

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA APLICADA

AGEO MEIER DE ANDRADE

SIMULAÇÃO DA ESTRUTURA MOLECULAR E ELETRÔNICA DE
POLÍMEROS CONDUTORES

PONTA GROSSA

2016

AGEO MEIER DE ANDRADE

SIMULAÇÃO DA ESTRUTURA MOLECULAR E ELETRÔNICA DE
POLÍMEROS CONDUTORES

Dissertação apresentada para a obtenção do título
de Mestre em Química Aplicada no Programa de
Pós-Graduação em Química Aplicada da Univer-
sidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Dr. Sergio Ricardo de Lázaro

Co-Orientador: Dr. Alexandre Camilo Junior

PONTA GROSSA

2016

Ficha Catalográfica
Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG

A553 Andrade, Ageo Meier de
 Simulação da estrutura molecular e
 eletrônica de polímeros condutores/ Ageo
 Meier de Andrade. Ponta Grossa, 2016.
 83f

 Dissertação (Mestrado em Química
Aplicada - Área de Concentração: Química),
Universidade Estadual de Ponta Grossa.

 Orientador: Prof. Dr. Sergio Ricardo de
Lazaro.

 Coorientador: Prof. Dr. Alexandre
Camilo Junior.

 1.PM6. 2.PM7. 3.RM1. 4.DFT. 5.TDDFT.
I.Lazaro, Sergio Ricardo de. II. Camilo
Junior, Alexandre. III. Universidade
Estadual de Ponta Grossa. Mestrado em
Química Aplicada. IV. T.

CDD: 541.64

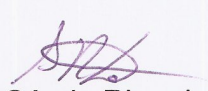
TERMO DE APROVAÇÃO

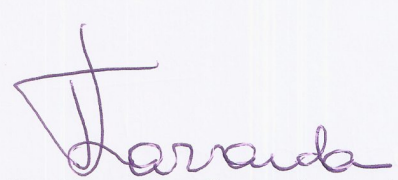
AGEO MEIER DE ANDRADE

**“SIMULAÇÃO DA ESTRUTURA MOLECULAR ELETRÔNICA DE POLÍMEROS
CONDUTORES PARA CÉLULAS SOLARES.”**

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.

Orientador:


Prof. Dr. Sérgio Ricardo de Lázaro
UEPG/PR


Prof. Dr. Francisco Carlos Lavarda
UNESP-Bauru/SP


Prof.ª Dr.ª Barbara Celânia Fiorin
UEPG/PR

Ponta Grossa, 22 de fevereiro de 2016.

Agradecimentos

Tenho como princípio em minha vida, o qual considero uma das características mais agradáveis no ser humano, o sentimento de humildade em reconhecer que somos eternos aprendizes nesta caminhada. Quando por um instante, com objetivo de agradecer a tudo que nos foi concedido, nos desligamos do exterior e olhamos para si, a existência torna-se transcendental ao simples cotidiano.

Reservo meu principal agradecimento à Deus e aos meus pais Leonira e Ezequiel Andrade por seus ensinamentos para a formação de meu caráter e valores que carrego em minha caminhada.

À meus mestres, por minha formação pessoal e profissional durante toda minha vida. Em especial aos professores Dr. Sergio Ricardo de Lázaro e Dr. Alexandre Camilo Júnior, pelos ensinamentos compartilhados nos últimos anos. Tenham certeza que os levarei por toda minha vida pessoal e profissional.

”Movido apenas por amor vou em frente, e é sempre apenas por amor que eu reduzo. As vezes certo, as vezes meio confuso, mas sempre forte, sempre mais quente”. Versos que expressam minha eterna gratidão a fiel e amada Tati Gomes. Seus conselhos, seu jeito de encarar a vida e seu compromisso em acompanhar meus passos contribuem para alcançarmos nossos objetivos comuns.

Aos membros do Grupo de Simulação Química, Januário Kordiak, Luis Henrique Lacerda e Renan Ribeiro pelo convívio que tivemos no Laboratório e as histórias compartilhadas que ficarão guardadas para sempre em minha vida.

Agradeço a todos os meus amigos que também caminham e conhecem todas as dificuldades que nós estudantes temos que enfrentar em cada passo. Agradeço por me lembrarem que não estou sozinho na construção de um país melhor para as futuras gerações.

Aos funcionários da Universidade dispostos ao compromisso na manutenção da infraestrutura disponível para que possamos contribuir no crescimento do conhecimento científico em nossa instituição.

Por fim agradeço a todo apoio financeiro concedido pelos órgãos de fomento e incentivo a Ciência em nosso país, em especial a CAPES pela bolsa concedida.

Não tentes ser bem sucedido, tenta antes ser um homem de valor.

Albert Einstein

Resumo

A busca por materiais com capacidades condutoras vem ganhando atenção na comunidade científica por suas inúmeras aplicações tecnológicas. Além disso, o entendimento do fenômeno de transporte de carga continua sendo visto como um desafio para a comunidade científica. Poli (3,4-etilenodioxitiofeno), PEDOT apresenta características condutoras desejáveis porque sua estrutura molecular planar garante que haja o processo de transferência e separação de carga. Na investigação dessa propriedade, ferramentas computacionais surgem como uma alternativa de baixo custo financeiro quando comparados a técnicas experimentais. Sabendo que diversas metodologias semi-empíricas estão disponíveis e que a classe de polímeros condutores apresentam características macromoleculares únicas; objetivou-se neste estudo a investigação das propriedades estruturais de 1-EDOT a 10-EDOT pelas mais recentes metodologias disponíveis no programa MOPAC2012, isto é, PM6, PM7 e RM1. Verificou-se que dentre elas, a metodologia PM6 forneceu bons resultados em relação aos resultados experimentais, principalmente por apresentar a cadeia polimérica planar para oligômeros de 2-EDOT a 10-EDOT. Cálculos em DFT tem sido usados para sistemas poliméricos orgânicos com características condutoras e evoluiu como uma das principais ferramentas computacionais para propriedades eletrônicas. Sendo assim, foram aplicados cálculos pontuais em DFT usando B3LYP/6-31++G(d,p)) de 1-EDOT a 10-EDOT a partir de estruturas otimizadas em PM6 obtendo-se informações relevantes ao transporte de carga, principalmente, redução da energia de *band-gap*, localização dos orbitais de fronteiras e formação de um corredor de carga intramolecular. Investigou-se a partir destas informações o mapa de potencial eletrostático e a Densidade de Estados (DOS) por meio dos níveis discretos de energia. Na análise computacional de estados excitados, cálculos baseados em TDDFT usando B3LYP/6-31+G foram aplicados a sistemas moleculares, onde é possível investigar níveis discretos de excitação na faixa do UV-Visível. Nos pequenos oligômeros de 1-EDOT a 6-EDOT, utilizando a estrutura otimizada em PM6, tais cálculos mostraram a possibilidade de investigar as principais configurações de excitação do estado singlete em níveis discretos, mostrando a redução da energia necessária para excitação com o aumento da cadeia polimérica para esse material. Por ter verificado tanto a redução da energia de *band-gap* quanto da energia de excitação de singlete, e que ambos são relacionados ao aumento da cadeia polimérica, investigou-se a previsão por extrapolação para um sistema macromolecular com infinitos oligômeros. Nessa análise, a regressão linear aplicada aos resultados de 2-EDOT a 6-EDOT apresentou a menor energia de *band-gap*. Posteriormente, o *band-gap* foi relacionado ao comprimento de onda máximo da absorção de singlete. Concluiu-se que é possível aplicar cálculos semi-empíricos em conjunto com cálculos pontuais em DFT e TDDFT na investigação de propriedades condutoras de materiais poliméricos proporcionando resultados expressivos para entender o transporte de carga e a predição de propriedades estruturais e eletrônicas.

Palavras-chave: PM6; PM7; RM1; DFT; TDDFT, PEDOT, Transporte de carga.

Abstract

The search for materials with conductive capacity has been gaining attention in the scientific community for its many technological applications. Moreover, understanding the charge transport phenomena in these materials it is still seen as a challenge to the scientific community. Poly (3,4-ethylenedioxythiophene), PEDOT features desirable characteristics where planar molecular structure ensures process of charge transfer and charge separation. In the investigation of these properties, computational tools emerge as an alternative with low financial cost when compared to experimental techniques. Knowing that several semi-empirical methodologies are available and the class of conductive polymers exhibit unique macromolecular characteristics; the objective of this study was to investigate the structural properties of 1-EDOT to 10-EDOT by the latest methodologies available in MOPAC2012 program, that is, PM6, PM7 and RM1. It was found that among them, PM6 methodology provided good results, especially for presenting the planar polymer chain to oligomers of 2-EDOT to 10-EDOT. DFT calculations have been used for organic polymeric systems with conductive characteristics and has evolved as a major computational tools for electronic properties. Thus, for 1-EDOT to 10-EDOT optimized by PM6 methodology, single point calculations were applied using DFT B3LYP/6-31++G(d,p) obtaining information related to the charge transport, especially reducing *band-gap* energy, border orbital location and formation of an intramolecular charge hall. From these informations, were investigated electrostatic potential map and Density of States (DOS) based on energy levels. In computational analysis of excited states, calculations based on TDDFT using B3LYP/6-31+G were applied to molecular systems, where it was possible to investigate discrete levels of excitation energy in the UV-visible range. In small oligomers of 1-EDOT to 6-EDOT using PM6 optimized structures such calculations showed the possibility of investigating the main configuration related to discrete levels, showing the reduction in energy required for excitation with increasing polymer chain for this material. Having noted both the reduction of energy *band-gap* and the singlet excitation energy, related to increasing polymeric chain, it was investigated these properties for a macromolecular system considering infinite oligomers. In this analysis, linear regression applied to the results of 2-EDOT to 6-EDOT had the lowest *band-gap* energy. Subsequently, *band-gap* energy was related to the wavelength of maximum absorption of the singlet excitation energy. It was concluded that it is possible to apply semi-empirical calculations followed by single-point DFT and TDDFT calculations in the investigation of conductive properties of polymeric materials providing significant results to understand charge transport and the prediction of structural and electronic properties.

Keywords: PM6; PM7; RM1; DFT; TDDFT, PEDOT, Charge transport.

Lista de Figuras

Figura 1.1 –Diagrama de bandas de energia em sistemas moleculares para materiais (a) condutores, (b) semicondutores e (c) isolantes, onde E_v representa o nível de energia da banda de valência, E_c representa o nível de energia da banda de condução e E_k a energia do ponto de simetria	19
Figura 1.2 –Representação estrutural do (a) Poli (3,4-etilenodioxitiofeno), PEDOT e (b) Poli (3,4-etilenodioxitiofeno)/Poli (estireno ácido sulfônico), PEDOT/PSS	24
Figura 3.1 –Representação da rotação do ângulo diedro para o dímero do PEDOT	36
Figura 4.1 –Barreiras rotacionais para o dímero do PEDOT pelas metodologias (a) PM6, (b) PM7, (c), RM1 e (d) B3LYP/6-31++G(d,p)	40
Figura 4.2 – E_{AP} em função do número de monômeros de PEDOT pelas metodologias PM6, PM7 e RM1	45
Figura 4.3 –Geometrias otimizadas de 10-EDOT pelas metodologias (a) PM6, (b), PM7 e (c) RM1	48
Figura 4.4 –Numeração dos átomos na unidade <i>mero</i> de PEDOT	50
Figura 4.5 –Estruturas de ressonância gerada através de pares de elétrons isolados dos átomos de Enxofre	52
Figura 4.6 –Estruturas de ressonância gerada através de pares de elétrons isolados dos átomos de Oxigênio	53
Figura 4.7 –Níveis de energia (em eV) de 1-EDOT a 10-EDOT para (a) orbitais HOMO e LUMO e (b) E_{BG} por cálculos DFT com nível de Teoria B3LYP/6-31++G(d,p)	55
Figura 4.8 –Densidades eletrônicas dos orbitais HOMO e LUMO para 1-EDOT a 10-EDOT calculados através da metodologia DFT com nível de Teoria B3LYP/6-31++G(d,p)	57

Figura 4.9 – Simulação do espectro de absorção UV-Visível através de cálculos TDDFT com nível de Teoria B3LYP/6-31+G de 1-EDOT a 6-EDOT	59
Figura 4.10 Densidades eletrônicas dos orbitais moleculares HOMO (H) e LUMO (L): H-3, H-2, H-1 H, L e L+1 obtidas para 6-EDOT por cálculos DFT com nível de Teoria B3LYP/6-31++G(d,p)	62
Figura 4.11 Mapa de Potencial Eletrostático para 1-EDOT a 10-EDOT calculados através da metodologia DFT com nível de Teoria B3LYP/6-31++G(d,p). A densidade de carga varia de -0,1 (isolinhas vermelhas) a + 0,1 (isolinhas azuis)	63
Figura 4.12 Densidade de Estados para oligômeros de 1-EDOT a 10-EDOT calculados através da metodologia DFT com nível de Teoria B3LYP/6-31++G(d,p)	66
Figura 4.13 (a) Expansão de DOS na região de <i>band-gap</i> e (b) níveis de energia dos orbitais HOMO e LUMO para 1-EDOT a 10-EDOT calculados através da metodologia DFT com nível de Teoria B3LYP/6-31++G(d,p)	67
Figura 4.14 Regressão linear para E_{BG} usando as metodologias DFT com nível de Teoria B3LYP/6-31++G(d,p) e TDDFT com nível de Teoria B3LYP/6-31+G. (a) Resultados DFT, dados em vermelho são para 1-EDOT a 10-EDOT; dados em azul são para 6-EDOT a 10-EDOT; (b) Resultados TDDFT, dados em vermelho são para 1-EDOT a 6-EDOT; dados em azul são para 2-EDOT a 6-EDOT	69
Figura 4.15 Regressão realizada por decaimento exponencial para o comprimento de onda relacionado a energia de absorção de singlete para oligômeros de PEDOT por cálculos TDDFT com nível de Teoria B3LYP/6-31+G ..	71

Lista de Tabelas

Tabela 4.1 – Comparação de geometrias selecionadas pelas metodologias PM6, PM7, RM1 e DFT com nível de Teoria B3LYP/6-31++G(d,p)	41
Tabela 4.2 – Barreira rotacional pelas metodologias PM6 e DFT com nível de Teoria B3LYP/6-31++G(d,p)	43
Tabela 4.3 – Parâmetros estruturais e E_{BG} dos mínimos globais otimizados pelas metodologias PM6, PM7, RM1 e DFT com nível de Teoria B3LYP/6-31++G(d,p)	44
Tabela 4.4 – Diferença de energia por átomo pesado (em kcal.mol ⁻¹) entre n e n-1 oligômeros	46
Tabela 4.5 – Ângulo diedro médio entre monômeros em 10-EDOT pelas metodologias investigadas	49
Tabela 4.6 – Ângulo de ligação médio (em graus) para cada oligômero de 1-EDOT a 10-EDOT	51
Tabela 4.7 – Comprimento de ligação médio (em Å) para cada oligômero de 1-EDOT a 10-EDOT	52
Tabela 4.8 – Níveis de energia (em eV) dos orbitais HOMO, LUMO e E_{BG} para oligômeros de 1-EDOT a 10-EDOT	55
Tabela 4.9 – Diferença de energia dos níveis de energia LUMO, HOMO e E_{BG} (em eV) entre os estados n e n-1	56
Tabela 4.10 Resultados para a energia de excitação de singlete de maior comprimento de onda na faixa do UV-Visível para oligômeros de 2-EDOT a 6-EDOT	60
Tabela 4.11 Resultado das principais excitações eletrônicas no estado singlete para 1-EDOT a 6-EDOT obtidos através de cálculos em TDDFT com nível de Teoria B3LYP/6-31+G	61
Tabela 4.12 Regressões lineares em DFT com nível de Teoria B3LYP/6-31++G(d,p)	

e TDDFT com nível de Teoria B3LYP/6-31+G apresentando os valores
dos Coeficientes angular (a), linear (b) e R^2 69

Lista de Siglas

HOMO	do inglês <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> , Orbital Molecular Ocupado de Maior Energia
LUMO	do inglês <i>Lowest Occupeid Molecular Orbital</i> , Orbital Molecular Desocupado de Menor Energia
PEDOT	Poli (3,4-etilenodioxitiofeno)
PSS	Poli (estireno ácido sulfônico)
MOPAC	do inglês <i>Molecular Package</i> , Pacote Molecular
PM7	do inglês, <i>Parameterization Method 7</i> , Método de Parametrização 7
PM6	do inglês <i>Parameterization Method 6</i> , Método de Parametrização 6
PM3	do inglês <i>Parameterization Method 3</i> , Método de Parametrização 3
AM1	do inglês <i>Austin Model 1</i> , Modelo de Austin 1
MNDO	do inglês <i>Modified Neglect of Differential Overlap</i> , Negligência Modificada de Sobreposição Diferencial
GAMESS	do inglês <i>General Atomic and Molecular Electronic Structure System</i> , Sistema Geral de Estrutura Eletrônica Atômica e Molecular
SCF	do inglês <i>Self-Consistent Field</i> , Campo Auto-Consistente
RHF	do inglês <i>Restricted Hartree-Fock</i> , Hartree-Fock Restrito
ROHF	do inglês <i>Restricted Open-shell Hartree-Fock</i> Hartree-Fock de Camada Aberta Restrito
UHF	do inglês <i>Unrestricted Hartree-Fock</i> , Hartree-Fock Irrestrito
DFT	do inglês <i>Density Functional Theory</i> , Teoria do Funcional Densidade
GVB	do inglês <i>Generalized Valence Bond</i> , Valência de Ligação Generalizada
MCSCF	do inglês <i>Multi-Configurational Self-Consistent Field</i> , Campo de Auto-Consistência Multiconfiguracional
PM5	do inglês <i>Parameterization Method 5</i> , Método de Parametrização 5
ALDA	do inglês <i>Adiabatic Local Density Approximation</i> , Aproximação da Densidade Local Adiabática
TDDFT	do inglês <i>Time-Dependent Density Functional Theory</i> , Teoria do Funcional Densidade Dependente do Tempo

n -EDOT	n -(3,4-etilenodioxitiofeno), com $n=1-10$
TOM	Teoria de Orbitais Moleculares
UV-Visível	Ultravioleta-Visível
MPE	Mapa de Potencial Eletrostático
DOS	do inglês <i>Density of States</i> , Densidade de Estados

Lista de Símbolos

$E_{MIN\ G}$	Energia de um mínimo global
$E_{MAX\ G}$	Energia de um máximo global
ΔE_G	Barreira rotacional global
$E_{MAX\ L}$	Energia de um máximo local
ΔE_L	Barreira rotacional local
K_B	Constante de Boltzmann
T	Temperatura
E_{BG}	Energia de <i>band-gap</i>
E_{AP}	Energia por átomo pesado
$\Delta\phi$	Variação entre ângulo diedro S ₁ -C ₂ -C ₃ -S ₄

Sumário

1	Introdução	16
1.1	Motivação	16
1.2	Contexto Histórico	16
1.3	Transporte de Carga em Semicondutores Orgânicos	18
1.3.1	Teoria de Bandas para Sólidos Cristalinos	18
1.3.2	Mobilidade de Carga em Compostos Orgânicos	20
1.3.3	Parâmetros do Transporte de Carga em Semicondutores Orgânicos: Acoplamento Elétron-elétron e Elétron-fônon	21
1.4	Materiais Moleculares	23
1.4.1	Oligotiofenos	23
1.4.2	Poli (3,4-etilenodioxitiofeno)	24
1.5	Programa MOPAC	25
1.6	Programa GAMESS	26
1.7	Metodologias	26
1.7.1	RM1	26
1.7.2	PM6 e PM7	27
1.7.3	Teoria do Funcional Densidade	27
1.7.4	Teoria do Funcional Densidade Dependente do Tempo	29
1.7.5	Nível de Teoria B3LYP/6-31++G(d,p)	31
2	Objetivos	33
2.1	Objetivo Geral	33
2.2	Objetivos Específicos	33
3	Metodologia Computacional	35
3.1	Cálculos Semi-empíricos	35
3.2	Cálculos DFT	37
3.3	Cálculos TDDFT	37
4	Resultados e Discussão	38
4.1	Estrutura Molecular	38
4.1.1	Barreira Rotacional Para o Dímero de PEDOT	39
4.1.2	Análise da Energia de Estabilização do PEDOT	45
4.1.3	Planaridade da Cadeia Polimérica	48
4.1.4	Caracterização Estrutural da Unidade <i>mero</i>	50
4.2	Estrutura Eletrônica	53
4.2.1	Análise da Estabilização da Energia de <i>band-gap</i> Para Oligômeros de PEDOT	54
4.2.2	Níveis de Energia dos Orbitais HOMO e LUMO de Oligômeros de PEDOT por Cálculos Pontuais Usando Metodologia DFT	56
4.2.3	Estudo da Energia de Excitação de Singlete e Análise da Excitação Eletrônica por TDDFT	58

4.2.4	Análise do Mapa de Potencial Eletrostático.....	63
4.2.5	Investigação da Densidade de Estados para Oligômeros de PEDOT	65
4.2.6	Estudo da Energia de <i>band-gap</i> e Comprimento de Onda Máximo de Absorção Para o Polímero de PEDOT.....	69
5	Conclusões	73
6	Perspectivas Futuras	77
	Referências Bibliográficas	78

1 Introdução

1.1 Motivação

A descoberta da condutividade em polímeros covalentes metálicos por Shirakawa e colaboradores iniciou uma nova era dentro da comunidade científica. Seu trabalho, com o mais simples dos polímeros conjugados, *Trans*-poli (etileno), evidenciou o transporte de carga em materiais até então ditos como isolantes. Desde então, diferentes classes de materiais orgânicos, como Poli anilinas, Poli pirrois, Poli tiofenos, Poli fenilenos e Poli p-(fenileno vinileno) vem sendo investigados, não somente pela comunidade científica, mas também pelo interesse na aplicação desses materiais em dispositivos tecnológicos, principalmente, pela facilidade de processamento na fabricação de espécies condutoras a um custo mais acessível.^{1,2}

Decorridas trinta décadas da descoberta da condutividade em compostos orgânicos, estudos sobre o transporte de carga nestes materiais continuam sendo um desafio à comunidade científica. A classificação desses materiais como semicondutores orgânicos tipo-p (transportadores de buracos) ou tipo-n (transportadores de elétrons) somente foi possível a partir da aplicação de conceitos mecânico quânticos à sistemas moleculares através de cálculos computacionais tornando possível a compreensão e previsão de propriedades eletrônicas nesses materiais.¹

Pela aplicação de diferentes metodologias computacionais, este trabalho tem sido desenvolvido para uma melhor compreensão na descrição de características moleculares de polímeros condutores.

