, óticas, etc.

Casalbore-Miceli et al sintetizaram o pTNI [102] com o objetivo de investigar em diferentes condições de temperatura e umidade o mecanismo de transporte de carga do polímero. Este material foi sintetizado através de técnicas eletroquímicas e discutiu-se a natureza da reação do polímero com o meio [103] pois obteve-se o TNI como condutor se o eletrólito usado fosse perclorato e isolante para o caso de p-toluenosulfonato.

Outros dois polímeros com características semelhantes foram estudados por Beggiato et al [104], o DP e o DT. Foram utilizadas técnicas de potenciodinâmica com o objetivo de se obter polímeros eletrocrômicos de boa processabilidade. Esses polímeros, DP e DT, foram também utilizados, conjuntamente com o TNI, para se obter a construção de copolímeros; onde utilizou-se a mesma técnica de polimerização eletroquímica. Esta técnica já foi bastante utilizada na literatura nos seguintes casos: pirrol-3 fenil Tiofeno [105], Pirrol e N-metil pirrol [106], azuleno [107] e tiofeno [108].

Esses copolímeros sintetizados por Beggiato et al [109] mostraram possuir características eletrocrômicas presentes para o DP-DT e ausentes para os compostos DP-TNI e DT-TNI. Isto deve-se ao fato de os polímeros DP e DT mostrarem bons traços eletrocrômicos, ao contrário do TNI no qual se obtiveram baixas características eletrocrômicas [102, 104].

Neste capítulo temos como objetivo investigar as prováveis causas das diferenças/semelhanças eletrocrômicas existentes nos diferentes copolímeros. Isto será feito através de cálculos da estrutura eletrônica, onde simularemos os espectros de absorção dos homopolímeros e dos copolímeros.

Na seção 2 descreveremos a metologia empregada para o cálculo e na seção 3 nossos resultados e finalmente as conclusões.

5.2 Metodologia

As geometrias moleculares do monômero, dímero e trímero do DP, DT e TNI foram totalmente otimizadas por métodos semiempíricos através do pacote MOPAC [74].

Os métodos utilizados por este pacote para os cálculos das geometrias das moléculas foram AM1 [77] e PM3 [78] com os mesmos parâmetros da referência original [77, 78, 79]. Para os cálculos, o critério de convergência do MOPAC foi modificado do
standard para um step size máximo de 0.05.

A otimização da geometria das diferentes estruturas iniciaram da situação planar. Os resultados que iremos mostrar para o espectro de absorção assumimos a geometria otimizada pelo método AM1. Esta escolha foi feita por resultar em melhor concordância com os resultados experimentais.

Para descrevermos as propriedades óticas usamos o método AM1 acoplado com outro método específico para simularmos os cálculos espectroscópicos. Para a determinação do espectro de absorção usamos o INDO/S-CI [80] uma vez que este método foi especificamente feito para descrever as transições óticas-UV-visíveis de componentes orgânicos. Utilizamos parâmetros de Mataga-Nisshimoto para o cálculo de espectroscopia teórica.

Obtivemos a densidade de estados (DOS) para longas cadeias utilizando a técnica de NFC acoplada ao hamiltoniano de EHT com a parametrização de Clementi (discutida no capítulo 1). Os coeficientes da função de onda para a energia HOMO foram obtidos através do método *Inverse Interaction*.

5.3 Resultados e discussão

Na figura 5.1 apresentamos esquematicamente as estruturas dos monômeros do DP, DT e TNI.

Os resultados obtidos através do cálculo AM1 para o calor de formação, dipolo e potencial de ionização de oligômeros de DP, DT e TNI são apresentados na tabela 5.1. O dipolo para o DP cresce aproximadamente 1.2*db* com o acréscimo de cada



Fig. 5.1: Estrutura química do DP, DT e TNI.

monômero, e cresce 0.3db para o DT e 1.5db/mon. para o TNI, mostrando que há um aumento à razão constante com o acréscimo dos oligômeros. Já o potencial de ionização para os três homopolímeros marca uma tendência de permanecer entre dois valores, 7.5eV e 8.0eV, em todos os casos. Estes valores mostram uma similaridade no comportamento eletrônico dos três materiais.

Para o sistema com carga -1 o dipolo dos DP e DT possui o mesmo comportamento que o sistema neutro, ou seja, cresce a uma taxa quase constante com o aumento da cadeia, só que neste caso temos 1*db* aproximadamente para DP e DT. Este efeito não é seguido pelo TNI que mostra uma tendência a permanecer constante com o aumento dos oligômeros.

O potencial de ionização para sistemas carregados mostra uma tendência de estabilização com o aumento do número de anéis constituintes, ou seja, quanto maior o número de oligômeros, menor é o crescimento do potencial de ionização.