1.2 Contexto Histórico

O grande marco da descoberta da condutividade em sistemas orgânicos ocorreu com a publicação de Shirakawa e colaboradores em 1977,² onde filmes de Poli (etileno) apresentaram estabilidade e condutividade a temperatura ambiente. Até então, haviam publica-

ções acerca da síntese de materiais covalentes sem a presença de átomos de carbono como $(\text{SN})_x$ e $(\text{SNBr}_y)_x$, porém nenhum dos sistemas covalentes apresentavam características de estabilidade e condutividade em temperatura ambiente.^{2,3}

Neste mesmo artigo, o autor apresenta diferentes valores de condutividade para o Poli (etileno) em conformações *cis* ($\sigma_{273K} = 1,7 \times 10^{-9} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) e *trans* ($\sigma_{273K} = 4,4 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$), indicando uma dependência entre condutividade e geometria de compostos orgânicos baseados em átomos de carbono.² Com o passar dos anos, novos estudos evidenciaram a dependência entre planaridade e condutividade em compostos covalentes metálicos. Polímeros que apresentam duplas ligações conjugadas, ou seja, ligações σ e π alternadas, possuem elétrons π altamente delocalizados sendo facilmente polarizável, o que garante a esses compostos suas propriedades elétricas e ópticas.³

A característica de ligações conjugadas faz com que o material apresente rigidez, dificultando seu processamento industrial. Como consequência, sistemas poli conjugados são solúveis e tratáveis apenas na presença de dopantes ou cadeias laterais, porém a modificação estrutural faz com que a condutividade do material seja alterada.³

Os polímeros desenvolvidos entre 1976 e 1986 apresentavam condutividade na ordem de 10^3 S.cm^{-1} , e sua principal característica estrutural era uma cadeia polimérica derivada do *Trans*-poli (etileno). Em polímeros condutores com características estruturais mais complexas, como Poli tiofenos e Poli fenilenos a grande dificuldade estava relacionada principalmente com o controle da desordem estrutural desses polímeros. Como consequência, esses materiais eram considerados condutores comparados a materiais derivados do *Trans*-poli (etileno). Nas melhores amostras, a condutividade não ultrapassava valores de 100 S.cm^{-1} .³

Com o avanço na redução da desordem molecular e morfológica, os materiais orgânicos com características estruturais mais complexas, em meados da década de 80 desenvolveu-se uma nova geração de polímeros condutores, na qual a condutividade chegava a valores na ordem de 10^4 S.cm^{-1} . Também foi comprovado nessas amostras a dependência entre condutividade e temperatura, bem como o valor finito de condutividade a temperaturas extremamente baixas comum a semicondutores inorgânicos.³

Numerosos esforços no final da década de 80 e início dos anos 90 foram realizados para a descoberta de diferentes classes poliméricas orgânicas que apresentassem características semelhantes a semicondutores inorgânicos. Grupos contendo Poli anilinas, Poli pirrois e Poli p-(fenileno vinileno) ganharam maior destaque no cenário científico.^{3,4}

Atualmente a pesquisa em polímeros condutores investiga a aplicação desses materiais

como transportadores de carga em células solares, sua interação com metais, nanotubos de carbono e materiais grafênicos, no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos flexíveis e também na descoberta de copolímeros e compósitos poliméricos com propriedades multifuncionais. Dessa forma, o entendimento do processo de transporte de carga em semicondutores orgânicos fornece informações relevantes na investigação de aplicações tecnológicas dessa classe de materiais.⁵

1.3 Transporte de Carga em Semicondutores Orgânicos

Junto ao desenvolvimento de novos polímeros com capacidade condutora, o entendimento do fenômeno de transporte de carga ganhou atenção nas últimas décadas. A aplicação da teoria de bandas em Química do Estado Sólido também pode ser ampliada a sistemas orgânicos, porém esta teoria não contempla todo o fenômeno físico, sendo relevante a investigação da mobilidade de carga em sistemas condutores, sendo que não somente considerações acerca do acoplamento elétron-elétron, mas também a descrição do acoplamento elétron-fônon.¹

1.3.1 Teoria de Bandas para Sólidos Cristalinos

Segundo a Teoria Quântica, cada elétron em uma molécula ocupa uma região espacial, chamada de orbital, com determinado nível de energia discreto e quantizado. Um determinado orbital pode comportar até dois elétrons caso esses elétrons apresentem spins opostos, segundo o princípio de exclusão de Pauli.⁶

Em um sistema molecular contendo centenas e até milhares de elétrons, cada elétron de cada átomo sofre uma pequena perturbação em seu orbital, produzindo uma banda contínuas de energia a partir dos orbitais preenchidos por elétrons, chamado de banda de valência. Assim como orbitais ocupados sofrem perturbações de seus orbitais vizinhos, orbitais desocupados também sofrem perturbações em seus níveis de energia e consequentemente produzem uma banda contínua de energia, chamada de banda de condução.⁶

A característica condutora de um determinado material pode ser descrito de acordo com a diferença de energia entre sua banda de valência e sua banda de condução, também chamada de *band-gap*. O nível de energia entre a banda de condução e a banda de valência (nível de Fermi), representa o nível de energia acima do qual não há estados ocupados a 0 K. Através da interpretação do Nível de Fermi, é possível obter propriedades moleculares

do material em questão, como por exemplo a característica isolante, semicondutora ou metálica do material.⁶

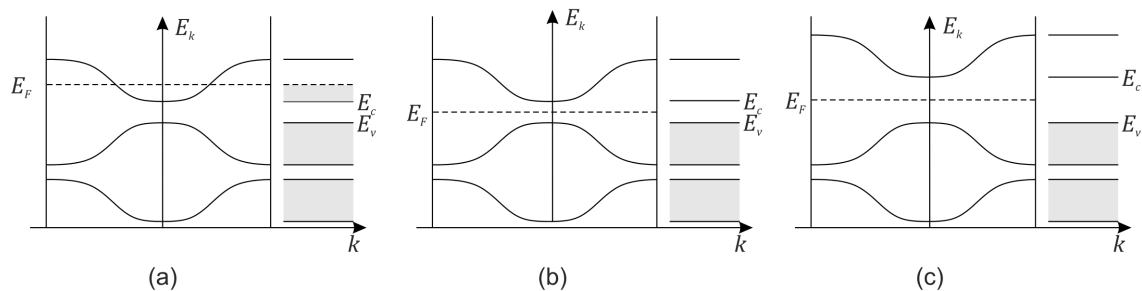
Materiais caracterizados como isolantes não apresentam em sua banda de valência elétrons desemparelhados. A energia de *band-gap* para promover um elétron da banda de valência para a banda de condução não é possível de ser alcançada através da energia fornecida pela vizinhança por trocas térmicas.⁶

Materiais condutores, também chamados de metálicos, apresentam como principal característica a presença de um elétron desemparelhado em sua banda de valência. Mesmo sem a aplicação de um campo externo, esse elétron é facilmente promovido para a banda de condução com o aumento da energia térmica do sistema, uma vez que a energia da banda de condução é menor ou igual a energia da banda de valência.⁶

A principal característica que possibilita a classificação como isolantes ou semicondutores está na diferença de energia entre a banda de condução e a banda de valência. Em materiais semicondutores, a energia de *band-gap* não ultrapassa a energia de 1 eV. Dessa forma, um elétron, mesmo emparelhado na banda de valência, é facilmente promovido para a banda de condução através da aplicação de um campo externo. A Figura 1.1 exemplifica o diagrama de níveis de energia para materiais condutores (a), semicondutores (b) e isolantes (c).⁶

Materiais semicondutores apresentam inúmeras aplicações tecnológicas, onde propriedades eletrônicas e ópticas são as principais características desta classe de materiais. Propriedades de condução são determinadas principalmente pelo número de elétrons na banda de condução, dependendo fortemente da razão $E_{BG}/k_B T$, onde E_{BG} é a energia de *band-gap*, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura. A transição eletrônica seguida de emissão ou absorção de fótons em um cristal devem conservar energia e

Figura 1.1 – Diagrama de bandas de energia em sistemas moleculares para materiais (a) condutores, (b) semicondutores e (c) isolantes, onde E_v representa o nível de energia da banda de valência, E_c representa o nível de energia da banda de condução e E_k a energia do ponto de simetria



Fonte: Adaptado de (Rezende, 1996).

momentum, ou seja:

$$E_f - E_i = \pm \hbar \omega \quad (1.1)$$

$$\vec{k}_f - \vec{k}_i = \pm \vec{k} \quad (1.2)$$

sendo E_f e E_i energias do elétron no estado final e inicial, respectivamente; $\vec{k}_f$ e $\vec{k}_i$ os vetores de onda correspondentes, ω e $\vec{k}$ a frequência e o vetor de onda do fóton absorvido ($E_f > E_i$) ou emitido ($E_f < E_i$) na transição. Em um semicondutor o *momentum* é conservado na emissão do fóton, caracterizado como um processo direto da emissão (transição permitida ou gap direto).⁶

Atualmente, a principal aplicação da teoria de bandas é na caracterização eletrônica de sistemas cristalinos inorgânicos, onde a consideração de bandas contínuas de energia é suficiente para explicar a mobilidade de carga em materiais condutores, semicondutores e isolantes. Porém, a teoria de bandas aplicada a semicondutores orgânicos é válida somente para sistemas a baixas temperaturas, na qual é evidenciada a formação de cristalinidade em moléculas orgânicas, tornando possível a produção de filmes finos altamente organizados. Nestes sistemas, torna-se válida a consideração de que o topo da banda de valência é representada pelo nível de energia do orbital HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*, Orbital Molecular Ocupado de Maior Energia) e o mínimo da banda de condução é representada pelo nível de energia do orbital LUMO (*Lowest Occupeid Molecular Orbital*, Orbital Molecular Desocupado de Menor Energia).⁶⁻⁸

Com o aumento da temperatura, diversos fatores modificam a capacidade condutora em sistemas orgânicos. Inicialmente a progressiva perda de cristalinidade faz com que seja reduzida a interação entre moléculas vizinhas (interações intermoleculares), e dessa forma o transporte de carga em uma única molécula seja predominante.⁷⁻⁹

1.3.2 Mobilidade de Carga em Compostos Orgânicos

Semicondutores orgânicos podem ser classificados em dois grandes grupos: pequenas moléculas ou oligômeros (geralmente processadas sob vácuo) e polímeros (geralmente processados sobre vias químicas úmidas). A distinção entre materiais transportadores de carga ou buracos difere em relação à definição usada em Química do Estado Sólido. Em compostos orgânicos, semicondutores tipo-p ou tipo-n são classificados de acordo com a facilidade na injeção de carga pelos eletrodos comumente usados nos sistemas eletroquímicos. Nesse contexto, um material chamado de transportador de buraco apresenta o nível de Fermi coincidente com a energia de ionização da estrutura de menor energia desse material, enquanto que o material chamado transportador de elétron apresenta o nível de

Fermi coincidente com o valor da energia de afinidade eletrônica da estrutura de menor energia desse material.¹

A difusão também pode ser vista como um deslocamento local da carga entre uma posição média, sendo a direção da carga responsável pela indução do deslocamento da posição média. A direção da mobilidade do portador de carga é o efeito que domina a migração das mudanças sobre a camada de um dispositivo orgânico. A mobilidade do portador de carga é geralmente expressa em $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ por expressar a velocidade sobre um campo elétrico aplicado.¹

O estudo da mobilidade de carga, propriedades ópticas e propriedades eletrônicas é muito sensível aos detalhes, principalmente: vizinhança do sistema, geometria molecular, distância intermolecular e empacotamento molecular. Como resultado, qualquer mudança do estado de equilíbrio dos átomos afeta parâmetros microscópicos do sistema.¹

1.3.3 Parâmetros do Transporte de Carga em Semicondutores Orgânicos: Acoplamento Elétron-elétron e Elétron-fônon

Em semicondutores inorgânicos, através da teoria de bandas duas interações são importantes para a caracterização das propriedades transportadoras de cargas de um sistema: o estudo das interações eletrônicas (acoplamento elétron-elétron) o qual muitas vezes é suficiente para a explicação do fenômeno físico de transporte de carga; e as interações vibracionais (acoplamento elétron-fônon) caracterizados pela dependência entre estrutura e distribuição eletrônica.¹

Já em semicondutores orgânicos, os orbitais LUMO (relacionados aos níveis de energia da banda de condução) são responsáveis pela formação dos sítios no transporte de buraco enquanto orbitais HOMO (relacionados aos níveis de energia da banda de valência) são responsáveis pela formação dos sítios no transporte de elétron. Nesse sistema, a contribuição do acoplamento elétron-fônon representa uma importante contribuição na energia final do sistema, principalmente em macromoléculas onde tal acoplamento chega a ser comparável e até maior que o acoplamento elétron-elétron, sendo responsável não somente como uma perturbação nos sítios transportadores de carga, mas para sua contribuição na formação de quasi-partículas, chamadas de pólarons, onde a carga eletrônica (elétron ou buraco) é conduzida através de nuvens de pólarons.^{1,10}

As interações elétron-elétron podem ser interpretadas segundo o Hamiltoniano:

$$H_e = \sum_m \epsilon_m^+ a_m + \sum_{mn} t_{mn} a_m^+ a_n \quad (1.3)$$

onde a_m^+ e a_m são operadores de criação e aniquilação, respectivamente, para um elétron em um sítio na rede m ; ϵ_m é a energia do sítio eletrônico, e t_{mn} a integral de troca no acoplamento eletrônico.¹

Para as interações elétron-fônon, existem duas formas diferentes de ocorrer este fenômeno: (i) Acoplamento elétron-fônon local, caracterizado pela energia de sítio ϵ , controlada pelos modos vibracionais internos, é afetada pelo potencial da vizinhança e controlado pelas interações intermoleculares; e (ii) Acoplamento elétron-fônon não local, onde a dependência entre a integral de troca, t_{mn} , o espaçamento e orientação entre cadeias poliméricas adjacentes representam uma contribuição importante na mobilidade de carga em compostos orgânicos.¹ Portanto, podemos escrever um Hamiltoniano que leva em consideração tanto as interações eletrônicas e as interações inter e intramoleculares elétron-fônon em um sistema orgânico:

$$H = H_e + H_{ph} + H_{e-ph}^l + H_{e-ph}^{nl} \quad (1.4)$$

onde, H_e é o Hamiltoniano representativo do acoplamento eletrônico, H_{ph} o hamiltoniano que descreve as interações entre geometria e fônon, H_{e-ph}^l representa o acoplamento elétron-fônon local (intramolecular), e H_{e-ph}^{nl} representa o acoplamento elétron-fônon não-local (intermolecular).¹

As propriedades do transporte de carga dependem fortemente da dimensão do acoplamento eletrônico. De forma mais específica, a magnitude desta interação é definida pelo elemento da matriz $t_{ab} = \langle \Psi_a | H | \Psi_b \rangle$ onde H é o operador Hamiltoniano do sistema e Ψ_a e Ψ_b são as funções de onda de dois estados de carga localizados (estados adiabáticos). Por exemplo, no caso de dois oligômeros (M_a e M_b) transportando um excesso de carga, os estados adiabáticos correspondentes as duas estruturas de valência localizadas, $M_a^+ - M_b$ e $M_a - M_b^+$ ($M_a^- - M_b$ e $M_a - M_b^-$).¹

A contribuição que a vizinhança exerce sobre o acoplamento elétron-fônon na energia de ligação de um pólaron vem sendo extensivamente estudada nos últimos anos, sendo que esta contribuição tem como principal característica a polarização exercida pela vizinhança, influenciando na energia das interações, H_{e-ph}^l e H_{e-ph}^{nl} .¹

Apesar das interações elétron-fônon apresentarem uma contribuição importante na descrição do fenômeno de transporte de carga, este trabalho não contemplará tais análises, justificadas pela necessidade de uma investigação mais detalhada do processo físico envolvido em sistemas orgânicos não cristalinos.

Dentro da comunidade científica são encontrados diversos materiais poliméricos orgânicos condutores, porém pela dificuldade na investigação dos fenômenos de acoplamentos

elétron-elétron e elétron-fônon descritos anteriormente apenas materiais que apresentam uma estrutura química com uma pequena variedade de átomos são estudados por metodologias teóricas. No interesse pela investigação de materiais com uma maior variedade e quantidade de átomos, será introduzido na próxima seção a classe polimérica específica e o polímero condutor de interesse na investigação teórica abordada durante este trabalho.¹¹⁻¹⁴

1.4 Materiais Moleculares

Materiais orgânicos que apresentam características condutoras receberam muita atenção a medida que tornou-se possível a síntese e crescimento de monocristais razoavelmente grandes através de técnicas de sublimação a vácuo sob condições controladas. Estruturas moleculares bem definidas, com um limitado número de impurezas podem ser obtidas através de passos repetitivos de sublimação, o que também garantiu a investigação de parâmetros fundamentais que afetam a mobilidade de carga.¹

Transporte de carga em cadeias poliméricas conjugadas também tem atraído grande atenção junto a comunidade científica. Para filmes poliméricos totalmente desordenados, a mobilidade de carga é pequena, na faixa de 10^{-6} a $10^{-3} \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, porém é possível aumentar a mobilidade de carga significativamente quando há uma ordenação das cadeias poliméricas por exemplo na obtenção desse tipo de material na forma de cristal líquido.¹

1.4.1 Oligotiofenos

Oligotiofenos funcionais tem atraído atenção por pesquisadores em todo o mundo, fazendo dessa classe de materiais uma das mais estudadas atualmente. Sua aplicação como componente ativo de dispositivos eletrônicos orgânicos não somente justificada pela característica de ligações π conjugadas, mas também por ter suas propriedades químicas bem estabelecida. Existem inúmeros métodos de modificação estrutural de cadeias poliméricas, mas a contribuição dos sistemas baseados em cadeias de tiofenos no desenvolvimento de síntese de sistemas π conjugados baseia-se nos extensos estudos sobre as reações de acoplamento cruzado catalisada por metal. Além disso, a possibilidade de modificação estrutural permite uma grande variedade de uso desses materiais com propriedades eletrônicas. Compostos baseados em tiofenos também geralmente são estáveis em vários estados de oxidação e podem ser facilmente caracterizados por vários métodos. Esses materiais apresentam propriedades únicas de oxi-redução, eletrônicas e ópticas, além da

possibilidade de polarizabilidade dos átomos de enxofre em anéis de tiofenos fornecerem a estabilização da cadeia conjugada necessária para ocorrer o transporte de carga.¹⁵

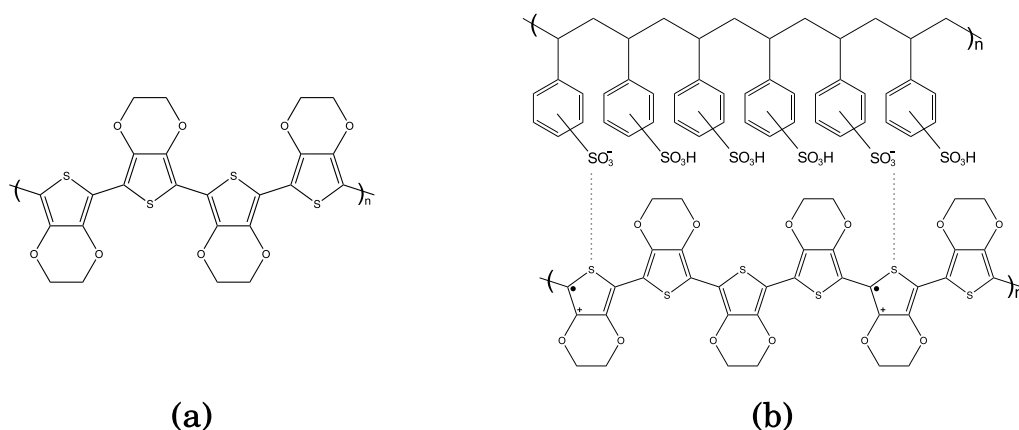
1.4.2 Poli (3,4-etilenodioxitiofeno)

Durante a segunda metade da década de 1980, cientistas representantes dos laboratórios Bayer desenvolveram um novo derivado de politiofeno, Poli (3,4-etilenodioxitiofeno), indicado na Figura 1.2 (a). Conhecido como PEDOT, este polímero foi desenvolvido principalmente com o objetivo de apresentar ausência de acoplamentos α,β e β,β entre as cadeias poliméricas. Mesmo não sendo solúvel em água, suas excelentes características condutoras e sua alta transparência e estabilidade na forma de filmes oxidados garantiu que esse polímero fosse intensamente estudado tanto pela comunidade científica quanto pelos laboratórios de pesquisa e desenvolvimento de grandes empresas.⁴

A solubilidade em água do PEDOT foi alcançada através da interação deste com o Poli (estireno ácido sulfônico), conhecido como PSS, o qual atua no processo de polimerização como dopante com o objetivo de realizar o balanço de carga entre as cadeias poliméricas. Em associação estes dois polímeros foram patenteados pela Bayer como BAYTRON P, mas conhecidos pela comunidade científica como PEDOT/PSS (Figura 1.2 (b)).⁴