Observamos um grande contraste nos resultados para os sistemas com carga +1 e -1. Os valores de calor de formação estão listados também na tabela 5.1. A diferença entre os valores de ΔF para os sistemas carregados negativamente e os sistemas

Molécula	Dipolo	ΔF	Pot. Ion.
Neutra	(Debye)	(Kcal)	(eV)
DP 1	1.159	86.674	7.975
DP 2	2.319	175.696	7.722
DP 3	3.381	264.743	7.572
DT 1	0.388	67.680	7.921
DT 2	0.612	137.739	7.975
DT 3	0.845	207.832	7.982
TNI 1	1.592	92.252	7.803
TNI 2	3.148	191.054	7.725
TNI 3	4.711	289.869	7.683
Molécula	Dipolo	ΔF	Pot. Ion.
Carga -1	(Debye)	(Kcal)	(eV)
DP 1	0.686	73.710	0.927
DP 2	1.633	144.040	1.965
DP 3	2.804	225.395	2.465
DT 1	0.170	44.095	1.423
DT 2	0.740	99.224	2.250
DT 3	2.059	164.679	2.504
TNI 1	1.182	71.133	1.377
TNI 2	1.123	158.883	1.853
Molécula	Dipolo	ΔF	Pot. Ion.
Carga +1	(Debye)	(Kcal)	(eV)
DP 1	1.535	262.074	12.641
DP 2	2.661	340.409	10.820
DP 3	4.197	426.786	10.081
DT 1	0.301	241.923	12.535
DT 2	0.368	310.912	11.190
DT 3	0.144	379.115	10.479
TNI 1	1.551	259.235	12.030
TNI 2	15.384	357.274	11.301

Tabela 5.1: Momento de Dipolo, calor de formação (ΔF) e potencial de ionização para oligômeros do DP, DT e TNI através do cálculo semiempírico AM1. Os números 1,2 e 3 após o símbolo molecular correspondem am monômero, dímero e trímero, respectivamente.

Molécula	$\Delta F_T -$
	(eV)
DP 1	-0.5882
DT 1	-1.0701
TNI 1	-0.9582
DP 2	-1.4363
DT 2	-1.7475

Tabela 5.2: Ganho energético para DP, DT e TNI.

neutro, ΔF_{T-} (definidos da mesma forma que no capítulo anterior), estão na tabela 5.2. Temos que todos os oligômeros são bons aceitadores de elétrons.

Fizemos também um cálculo de INDO/S-CI para simularmos o espectro de absorção de uma série de oligômeros.

Na Figura 5.2 apresentamos a simulação do espectro de absorção para oligômeros neutro. O trabalho de Casalbore-Miceli et al [103] apresenta o espectro de uma solução de TNI em ACN+0.1 TBATos com uma absorção principalmente da forma $H \rightarrow L$ em 333 nm e nosso resultado para o monômero mostra uma absorção em 333.3 nm e outro espectro com absorção em 375 nm [103] e teoricamente obtemos 375.7 nm, demonstrando a concordância entre os resultados teóricos/experimentais.

Beggiato e colaboradores [104] polimerizaram através da técnica de potenciodinâmica com um eletrodo de platina o PDP/PVC(Poli-vinil-clorido) e mediram as bandas de absorção, obtendo para a primeira transição o valor de 500 nm para este sistema, sendo que o obtido para o dímero DP teoricamente foi de 494.0 nm. Já a absorção do DT com um filme de espessura de 0.9 μm composto de PVC/PDT indica uma absorção em torno de 500 nm, resultado este idêntico ao obtido para o DT2.

As mais relevantes transições podemos ver listadas na tabela 5.3 e notamos a



Fig. 5.2: Espectro de absorção para oligômeros de DP_n , DT_n e TNI_n , com n representando o número de unidades monoméricas. Estas curvas foram obtidas através de uma função gaussiana normalizada pela força do oscilador.

presença da transição $H \to L$ em todos os sistemas, o que era esperado, por serem polímeros planares. Temos também a transição $H-2 \to L+1$ em todos os monômeros e $H \to L + 4$ para os monômeros DP e DT. Já $H - 1 \to L + 1$ encontra-se entre as principais transições para os dímeros e trímeros de todos os sistemas investigados. Através destes parâmetros temos, novamente, fortes indícios que estes três polímeros possuem comportamentos semelhantes, mais especificamente para o DP e DT.

Nas figuras 5.3, 5.4 e 5.5 temos a simulação do espectro de absorção dos mesmos polímeros da figura 5.2, mas com carga -1, respectivamente para o DP, DT e TNI. Nota-se claramente os estados de pólaron para comprimentos de onda maiores, provocando um *red shift* para todos os sistemas quando relacionado com seu re-

Molécule	F.O.	Estado CI
DP 1	0.8153	$0.993 H \rightarrow L >$
		$-0.080 H-2 \rightarrow L+1 >$
	0.5559	$-0.584 H \rightarrow L + 4 >$
		$0.581 H - 2 \rightarrow L >$
DP 2	1.6640	$0.969 H \rightarrow L >$
		$-0.216 H-1 \rightarrow L+1 >$
	0.5259	$0.805 H-3 \rightarrow L >$
		$-0.416 H \rightarrow L + 3 >$
DP 3	2.3356	$-0.9197 H \rightarrow L >$
		$-0.333 H-1 \to L+1 > $
	0.2676	$-0.473 H-2 \rightarrow L+1 >$
		$0.447 H-4 \rightarrow L+1 >$
DT 1	0.8334	$0.995 H \rightarrow L >$
		$-0.070 H-2 \rightarrow L+1 >$
	0.7164	$0.794 H \rightarrow L + 4 >$
		$-0.450 H-1 \rightarrow L >$
DT 2	1.6682	$-0.967 H \rightarrow L >$
		$-0.232 H-1 \rightarrow L+1 >$
	0.6755	$0.848 H-3 \rightarrow L >$
		$0.318 H-4 \rightarrow L+1 >$
DT 3	2.2573	$0.923 H \rightarrow L >$
	0.4000	$-0.322 H-1 \rightarrow L+1 > $
	0.4803	$-0.581 H-5 \rightarrow L >$
	0.0051	$\frac{-0.415}{0}H - 4 \rightarrow L + 1 >$
	0.9251	$0.432 H-1 \rightarrow L+3 >$
	0.0000	$-0.427 H - 2 \rightarrow L + 1 > 1$
	0.8883	$-0.9 (0 H \rightarrow L > 1$
TINIT O	0.1004	$\frac{-0.138 H-1 \rightarrow L>}{0.015 H-L>}$
TINI 2	2.1234	$0.915 H \rightarrow L > 0.911 H = 1 = 1$
	0 7559	$-0.511 H - 1 \rightarrow L + 1 >$
	0.7558	$0.419 H-5 \rightarrow L > 1$
		$0.340 H-5 \rightarrow L+2 >$

Tabela 5.3: Coeficientes da expansão CI para uma geometria totalmente otimizada do DP, DT e TNI. Estes são os estados excitados para a primeira transição oticamente ativa. H-i \rightarrow L+j representam os orbitais de excitação .



Fig. 5.3: Espectro de absorção para oligômeros de DP com carga -1. Estas curvas foram obtidas através de uma função gaussiana normalizada pela força do oscilador.

spectivo sistema neutro. Na região de energia do pólaron para os homopolímeros as transições mais relevantes são $|H \rightarrow L > e |H - 1 \rightarrow H > com força do oscilador$ entre 0.03 e 0.19. Pelas figuras anteriores identificamos as mais fortes transiçõesproporcionadas pelas mesmas anteriores, mas com inversão do peso do coeficiente.A energia de 0.99eV, 0.88eV e 0.77eV, respectivamente para monômero, dímero etrímero correspondem ao DP, mas a mais importante continua sendo com valor de2.47eV. Através da figura 5.4 para o DT, podemos ver o mesmo comportamento queo obtido para o DP. O TNI apresentado na figura 5.5 mostra as maiores diferençasespectrais.

Os defeitos de pólarons positivos são apresentados nas figuras 5.6 e 5.7 em oligômeros de DP e DT. Os pólarons positivos mostraram ter valores de energia mais baixos



Fig. 5.4: Espectro de absorção para oligômeros de DT com carga -1. Estas curvas foram obtidas através de uma função gaussiana normalizada pela força do oscilador.



Fig. 5.5: Espectro de absorção para oligômeros de TNI com carga -1. Estas curvas foram obtidas através de uma função gaussiana normalizada pela força do oscilador.



Fig. 5.6: Espectro de absorção para oligômeros de DP com carga +1. Estas curvas foram obtidas através de uma função gaussiana normalizada pela força do oscilador.

quando comparados com os pólarons negativos, 0.70 eV, 0.99 eV para DP e 0.61eV, 0.82eV e 1.65eV para o DT, respectivamente para três, duas e uma unidade monomérica. Uma explicação possível para isto está baseada na evolução dos estados eletrônicos dos respectivos oligômeros.

Na figura 5.8 temos o gap em função do número de anéis dos polímeros neutro e com carga -1. Podemos notar que há uma diminuição do gap proporcional com o aumento da cadeia e o sistema com uma carga mostra um grande *red shift* em comparação com o sistema neutro.

Foi obtido através do trabalho de Beggiato et al. que o PDP/PVC apresenta um gap ótico de energia 2.55 eV e vemos na figura 5.8 um valor para o DP2 de 2.51 eV, sendo basicamente formado por estados $|H \rightarrow L > e |H - 1 \rightarrow L + 1 > com força do$



Fig. 5.7: Espectro de absorção para oligômeros de DT com carga +1. Estas curvas foram obtidas através de uma função gaussiana normalizada pela força do oscilador.

oscilador igual a 1.6640 u.a.

O cálculo de EHT utilizando a técnica de NFC (já apresentada em capítulos anteriores) pode ser visto através da figura 5.9 que representa o polímero DT (a) neutro e com (b) defeito na forma de pólarons. O gap de energia não fecha com o aumento da concentração de defeitos 5.9(b), mas ocorre um afundamento do HOMO para dentro da banda de valência.

Na figura 5.10 temos o quadrado dos coeficientes da função de onda na energia do HOMO para o polímero DT referente à figura 5.9(b) apresentando delocalização caracterizando o material no estado condutor sob a presença de defeitos. Os resultados para o DP são similares e serão suprimidos.

O estudo de copolímeros compostos por oligômeros do DP, DT e TNI iniciou em



Fig. 5.8: Primeira transição oticamente ativa em função do número de oligômeros investigados de DP, DT e TNI. N corresponde a sistema neutro e c-1 corresponde a sistema com carga -1.



Fig. 5.9: Densidade de Estados para o DT para o sistema (a) neutro e (b) carga+1. A seta indica a posição do HOMO.