Após a descoberta do sistema PEDOT/PSS, diversas aplicações foram desenvolvidas ao longo dos anos, principalmente pela combinação entre sua alta condutividade para um semicondutor orgânico, alta transmissão de luz visível e também excelente estabilidade. A primeira aplicação do sistema PEDOT/PSS foi como superfície antiestática em filmes fotográficos. Atualmente diversas aplicações são possíveis, principalmente no de-

Figura 1.2 – Representação estrutural do (a) Poli (3,4-etilenodioxitiofeno), PEDOT e (b) Poli (3,4-etilenodioxitiofeno)/Poli (estireno ácido sulfônico), PEDOT/PSS



Fonte: Adaptado de (Groenedaal *et al.*, 2000).

envolvimento de células fotovoltaicas flexíveis e como painéis flexíveis para a indústria eletrônica.⁴

Na descrição de propriedades moleculares e fenômenos físicos em sistemas químicos, é possível encontrar diversas metodologias bem estabelecidas na comunidade científica, sendo que para cada objetivo tem-se a metodologia que melhor descreve o sistema de interesse. Na investigação de processos de transferência de carga, onde é necessário considerar a relação entre estrutura e propriedade, cálculos baseados em sistemas quânticos e, conseqüentemente na Equação de Schrödinger, apresentam as características que torna possível a aplicação a esses sistemas moleculares. Sendo assim, são apresentados nas próximas seções os programas, metodologias e teorias utilizadas durante o desenvolvimento deste trabalho.¹⁶⁻¹⁹

1.5 Programa MOPAC

MOPAC (*MOlecular PACkage*, Pacote de Orbital Molecular) é um programa comercial com licença gratuita para o uso acadêmico no estudo em Química Teórica e Química Computacional. Ele foi desenvolvido para realizar cálculos semi-empíricos e pode ser executado em plataformas como Windows, Mac e Linux. Inicialmente ele foi proposto para estudar pequenas moléculas, e seu objetivo era determinar o calor de formação das mesmas procurando reproduzir os resultados encontrados experimentalmente. Atualmente é usado no estudo de uma grande variedade de estruturas moleculares por apresentar uma metodologia satisfatória para determinar a geometria de sistemas moleculares com alto grau de complexidade.²⁰

Em sua versão atual, MOPAC2012 é capaz de realizar cálculos tanto para sistemas com um pequeno número de átomos, como para macromoléculas, sendo que as principais metodologias implementadas nesse programa são: PM7 (*Parameterization Method 7*, Método de Parametrização 7), PM6 (*Parameterization Method 6*, Método de Parametrização 6), PM3 (*Parameterization Method 3*, Método de Parametrização 3), AM1 (*Austin Model 1*, Modelo de Austin 1) e MNDO (*Modified Neglect of Differential Overlap*, Negligência Modificada de Sobreposição Diferencial), além do modelo para Lantanídeos Sparkle. A maioria do seu código-fonte foi escrita pelo grupo de Michael Dewar, na Universidade do Texas.²¹

1.6 Programa GAMESS

A sigla GAMESS (*General Atomic and Molecular Eletronic Structure System*) faz referência a um pacote geral de métodos *ab initio* em Química Quântica para estudos em Física e Química Teórica. Este programa de código aberto pode calcular funções de onda SCF (*Self-Consistent Field*, Campo Auto-Consistente), passando pelos métodos de RHF (*Restricted Hartree-Fock*, Hartree Fock Restrito), ROHF (*Restrict Open-shell Hartree-Fock*, Hartree-Fock de Camada Aberta Restrito), UHF (*Unrestricted Hartree-Fock*, Hartree-Fock Irrestrito), DFT (*Density Functional Theory*, Teoria do Funcional Densidade), GVB (*Generalized Valence Bond*, Valência de Ligação Generalizada) e MCSCF (*Multi-Configurational Self-Consistent Field*, Campo de Auto-Consistência Multiconfiguracionacional).²²

Várias propriedades moleculares, desde momento de dipolo, até hiperpolarizabilidades dependentes da frequência de campo aplicado podem ser determinadas através deste programa. Vários grupos de funções de base estão definidos, além da parametrização da maioria dos elementos da Tabela Periódica. A forma com que o programa está escrito favorece o uso em paralelo de processadores, garantindo uma maior velocidade nos cálculos. Para a visualização das moléculas, os *outputs* podem ser adequados a vários programas visualizadores, tanto para *desktops* Windows, Macintosh ou Linux.²²

1.7 Metodologias

1.7.1 RM1

Apesar do método AM1 ter se apresentado como uma boa opção para cálculos semi-empíricos, desde a sua criação vários aprimoramentos vem sendo realizados. Uma metodologia aprimorada chamada de RM1 (Recife Method, Método de Recife - nome como referência a Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Brasil), todos os 191 parâmetros presentes na AM1 foram otimizados, incluindo o cálculo das integrais bieletrônicas G_{ss} , G_{sp} , G_{pp} , G_{p2} e H_{sp} , uma vez que esses dados eram retirados de dados experimentais.²³

O procedimento de parametrização consiste em uma resposta não-linear da função de resposta, F_{resp} , parametricamente definida no espaço de 191 dimensões e computada a partir das variações entre os valores previstos e referenciais, de acordo com a equação 1.22, onde q^{calc} e q^{exp} são, respectivamente, os valores calculados e experimentais da propriedade e das moléculas para a base de parametrização. Para as forças w_i , é usado

os mesmos valores da MNDO.²³

$$F_{resp} = \sum_i \left(q_i^{calc} - q_i^{exp} \right)^2 w_i^2 \quad (1.5)$$

1.7.2 PM6 e PM7

O método semi-empírico PM6 foi desenvolvido originalmente para a investigação de moléculas de interesse bioquímico. Por isso, o objetivo dos parâmetros otimizados foi reproduzir as propriedades das moléculas. Uma vez que os métodos anteriores (AM1, PM3 e PM5) foram testados e desenvolvidos para o estudo de moléculas menores, porém eles vinham sendo utilizadas para macromoléculas, vários erros sistemáticos vinham se acumulando e tornando esses métodos, por vezes imprecisos.²¹

A partir dos testes realizados pelo grupo de Stewart, foi demonstrado que o PM6 reproduziu com um bom acerto de propriedades como a geometria e calor de formação de vários compostos sólidos, tanto orgânicos, quanto inorgânicos.²⁴

Alguns erros de geometria encontrados foram atribuídos aos parâmetros das interações núcleo-núcleo. Outro erro encontrado faz referência a compostos orgânicos. Muitas moléculas que são encontradas na fase sólida em sua forma neutra foram previstas de forma incorreta quando aplicado este método.²¹

O método PM7 é uma modificação do método PM6. Alguns erros de teoria que afetam sistemas extensos foram removidos. Todos os parâmetros atômicos e diatômicos foram re-otimizados, além disso, a média de erro para as moléculas orgânicas foram reduzidos cerca de 10 %, e para sólidos foi significativamente reduzida. Na página do grupo de Stewart é possível verificar a precisão do método com relação a dados experimentais e a outros métodos para vários sistemas moleculares.²¹

1.7.3 Teoria do Funcional Densidade

Uma técnica que ganhou consideráveis patamares nos anos recentes por se tornar uma das mais vastas técnicas para o cálculo da estrutura molecular é a Teoria do Funcional Densidade, DFT. Suas vantagens incluem menor custo computacional, e, em muitos casos (particularmente em complexos de metais de transição), melhor reprodutibilidade de valores experimentais obtidos daqueles obtidos pelos procedimentos Hartree-Fock.²⁵

O foco central da DFT é que a densidade eletrônica, ρ , substitui a função de onda

ψ . A parte "funcional" do nome deriva do fato que a energia da molécula está em função da densidade eletrônica, $E[\rho]$, e a densidade eletrônica é, por ela mesma, uma função da posição, $\rho(\mathbf{r})$, e, na matemática, uma função de uma função é chamado de *funcional*.

Para que a aplicação das equações de Kohn-Shan (KS) sejam válidas, é necessário que estas satisfaçam dois teoremas desenvolvidos por Hohenberg e Kohn (HK). O primeiro teorema (HK I) assegura ao mapeamento um a um da densidade eletrônica entre a densidade eletrônica e a energia relacionada a atração elétron-núcleo e qualquer outro campo elétrico ou magnético. O segundo teorema (HK II) garante a existência do princípio variacional para as densidades eletrônicas.^{26,27}

Uma vez que ambos os teoremas são satisfeitos, é possível encontrar a energia exata do mínimo de uma molécula com n elétrons:

$$E[\rho] = E_K + E_{P-n} + E_{Pe-e} + E_{XC}[\rho] \quad (1.6)$$

onde E_K é a energia cinética total, E_{P-n} a energia potencial do núcleo, E_{Pe-e} a energia potencial elétron-elétron, e $E_{XC}[\rho]$ a energia de correlação de troca, que leva em consideração todos os efeitos relacionados ao spin. Os orbitais utilizados para construir a densidade eletrônica de

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (1.7)$$

são calculados através das equações de Kohn-Sham (KS), que são como as equações de Hartree-Fock, exceto pelo termo V_{XC} que é chamado de potencial de correlação de troca:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \sum_{j=1}^N \frac{Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{j1}} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2) e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d\mathbf{r}_2 + V_{XC}(\mathbf{r}_1) \right\} \psi_i(\mathbf{r}_1) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}_1) \quad (1.8)$$

O potencial de correlação de troca é uma derivada funcional da energia de correlação de troca:

$$V_{XC}[\rho] = \frac{\sigma E_{XC}[\rho]}{\sigma \rho} \quad (1.9)$$

As equações de KS são resolvidas iterativamente e com auto-consistência. O primeiro passo é a suposição dos valores da densidade eletrônica, sendo comum o uso da superposição de densidades eletrônicas para a construção destes. Então, o potencial de correlação de troca é calculado assumindo uma forma aproximada da dependência da energia de correlação de troca na densidade eletrônica e calculando a derivada funcional na equação descrita anteriormente. Para este passo, a aproximação mais simples é a aproximação da

densidade local, escrevendo:

$$E_{XC}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (1.10)$$

com ρ_{XC} a energia de correlação de troca por elétron em um gás homogêneo de densidade constante. Em seguida, as equações de KS são resolvidas para obter um conjunto inicial de orbitais. Este conjunto é usado para obter uma melhor aproximação para a densidade eletrônica e o processo é repetido até que a densidade e a energia de correlação de troca sejam constantes para uma tolerância específica.²⁵

1.7.4 Teoria do Funcional Densidade Dependente do Tempo

O uso da teoria DFT tornou-se uma das principais metodologias para a investigação de moléculas no estado fundamental do sistema, pois a consideração do termo de correlação de troca para representar as interações multieletrônicas tornou possível a investigação de propriedades em sistemas contendo um grande número de moléculas. A principal limitação do uso dos teoremas de Hohenberg-Kohn (HK I e HK II) nas equações de KS é a impossibilidade de seu uso em sistemas dependentes do tempo, como por exemplo a excitação de elétrons através da aplicação de um campo externo.^{26,27}

Para que seja possível o uso da teoria DFT em sistemas dependentes do tempo, teoremas análogos aos teoremas HK I e HK II devem satisfazer as equações de KS. Os teoremas de Runge-Gross (RG) são considerados teoremas análogos a eles, porém, considerando os termos dependentes do tempo presentes no formalismo nas equações de KS.^{26,27}

No teorema de RG, a densidade eletrônica exata dependente do tempo, $\rho(r,t)$, determina o potencial externo dependente do tempo, $V(r,t)$, até uma constante espacial proveniente de uma função dependente do tempo, $C(t)$, e dessa forma, uma função de onda dependente do tempo, $\Psi(r,t)$. Sendo assim, a função de onda é um funcional da densidade eletrônica

$$\Psi(r,t) = \Psi[\rho(t)]e^{-i\alpha(t)} \quad (1.11)$$

sendo que $(d/dt)\alpha(t) = C(t)$. A densidade, assim como o potencial, devem satisfazer certos requisitos, que são encontrados na prova do teorema de RG, porém não serão exhaustivamente descritos neste trabalho.^{26,27}

Considerando a equação geral de Schrödinger dependente do tempo

$$i = \frac{\partial}{\partial t} \Psi(r,t) = \hat{H}(r,t) \Psi(r,t) \quad (1.12)$$

onde

$$\hat{H} = \hat{T}(r) + \hat{V}_{el-el}(r) + \hat{V}_{el-nuc}(r) + \hat{V}(t) \quad (1.13)$$

$\hat{T}(r)$, $\hat{V}_{el-el}(r)$, e $\hat{V}_{el-nuc}(r)$ correspondem ao operador de energia cinética, repulsão elétron-elétron, e atração elétron-núcleo, respectivamente. $\hat{V}(t)$ é o potencial externo dependente do tempo dado como a soma de todos os potenciais aplicados no sistema.^{26,27}

Através das provas do teorema de RG, a primeira conclusão é que o potencial dependente do tempo é também relacionado com o funcional da densidade eletrônica em seu estado fundamental. Porém, ainda é necessário considerar a existência do princípio variacional, assim como ocorre para sistemas independentes do tempo.^{26,27}

De maneira geral, se uma função de onda dependente do tempo, $\Psi(r, t)$ é uma solução da equação dependente do tempo com uma condição inicial

$$\Psi(r, t_0) = \Psi_0(t) \quad (1.14)$$

então, a função de onda corresponde a um ponto estacionário da integral de ação mecânico quântica, $A[\rho]$ que por sua vez é funcional de $\rho(r, t)$. A integral de ação mecânico quântica pode ser dividida em duas partes, a primeira parte chamada de universal (para um determinado número de elétrons) independente do tempo, e a outra parte dependente do potencial aplicado $v(r, t) = V_{el-nuc}(r) + V(r, t)$, e dessa forma dependente do tempo. Em geral, a variação da integral de ação fornece como a densidade exata que pode ser obtida em um sistema dependente do tempo e portanto, é possível encontrar a equação de KS dependente do tempo.^{26,27}

Na equação de KS dependente do tempo, para que a densidade seja conhecida, devemos conhecer cada um dos orbitais monoelétrônicos:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \phi_i(r, t) = \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v(r, t) + \int d^3 r' \frac{\rho(r', t)}{|r - r'|} + \frac{\delta A_{XC}[\rho]}{\delta \rho(r, t)} \right) \phi_i(r, t) \quad (1.15)$$

sendo que, o termo de correlação de troca dependente do tempo (A_{XC}), deve ser conhecido nas equações de KS dependentes do tempo. O grande problema é a impossibilidade de conhecer de forma exata A_{XC} , sendo necessário aproximações para que as equações de KS dependentes do tempo possam ser aplicáveis a sistemas de interesse.^{26,27}

A primeira aproximação feita para a descrição de A_{XC} é chamada de ALDA (*Adiabatic Local Density Approximation*, Aproximação da Densidade Local Adiabática, onde A_{XC} é substituído pelo termo de correlação de troca análogo na equação independente do tempo, uma vez que é assumido que a densidade varia lentamente com o tempo. Dessa

forma, funcionais desenvolvidos para as equações DFT para o estado fundamental podem ser aplicadas também a sistemas dependentes de tempo. A referência a essa técnica é chamada de TDDFT (*Time-Dependent Density Functional Theory*, Teoria do Funcional de Densidade Dependente do Tempo).^{26,27}

Com essa aproximação, é possível investigar perturbações dependentes do tempo onde a resposta do sistema a aplicação do campo externo segue um regime linear, como por exemplo, um campo elétrico aplicado com um longo comprimento de onda em uma determinada frequência ω . A partir disto, a principal aplicação da TDDFT é a investigação do espectro de absorção da molécula pela excitação eletrônica.^{26,27}

Muitos outros estudos vem sendo realizados pela aplicação da TDDFT em diversas áreas da Química. Em Química Inorgânica é avaliado a resposta óptica dos mais variados complexos metálicos;²⁸⁻³² em Química Orgânica,^{33,34} também na investigação de propriedades de moléculas contendo grupos porfirínicos e heterociclos;³⁵⁻³⁹ em Bioquímica, análises nas estruturas de moléculas de interesse podem ser feitas.⁴⁰⁻⁴² Além do regime linear, respostas de segunda e terceira ordem em óptica não linear são investigadas pelos mesmos princípios da TDDFT.⁴³⁻⁴⁶

1.7.5 Nível de Teoria B3LYP/6-31++G(d,p)

Diferente dos métodos semi-empíricos, os métodos *ab initio* não trabalham com parametrizações baseadas em resultados experimentais. Todos os resultados são calculados teoricamente. Um dos melhores métodos para o estudo de propriedades eletrônicas é o DFT, uma vez que com a evolução dos computadores, cálculos mais complexos tornaram-se possíveis sem grande custo computacional. O funcional B3LYP consiste em três parâmetros de troca exata de Becke (B3) combinado com os parâmetros de Lee-Yang-Parr. A função de base 6-31++G(d,p) é descrita por seis funções Gaussianas primitivas para os orbitais internos de cada átomo, três funções Gaussianas para a camada interna da camada de valência e uma função Gaussianas para a camada externa da camada de valência, além de duas funções difusa, uma para cada orbital s e p dos átomos pesados, representada pelo símbolo "+", e duas funções polarizações, que permitem uma distribuição eletrônica deslocada ao longo de uma direção particular para melhor representar orbitais d e p. Essa combinação de base provou ser a mais precisa para o estudo de polímeros condutores.⁴⁷⁻⁴⁹

Uma vez tendo abordado os principais pontos inerentes ao transporte de carga em semicondutores orgânicos, desde a utilização de conceitos da teoria de bandas para sólidos cristalinos, até a descrição de acoplamentos elétron-elétron e elétron-fônon; apresentando

o PEDOT como polímero condutor de interesse nas investigações das características que garantem a esse material propriedades semicondutoras; os programas e metodologias utilizadas durante o desenvolvimento deste trabalho; em seguida serão apresentados os objetivos gerais, objetivos específicos e a metodologia computacional para a obtenção dos resultados e posterior discussão deste trabalho.

2 Objetivos

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo geral investigar a relação entre as estruturas geométrica e eletrônica de oligômeros do Poli (3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT) e o transporte de carga intramolecular neste polímero.

2.2 Objetivos Específicos

- Investigar a barreira rotacional entre monômeros na estrutura 2-EDOT por metodologias semi-empíricas (PM6, PM7 e RM1) e DFT (6-31++G(d,p));
- Avaliar o comportamento da energia por átomo pesado com o aumento da cadeia polimérica a partir de 1-EDOT a 10-EDOT através de metodologias semi-empíricas (PM6, PM7 e RM1);
- Avaliar a planaridade da cadeia polimérica em 10-EDOT através das metodologias semi-empíricas (PM6, PM7 e RM1);
- Caracterizar a unidade *mero* a partir dos resultados da investigação estrutural para 1-EDOT a 10-EDOT para uma determinada metodologia semi-empírica;
- Validar a metodologia aplicada neste trabalho pela análise do comportamento da energia de *band-gap* com o aumento da cadeia polimérica a partir de estruturas otimizadas de 1-EDOT a 10-EDOT em uma determinada metodologia semi-empírica por cálculos pontuais em DFT (nível de teoria B3LYP/6-31++G(d,p));
- Avaliar o comportamento dos níveis de energia HOMO e LUMO e a formação de *bulk* molecular com o aumento da cadeia polimérica a partir de 1-EDOT a 10-EDOT através de cálculos pontuais em DFT (nível de teoria B3LYP/6-31++G(d,p));

- Investigar e caracterizar a energia de excitação de singlete a partir de estruturas otimizadas de 1-EDOT a 6-EDOT em uma determinada metodologia semi-empírica por cálculos pontuais baseados na TDDFT (nível de teoria B3LYP/6-31+G);
- Calcular o Mapa de Potencial Eletrostático a partir das distribuições de carga geradas por cálculos pontuais de 1-EDOT a 10-EDOT em DFT (nível de teoria B3LYP/6-31++G(d,p)) investigando a formação de *bulk* molecular nestas estruturas para caracterização do transporte de carga;
- Investigar os níveis de energia discretos e sua relação com o transporte de carga intramolecular a partir da Densidade de Estados de 1-EDOT a 10-EDOT por cálculos pontuais em DFT (nível de teoria B3LYP/6-31++G(d,p));
- Avaliar a previsão da energia de *band-gap* para estruturas macromoleculares de PEDOT por regressões lineares aplicadas aos oligômeros de 1-EDOT a 10-EDOT em DFT (nível de teoria B3LYP/6-31++G(d,p)) e TDDFT (nível de teoria (B3LYP/6-31+G) e também o comprimento de absorção máxima na excitação de singlete em TDDFT (nível de teoria (B3LYP/6-31+G), cada qual relacionado com o fenômeno de transporte de carga e com a formação de *bulk* molecular nesses oligômeros.

3 Metodologia Computacional

Tendo como objetivo a investigação da estrutura molecular e eletrônica de oligômeros de *n*-EDOT, foram realizados cálculos para pequenos oligômeros (onde $n=1-10$ monômeros de EDOT) por diferentes metodologias semi-empíricas (implementados no pacote computacional MOPAC2012), DFT e TDDFT (implementadas no programa GAMESS).

Os cálculos semi-empíricos foram realizados em um microcomputador padrão PC com processador AMD Phenom (tm) II X6 1055T, 8Gb de memória RAM e HD de 1 Tb, sistema operacional Linux, distribuição Kubuntu 13.04 e kernel 3.8.0-29.