Fig. 5.10: Quadrado dos coeficientes da função de onda na energia do HOMO para o polímero DT.

um trabalho experimental de Beggiato et al [109] mostrando que as propriedades eletrocrômicas do copolímero DP-DT não são fortemente afetadas pela mistura de diferentes componentes poliméricos na cadeia. Para comparação , mostramos na figura 5.11 a simulação feita através do método INDO/S-CI com geometria otimizada AM1 para o espectro de absorção do dímero dos sistemas criados por Beggiato. Para o DP+DT vemos uma forte absorção na região de 500 nm composta principalmente por transições $H \rightarrow L e H-1 \rightarrow L+1$. Podemos ver na figura 5.11(b) e 5.11(c) a grande similaridade dos espectros de DP+TNI e DT+TNI, com absorções , em ambos os casos, em torno de 450 nm composta principalmente por transições $H \rightarrow L e H-1 \rightarrow$ L+1 (tabela 5.5).

Na figura 5.12 temos os espectros de absorção para os trímeros formados por DP



Fig. 5.11: Espectro de absorção para os dímeros (a) DP+DT, (b)DP+TNI e (c) DT+TNI. Estas curvas foram obtidas através de uma função gaussiana normalizada pela força do oscilador.

e DT com razão 2:1.

Através da tabela 5.4 temos o calor de formação, momento de dipolo e potencial de ionização para copolímeros formados por oligômeros de DP, DT e TNI, onde a dependência é basicamente dos polímeros constituintes. Quando oligômeros do DT estão presentes o dipolo tende a um valor menor, diminuindo em 50 % em relação a um sistema que possue o respectivo homopolímero. O potencial de ionização para estes copolímeros ficaram em torno de 7, 8eV, estando dentro dos valores obtidos para os homopolímeros. Independentemente, se tivermos dímeros ou trímeros teremos um valor aproximadamente constante para estes materiais. Os calores de formação (Δ F) para os trímeros dependem basicamente do oligômero formado, não havendo



Fig. 5.12: Espectro de absorção para os trímeros (a) DP+DP+DT, (b) DP+DT+DP, (c) DT+DT+DP e (d) DT+DP+DT. Estas curvas foram obtidas através de uma função gaussiana normalizada pela força do oscilador.

preferência entre DP+DT+DP e DP+DP+DT ou DP+DP+DT e DT+DT+DP. O valor mais baixo para o dipolo em sistemas compostos por DT segue os mesmos princípios que os homopolímeros.

As mais fortes contribuições dos estados CI para os copolímeros podemos ver listadas na tabela 5.5. A grande semelhança destas transições com oligômeros dos homopolímeros corrobora o fato destes sistemas possuirem estrutura eletrônica semelhantes. O copolímero DT-TNI possui três das principais transições as mesmas quando comparadas com o dímero de DT e TNI.

Proveniente dos dados dos coeficientes de expansão CI dos determinantes de Slater (tabela 5.5) observamos que as duas mais importantes contribuições para o maior

100

Molécula	Dipolo	ΔF	Pot. Ion.
Neutro	(Debye)	(Kcal)	(eV)
DT-TNI	1.284	163.070	7.806
DP-TNI	2.680	182.126	7.716
DP-DT	0.983	156.685	7.892
DP-DP-DT	1.908	244.927	7.807
DP-DT-DP	1.184	244.931	7.889
DT-DT-DP	1.000	226.761	7.845
DT-DP-DT	0.630	226.752	7.777

Tabela 5.4: Dipolo, ΔF e potencial de ionização para os copolímeros compostos por duas e três unidades monoméricas.

pico de intensidade (figura 5.11 e 5.12) são compostos pelas transições $H \to L$ e $H-1 \to L+1$.

5.4 Conclusões

Nossos cálculos sugerem que não temos nenhuma grande mudança conformacional na geometria básica do sistema quando dopado, mas pode-se alterar significativamente a posição do HOMO. O resultado também indica uma rápida saturação do gap de energia com o aumento do comprimento de oligômeros.

Os espectros de absorção obtidos para o DP e DT enfatizam a similaridade entre as propriedades eletrônicas de ambos polímeros. Entretanto os mais relevantes coeficientes de expansão CI para polímeros totalmente otimizados indicam um comportamento ótico diferente do polímero TNI. Os resultados estão em acordo com as medidas existentes para estes materiais estudados (comparações na seção anterior) [111].

Copolímero	F.O.	Estado CI
DT-TNI	1.7933	$0.953 H \rightarrow L >$
		$-0.252 H-1 \rightarrow L+1 > $
	0.7871	$0.425 H-5 \rightarrow L > $
		$-0.393 H - 2 \rightarrow L + 1 > $
DP-TNI	1.7869	0.940 H ightarrow L >
		$-0.239 H-1 \to L+1 > $
	0.2772	$-0.506 H \rightarrow L + 5 > $
		$0.430 H-2 \rightarrow L >$
DP-DT	1.6579	$-0.966 H \rightarrow L > $
		$-0.222 H-1 \rightarrow L+1 > $
	0.2772	$-0.603 H \rightarrow L + 4 > $
		$0.534 H-4 \rightarrow L >$
DP-DP-DT	2.2019	$-0.877 H \rightarrow L >$
		$-0.308 H-1 \rightarrow L+1 > $
	0.3262	$-0.642 H-3 \rightarrow L+1 > $
		$0.520 H - 3 \rightarrow L >$
DP-DT-DP	2.0305	$0.904 H \rightarrow L > $
		$-0.349 H-1 \rightarrow L+1 > $
	0.2113	$0.468 H - 4 \rightarrow L >$
		$0.390 H - 4 \rightarrow L + 1 >$
DT-DT-DP	2.2051	$-0.919 H \rightarrow L > $
		$-0.327 H-1 \rightarrow L+1 >$
	0.3492	$0.699 H-1 \rightarrow L > $
		$0.629 H \to L+1 >$
DT-DP-DT	2.3674	$-0.920 H \rightarrow L > $
		$-0.327 H-1 \to L+1 > $
	0.4201	$0.502 H-6 \rightarrow L >$
		$-0.482 H-5 \rightarrow L+1 >$

Tabela 5.5: Coeficientes da expansão CI para uma geometria totalmente otimizada por AM1 de copolímeros formados por DP, DT e TNI. Estes são os estados excitados para a primeira transição oticamente ativa. H-i \rightarrow L+j representam os orbitais de excitação .

Bibliografia

- H. Morawetz, Polymers: The Origins and Growth of a Science, Dover Publ. Inc., New York, (1995).
- [2] T.A. Skotheim, Handbook of Conducting Polymers: Marcel Dekker Inc.: New York, 1986; Vol. 1 e 2.
- [3] J.J. Van Benschoten, J.Y. Lewis, W.R. Heineman, D.A. Roston, P.T. Kissinger,
 J. Chem. Educ., 60, 772 (1983). G.A. Mabbott, J. Chem. Educ., 60, 697 (1983).
- [4] F. Herman, N. W. Dalton e T. R. Koehler, Computational Solid State Physics, Plenum Press, N.Y., (1972).
- [5] F. Herman, A. D. Mclean e R. K. Nespoet, Computational Methods for Large Molecules and Localized States in Solids, Plenum Press, N.Y., (1973).
- [6] W. L. Jorgensen e L. Salem, The Organic Book of Orbitals, Academic Press, N.Y., (1973).
- [7] C. J. Ballhausen e H. B. Gray, Molecular Orbital Theory, W. A. Benjamin Inc., N.Y., (1964).

- [8] J. D. Roberts, Notes on molecular Orbital Calculations, W. A. Benjamin Inc., N.Y., (1962).
- [9] A. V. Bunge, Introdução à Química Quântica, Edgard Blucker Ltda., S.P., (1977).
- [10] W. E. Hatfield e W. E. Parker, Symmetry in Chemical Bonding and Structure, Bell & Hawell Company, Columbus, (1974).
- [11] R. E. Christoffersen, Basic Principles d Techniques of Molecular Quantum Mechanics, Springer-Verlarg, N.Y., 9).
- [12] J. P. Lowe, Quantum Chemistry, Academic Press Inc., Calif., (1978).
- [13] R. Chang, Physical Chemistry with Aplications to Biological Systems, Maxmillan Publishing Co. Inc., (1977).
- [14] J. N. Murrell e H. Harget, Self-Consistent-Field Molec. Orbital Theory of Molecules, Ing., (1973).
- [15] N. H. March, Orbital Theories of Molecules and solids, (1974).
- [16] A. Sreitweiser Jr., Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, N.Y., Wiley,(1961).
- [17] R. Mcweeny e B. T. Sutcliffe, Methods of Molecular Quantum Mechanics, (1969).
- [18] D. R. Bates e I. Eastermann, Advanced in Atomic Molecular Physics, vol.1, Academic Press, N.Y.,(1965).

- [19] G. A. Segal, Semiempirical Methods of Eletronic Structure Calculations. Part B: Applications, Plenum Press, N.Y., (1977).
- [20] I. N. Levine, Quantum Chemistry, Vol. I, Allyn and Bacon Inc., Boston, (1970).
- [21] J. C. Slater, The Self-Consistent Field for Molecular and Solids, Vol. 4, Mcgrawhill, N.Y., (1974).
- [22] J. C. Slater, Quantum Theory of Atomic Structure, Vol. 2, Mcgraw-hill, N.Y., (1960).
- [23] S. T. Epstein, The Variation Method in Quantum Chemistry, Academic Press, N.Y, (1974).
- [24] D. C. Wallace, Thermodinamics of Crystals, John Wiley & Sons Inc., USA, (1972).
- [25] F. Lavarda, T. Doutorado IFGW, (1994).
- [26] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 2 578 (1977).
- [27] W.B. Euler, J. Phys. Chem. 91, 5795 (1987).
- [28] J. Del Nero, M. Mestrado IFGW, (1995).
- [29] D. dos Santos, T. Doutorado IFGW, (1992).
- [30] P. Barone, T. Doutorado IFGW, (1995).

- [31] M.A.Pickholz and M.C.dos Santos. Synthetic metals, 85 1775, (1997).
- [32] M.A.Pickholz and M.C.dos Santos. Theochem 432, 89, (1998).
- [33] Y.Z. Wang, D.D. Gebler, D.K. Fu, T.M. Swager, A.G. MacDiarmid e A.J.Epstein, Synthetic Metals 85, 1179 (1997). E.Z. Faraggi, D. Davidov, G.Cohen, S. Noach, M. Golosovsky, Y. Avny, R. Neumann e A. Lewis, Synthetic Metals 85, 1187 (1997). M. Granström, M. Berggren, O. Inganäs, M.R. Anderson, T. Hjertberg e O. Wennerström, Synthetic Metals 85, 1193 (1997). J.C. Scott, S.A. Carter, S. Karg e M. Angelopoulos, Synthetic Metals 85, 1195 (1997).
- [34] C.R. Hauer, G.S.King, E.L.McCool, W.B.Euler, J.D.Ferrara and W.J.Youngs, J. Am. Chem. Soc. 109, 5760 (1987).
- [35] B.Chaloner-Gill, C.J.Cheer, J.E.Roberts and W.B.Euler, Macromolecules, 23, 4597 (1990).
- [36] B.Chaloner-Gill, W.B.Euler, P.D.Mumbauer and J.E. Roberts, J. Am. Chem. Soc., 113 6831 (1991).
- [37] H.S.Nalwa, T.Hamada, A.Kakuta and A.Mukoh, Synth. Met. 55 3901 (1993).
- [38] W.B.Euler, J.Phys. Chem., 91, 5795 (1987).
- [39] F.C.Lavarda, D.A. dos Santos, D.S.Galvão and B. Laks, Chem.Phys. 155 1 (1991).