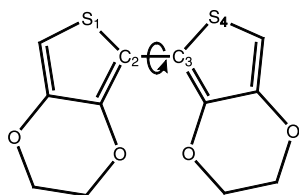
Os cálculos DFT e TDDFT foram realizados em microcomputadores padrão PC operando em paralelo, sendo que cada máquina é constituída pelo processador AMD FX-8-Core (tm) Black Edition FX8300, 32Gb de memória RAM e HD de 1Tb, sistema operacional Linux, distribuição Kubuntu 13.04 e kernel 3.8.0-29.

Para a confecção das moléculas foi utilizado o programa Molden;⁵⁰ para a coleta dos parâmetros de comprimento de ligação, ângulo de ligação, e ângulo diedro, bem como a confecção das figuras foi utilizado o programa Jmol;⁵¹ o programa QTIPTOT⁵² para a confecção dos gráficos e regressões; o programa GABEDIT⁵³ para a deconvolução em TDDFT; e o programa GaussSum 3.0⁵⁴ para a deconvolução dos resultados para a Densidade de Estados.

3.1 Cálculos Semi-empíricos

A investigação estrutural foi realizada através dos resultados obtidos por três diferentes metodologias semi-empíricas: PM6, PM7 e RM1; aplicadas em cada oligômero de 1-EDOT a 10-EDOT. Para o estudo relacionado a barreira rotacional entre os monômeros de 2-EDOT, foi realizado a varredura do ângulo diedro S₁-C₂-C₃-S₄ (Figura 3.1) de 0° a 180°, em passos de 10°. Apenas na análise da barreira rotacional o ângulo diedro de interesse foi congelado em cada passo, enquanto todos os outros parâmetros (comprimento

Figura 3.1 – Representação da rotação do ângulo diedro para o dímero do PEDOT



Fonte: O Autor.

de ligação, ângulo de ligação e ângulo diedro) foram otimizados.

O resultado obtido para o ângulo diedro através das metodologias semi-empíricas PM6, PM7 e RM1 foi comparado tanto a resultados experimentais quanto a cálculos DFT em nível de teoria B3LYP/6-31++G(d,p). Para a barreira rotacional em DFT, partindo de uma estrutura otimizada neste mesmo nível de Teoria, foi realizada a varredura do ângulo diedro $S_1-C_2-C_3-S_4$ de 0° a 180° , em passos de 10° através de cálculos pontuais. Para esta análise foram avaliados a energia do calor de formação para cálculos semi-empíricos, e a energia total para cálculos em DFT para cada estrutura; o comprimento de ligação entre os monômeros (ligação C_2-C_3); a diferença de energia entre mínimos e máximos, tanto globais quanto locais; e a energia de *band-gap*.

A caracterização estrutural de oligômeros de 1-EDOT a 10-EDOT foi realizada pela minimização total (otimização) da energia do calor de formação pelas metodologias semi-empíricas selecionadas (PM6, PM7 e RM1). A partir da estrutura minimizada em cada um dos oligômeros, foi realizado um cálculo pontual para avaliar o comportamento energético para os átomos pesados, coletando a energia final do sistema fornecida no *output*, dividindo pelo número de átomos diferentes do átomo de hidrogênio em cada um dos oligômeros.

Com as informações obtidas através do cálculo pontual para o maior oligômero (10-EDOT), foi avaliado a geometria otimizada em cada uma das metodologias selecionadas (PM6, PM7 e RM1). Nesta análise, foram investigados: (i) a previsão da geometria planar comum a semicondutores orgânicos pela análise do ângulo diedro médio da ligação $S_1-C_2-C_3-S_4$ (Figura 3.1) entre os monômeros, e (ii) a reprodutibilidade da geometria observada para 2-EDOT.

Dentre todos os resultados obtidos pela investigação estrutural, será selecionada apenas uma metodologia para fornecer a estrutura de partida na investigação eletrônica dos oligômeros de PEDOT. Para esta metodologia, considerando os resultados de 1-EDOT a 10-EDOT, será realizada uma caracterização mais criteriosa dos parâmetros estruturais da unidade *mero* (comprimentos de ligação e ângulos de ligação).

3.2 Cálculos DFT

Para a investigação de propriedades eletrônicas, baseados em estudos recentes para diversas classes de semicondutores orgânicos,^{55–57} optou-se pela aplicação de cálculos pontuais em DFT com nível de Teoria B3LYP/6-31++G(d,p) partindo de estruturas otimizadas de 1-EDOT a 10-EDOT pela metodologia semi-empírica selecionada. Com os resultados obtidos, foi avaliado o comportamento dos níveis de energia HOMO, LUMO e energia de *band-gap* na simulação do crescimento da cadeia polimérica para cada oligômero de PEDOT, avaliando o comportamento discreto desses níveis e também a diferença de energia entre os oligômeros.

Mapas de Potencial Eletrostático foram obtidos através de cálculos pontuais em DFT para 1-EDOT a 10-EDOT e visualizados em programas compatíveis com a escrita do *output* gerada através do programa GAMESS. Com esses resultados, a relação entre a distribuição de carga e geometria foi investigada.

Para cada nível discreto de energia obtido a partir de cálculos pontuais em DFT, aplicando uma deconvolução Lorentziana, foi possível obter a projeção das Densidades de Estados para cada oligômero de 1-EDOT a 10-EDOT. Sua investigação foi relacionada com valores e com a tendência observada para a energia de *band-gap* com o crescimento da cadeia polimérica.

3.3 Cálculos TDDFT

Para a investigação da energia de excitação de singlete de 1-EDOT a 6-EDOT, os trinta primeiros estados excitados foram calculados pela metodologia TDDFT utilizando o nível de Teoria B3LYP/6-31+G partindo das estruturas utilizadas nos cálculos em DFT. A partir dos níveis discretos de energia de excitação de singlete para cada oligômero, aplicando uma deconvolução Lorentziana, foi simulado espectro de absorção na faixa do UV-Visível, e assim podendo comparar resultados obtidos com resultados experimentais de espectroscopia na faixa do UV-Visível disponíveis na Literatura. Os principais níveis de energia discretos foram caracterizados de acordo com a configuração principal da excitação, sendo considerado apenas as contribuições com probabilidades de ocorrência maiores que 30 %. Para cada configuração, foi avaliado a relação entre orbitais de fronteira, energia de excitação e geometria para o maior oligômero investigado (6-EDOT).

4 Resultados e Discussão

4.1 Estrutura Molecular

A descrição estrutural é de extrema importância para avaliar propriedades mecânico-quântica em sistemas moleculares. Especialmente para sistemas poliméricos, tem-se como ponto de partida a descrição dos menores oligômeros moleculares (monômeros, dímeros e trímeros), seguindo a descrição de oligômeros maiores (octâmeros, nonâmeros e decâmeros).^{49,58,59}

Na investigação de propriedades eletrônicas, o processo de otimização é considerado como uma das etapas de maior custo computacional, principalmente pelas dificuldades na convergência nos ciclos SCF envolvidos no processo.^{1,27} Tendo o conhecimento de resultados experimentais para dados de geometria molecular, é possível realizar o processo de otimização por metodologias de menor custo computacional, como metodologias semi-empíricas, reduzindo assim o custo computacional total na investigação de propriedades mecânico-quânticas.^{49,60-62}

Utilizando como ferramenta de otimização metodologias semi-empíricas, em cada subseção deste item será apresentado a caracterização estrutural de oligômeros de PEDOT cada qual com a discussão pertinente. Na seção 4.1.1, a investigação da barreira rotacional entre dímeros será apresentada para cada metodologia selecionada, seguido pela seção 4.1.2 onde será avaliado o comportamento da energia por átomo pesado com a inserção a cada unidade monomérica no estudo das propriedades estruturais a partir de metodologias semi-empírica.

A partir da investigação da estrutura molecular dos oligômeros de 1-EDOT a 10-EDOT, a discussão apresentada na seção 4.1.3 baseia-se nos resultados para o maior oligômero (10-EDOT) investigado pelas metodologias semi-empíricas. Em conjunto com as discussões apresentadas de 4.1.1 a 4.1.3, será definida a metodologia que melhor descreve propriedades estruturais de PEDOT, e sua descrição da unidade *mero* caracterizada e discutida na seção 4.1.4. Após a definição desta metodologia semi-empírica, os resultados

obtidos para propriedades da estrutura molecular serão utilizadas como ponto de partida para posteriores análises referentes a propriedades eletrônicas (seção 4.2).

4.1.1 Barreira Rotacional Para o Dímero de PEDOT

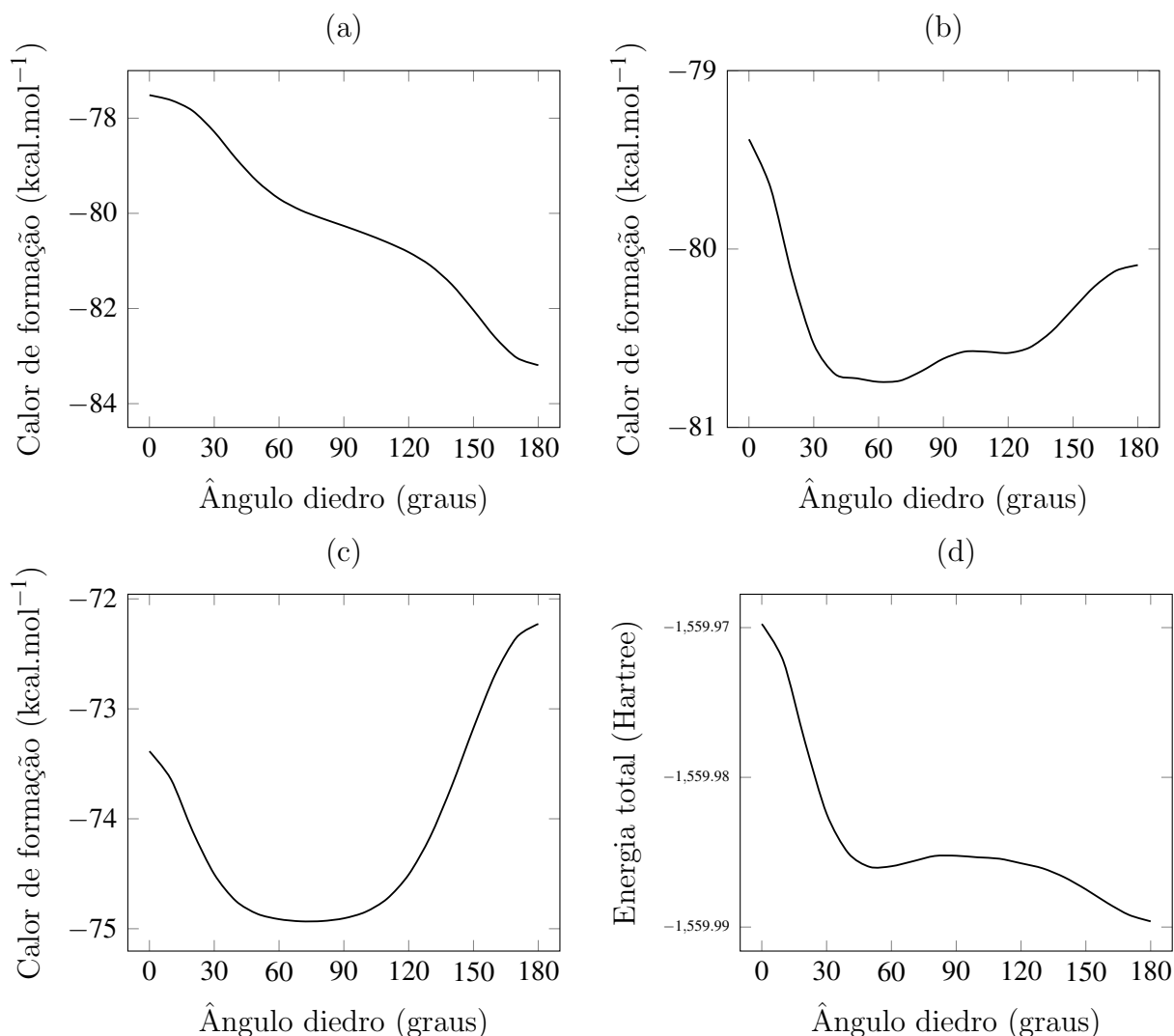
A caracterização do dímero de PEDOT (2-EDOT) na investigação estrutural é justificada pela importância da interação entre monômeros em um sistema polimérico semicondutor. Pelos resultados encontrados para esta interação, o material de interesse pode apresentar características isolantes ou semicondutoras, as quais estão relacionadas principalmente com a planaridade estrutural da cadeia polimérica. Porém, a previsão da planaridade polimérica é dependente da escolha da metodologia computacional.^{49,60,61}

A avaliação da descrição das propriedades estruturais foi realizada inicialmente pelo estudo da barreira rotacional de 2-EDOT através de quatro diferentes metodologias: metodologias semi-empíricas PM6, PM7, RM1 e cálculos baseados na Teoria DFT, aplicando o nível de teoria B3LYP/6-31++G(d,p). A escolha pelos cálculos através da metodologia semi-empírica baseou-se pelo seu baixo custo computacional e também pelo constante desenvolvimento de metodologias que vem acontecendo nas últimas décadas. O nível de teoria DFT escolhido baseou-se pela melhor descrição da função de onda associada ao material investigado, e também por dados encontrados na literatura, onde o funcional B3LYP apresentou bons resultados para sistemas semicondutores orgânicos e inorgânicos, e em conjunto com a função de base 6-31++G(d,p) foram reportados resultados mais precisos comparados com outras variações derivadas da função de base 6-31G.¹ Na Figura 4.1 são apresentados os resultados referentes a cada simulação em cada metodologia.

De acordo com estudos de Kim e Bredas,⁶³ o ângulo diedro de rotação entre cada monômero em um dímero é igual a 180° pela análise por espectroscopia de difração de Raios-X. É possível verificar pela Figura 4.1 que duas metodologias (PM6 e B3LYP/6-31++G(d,p)) estão de acordo com tais resultados, evidenciando a possibilidade do uso da metodologia PM6 (Figura 4.1 (a)) para a pesquisa de mínimos globais como estudo preliminar da geometria de semicondutores orgânicos. No cálculo através da metodologia DFT (Figura 4.1 (d)) é encontrado um mínimo local quando o ângulo diedro é igual a 50°, evidenciando que para a investigação da barreira rotacional do dímero de PEDOT, a metodologia DFT é mais sensível a mudanças na geometria, podendo esta ser aplicada para investigação de confôrmeros com maior precisão.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 4.1 (b) e (c), respectivamente, as metodologias semi-empíricas PM7 e RM1 falharam no encontro da geometria de menor

Figura 4.1 – Barreiras rotacionais para o dímero do PEDOT pelas metodologias (a) PM6, (b) PM7, (c), RM1 e (d) B3LYP/6-31++G(d,p)

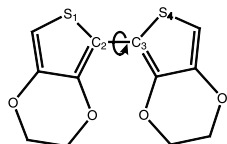


Fonte: O Autor.

energia, por apresentar o ângulo diedro igual a 180° como um máximo local segundo a metodologia PM7, e um máximo global segundo a metodologia RM1, tendo como resultado o oposto daquilo encontrado em resultados experimentais.⁶³

Uma justificativa para este resultado pode estar baseada na parametrização dessas metodologias, pois seu principal interesse é o estudo de macromoléculas orgânicas de interesse bioquímico, onde muitas vezes o ângulo diedro entre átomos de enxofre difere de 180°.^{21,23}

Por apresentarem resultados interessantes para a comparação entre comprimento de ligação C₂-C₃, energia e ângulo diedro, outras três geometrias são interessantes de serem analisadas em cada metodologia. Os resultados estão agrupados na Tabela 4.1.



Nota: Imagem auxiliar a Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Comparação de geometrias selecionadas pelas metodologias PM6, PM7, RM1 e DFT com nível de Teoria B3LYP/6-31++G(d,p)

Metodologia								
Ângulo Diedro (graus)	PM6		PM7		RM1		B3LYP/6-31++G(d,p)	
	Energia por calor de formação (kcal.mol ⁻¹)	Comprimento da ligação C ₂ -C ₃ (Å)	Energia por calor de formação (kcal.mol ⁻¹)	Comprimento da ligação C ₂ -C ₃ (Å)	Energia por calor de formação (kcal.mol ⁻¹)	Comprimento da ligação C ₂ -C ₃ (Å)	Energia por calor de formação (Hartree)	Comprimento da ligação C ₂ -C ₃ (Å)
0	-77,51	1,42	-79,38	1,42	-73,39	1,42	-1559,97	1,44
70	-77,62	1,42	-80,74	1,42	-74,93	1,42	-1559,98	1,44
120	-80,82	1,42	-80,58	1,42	-74,51	1,42	-1559,98	1,44
180	-83,19	1,42	-80,09	1,42	-72,23	1,42	-1559,99	1,44

Fonte: O Autor.

Pelos valores de energia do calor de formação das geometrias selecionadas, é possível caracterizá-las como pontos de mínimos e máximos globais e locais, sendo que pontos de mínimos apresentam valores de energia menores que pontos adjacentes a eles, enquanto que pontos de máximos apresentam valores de energia maiores que pontos adjacentes a eles. Pontos globais são aqueles onde é encontrado a menor energia (para pontos de mínimos) ou a maior energia (para pontos de máximos) dentre todos os pontos na varredura.

A geometria que apresenta ângulo diedro igual a 0° apresentou-se como máximo global nas metodologias PM6, PM7 e DFT, e máximo local para a metodologia RM1. O ângulo diedro igual a 70° na metodologia PM6 apresentou-se como uma tendência da formação de um mínimo local, porém esta não foi evidenciada por esta metodologia. Nesse mesmo ângulo diedro, pelas metodologias PM7 e RM1 encontrou-se o mínimo global. No ângulo diedro igual a 120° , pela metodologia PM6 encontra-se um possível ponto de máximo local, evidenciado pelo cálculo DFT. Nesta geometria, inicia-se o aumento de energia no sistema calculado através da metodologia RM1, enquanto que pela metodologia PM7 este ângulo diedro representa um mínimo local. Por fim, a geometria com ângulo diedro igual a 180° apresenta-se nas metodologias PM6 e DFT o mínimo global do sistema, e nas metodologias PM7 e RM1 um ponto de máximo global.

É possível notar pelos resultados apresentados na Tabela 4.1 que não houve variação significativa em cada metodologia para o valor do comprimento de ligação C₂-C₃, evidenciando que a variação de energia encontrada para cada passo na varredura está diretamente relacionada com a variação do ângulo diedro S₁-C₂-C₃-S₄.

Na Tabela 4.2 são apresentados as barreiras rotacionais de acordo com os pontos de mínimo e máximo global e local para as metodologias consistentes com resultados experimentais (PM6 e DFT). Pelos monômeros serem idênticos, não há a necessidade de uma varredura de 360° na rotação do ângulo diedro S₁-C₂-C₃-S₄. O valor de energia correspondente ao mínimo global ($E_{MIN\ G}$) nas metodologias PM6 e DFT é igual a energia do dímero com ângulo diedro igual a 180° , e a energia do máximo global ($E_{MAX\ G}$) corresponde a energia da molécula com ângulo diedro igual a 0° . A diferença entre esses dois valores de energia corresponde ao valor da barreira rotacional global do sistema (ΔE_G). A diferença entre um máximo local ($E_{MAX\ L}$) e $E_{MIN\ G}$ é chamado de barreira rotacional local (ΔE_L). Para a investigação das barreiras rotacionais, os valores de energia em kcal.mol⁻¹ foram transformados para eV, devido a facilidade apresentada para investigação das variações entre diferentes geometrias.

Pelos resultados apresentados na Figura 4.1 em conjunto com os resultados apresen-

Tabela 4.2 – Barreira rotacional pelas metodologias PM6 e DFT com nível de Teoria B3LYP/6-31++G(d,p)

Energias (eV)	Metodologia	
	PM6	B3LYP/6-31++G(d,p)
$E_{MIN\ G}$	-1918,42	-22573952,52
$E_{MAX\ G}$	-1787,54	-22573665,28
$E_{MAX\ L}$	—	-22573889,44
ΔE_L	—	63,08
ΔE_G	130,89	287,24

Fonte: O Autor.

tados na Tabela 4.2, ficou evidenciado pelos cálculos realizados através da metodologia DFT, que além da barreira rotacional global, uma barreira rotacional local é encontrada, na qual a barreira energética a ser alcançada para que ocorra a mudança conformacional é a energia de um máximo local, correspondendo a energia da estrutura com ângulo diedro igual a 80°. Esta mesma barreira não ficou evidente no cálculo através da metodologia PM6, pois entre o máximo global e o mínimo global, a energia em cada variação do ângulo diedro decresce continuamente.

De acordo com estudos termodinâmicos, o produto entre a constante de Boltzmann (K_B) e a Temperatura (T) representa a energia necessária para que ocorra uma mudança na entropia do sistema. Quando diferenças de energia são da ordem de $K_B T$, dizemos que o processo de mudança no sistema pode ocorrer de forma espontânea. Em temperatura ambiente, o valor de $K_B T$ é igual a 2 eV, e assim barreiras energéticas na ordem de 2 eV podem ser vencidas espontaneamente. Segundo a literatura, o estudo quantitativo de estabilidade conformacional através da análise comparativa do calor de formação por metodologias semi-empíricas não apresenta bons resultados quando comparados a investigações experimentais, tornando-se necessário o estudo através de outras teorias aplicadas a Química Computacional. Com um bom custo computacional, a Teoria DFT apresentou-se durante as últimas décadas como uma excelente ferramenta computacional para o estudo conformacional e eletrônico de sistemas moleculares.^{49,60}

Através dos resultados obtidos pela Teoria DFT apresentados na Tabela 4.2, para que ocorra uma mudança de geometria entre dímeros do PEDOT em temperatura ambiente, a molécula precisa absorver uma grande quantidade de energia ($\Delta E_L = 63,08$ eV), sendo necessária uma fonte externa para que seja vencida a barreira rotacional local. Mesmo que seja possível fornecer esta quantidade de energia, reações químicas podem gerar efeitos indesejados a esse sistema, como por exemplo a degradação molecular desse material. Dessa forma, é possível considerar que este polímero apresenta predominantemente conformação *Trans* entre cada unidade monomérica em temperatura ambiente.