- [40] W.P.Su, Solid State Commun., 47 947 (1983).
- [41] E.J.Mele and M.J.Rice, Phys. Rev. B, 23 5397 (1981).
- [42] D.S.Galvão, D.A. dos Santos, B. Laks, C.P.Melo e M.J.Caldas, Phys. Rev. Letter 63 786 (1989).
- [43] F.C.Lavarda, M.C. dos Santos, D.S.Galvão e B. Laks, Phys. Rev. B, 49 979 (1994).
- [44] R.Aldissi., Synthetic Met. 9 131 (1984).
- [45] D. Wöhrle, Makromol. Chem., 22 1969 (1971).
- [46] D. Wöhrle, Makromol. Chem., 175 1751 (1974).
- [47] M.Springborg, Synth. Met., 41 4393 (1991).
- [48] A. Karpfen, Chem. Phys. Lett., 64 299 (1979).
- [49] J.L.Brédas, B.Thémans and J.M.André, J.Chem.Phys. 78 6137 (1983).
- [50] M.J.S.Dewar, E.G.Zoebisch, E.F.Healy, J.J.P.Stewart, J.Amer.Chem. Soc., 107 3902 (1985).
- [51] M.J.S.Dewar and W.Thiel, J. Amer. Chem. Soc., 99 4899 (1967).
- [52] E.Clementi and D.L.Raimondi, J.Chem. Phys., 39 1397 (1963).
- [53] J. Del Nero, B. Laks, Synth. Met. 84 423 (1997).

- [54] J. Del Nero, B. Laks, Synth. Met. 84 869 (1997).
- [55] J. Del Nero, B. Laks, Synth. Met. Aceito para publicação.
- [56] C.K. Chiang, C.R. Fincher, Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J.Louis, S.C. Gau e A.G. MacDiarmid, Phys. Rev. Lett., 39 (1977) 1098.
- [57] I.D.L. Albert, S.Ramaseska, Phys. Rev. B, 43 7013 (1991). Zoebisch. E.F. Healy,
 J.J.P. Stewart, J. Amer.Chem. Soc., 107 3902 (1975).
- [58] T.A.Skotheim, ed. 'Handbook of conducting polymers' (Dekker, Nova Iorque, 1986).
- [59] Spartan versão 4.0, Wavefunction, Inc. 18401 Von Karman Ave., 370, Irvine, a CA 92715 E.U.A. (1995).
- [60] C.Moller e M.S.Plesset, Phys.Rev. 46, 618 (1934).
- [61] S.H.Vosko, L.Wilk e M.Nussair, Can.J.Phys. 58, 1200 (1980).
- [62] J.J.P.Stewart, J.Comp.Chem. 10, 209, 221 (1989).
- [63] M.A.Sharaf, D.L.Illman e B.Kowalski, Chemometrics ", Wiley, Nova Iorque, 1986, p.179,.
- [64] H. Naarmann, Science and Aplications of Conducting Polymers, 81 (1990).
- [65] R. Friend, Nature **352**, 377 (1991).

- [66] J.M. Cooper, D.G. Morris and K.S. Ryder, J. Chem. Soc., Chem. Commun., ,697 (1995).
- [67] F. Garnier, H. Kori-Youssoufi, P. Srivastava and A. Yassar, J. Am. Chem Soc., 116, 143 (1994).
- [68] W. Schuhmann, S.M., 429 (1991).
- [69] M.J. Eddowes and H.A.O. Hill, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 771 (1977).
- [70] P.D. Barker, K.Di Gleria, H.A.O. Hill and V.J. Lowe, Eur. J. Biochem., 190, 171 (1990).
- [71] R.E. Lancaster Jr and C.A.V. Werf J. Org. Chem., 23, 1208 (1958).
- [72] H.Ge, S.A. Asraf, K.J. Gilmore, C.O. Too and G.G. Wallace, J. Electroanal Chem., 340, 41 (1992).
- [73] D. Bélanger, J. Nadreau and G. Fortier, J. Electroanal. Chem., 274, 143 (1989).
- [74] MOPAC program, version 6.0 (QCEP 455).
- [75] Spartan version 4.0, Wavefunction, Inc. 18401 Von Karman Ave., 370, irvine, CA 92715 USA (1995).
- [76] S.H. Vosko, L. Wilk and M. Nussair, Can. J. Phys., 58 1200 (1980).
- [77] M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy and J.P. Stewart, J. Am. Chem. Soc., 107, 3902 (1985).