Tabela 4.3 – Parâmetros estruturais e E_{BG} dos mínimos globais otimizados pelas metodologias PM6, PM7, RM1 e DFT com nível de Teoria B3LYP/6-31++G(d,p)

Metodologia	Ligação C ₂ -C ₃ (Å)	Ângulo diedro S ₁ -C ₂ -C ₃ -S ₄ (graus)	E_{BG} (eV)
PM6	1,41	179,98	7,47
PM7	1,42	61,55	7,70
RM1	1,42	73,80	8,55
B3LYP/6-31++G(d,p)	1,44	179,58	3,99
Experimental ¹	1,45	180	1,61

Fonte: O Autor.

Para uma melhor descrição do mínimo global, foi realizado um cálculo de otimização total a partir da estrutura encontrada pelo estudo da barreira rotacional. Os parâmetros de comprimento de ligação C₂-C₃, ângulo diedro S₁-C₂-C₃-S₄ e E_{BG} estão descritos na Tabela 4.3 para cada metodologia investigada e também para resultados experimentais encontrados na literatura.¹

Novamente é evidenciado pelos valores descritos na Tabela 4.3 que as metodologias PM6 e DFT encontraram geometrias consistentes com resultados experimentais, principalmente quando é avaliado o ângulo diedro S₁-C₂-C₃-S₄, uma vez que pela metodologia PM6 o ângulo diedro foi igual a 179,98°, e pela metodologia DFT o ângulo diedro foi igual a 179,58°. Verifica-se que a metodologia que mais se aproximou do resultado experimental do comprimento da ligação C₂-C₃ foi a metodologia DFT, onde a distância de ligação C₂-C₃ da geometria otimizada foi igual a 1,44 Å, comprovando que a escolha do nível de teoria representou de forma satisfatória o sistema.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 4.3, para o cálculo de E_{BG} , a metodologia DFT foi aquela que melhor representou o sistema, porém, com um valor superestimado igual a 3,99 eV comparado ao valor experimental igual a 1,61 eV, segundo estudo de Fossey e colaboradores.⁶⁴ Esta diferença justifica-se pelo fato que o cálculo experimental de E_{BG} não é realizado para o dímero, mas sim pelo polímero com infinitas unidades repetidas do monômero, tornando necessário avaliar o comportamento desta energia tanto para o crescimento da cadeia polimérica, quanto por uma representação de infinitas unidades monoméricas.

Tendo caracterizado a barreira rotacional para o dímero do PEDOT, torna-se necessária a análise mais detalhada acerca da descrição das metodologias selecionadas para pequenos oligômeros de PEDOT, principalmente no que diz respeito a variação dos valores de energia de calor de formação com o aumento da cadeia polimérica. Com tais resultados, é possível discutir a aplicabilidade no uso dessas metodologias para investigações em

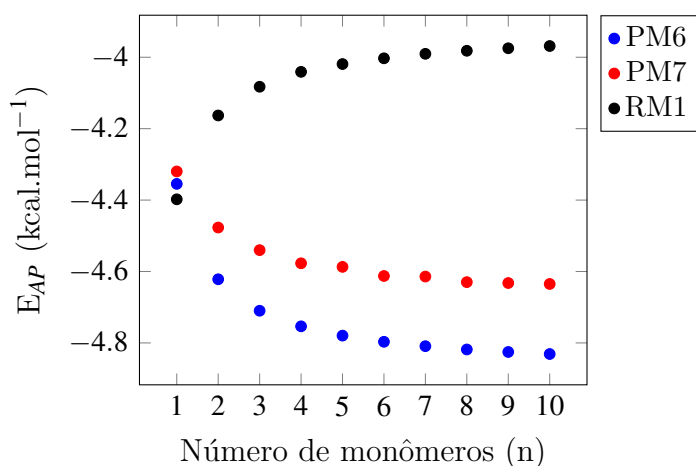
sistemas poliméricos macromoleculares.

4.1.2 Análise da Energia de Estabilização do PEDOT

Devido ao grande número de átomos proporcional ao crescimento da cadeia polimérica, optou-se por um estudo semi-empírico preliminar para a previsão da geometria de partida para cálculos DFT, para então iniciar a investigação de propriedades relacionadas a estrutura eletrônica desse polímero. A simulação do crescimento polimérico para as estruturas de 1-EDOT a 10-EDOT foi realizada através de três metodologias, PM6, PM7 e RM1.

Esta análise tem por objetivo avaliar o comportamento energia por átomo pesado (todos os átomos que constituem a molécula, com exceção dos átomos de Hidrogênio) em cada oligômero com a inserção da unidade monomérica na quantidade total de átomos. Pelos resultados a serem analisados, é possível verificar a partir de quantas unidades monoméricas não ocorre variação significativa na energia por átomo pesado, podendo portanto, definir o número de oligômeros para estudos posteriores, sendo este um critério de validação para a investigação de propriedades através de metodologias semi-empíricas. Tal análise justifica-se pela impossibilidade de realizar diferentes testes de convergência, como por exemplo cálculos a partir de diferentes geometrias de partida.⁶⁵ Na Figura 4.2 são apresentados os valores da energia por átomo pesado (E_{AP} , em kcal.mol^{-1}) para a simulação do crescimento da cadeia polimérica do PEDOT.

Figura 4.2 – E_{AP} em função do número de monômeros de PEDOT pelas metodologias PM6, PM7 e RM1



Fonte: O Autor.

É possível verificar pelos resultados apresentado na Figura 4.2 que para oligômeros do PEDOT, as metodologias, PM6 (círculos azuis), PM7 (círculos vermelhos) e RM1 (círculos pretos), apresentaram um comportamento assintótico para E_{AP} . Também é possível

verificar que, enquanto as metodologias PM6 e PM7 sugerem uma estabilização com decréscimo da energia associada a E_{AP} ao decorrer do crescimento da cadeia polimérica, a metodologia RM1 sugere que à medida que se aumenta o número de átomos pesados no sistema, aumenta-se a energia relacionado a cada um desses átomos, e assim ocorrendo um processo de desestabilização energética com o aumento da cadeia polimérica. Mesmo que os resultados obtidos através da metodologia RM1 apresentem tal comportamento, não podemos descartar a análise de outras propriedades através desta metodologia, pois o mesmo comportamento foi verificado em outros trabalhos para diferentes polímeros condutores.⁶⁵

Para o sistema composto de diferentes unidades oligoméricas de PEDOT, considerou-se que a estabilização da cadeia polimérica ocorrerá quando E_{AP} entre o estado n e $n-1$ apresente um valor no intervalo entre 0 e $-0,010 \text{ kcal.mol}^{-1}$, onde n representa o número de oligômeros de PEDOT. Os resultados estão descritos na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Diferença de energia por átomo pesado (em kcal.mol^{-1}) entre n e $n-1$ oligômeros

Oligômeros	Metodologia		
(n)-(n-1)	PM6	PM7	RM1
2-1	-0,267	-0,157	0,235
3-2	-0,088	-0,063	0,080
4-3	-0,044	-0,037	0,042
5-4	-0,026	-0,010	0,022
6-5	-0,017	-0,026	0,016
7-6	-0,012	-0,002	0,013
8-7	-0,009	-0,016	0,009
9-8	-0,007	-0,002	0,007
10-9	-0,006	-0,003	0,006

Fonte: O Autor.

De acordo com os resultados apresentados pela Tabela 4.4, para a metodologia PM6, a estabilização da cadeia polimérica ocorre a partir da adição da oitava unidade monomérica, onde a diferença de energia entre o oligômero 8-EDOT e 7-EDOT apresentou o valor de $0,009 \text{ kcal.mol}^{-1}$, e a partir de oito unidades monoméricas as demais diferenças de energia por átomo pesado situaram-se no intervalo entre 0 e $-0,010 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Além disso, é possível verificar que a redução da diferença de energia entre os estados n e $n-1$ reduz e tende a zero com o aumento da cadeia polimérica.

Para a metodologia PM7, de acordo com a Tabela 4.4, verifica-se que com o aumento do número de oligômeros, mesmo que seja observada a tendência ao valor de energia igual a zero, ocorre uma maior variação de energia entre os estados n e $n-1$, evidenciado pelos valores entre os estados 5-EDOT e 4-EDOT ($E=-0,010 \text{ kcal.mol}^{-1}$) e entre os estados

7-EDOT e 6-EDOT ($E = -0,02 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Para esta mesma metodologia, mesmo que a diferença de energia dos átomos pesados entre 5-EDOT e 4-EDOT seja igual a $-0,010 \text{ kcal.mol}^{-1}$, não podemos afirmar que a partir deste ponto ocorre a estabilização da energia por átomo pesado, pois a diferença de energia entre os estados com 6-EDOT e 5-EDOT apresentou valor igual a $-0,017 \text{ kcal.mol}^{-1}$, o qual está fora do intervalo estipulado para considerar a estabilização da cadeia. Sendo assim, através do estudo pela metodologia PM7, somente a partir de 8-EDOT foi alcançada a estabilidade investigada, pela diferença de energia entre oligômeros apresentar o valor igual a $0,009 \text{ kcal.mol}^{-1}$, seguido por valores dentro do intervalo de $0,010 \text{ kcal.mol}^{-1}$.

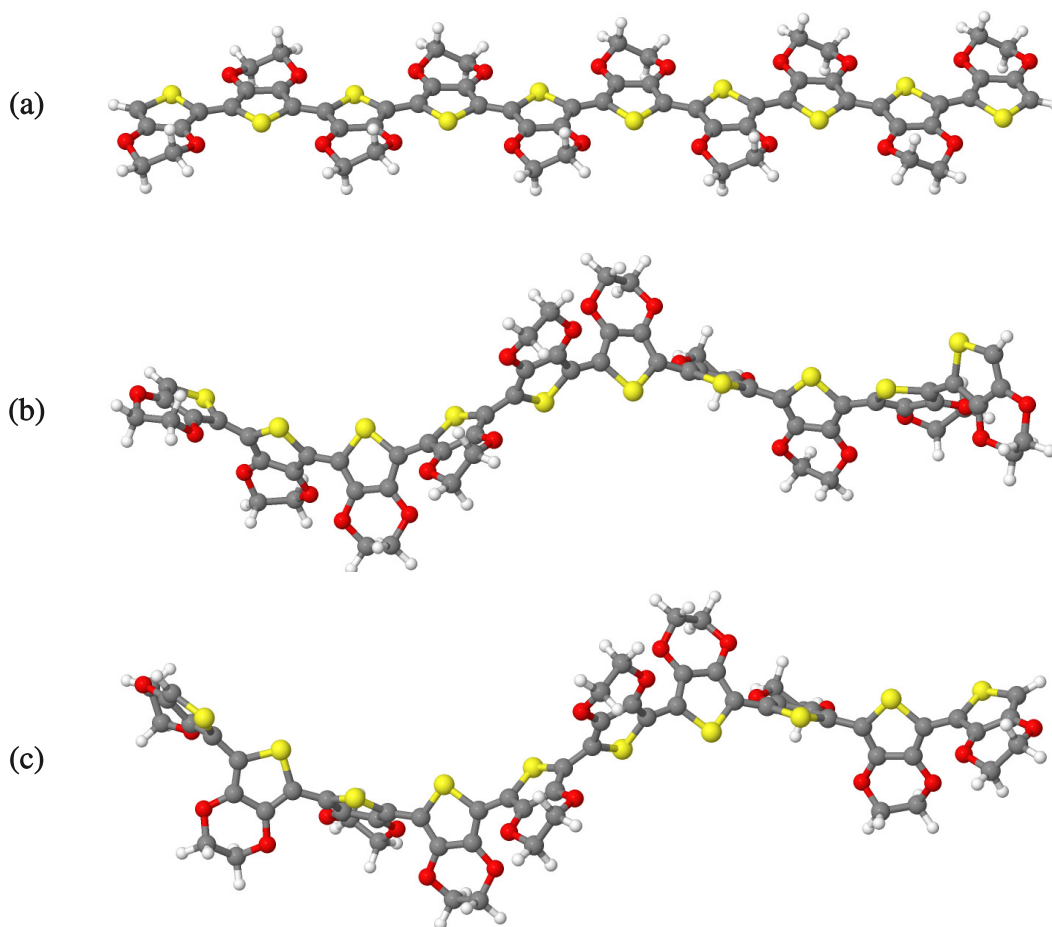
Considerando os resultados obtidos através da metodologia RM1 entre os estados n e $n-1$, diferente do que foi observado através dos dados apresentados na Tabela 4.4 para as metodologias PM6 e PM7, o cálculo da diferença de energia apresenta-se com valores positivos, pois de acordo com a Figura 4.2, a energia por átomo pesado aumenta a medida que ocorre o crescimento da cadeia polimérica, mas como a diferença de energia entre os estados n e $n-1$ obtidos através desta metodologia apresentam valores que tendem a zero com o aumento da cadeia polimérica, é possível realizar a mesma análise discutida para as metodologias PM6 e PM7, porém, para a metodologia RM1, a estabilidade é alcançada quando a diferença de energia entre os estados n e $n-1$ apresente um valor no intervalo entre 0 e $0,010 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Dessa forma, pela metodologia RM1 a estabilização da energia por átomo pesado é alcançada a partir de oito unidades monoméricas, onde todos os valores de diferença de energia entre os estados n e $n-1$ apresentam valores dentro do intervalo estipulado. Além disso, a partir de 8-EDOT, a diferença entre os estados apresenta a tendência ao valor igual a zero, comprovando o comportamento assintótico ideal da curva de energia por átomo pesado em função do crescimento da cadeia polimérica.

Com os resultados apresentados nesta seção foi possível avaliar o comportamento da energia associada a cada átomo pesado do sistema, sendo que para todas as metodologias, 8-EDOT é o menor oligômero que representa sistemas macromoleculares, com variações de energias menores que $0,010 \text{ kcal.mol}^{-1}$ para oligômeros maiores. Dentre as metodologias estudadas, é necessário avaliar a geometria do estado de menor energia para estruturas maiores ou iguais a 8-EDOT, por estarem diretamente relacionadas com a capacidade condutora de polímeros condutores.¹

4.1.3 Planaridade da Cadeia Polimérica

Os resultados apresentados para a geometria de menor energia para 10-EDOT são mostrados através da Figura 4.3. Através do estudo da barreira rotacional (item 4.1.1) e do crescimento da cadeia polimérica (item 4.1.2), evidenciou-se claramente a influência que a escolha da metodologia computacional exerce sobre a estrutura molecular em semicondutores orgânicos, alterando de forma significativa na geometria de menor energia em oligômeros maiores. Sendo assim, torna-se importante a caracterização estrutural do ângulo diedro médio entre os monômeros em 10-EDOT, e sua comparação com o ângulo diedro obtido através do dímero (item 4.1.1). Tal comparação é apresentada na Tabela 4.5 para avaliar a reprodutibilidade de resultados relacionados a geometria oligomérica com o aumento da cadeia polimérica. Os mesmos resultados experimentais para a geometria do PEDOT da seção 4.1.1 foram utilizados para a comparação com dados da geometria de 10-EDOT.

Figura 4.3 – Geometrias otimizadas de 10-EDOT pelas metodologias (a) PM6, (b), PM7 e (c) RM1



Fonte: O Autor.

Tabela 4.5 – Ângulo diedro médio entre monômeros em 10-EDOT pelas metodologias investigadas

Metodologia	Ângulo diedro S ₁ -C ₂ -C ₃ -S ₄ (graus)	
	2-EDOT	10-EDOT
PM6	179,98	179,02
PM7	61,55	57,39
RM1	73,80	66,79
Experimental ¹	180	

Fonte: O Autor.

É possível notar que a metodologia PM6 apresentou os melhores resultados tanto de reprodutibilidade, quanto de resultados comparados a valores experimentais, pois dentre as três metodologias investigadas, esta metodologia apresentou o resultado mais próximo a valores experimentais, e a menor variação no ângulo diedro S₁-C₂-C₃-S₄ $\Delta\phi$ entre 2-EDOT e 10-EDOT ($\Delta\phi = 0,96^\circ$).

A metodologia PM7 apresentou o menor ângulo diedro médio entre monômeros em 10-EDOT, com variação $\Delta\phi = 4,16^\circ$. Assim como discutido no item 4.1.1 para 2-EDOT, fica evidenciado que para 10-EDOT não há concordância com resultados experimentais de ângulo diedro e, tendo o conhecimento da relação entre estrutura geométrica e propriedades eletrônicas, tal metodologia pode não produzir resultados confiáveis para propriedades relacionadas a estrutura eletrônica deste polímero.

A metodologia RM1 apresentou um ângulo diedro médio em 10-EDOT de $66,79^\circ$, com uma variação $\Delta\phi = 7,01^\circ$. Novamente não houve concordância com resultados experimentais, e para esta metodologia, investigações de propriedade eletrônica partindo da geometria proposta por esta metodologia podem gerar resultados equivocados.

Pelos resultados apresentados na Figura 4.3 e Tabela 4.5, a metodologia PM6 apresentou a melhor reprodutibilidade da geometria para pequenos oligômeros e para oligômeros maiores de PEDOT, e com bons resultados comparados a resultados experimentais para o ângulo diedro entre monômeros. Tanto os resultados obtidos pelas metodologias PM7 e RM1, apresentam uma tendência da formação de um novelo polimérico, geometria comumente encontrada em sistemas bioquímicos, evidenciando que a parametrização realizada por essas duas metodologias representam de forma incoerente semicondutores orgânicos.

Com a análise apresentada na seção 4.1.1, verifica-se que a metodologia PM6 apresentou a mesma geometria de menor energia quando comparado a resultados a partir de cálculos pela metodologia DFT, ambas com os melhores resultados comparados a dados experimentais para a geometria do PEDOT. Também foi possível observar pelas seções

4.1.2 e 4.1.3 que a partir de 8-EDOT a energia por átomo pesado apresenta variação menor que $0,010 \text{ kcal.mol}^{-1}$ e assim, investigações onde oligômeros a partir de 8 unidades monoméricas apresentam características semelhantes a sistemas macromoleculares de PEDOT. Sendo assim, estudos posteriores serão baseados nas geometrias de menor energia obtidas através da metodologia semi-empírica PM6.^{1,63,66}

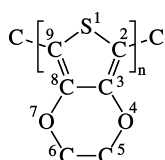
4.1.4 Caracterização Estrutural da Unidade *mero*

Pelos resultados apresentados anteriormente, fica evidente que a metodologia PM6 apresentou bons resultados para a geometria de oligômeros de 1-EDOT a 10-EDOT. Sendo assim, os principais comprimentos de ligação, ângulo de ligação e ângulo diedro foram caracterizados com o objetivo de relacionar características das estruturas geométrica e eletrônica para um melhor entendimento de fenômenos correlacionados a elas. Pela quantidade de parâmetros a serem avaliados, a partir deste item adotou-se como convenção a numeração para os átomos apresentada pela Figura 4.4.

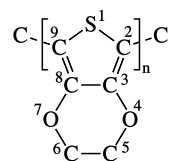
A geometria de partida obtida através da metodologia PM6 para cálculos posteriores é descrita através dos dados apresentados nas Tabelas 4.7 e 4.6, onde foi calculado o comprimento e o ângulo de ligação médios da região de interesse para cada oligômero de 1-EDOT a 10-EDOT.

A decisão pela análise do comprimento de ligação médio para cada oligômero baseou-se no fato de que não houve variação significativa nos comprimentos de ligação selecionados. Tal escolha também foi baseada pela importância da região central em cada unidade *mero*. Entre os oligômeros investigados através da metodologia PM6, não houve variação significativa dos comprimentos de ligação dos principais átomos que constituem a estrutura do *mero* de EDOT, comprovando a consistência na reprodutibilidade computacional desta metodologia.

Figura 4.4 – Numeração dos átomos na unidade *mero* de PEDOT



Fonte: O Autor.



Nota: Imagem auxiliar a Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Ângulo de ligação médio (em graus) para cada oligômero de 1-EDOT a 10-EDOT

Oligômero	Ângulo de Ligação										
	S ₁ -C ₂ -C ₃	C ₂ -C ₃ -C ₈	C ₃ -C ₈ -C ₉	C ₈ -C ₉ -S ₁	C ₉ -S ₁ -C ₂	C ₃ -O ₄ -C ₅	O ₄ -C ₅ -C ₆	C ₅ -C ₆ -O ₇	C ₆ -O ₇ -C ₈	O ₇ -C ₈ -C ₄	C ₈ -C ₃ -O ₄
1-EDOT	109,17	113,70	113,70	109,17	94,26	112,5	110,90	110,90	112,5	122,20	122,20
2-EDOT	109,30	113,40	114,00	109,70	93,50	112,00	110,90	111,10	112,00	121,80	123,20
3-EDOT	109,63	113,70	113,70	109,57	93,47	112,13	111,03	111,00	112,13	122,60	122,33
4-EDOT	105,58	112,58	113,60	110,85	97,38	111,98	110,98	111,08	112,23	122,30	123,00
5-EDOT	109,62	113,76	113,88	109,62	93,30	112,08	111,00	111,50	112,04	122,92	122,60
6-EDOT	109,62	113,87	113,57	109,65	93,30	112,03	111,05	111,37	112,02	122,60	122,85
7-EDOT	109,61	114,19	112,96	109,60	93,41	111,79	111,19	111,13	112,17	123,97	122,89
8-EDOT	109,66	113,79	113,49	109,49	93,43	112,09	111,14	111,01	111,80	122,56	122,89
9-EDOT	109,62	113,38	113,77	109,48	93,49	112,06	110,94	111,16	111,96	122,18	123,04
10-EDOT	109,64	113,86	113,59	109,57	93,34	112,01	111,10	111,58	112,04	122,58	122,72

Fonte: O Autor.