- [78] M.J.S.Dewar and W. Thiel, J. Am. Chem. Soc., 99, 4899, 4907 (1977).
- [79] J.J.P. Stewart, J. Comp. Chem., 10, 209 (1989).
- [80] J.Ridley, M.C.Zerner, Theoret. Chim. Acta., 32 (1973) 111; J.Ridley, M.C.Zerner, Theoret. Chim. Acta., 42 (1976) 223; A.D.Bacon, M.C.Zerner, Theoret. Chim. Acta., 53 (1979) 21; J.D.Head, M.C.Zerner, Chem. Phys. Lett., 122 (1985) 264; J.D. Head, M.C.Zerner, Chem. Phys. Lett., 131(1986) 359; W.P.Anderson, W.D.Edwards and M.C.Zerner, Inorg. Chem., 25 (1986) 2728; W.D.Edwards, M.C.Zerner, Theoret. Chim. Acta, 72 (1987) 347;
- [81] T.A. Skotheim, 'Handbook of Conducting Polymers'. Vol.1 New York, N.Y. (USA).
- [82] G.B. Street, L.J. Lauchlan and A. Nazzal, to be published.
- [83] W.K. Ford, C.B. Duke and W.R. Salaneck, J. Chem. Phys., 77, 5030 (1982).
- [84] P.Fluger and G.B.Street, J. Chem. Phys., 80, 544 (1984).
- [85] J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackay, R.H. Friend, P.L. Burn, A.B. Holmes, Nature 347, 539 (1990).
- [86] M. Hamaguchi, A. Fujii, Y. Ohmori, K. Yoshino, Synthetic Metals, 84(1-3) 557 (1997).
- [87] M. Berggren, O. Inganas, G. Gustafsson, J. Rasmusson, M.R. Andersson, T. Hjertberg, O. Wennerstrom, Nature, 372 444 (1994).

- [88] J.L. Bredas, J. Chem. Phys., 82(8) 3808 (1985).
- [89] T.L. Lambert, J.P. Ferraris, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 11 752 (1991).
- [90] J.P. Ferraris, T.L. Lambert, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 18 1268 (1991).
- [91] S. R. Gunataunga, G.W. Jones, M. Kalaji, P.J. Murphy, D.M. Taylor, G.O. Williams, Synhetic Metals, 84(1-3) 973 (1997).
- [92] M. Kozaki, S. Tanaka and Y. Yamashita, J. Org. Chem. 59 442 (1994).
- [93] D.M.Taylor, G.W.Jones e P.Murphy, Institute of Molecular and Biomolecular Electronics, University of Wales. Dean Street, Bangor, Gwynedd, LL57 1UT, UK.
- [94] D.M. Taylor, H.L. Gomes, A.E. Underhill, S. Edge, P.I. Clemenson, J. Phys. D: Appl. Phys., 24 2032 (1991).
- [95] J. Roncali, A. Yasser, F. Garnier, J. Chem. Phys., 86 85 (1989).
- [96] F. Chao, M. Costa, C. Tian, Synthetic Metals, 53 127 (1993).
- [97] W.R. Salaneck, S. Stafstrom, and J.L. Bredas Conjugated Polymer Surfaces and Interfaces - Electronic and Chemical Structure of Interfaces for Polymer Light Emitting Devices, Cambridge University Press (1996)
- [98] G.W. Jones, D.M. Taylor, P. Murphy, B. Laks e J. Del Nero, Submetido para publicação.

- [99] G.Zotti, S.Zechin, G.Schiavon, A.Berlin, G.Pagani, A.Canavesi, G.Casalbore-Miceli, Synthetic Metals, 78 51 (1996).
- [100] Y. Yokomichi, K. Seki, S. Tada e T. Yamabe, Synthetic Metals, 69 577 (1995).
- [101] J. Del Nero, B. Laks, Synth. Met. Aceito para publicação.
- [102] G. Casalbore-Miceli, G. Beggiato, G. Giro, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 229, 167 (1991).
- [103] G. Casalbore-Miceli, G. Beggiato, A.Geri, G.Zotti, S.Daolio Synthetic Metals 60, 105 (1993).
- [104] G.Beggiato, G. Casalbore-Miceli, V.Fattori, A.Geri Synthetic Metals 55-57, 3495 (1993).
- [105] V.A.Krylov, N.V. Konoshchuk Theretical and Experimental Chemistry 29, 110 (1993).
- [106] K.Naoi, T. Hirabayashi, I.Tsubota and T.Osaka Bull. Chem. Soc. Jpn. 60, 1213 (1987).
- [107] K.Naoi, K.Ulyama, T.Osaka and W.H.Smyrl J. Eletrochem. soc. 137, 494 (1990).
- [108] J.P.Ferraris, R.G. Andrus and D.C.Hencir J. Chem. Soc., Chem. Commun. 18, 1318 (1989).

- [109] G.Beggiato, G. Casalbore-Miceli, A.Geri, A.Berlin, G.Pagani Synthetic Metals82, 11 (1996).
- [110] F.Jong, M.J.Janssen J. Org. Chem. 36, 1645 (1971).
- [111] J. Del Nero, B. Laks, Synth. Met. Aceito para publicação .

Appendix A

Métodos Semi-empíricos

O método INDO/S é especificamente parametrizado para reproduzir o espectro eletrônico ou espectro visível-ultravioleta (UV-vis). Por definição, o momento de dipolo de um dado estado é:

$$\mu_i = \int \Psi_i^* \vec{r} \Psi_i dr \tag{A.1}$$

$$\vec{\mu}_{i->j} = \int \Psi_i^* \vec{r} \Psi_j' dr \tag{A.2}$$

sendo $\vec{\mu}_{i->j}$ o momento de dipolo de transição entre o estado i e j.