Tabela 4.7 – Comprimento de ligação médio (em Å) para cada oligômero de 1-EDOT a 10-EDOT

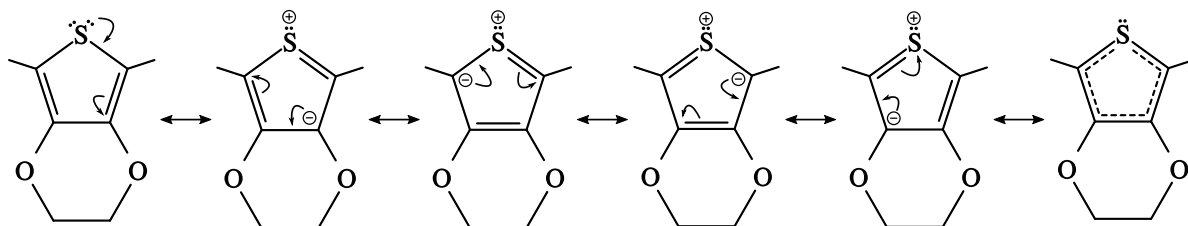
Oligômero	Comprimento de ligação									
	S ₁ -C ₂	S ₁ -C ₉	C ₂ -C ₃	C ₉ -C ₈	C ₃ -C ₈	C ₃ -O ₄	C ₈ -O ₇	O ₄ -C ₅	O ₇ -C ₆	C ₅ -C ₆
1-EDOT	1,75	1,75	1,36	1,36	1,47	1,38	1,38	1,46	1,46	1,53
2-EDOT	1,75	1,76	1,36	1,37	1,46	1,38	1,38	1,46	1,46	1,53
3-EDOT	1,75	1,75	1,37	1,37	1,46	1,38	1,38	1,46	1,46	1,53
4-EDOT	1,75	1,76	1,37	1,37	1,45	1,38	1,38	1,46	1,46	1,53
5-EDOT	1,75	1,76	1,37	1,37	1,45	1,38	1,38	1,46	1,45	1,53
6-EDOT	1,75	1,76	1,37	1,37	1,45	1,38	1,38	1,46	1,46	1,53
7-EDOT	1,75	1,76	1,37	1,37	1,45	1,38	1,38	1,46	1,46	1,53
8-EDOT	1,75	1,76	1,37	1,37	1,45	1,38	1,38	1,46	1,46	1,53
9-EDOT	1,75	1,76	1,37	1,37	1,45	1,38	1,38	1,46	1,46	1,53
10-EDOT	1,75	1,76	1,37	1,37	1,45	1,38	1,38	1,46	1,46	1,53

Fonte: O Autor.

A presença de duplas ligações alternadas na estrutura do anel de tiofeno evidencia a capacidade condutora deste polímero. As ligações C₂-C₃ e C₉-C₈, com comprimento de ligação de 1,37 Å (a partir de 3-EDOT) e 1,38 Å respectivamente, apresentam caráter de ligação dupla em hibridização sp^2 , enquanto que a ligação C₃-C₈, com comprimento de ligação igual a 1,46 Å (a partir de 4-EDOT) apresenta caráter de ligação simples. Para as ligações S₁-C₂ e S₁-C₉, o comprimento de ligação de 1,75 Å e 1,76 Å respectivamente, são característicos de uma ligação simples entre os átomos envolvidos. Esta diferença no comprimento de ligação é justificada pela presença de estruturas ressonantes no anel de tiofeno que como consequência é gerado um encurtamento das ligações entre os átomos envolvidos.

De acordo com a literatura,⁶⁷ a ressonância na estrutura tiofênica é feita através da doação de elétrons do orbital π dos átomos de Enxofre que apresentam hibridização sp^2 para o sistema π . Além disso, nos átomos de Enxofre, um par de elétrons isolado ocupa um orbital ortogonal a esse sistema sp^2 . A influência deste par isolado é evidenciada pelo ângulo de ligação C₉-S₁-C₂ $\simeq 93,89^\circ$ conferindo rigidez ao sistema molecular. As estruturas ressonantes geradas a partir da interação entre o par de elétrons isolado do orbital sp^2 no átomo de Enxofre e o sistema π no anel de tiofeno são apresentados pela Figura 4.5.

Figura 4.5 – Estruturas de ressonância gerada através de pares de elétrons isolados dos átomos de Enxofre

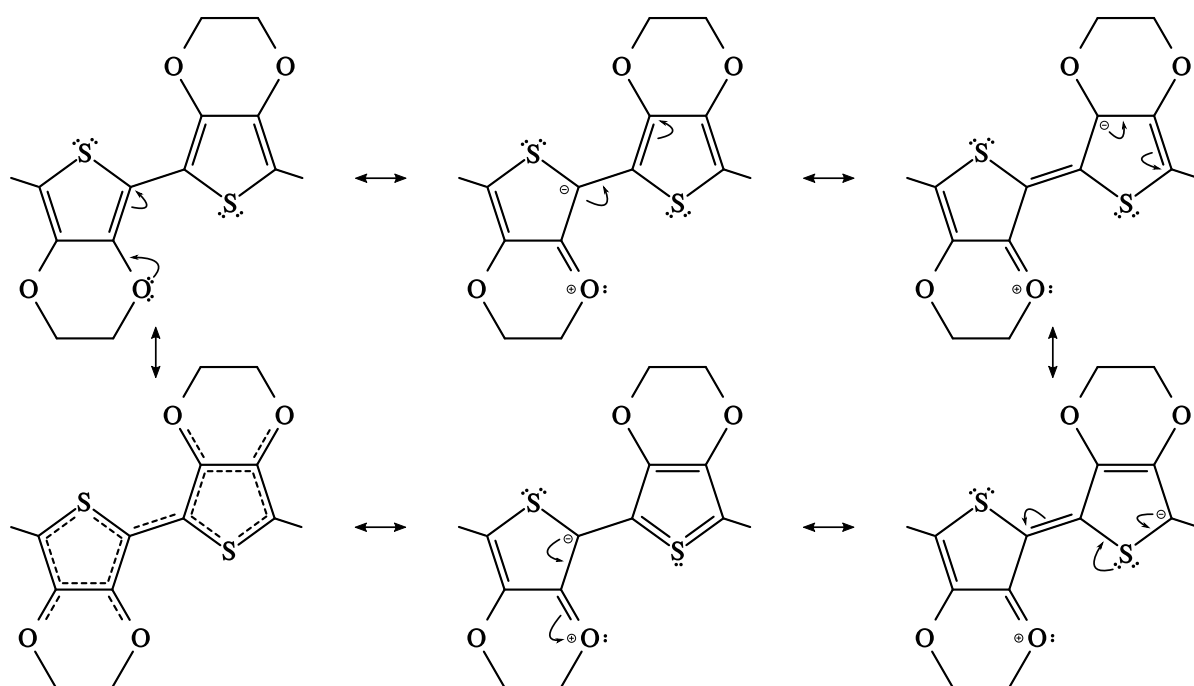


Fonte: O Autor.

Também é possível verificar a influência de estruturas ressonantes no comprimento

de ligação C₃-O₄ e C₈-O₇ (1,38 Å), que apresentam menor comprimento quando comparados a ligação O₄-C₅ e O₇-C₆ (1,46 Å). Assim como átomos de Enxofre, os átomos de Oxigênio também tem pares isolados em seus orbitais de valência, podendo gerar outra estrutura ressonante que justificam tanto os dados de comprimento da ligação C₃-O₄ e C₈-O₇, quanto de comprimento da ligação (1,41 Å) e ângulo de ligação (180°) entre os monômeros apresentada na seção 4.1.1, justificando as características da planaridade da cadeia polimérica (seção 4.1.3). As estruturas ressonantes relacionadas ao átomo de Oxigênio estão apresentadas na Figura, 4.6.

Figura 4.6 – Estruturas de ressonância gerada através de pares de elétrons isolados dos átomos de Oxigênio



Fonte: O Autor.

Tendo caracterizado propriedades estruturais da unidade *mero* de PEDOT, e da relação entre estabilidade, estrutura e planaridade polimérica, as próximas seções apresentam uma abordagem das características eletrônica através de metodologias que representam de forma satisfatória esse sistema, permitindo assim uma melhor compreensão do fenômeno de transporte de carga na estrutura polimérica do PEDOT.

4.2 Estrutura Eletrônica

Foi possível observar pelos resultados apresentados na seção 4.1 que a metodologia PM6 apresentou bons resultados para a geometria de oligômeros de PEDOT. Sendo assim, a geometria final na otimização dos oligômeros de 1-EDOT a 10-EDOT por esta

metodologia foi utilizada como geometria de partida na investigação de propriedades eletrônicas desses oligômeros através da metodologia DFT.

Na investigação das propriedades eletrônicas, serão abordados diferentes aspectos dos cálculos baseados nas teorias DFT e TDDFT. Iniciando pela validação da escolha da metodologia PM6 (seção 4.2.1) será avaliado o comportamento de E_{BG} em cada oligômero de 1-EDOT a 10-EDOT, para posterior caracterização dos orbitais de fronteira no sistema polimérico (seção 4.2.2). Em seguida (seção 4.2.3) serão apresentados os resultados referentes a energia de excitação de singlete calculados a partir da Teoria TDDFT.

Com esses resultados, a abordagem do fenômeno de transporte de carga em semicondutores orgânicos será o foco principal nas discussões das seções 4.2.4 e 4.2.5. Por fim, na seção 4.2.6 os resultados obtidos a partir das Teorias DFT e TDDFT serão aplicadas para a investigação de propriedades macromoleculares de PEDOT.

4.2.1 Análise da Estabilização da Energia de *band-gap* Para Oligômeros de PEDOT

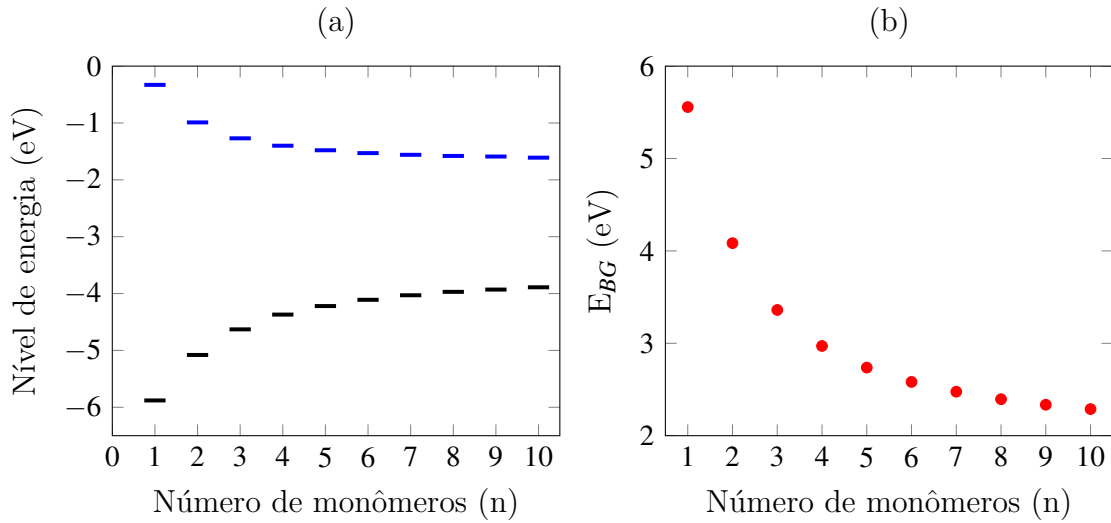
Investigações de propriedades baseadas na Teoria DFT tem sido uma das principais ferramentas em Química Computacional, principalmente pelo seu baixo custo computacional, quando comparados a cálculos Hartree-Fock, e também pelos bons resultados quando comparados a resultados experimentais.^{49,61}

Os resultados do comportamento dos níveis de energia LUMO e HOMO e da energia de *band-gap* (E_{BG}) para oligômeros de 1-EDOT a 10-EDOT estão apresentados na Tabela 4.8 e Figura 4.7.

A partir dos resultados apresentados na Figura 4.7 para os valores de energia dos orbitais LUMO, HOMO (Figura 4.7 (a)) e E_{BG} (Figura 4.7 (b)), é possível verificar o mesmo comportamento assintótico observado para o calor de formação de átomos pesados para oligômeros de 1-EDOT a 10-EDOT (seção 4.1.2). Para este polímero, o menor valor de E_{BG} foi observado em 10-EDOT ($E_{BG} = 2,29$ eV), porém superestimado quando comparado a resultados experimentais de *band-gap* para estruturas macromoleculares (Experimental $E_{BG} = 1,61$ eV⁴).

Para caracterização da estabilização de E_{BG} , optou-se por avaliar a diferença de energia entre os estados n e $n-1$, onde n representa o número de monômeros em um oligômero de PEDOT. Como critério de estabilização, a diferença de energia para orbitais LUMO e E_{BG} deve apresentar valores no intervalo entre 0 e -0,050 eV e para os orbitais HOMO a

Figura 4.7 – Níveis de energia (em eV) de 1-EDOT a 10-EDOT para (a) orbitais HOMO e LUMO e (b) E_{BG} por cálculos DFT com nível de Teoria B3LYP/6-31++G(d,p)



Fonte: O Autor.

Tabela 4.8 – Níveis de energia (em eV) dos orbitais HOMO, LUMO e E_{BG} para oligômeros de 1-EDOT a 10-EDOT

Oligômero	LUMO	HOMO	E_{BG}
1-EDOT	-0,327	-5,883	5,557
2-EDOT	-0,993	-5,078	4,084
3-EDOT	-1,265	-4,626	3,361
4-EDOT	-1,401	-4,373	2,971
5-EDOT	-1,478	-4,215	2,737
6-EDOT	-1,527	-4,109	2,582
7-EDOT	-1,556	-4,033	2,476
8-EDOT	-1,578	-3,973	2,395
9-EDOT	-1,595	-3,929	2,335
10-EDOT	-1,605	-3,894	2,288

Fonte: O Autor.

diferença de energia deve estar no intervalo entre 0 e 0,05 eV (Tabela 4.9).

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 4.9, observou-se a tendência assintótica na curva obtida para os níveis de energia LUMO, HOMO e E_{BG} , sendo que a diferença de energia entre os estados n e n-1 é reduzida a cada inserção de monômero no sistema.

Considerando o critério para estabilização das energias LUMO, HOMO e E_{BG} apresentadas na Tabela 4.9, para o nível de energia LUMO, a estabilidade energética foi alcançada a partir de 6-EDOT, enquanto que para o nível de energia HOMO a mesma estabilidade foi alcançada a partir de 9-EDOT, e para E_{BG} em 10-EDOT. A diferença observada entre os níveis de energia LUMO e HOMO para que seja alcançada a estabilidade energética no

sistema está relacionada com a maior diferença de energia do nível HOMO entre 1-EDOT e 10-EDOT ($\Delta E = 1,989$ eV para HOMO e $\Delta E = 1,278$ eV para LUMO). Além disso, a estabilidade para E_{BG} somente é alcançada quando a energia de ambos os níveis LUMO e HOMO estão estabilizadas, o qual ocorreu em 10-EDOT.

Pelos resultados apresentados nesta seção, foi possível observar que o uso de geometrias obtidas a partir da metodologia PM6, seguido de cálculos em DFT para caracterização eletrônica apresentou o comportamento assintótico esperado para sistemas poliméricos. Sendo assim, valida-se a presente metodologia para investigações acerca do fenômeno de transporte de carga, a qual será utilizada para a investigação de propriedades de interesse apresentadas nas seções posteriores.

4.2.2 Níveis de Energia dos Orbitais HOMO e LUMO de Oligômeros de PEDOT por Cálculos Pontuais Usando Metodologia DFT

Assim como para a investigação de propriedades em materiais inorgânicos semicondutores, a descrição das bandas de valência e condução fornece informações importantes para a caracterização eletrônica desses materiais.^{1,68} De maneira análoga para semicondutores orgânicos, a caracterização da banda de valência é feita pelo nível de energia dos orbitais HOMO, enquanto que a banda de condução é relacionada com o nível de energia dos orbitais LUMO.^{1,4}

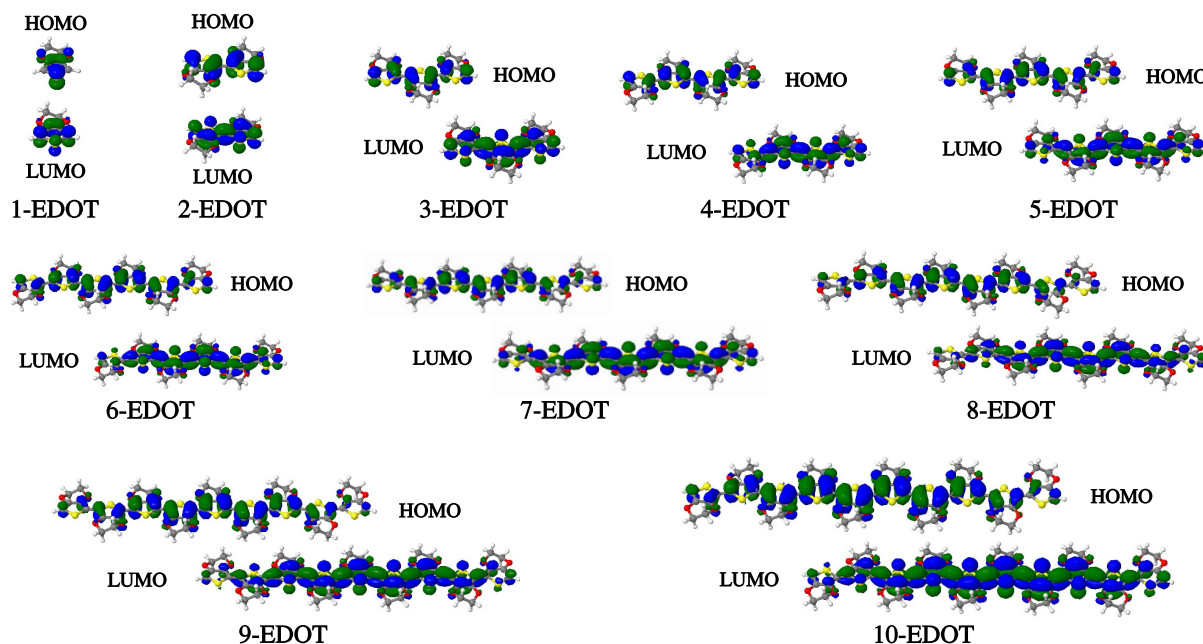
Para 1-EDOT, verifica-se que a posição da densidade do orbital HOMO é diferente das densidades dos oligômeros maiores, pois enquanto em 1-EDOT a densidade do orbital HOMO está sobreposta na região do átomo de enxofre, a partir de 2-EDOT não é evi-

Tabela 4.9 – Diferença de energia dos níveis de energia LUMO, HOMO e E_{BG} (em eV) entre os estados n e $n-1$

Oligômeros (n) - (n-1)	Diferença de energia		
	LUMO	HOMO	E_{BG}
2 - 1	-0,667	0,805	-1,472
3 - 2	-0,272	0,452	-0,724
4 - 3	-0,136	0,253	-0,389
5 - 4	-0,076	0,158	-0,234
6 - 5	-0,049	0,106	-0,155
7 - 6	-0,030	0,076	-0,106
8 - 7	-0,022	0,060	-0,082
9 - 8	-0,016	0,044	-0,060
10 - 9	-0,011	0,035	-0,046

Fonte: O Autor.

Figura 4.8 – Densidades eletrônicas dos orbitais HOMO e LUMO para 1-EDOT a 10-EDOT calculados através da metodologia DFT com nível de Teoria B3LYP/6-31++G(d,p)



Fonte: O Autor.

denciada esta densidade eletrônica dos orbitais de fronteira nessa região. Além disso, não há relação de perpendicularidade entre os orbitais HOMO e LUMO, evidenciando que o oligômero de 1-EDOT apresenta características distintas dos demais oligômeros.

A partir de 2-EDOT é evidenciado a relação de perpendicularidade entre os orbitais HOMO e LUMO. Nessa estrutura também verifica-se que os orbitais HOMO estão localizados sobrepostos a ligações π (C_2-C_3 e C_8-C_9 , Tabela 4.7, seção 4.1.4), indicando uma melhor descrição daquela apresentada para 1-EDOT. A partir de 3-EDOT, além da relação de perpendicularidade entre os orbitais de fronteira, é evidenciado duas regiões distintas para cada oligômero, onde os monômeros terminais apresentam menores concentração de densidade eletrônica, enquanto que os monômeros centrais tem maior concentração de densidade eletrônica. Tais características são evidenciadas tanto para orbitais HOMO, quanto para orbitais LUMO, indicando que o fenômeno de transporte de carga acontece na região central do oligômero.

A influência da localização e extensão dos orbitais de fronteira no sistema polimérico justifica os resultados estruturais apresentados na seção 4.1.4 para valores de comprimento de ligação e ângulo diedro. A relação de perpendicularidade dos orbitais HOMO e LUMO em uma estrutura planar contendo ligações conjugadas favorece o fenômeno de ressonância dos elétrons da molécula, uma vez que é formado um corredor que permite a mobilidade de uma partícula para outras regiões moleculares. Tal fenômeno afeta o caráter das

ligações simples e duplas, encurtando ou aumentando seu valor de comprimento de ligação. Além do fenômeno de ressonância, a direção perpendicular entre esses orbitais permite com que uma partícula carregada (gerada tanto pela excitação de um elétron do orbital HOMO, quanto pela injeção de carga através de um campo externo) possa percorrer toda a extensão molecular através dos orbitais LUMO, permitindo assim o processo de transporte de carga característico de semicondutores orgânicos.