Já a regra de seleção para a intensidade da transição é que o integrando da equação anterior deva ser simétrico em sua totalidade, ou seja, $\mu \Psi_i$ tem que ter a mesma simetria de Ψ_i .

Utilizando teoria de perturbação dependente do tempo em primeira ordem temos a razão da mudança de um estado estacionário para outro dado por:

$$W = \frac{2\Pi}{h} |\int \Psi_j E \mu \Phi \Psi_i d\nu|^2 \tag{A.3}$$

114

A perturbação $E\mu$ da equação anterior pode ser vista pela interação do campo elétrico da onda de luz (E) com o momento de dipolo na molécula induzida por E. Assim podemos ter quantidades teóricas para a intensidade espectral, da mesma forma que o momento de dipolo de transição e a força do oscilador para quantidades experimentais. Já o momento de dipolo de transição $\vec{\mu}_{i->j}$ e a força do oscilador (f) é dado por:

$$f = CONSTANTE |\vec{\mu}_i - j|^2 \tag{A.4}$$

Os valores máximos e mínimos da força do oscilador variam entre totalmente permitidos e totalmente proibidos, respectivamente. Este método foi baseado no movimento eletrônico em um oscilador harmônico conectados através de molas com o núcleo. A relação entre o coeficiente da Absorção (A) e a força do oscilador (f) é dado por:

$$A = Constant ef = \int \epsilon(\gamma) d\gamma \tag{A.5}$$

sendo $\epsilon(\gamma)$ o coeficiente de extinção com frequência γ . A absorbância (I_f/I_i) com uma dada intensidade γ decresce exponencialmente com ϵ pela lei de Beer-Lambert:

$$\frac{I_f}{I_i} = e^{(\epsilon b c)} \tag{A.6}$$

Através desta forma podemos gerar espectros UV-vis que foram acoplados com métodos semiempíricos que utilizados para o cálculo das geometrias. Inicilamente tinha-se os métodos CNDO, INDO e NDDO são os primeiros métodos que foram criados, mas apenas para sistemas pequenos. Estes métodos não repreoduzem a geometria molecular, mas outras propriedades eletrônicas, como o momento de dipolo.

O CNDO assume que os orbitais atômicos devem possuir simetria esférica e avaliase apenas a integral de repulsão eletrônica. O "direcionamento" dos orbitais p estão incluídos somente via a integral de ressonância de um elétron. Os tamanhos que dependem das orientações e das distâncias dos orbitais é uma constante designada para cada tipo de ligação.

O INDO inclui a integral de repulsão de um centro entre o átomo e seus orbitais atômicos.

O NDDO foi o primeiro método de orbitais moleculares a direcionar os orbitais atômicos. Neste cálculo consideramos as integrais de repulsão para três e quatro centros e o overlap existe entre os orbitais atômicos e o mesmo átomo incluído.

O método INDO sofreu uma modificação e acabou por se chamar MINDO/3. Para este método não nos é necessário mais avaliar as integrais de repulsão de um centro analiticamente pois agora usa-se umm conjunto de parâmetros para aproximála. Com estes parâmetros e algumas constantes podemos calcular as integrais de ressonância.

Tem-se o método MNDO, que nada mais é do que uma versão melhorada do MINDO/3.

As aproximações do tipo NDO causa uma certa falta de exatidão, mas pode ser compensada por uma parametrização.

O MNDO possui uma grande vantagem sobre o MINDO/3 que não há necessidade

de especificar parâmetros para cada elemento individual.

Inicialmente o MINDO/3 tratava apenas de sistemas de open-shell usando o método de meio elétron (HE). Há também o UHF que é usado para realizar cálculos com o MINDO/3, mas apesar de termos um operador mais generalizado, acabou não se mostrando muito mais eficiente porque os resultados eram similares, mas o tempo computacional maior (No Mopac há os dois métodos HE e UHF para MINDO/3 em sistemas de open-shell).

O método MNDO foi desenvolvido para realizar cáculos com o MINDO/3 baseado no formalismo do INDO que não pode reproduzir efeitos duplos para repulsões do par isolado. O MNDO veio para tentar restaurar algumas características que eram falhas pelo MINDO/3.

O MNDO não aplica-se para o mesmo número de problemas que o MINDO/3 em estágios iniciais, mas pode ser usado com sucesso para cálculos de frequência vibracional de polímeros e um tratamento geral para MNDO foi desenvolvido em polímeros lineares. Em geral as frequências calculadas por MNDO são comparadas com as dadas pelo MINDO/3 e métodos ab-initio. De acordo com Dewar e Thiel a ordenação das orbitais é melhor no MNDO que no MINDO/3. Outra vantagem do MNDO sobre o MINDO/3 é que há melhores resultados para moléculas polares. Mas geralmente a performance do MNDO é satisfatória. O MNDO é bem sucedido para cálculos de eletron-afinidade. Um estudo de Dewar e Rzepa sobre o MNDO, foi conseguido cálculos de eletron-afinidade de átomos, moleculas diatômicas e ânions localizados somente. Podemos dizer que o MNDO é superior ao MINDO/3 na maioria

117

das vezes.