Para uma boa *performance* no transporte de carga, semicondutores orgânicos devem interagir com outras moléculas do meio, atuando principalmente como um separador de cargas geradas na excitação dessas partículas. Uma das características para que o transporte intermolecular aconteça é a sobreposição de densidades dos orbitais de fronteira entre diferentes oligômeros.^{1,4} Visto que orbitais HOMO e LUMO estão presentes em toda a extensão molecular, e considerando que todos os oligômeros de PEDOT apresentam uma estrutura planar, é possível afirmar que a interação entre esses orbitais também ocorre através de interações intermoleculares, permitindo a separação de cargas em um dispositivo eletrônico.

Tendo observado diferentes características relacionadas a orbitais de fronteira para cada oligômero de 1-EDOT a 10-EDOT, em seguida, a discussão terá como principal foco a interação entre pequenos oligômeros e uma fonte externa capaz de excitar uma partícula presente neste mesmo oligômero, com o objetivo de avaliar a modificação desta interação com a inserção de monômeros em oligômeros de PEDOT, investigando a influência desta inserção nos orbitais de fronteira desse material.

4.2.3 Estudo da Energia de Excitação de Singlete e Análise da Excitação Eletrônica por TDDFT

Recentemente, cálculos baseados em TDDFT para o estudo de estados excitados vem ganhando atenção dentro da comunidade de químicos computacionais, principalmente por fornecer informações sobre excitações relacionados aos orbitais de fronteira. Através da análise dos resultados obtidos a partir da Teoria de Orbitais Moleculares (TOM) especialmente em semicondutores orgânicos, é possível relacionar processos de excitação, geometria molecular, distribuição de carga na molécula, níveis eletrônicos e densidade de estados, fornecendo informações para uma melhor compreensão do processo de transferência elétron-buraco.²⁷

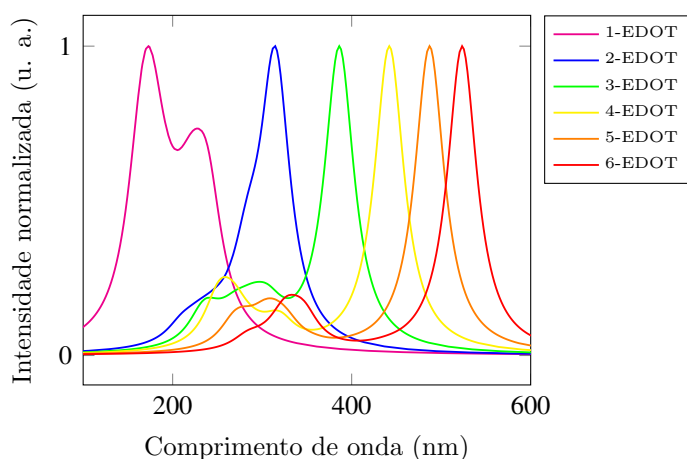
Cálculos TDDFT foram realizados com geometrias otimizadas através da metodologia PM6, partindo da estrutura 1-EDOT até 6-EDOT, realizando um cálculo pontual para

cada geometria. A não realização de cálculos TDDFT a partir da estrutura 7-EDOT até 10-EDOT, foi justificada pela dificuldade de convergência nos cálculos SCF em TDDFT, ou pela impossibilidade na realização de cálculos da energia de excitação de singlete nesta mesma metodologia.

A redução do nível de teoria comparado ao nível de teoria aplicado nos cálculos DFT (B3LYP/6-31++G(d,p)) justifica-se pelo maior custo computacional dos cálculos TDDFT, pois decidiu-se manter para todos os oligômeros o cálculo de trinta estados excitados para a obtenção do resultados teóricos.

Através dos resultados obtidos para cada oligômero de 1-EDOT a 6-EDOT, foi possível simular o espectro de absorção na faixa do UV-Visível apresentado na Figura 4.9. É possível notar um deslocamento batocrômico (deslocamento para maiores comprimentos de onda) da banda de absorção de menor energia a medida em que se tem o aumento do número de monômeros, relacionada com o aumento de ligações π -conjugadas presente nos oligômeros. Uma vez que a cadeia polimérica apresenta predominantemente uma conformação linear onde os orbitais HOMO e LUMO estão presentes em toda a extensão oligomérica, o aumento de tais conjugações favorece o transporte de carga intramolecular, tendo como consequência a redução da energia de excitação de singlete relacionada com o deslocamento hipsocrômico observado.

Figura 4.9 – Simulação do espectro de absorção UV-Visível através de cálculos TDDFT com nível de Teoria B3LYP/6-31+G de 1-EDOT a 6-EDOT



Fonte: O Autor.

Para 1-EDOT, é possível verificar um diferente padrão para a banda de menor energia do que os demais oligômeros. Para todos os oligômeros a partir de 2-EDOT, é possível verificar que a banda de maior comprimento de onda apresenta a maior intensidade relativa, enquanto que para 1-EDOT, a maior intensidade relativa é observada em uma segunda banda com menor comprimento de onda. Pela simulação realizada com a estrutura 1-

EDOT, apenas um nível de excitação é responsável pela composição da banda de maior comprimento de onda, enquanto que a banda de menor comprimento de onda é composta pela soma de diversos níveis de excitação que apresentam uma força de oscilação menor que aquela encontrada para a banda de maior comprimento de onda. Para os demais oligômeros (2-EDOT a 6-EDOT), verifica-se que a energia de excitação de singlete no maior comprimento de onda apresenta força de oscilação maior que a soma dos demais níveis de excitação calculados, e dessa forma apresentando a maior intensidade relativa.

De acordo com estudos relacionados a energia de excitação de singlete na faixa do espectro UV-Visível, a banda de energia com maior comprimento de onda é relacionada com a energia de excitação de um elétron ocupando o nível de energia HOMO para o nível de energia desocupado LUMO. Sendo assim, é possível comparar o comprimento de onda de maior amplitude obtidos a partir de dados de espectroscopia de absorção atômica na faixa do UV-Visível e resultados teóricos de energia de excitação de singlete através da teoria TDDFT.⁶⁹

Na busca por resultados experimentais relacionados à espectroscopia de absorção na faixa de UV-Visível, foram encontrados resultados para os menores oligômeros de PEDOT possíveis de serem isolados (2-EDOT a 6-EDOT).⁶⁹ Com esses dados, foi realizada a comparação entre resultados teóricos e experimentais para tais oligômeros. É possível verificar pelos dados apresentados na Tabela 4.10 que a simulação para oligômeros de 2-EDOT a 6-EDOT representa de maneira satisfatória o comprimento de onda de excitação em UV-Vis para cada um dos oligômeros apresentados, sendo que para todas as simulações o comprimento de onda associado a energia de excitação de singlete é menor que o valor encontrado nos resultados experimentais. Pela mesma Tabela, é possível verificar uma redução entre a diferença do valor calculado e o valor experimental ($\Delta\lambda$), e como consequência a redução em 4 % da porcentagem de erro relativo a medida que tem-se o aumento do número de monômeros na estrutura oligomérica.

Tabela 4.10 – Resultados para a energia de excitação de singlete de maior comprimento de onda na faixa do UV-Visível para oligômeros de 2-EDOT a 6-EDOT

Oligômero	λ Exp ⁶⁹ (nm)	λ Teórico (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)	% erro
2-EDOT	334	315	19	6
3-EDOT	409	386	23	6
4-EDOT	458	442	16	4
5-EDOT	498	487	11	2
6-EDOT	575	566	9	2

Fonte: O Autor.

Em resultados experimentais, a banda de menor energia na transição de singlete é

Tabela 4.11 – Resultado das principais excitações eletrônicas no estado singlete para 1-EDOT a 6-EDOT obtidos através de cálculos em TDDFT com nível de Teoria B3LYP/6-31+G

Geometria	Energia (eV)	f_{osc} (u. a.)	Configuração principal	Contribuição
1-EDOT	5,18	0,15	H $\rightarrow$ L	92 %
	5,57	0,09	H-1 $\rightarrow$ L	93 %
2-EDOT	3,94	0,52	H $\rightarrow$ L	98 %
	4,37	0,05	H-2 $\rightarrow$ L	51 %
			H-1 $\rightarrow$ L	43 %
	4,37	0,07	H-1 $\rightarrow$ L	51 %
			H-2 $\rightarrow$ L	43 %
3-EDOT	3,21	0,88	H $\rightarrow$ L	99 %
	4,06	0,07	H-3 $\rightarrow$ L	80 %
	5,26	0,05	H-3 $\rightarrow$ L+1	63 %
4-EDOT	2,80	1,30	H $\rightarrow$ L	99 %
	3,85	0,05	H-2 $\rightarrow$ L	44 %
	4,61	0,06	H-1 $\rightarrow$ L+1	40 %
5-EDOT	2,55	1,70	H $\rightarrow$ L	99 %
	3,78	0,07	H-3 $\rightarrow$ L	55 %
	3,98	0,08	H-1 $\rightarrow$ L+1	50 %
	3,58	0,08	H-1 $\rightarrow$ L+1	30 %
6-EDOT	2,37	2,08	H $\rightarrow$ L	99 %
	3,58	0,19	H-1 $\rightarrow$ L+1	34 %

Fonte: O Autor.

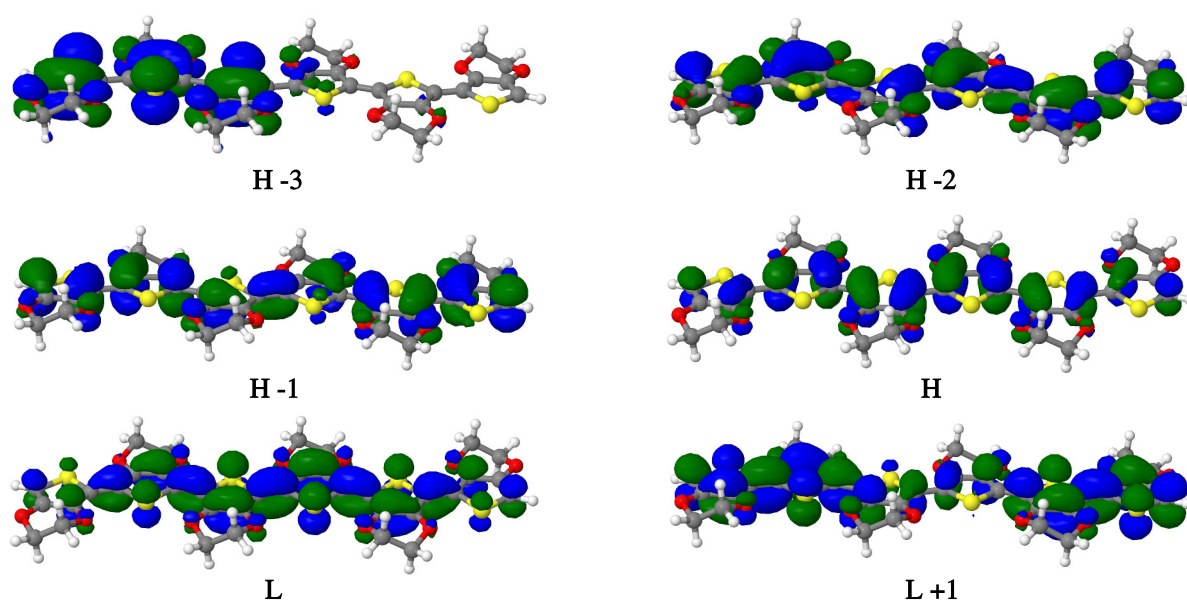
relacionada a configuração HOMO-LUMO (H-L) como a principal excitação no sistema. Pela simulação dos trinta primeiros estados excitados em TDDFT, fica evidente outras excitações de maior energia relacionados aos orbitais de fronteira (Tabela 4.11). A seleção das configurações majoritárias teve como principal critério a contribuição maior que 30 % na energia de excitação de singlete.⁶⁹

Pelos resultados apresentados na Tabela 4.11 para todos os oligômeros, a energia de excitação de singlete de menor energia apresentando a configuração H $\rightarrow$ L é majoritária para todos os sistemas investigados. Além da excitação de menor energia, todos os oligômeros apresentaram outras configurações em níveis de maior energia. Para 1-EDOT foi verificado outro pico em 5,57 eV, onde a principal configuração é H-1 $\rightarrow$ L. Para 2-EDOT, foram encontrados duas excitações em 4,37 eV, com diferentes valores na força de oscilação (0,05 u. a. e 0,07 u. a.) Em ambas as excitações, a configuração H-1 $\rightarrow$ L e H-2 $\rightarrow$ L apresentam as maiores contribuições para a energia de excitação de singlete. Para 3-EDOT, a excitação ocorre em H-3 apresentando duas configurações distintas (H-3 $\rightarrow$ L em 4,06 eV, 80 %; H-3 $\rightarrow$ L+1 em 5,26 eV, 63 %). Para 4-EDOT, dois picos distintos de maior energia em 3,85 eV e 4,61 eV, apresentam como configuração principal H-2 $\rightarrow$ L e H-1 $\rightarrow$ L+1. Para 5-EDOT, excitações de menor energia apresentam H-3 $\rightarrow$ L (3,78

eV, 55 %) e $H-1 \rightarrow L+1$ (3,98 eV, 50 %; 4,11 eV, 30 %) como configurações principais. Para 6-EDOT, a configuração $H-1 \rightarrow L+1$ é responsável por 34 % da excitação de maior energia, em 3,58 eV.

Através da análise realizada para as excitações de maior energia quando comparadas a excitação $H \rightarrow L$, é possível identificar que as transições dos elétrons nos orbitais H-1, H-2 e H-3 para qualquer um dos orbitais L ou L+1 também contribuem para o processo de transferência de carga nos oligômeros de 1-EDOT a 6-EDOT. De fato, pela localização das densidades eletrônicas relacionadas a esses orbitais para o maior oligômero investigado (Figura 4.10), é evidenciado que a região central da molécula está relacionada com as principais configurações no processo de transferência de carga intramolecular, uma vez que todos os orbitais de fronteira, do H-1 até L+1, estão localizados principalmente na região central da molécula.

Figura 4.10 – Densidades eletrônicas dos orbitais moleculares HOMO (H) e LUMO (L): H-3, H-2, H-1 H, L e L+1 obtidas para 6-EDOT por cálculos DFT com nível de Teoria B3LYP/6-31++G(d,p)



Fonte: O Autor.

Resultados experimentais de absorção na faixa do espectro UV-Visível do PEDOT caracterizam o composto como uma banda larga entre 400-800 nm,⁶⁹ associando a esta a transição do estado singlete em $\pi-\pi^*$ (transição H-L). Pelos resultados em TDDFT, podemos afirmar que a transição $\pi-\pi^*$ não ocorre somente nos compostos macromoleculares, mas também em pequenos oligômeros que absorvem energia em um menor comprimento de onda (maior energia). Além disso, transições relacionadas a outros orbitais de fronteira (H-1, H-2, H-1 e L+1) também ocorrem na faixa do UV-Visível, porém em níveis com maior comprimento de onda. Dessa forma, tanto as excitações de pequenos oligô-

meros, como excitações de outros orbitais de fronteira são responsáveis pela banda larga observada experimentalmente na faixa do UV-Visível característica deste material.

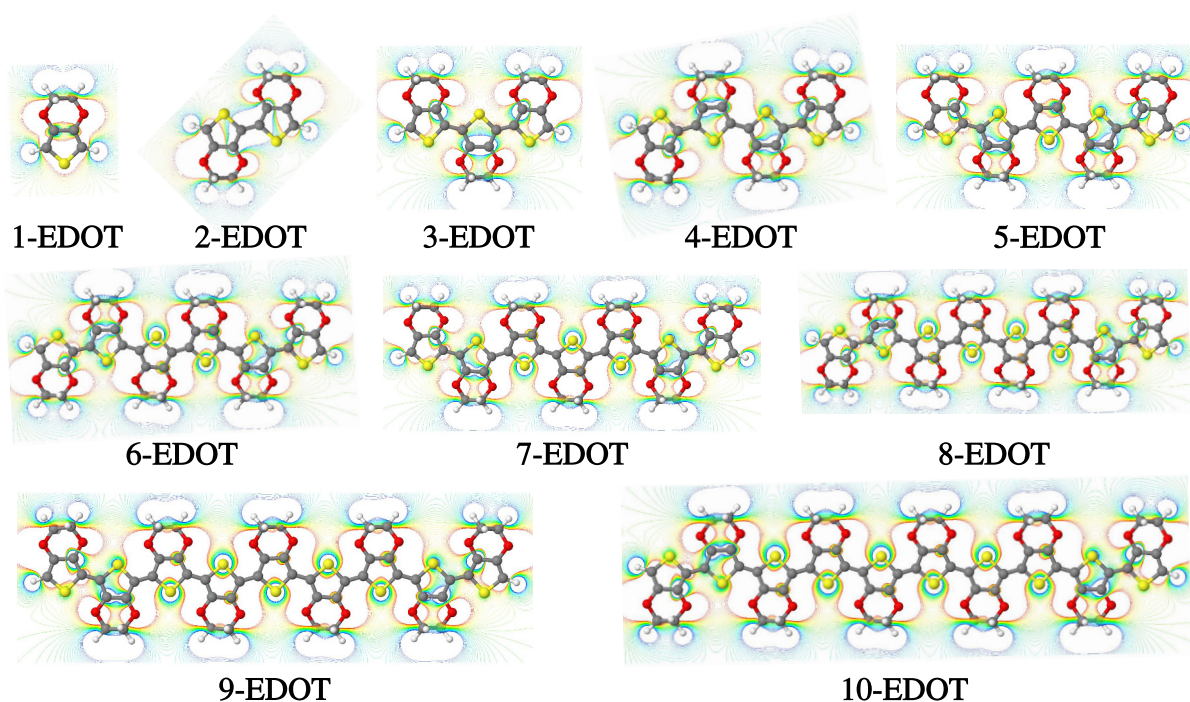
Tendo em vista que a região central dos oligômeros, constituída principalmente pelos anéis de tiofeno, é a principal responsável pelas características condutoras nos oligômeros de PEDOT, torna-se interessante o estudo da distribuição de carga em pequenos oligômeros, fornecendo maiores informações acerca do corredor de carga presente nesta região.

4.2.4 Análise do Mapa de Potencial Eletrostático

Com o mesmo nível de Teoria utilizado na seção 4.2.2 (B3LYP/6-31++G(d,p)), foram confeccionados os Mapas de Potencial Eletrostático (MPE), visualizados por isolinhas no plano coincidente ao plano formado pelos monômeros em cada oligômero. A densidade de carga varia de -0,1 (isolinhas vermelhas) a + 0,1 (isolinhas azuis).

Através da Análise dos MPE apresentado na Figura 4.11, é possível identificar regiões de acúmulo de cargas positiva e negativa na molécula. Na interpretação do MPE, informações relevantes sobre regiões ativas nos oligômeros para o fenômeno de transporte de carga intramolecular podem ser obtidas.^{58,59}

Figura 4.11 – Mapa de Potencial Eletrostático para 1-EDOT a 10-EDOT calculados através da metodologia DFT com nível de Teoria B3LYP/6-31++G(d,p). A densidade de carga varia de -0,1 (isolinhas vermelhas) a + 0,1 (isolinhas azuis)



Fonte: O Autor.

Para 1-EDOT, é possível verificar uma maior concentração de carga negativa ao redor dos átomos de Oxigênio e também na ligação C₃-C₈. É possível evidenciar que a região ocupada pelo átomo de Enxofre também apresenta carga negativa, e que somente os átomos de Hidrogênio apresentam caráter positivo. Para 2-EDOT, o MPE apresenta um caráter diferente para a distribuição eletrônica na molécula quando comparado a 1-EDOT. Mesmo que a carga positiva apresente maior concentração nos átomos de Hidrogênio, e a carga negativa continue presente na região próxima aos átomos de Oxigênio, assim como na ligação C₈-C₉ das extremidades da cadeia onde é evidenciado caráter de ligação dupla, a presença da ligação C₂-C₉ entre dois monômeros modifica a distribuição de carga positiva na molécula. Diferente do que acontece em 1-EDOT, onde não existe a ligação C₂-C₉, é possível verificar que em 2-EDOT, as duas unidades monoméricas compartilham uma região de carga positiva entre os átomos de Enxofre.

No oligômero 3-EDOT, quando comparado a 1-EDOT e 2-EDOT não ocorre modificação na região próxima aos átomos de Oxigênio (região de carga negativa) e átomos de Hidrogênio (região de carga positiva), o qual se estende para os demais oligômeros investigados. Porém na região da ligação C₂-C₉ entre monômeros não é evidenciada uma alta concentração de carga positiva, apresentando assim um perfil diferente daquela observada em 2-EDOT. Além disso, a concentração de carga positiva está localizada principalmente nos átomos de Carbono no anel de tiofeno vizinhos aos Oxigênios. Com isso, o caráter da densidade de carga na ligação C₂-C₃ na região central é alterado.

Para 4-EDOT, o caráter da ligação C₂-C₉ entre os monômeros é diferente daqueles observados para 1-EDOT a 3-EDOT. Nesse oligômero, a ligação C₂-C₃ da região central apresenta uma maior densidade de carga negativa, comparado a densidade das ligações C₈-C₉ dos monômeros nas extremidades. Além disso, os átomos de Enxofre apresentam densidades positivas em suas vizinhanças. Os átomos de Carbono do anel de tiofeno vizinhos aos átomos de Oxigênio dos oligômeros centrais apresentam uma densidade positiva, enquanto que esses mesmos átomos nos monômeros das regiões terminais apresentam caráter distinto. Podemos também verificar que a partir de 4-EDOT, monômeros em regiões semelhantes apresentam características semelhantes, principalmente nos monômeros da região central; na ligação C₂-C₃; nos anéis de tiofeno vizinhos aos Oxigênios; e nos átomos de Enxofre e de Oxigênio.

Na análise do MPE em 5-EDOT, a principal característica é o acoplamento entre as densidades negativas dos monômeros centrais. Nesta estrutura, fica evidente o início da formação de *bulk* molecular, porém, considerando o fenômeno de mobilidade de carga, a partícula continua confinada em uma pequena área molecular, localizada principalmente

no monômero central. Em 5-EDOT, novamente é possível verificar pela análise do MPE que regiões semelhantes apresentam características semelhantes, a qual é verificada para os demais oligômeros a partir deste.

Em 6-EDOT, é possível afirmar que tal oligômero apresenta a menor estrutura com *bulk* molecular na região central do oligômero. Nessa estrutura, a partícula pode apresentar mobilidade principalmente entre dois oligômeros centrais. Por esta estrutura apresentar um corredor de carga com maior área molecular, a interação entre outros oligômeros também é favorecida, garantindo não somente o transporte intramolecular, mas também a mobilidade intermolecular em um sistema real. Dessa forma, a condutividade é garantida em uma grande área molecular no material.

De 7-EDOT a 10-EDOT as características apresentadas para 6-EDOT também ficam evidentes. Na região central, o corredor de carga é mantido, garantindo a mobilidade intramolecular e também, aumentando a área molecular para a interação intermolecular através do π -stacking, onde ocorre a sobreposição dos orbitais π - π^* (orbitais HOMO e LUMO) de diferentes oligômeros. Tal efeito garante a mobilidade de carga da partícula em uma vasta área molecular, permitindo a esse material atuar como transportador de carga em camadas ativas de células fotovoltaicas.

Além da região central, também é possível verificar características semelhantes nas regiões terminais dos oligômeros a partir de 4-EDOT, onde a ligação C₂-C₉ entre monômeros centrais e terminais apresenta características distintas das ligações C₂-C₉ entre oligômeros centrais da molécula, fazendo com que esta região atue como uma barreira na transferência de carga no sistema.

Tendo evidenciado a formação de *bulk* molecular pelo MPE em oligômeros a partir de 6-EDOT, a análise do nível de energia com o crescimento da cadeia polimérica de todos os orbitais ocupados e desocupados na molécula em uma determinada faixa de energia fornece informações acerca do transporte de carga em semicondutores orgânicos. Além disso, considerando a região de *band-gap* especificamente, é possível obter informações relevantes para uma melhor compreensão de tal fenômeno.

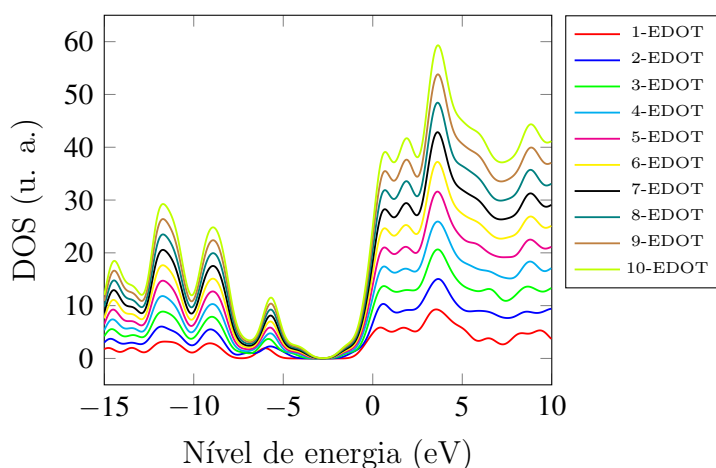
4.2.5 Investigação da Densidade de Estados para Oligômeros de PEDOT

Em estudos relacionados a Química do Estado Sólido, a análise de DOS (*Density of States*, Densidade de Estados) tem por objetivo a caracterização das contribuições de átomos específicos para a formação das bandas de condução e valência no sistema cris-

talino. A investigação de DOS para macromoléculas orgânicas, especificamente sistemas semicondutores orgânicos poliméricos, fornece informações sobre a influência do número de monômeros em um oligômero para a construção das bandas de valência e de condução, tornando possível compreender a distribuição dos níveis de energia com o aumento do número de monômeros.^{61,70}

Para cada oligômero de PEDOT (Figura 4.12), verifica-se pouca variação na forma dos níveis de energia constituintes da banda de valência e banda de condução para tais oligômeros, o que é esperado para sistemas poliméricos.⁷⁰ Isso ocorre pois não há deslocamentos nos níveis de energia com o aumento de unidades monoméricas no oligômero. Porém, como podemos explicar a formação do *bulk* molecular em semicondutores orgânicos a partir de seis unidades monoméricas? Como é possível explicar o deslocamento hipsocrômico nesse sistema polimérico com o aumento do tamanho do oligômero?

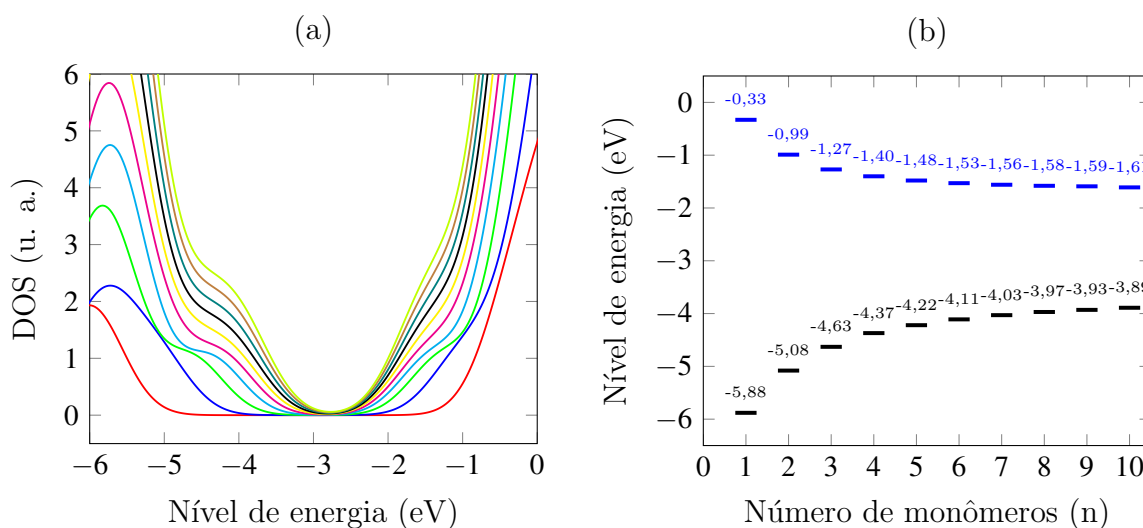
Figura 4.12 – Densidade de Estados para oligômeros de 1-EDOT a 10-EDOT calculados através da metodologia DFT com nível de Teoria B3LYP/6-31++G(d,p)



Fonte: O Autor.

Assim como para a investigação de estados excitados através da metodologia TDDFT, a análise de DOS em um sistema orgânico semicondutor é realizada na região onde é evidenciada a menor diferença de energia entre níveis ocupados e desocupados (região de *band-gap*), localizada entre -5 eV e 0 eV para oligômeros de PEDOT. Através da expansão de DOS para esta região (Figura 4.13 (a)), para pequenos oligômeros (1-EDOT a 5-EDOT) maiores diferenças entre as bandas preenchidas e não preenchidas são observadas e, conseqüentemente uma redução na diferença de E_{BG} de 5,56 eV para 2,74 eV (Tabela 4.8, seção 4.2.1). A partir de 6-EDOT até 10-EDOT, a modificação nas bandas preenchidas e não preenchidas representadas pelo DOS não ocorre de forma pronunciada, e dessa forma, a redução na diferença de E_{BG} é menor (2,58 eV para 6-EDOT e 2,29 eV para 10-EDOT,

Figura 4.13 – (a) Expansão de DOS na região de *band-gap* e (b) níveis de energia dos orbitais HOMO e LUMO para 1-EDOT a 10-EDOT calculados através da metodologia DFT com nível de Teoria B3LYP/6-31++G(d,p)



Fonte: O Autor.

Tabela 4.8, seção 4.2.1).

A redução na diferença de E_{BG} entre os oligômeros pode ser explicada pela formação do *bulk* molecular a partir de 6-EDOT (seção 4.2.4), pois de 1-EDOT a 5-EDOT não ocorre a formação de carga evidenciado pelo MPE, e assim, a cada monômero acrescentado na estrutura, a contribuição para a redução de *band-gap* é significativa, porém de 6-EDOT a 10-EDOT, a inserção de monômeros na estrutura oligomérica não contribui de forma significativa para a redução de E_{BG} , uma vez que já houve a formação do *bulk* molecular.

Pelos resultados para os níveis de energia HOMO e LUMO apresentados na Figura 4.13 (b), entre 1-EDOT e 10-EDOT a diferença de energia entre os orbitais HOMO é de 1,98 eV (-5,88 eV para 1-EDOT e -3,89 eV para 10-EDOT), enquanto que a diferença de energia entre os orbitais LUMO ocorre na ordem de 1,27 eV (0,33 eV para 1-EDOT e 1,60 eV para 10-EDOT). Pela análise de DOS apresentado na Figura 4.13 (a), é possível atribuir a maior diferença de energia entre os orbitais LUMO pela inserção de níveis de energia representados pela banda de energia próximo a 4 eV. Dessa forma, a inserção de monômeros na formação da estrutura polimérica tem maior influência nos níveis de energia ocupados, principalmente em pequenos oligômeros (1-EDOT a 5-EDOT). A partir de 6-EDOT, com a formação do *bulk* molecular no sistema polimérico, a modificação estrutural não apresenta uma grande influência nas propriedades eletrônicas.

Pela análise de DOS apresentada para o aumento dos oligômeros de PEDOT, é possível relacionar a propriedade de *bulk* molecular com uma discussão comum a desordem de

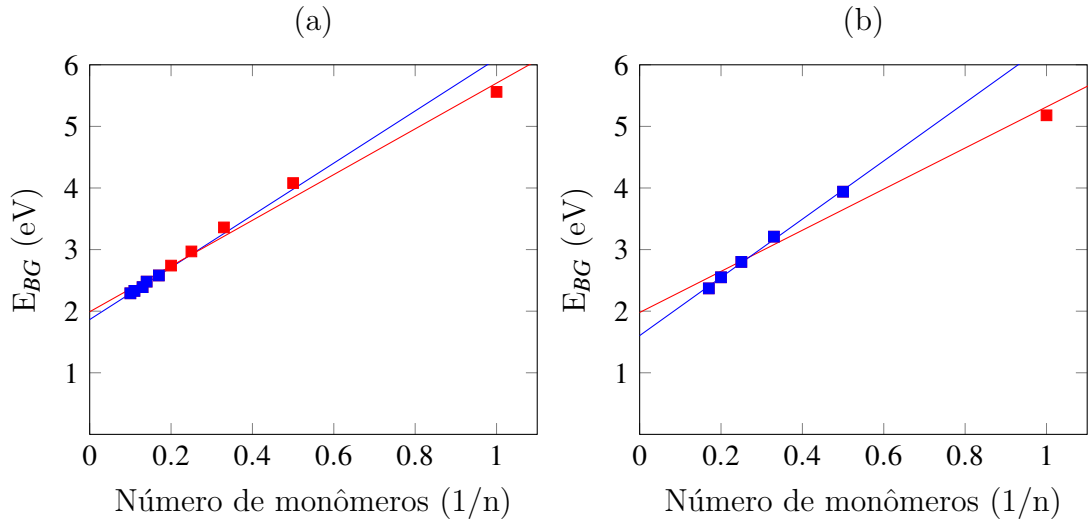
óxidos semicondutores, onde a inserção de níveis de energia na região de *band-gap* devido a defeitos causados por impurezas presentes no sistema cristalino causa um aumento das propriedades condutoras. Para oligômeros de PEDOT, mesmo que a estrutura apresente um alto grau de ordenação, principalmente pela sua estrutura linear, o aumento do número de unidades monoméricas na produção do oligômero, e assim do polímero, causa a inserção de níveis de energia próximos aos níveis de energia ocupados (banda de valência), modificando progressivamente suas propriedades eletrônicas e condutoras.

Tais níveis de energia introduzidos no *band-gap*, responsáveis pelo *bulk* molecular em conjunto com o aumento das conjugações π entre os monômeros faz com que exista uma maior disponibilidade de elétrons na camada de valência. Com isso, a facilidade de excitação desta partícula é aumentada a medida em que aumenta o número de monômeros na cadeia, tendo como consequência a redução de E_{BG} .

Em um sistema real, onde diferentes oligômeros de tamanhos distintos estão presentes, a limitação desse *bulk* molecular ocorre nas bordas da cadeia polimérica, independente do tamanho do oligômero, a qual atua como uma barreira potencial para o fenômeno de transporte de carga. Tal barreira, baseada no confinamento da partícula na caixa, nos permite afirmar que a energia da barreira de confinamento do elétron na região do *bulk* molecular é reduzida com a inserção de monômeros no sistema polimérico, e consequentemente, facilitando o fenômeno de transporte de carga. Dessa forma ocorre a redução de E_{BG} evidenciada pelo deslocamento hipsocrômico no espectro de UV-Visível (seção 4.2.3).

Com a análise de MPE em conjunto com informações obtidas através da análise de DOS, para pequenos oligômeros (1-EDOT e 2-EDOT), verifica-se que tais estruturas não apresentam características semelhantes aos demais oligômeros (3-EDOT a 10-EDOT), como densidade de carga nas ligações C₂-C₉ entre oligômeros; e regiões centrais e terminais no oligômero. Tendo verificado que a partir de 6-EDOT as mesmas características podem ser observadas em oligômeros maiores, é possível investigar propriedades macromoleculares a partir da análises matemáticas, como regressões lineares e exponenciais com os dados fornecidos através de cálculos DFT. Tal análise permite a investigação e comparação com resultados experimentais de propriedades como *band-gap* e comprimento de absorção máxima na faixa do UV-Visível, os quais serão descritos a seguir.

Figura 4.14 – Regressão linear para E_{BG} usando as metodologias DFT com nível de Teoria B3LYP/6-31++G(d,p) e TDDFT com nível de Teoria B3LYP/6-31+G. (a) Resultados DFT, dados em vermelho são para 1-EDOT a 10-EDOT; dados em azul são para 6-EDOT a 10-EDOT; (b) Resultados TDDFT, dados em vermelho são para 1-EDOT a 6-EDOT; dados em azul são para 2-EDOT a 6-EDOT



Fonte: O Autor.

4.2.6 Estudo da Energia de *band-gap* e Comprimento de Onda Máximo de Absorção Para o Polímero de PEDOT

A descrição da E_{BG} em semicondutores orgânicos é uma das principais características a serem analisadas por cálculos DFT. Porém, para sistemas macromoleculares, pequenos oligômeros (como, por exemplo 10-EDOT) apresentam valores maiores que os valores encontrados experimentalmente, uma vez que estes são obtidos por um conjunto de estruturas com alta concentração de conjugação π molecular. Para uma melhor descrição da propriedade de *band-gap*, o uso de regressões estatísticas auxiliam na correta descrição dessa propriedade.

Pela discussão acerca de *bulk* molecular nas seções 4.2.2 e 4.2.4, para o estudo da

Tabela 4.12 – Regressões lineares em DFT com nível de Teoria B3LYP/6-31++G(d,p) e TDDFT com nível de Teoria B3LYP/6-31+G apresentando os valores dos Coeficientes angular (a), linear (b) e R^2

Parâmetros	a	b	R^2
DFT			
1-EDOT a 10-EDOT	3,712	1,990	0,984
6-EDOT a 10-EDOT	4,233	1,864	0,958
TDDFT			
1-EDOT a 6-EDOT	3,337	1,979	0,952
2-EDOT a 6-EDOT	4,727	1,603	0,994

Fonte: O Autor.

descrição de E_{BG} , a regressão linear a partir dos resultados DFT (Figura 4.14 (a)) foi dividida entre a previsão de 1-EDOT a 10-EDOT, e de 6-EDOT a 10-EDOT, uma vez que é evidenciado a partir de 6-EDOT a formação de *bulk* molecular. Pela metodologia TDDFT, o cálculo de *band-gap* foi realizado a partir dos resultados para a energia de excitação de singlete relacionada a excitação H $\rightarrow$ L (seção 4.2.3) para 1-EDOT a 6-EDOT, e para 2-EDOT a 6-EDOT, justificada pela descrição apresentada para 1-EDOT pelos cálculos em TDDFT. Como resultado, os coeficientes angular (a), linear (b) e R^2 na equação da reta do tipo $y = ax + b$ foram avaliados e estão apresentados na Tabela 4.12.

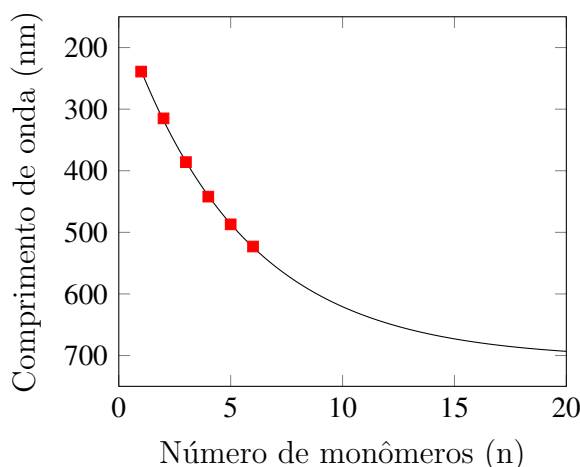
Um dos parâmetros a ser avaliados em regressões estatísticas é o valor obtido no cálculo de R^2 , sendo que quando $R^2 \rightarrow 1$, a Equação da reta sobrepõe os valores que compõem o conjunto de dados. Para os resultados obtidos através de cálculos DFT apresentados na Tabela 4.12, de acordo com o valor de $R^2=0,984$, para a regressão de 1-EDOT a 10-EDOT é justificada pelo maior número de pontos no conjunto de dados. Porém, mesmo que para a regressão a partir dos dados de 6-EDOT a 10-EDOT o valor $R^2=0,984$ esteja mais distante do valor igual a 1, considera-se que tal regressão é representativa do conjunto de dados.

Para os dados obtidos a partir de cálculos em TDDFT, o valor de R^2 mais próximo do valor igual a 1 é obtido na regressão de 2-EDOT a 6-EDOT ($R^2=0,994$ para a regressão de 2-EDOT a 6-EDOT, e $R^2=0,952$ para a regressão de 1-EDOT a 6-EDOT), evidenciando que a energia de excitação de singlete em 1-EDOT não apresenta a tendência observada a partir de 2-EDOT.

A extrapolação para uma cadeia contendo infinitos oligômeros é obtida quando $1/n \rightarrow 0$ (e assim, $y = b$). A partir desse resultado, é possível avaliar qual regressão aplicada a uma determinada metodologia tem a melhor descrição quando comparados a resultados experimentais. Na extrapolação realizada a partir dos resultados em DFT (Tabela 4.12), de 1-EDOT a 10-EDOT a energia de *band-gap* calculado foi igual a 1,990 eV, e de 6-EDOT a 10-EDOT igual a 1,864 eV. Por esse resultado, verifica-se a influência da formação de *bulk* molecular na previsão de E_{BG} . Quando somente estruturas que apresentam o *bulk* molecular (6-EDOT a 10-EDOT) são consideradas no cálculo de E_{BG} , o valor calculado é mais próxima de resultados macromoleculares experimentais, evidenciando também a importância da correta caracterização dos monômeros terminais nos oligômeros investigados (seção 4.2.4).

Quando E_{BG} é calculada através da energia de excitação de singlete em TDDFT, é possível verificar que para a regressão linear de 1-EDOT a 6-EDOT $E_G=1,979$ eV, e de 2-

Figura 4.15 – Regressão realizada por decaimento exponencial para o comprimento de onda relacionado a energia de absorção de singlete para oligômeros de PEDOT por cálculos TDDFT com nível de Teoria B3LYP/6-31+G



Fonte: O Autor.

EDOT a 6-EDOT $E_G = 1,603$ eV. Os melhores resultados para E_{BG} através da metodologia TDDFT quando comparados a resultados em DFT é justificado pela melhor descrição da função de onda relacionada a orbitais de fronteira, pois os principais estados excitados são considerados no cálculo da energia de excitação de singlete, o qual tem relação direta com E_{BG} .

Verifica-se pelos resultados apresentados na Figura 4.14 e pelos valores dos coeficientes obtidos a partir da regressão linear (Tabela 4.12) a influência na descrição da energia de excitação de singlete no oligômero 1-EDOT. Como discutido nas seções 4.2.2 a 4.2.5, o oligômero 1-EDOT não representa de forma satisfatória propriedades macromoleculares, o que reflete no cálculo de E_{BG} para uma cadeia polimérica infinita através de resultados em TDDFT. Quando 1-EDOT é excluído da regressão linear, uma melhor linearidade é obtida ($R^2 = 0,994$), e o melhor resultado para a previsão de E_{BG} é alcançado ($E_{BG} = 1,603$ eV).

Assim como para E_{BG} , é possível calcular o maior comprimento de onda associado a energia de excitação de singlete através dos resultados obtidos em TDDFT. Experimentalmente, o maior comprimento de onda associado a este fenômeno é igual a 800 nm,⁶⁶ enquanto que para 6-EDOT, o resultado obtido foi de 523 nm (diferença de 272 nm, Tabela 4.10). Diferente do comportamento linear entre E_{BG} e $1/n$, a relação entre o número de oligômeros (n) e a energia de excitação de singlete em cálculos em TDDFT apresenta um comportamento exponencial entre n e Comprimento de onda. Sendo assim, a Figura 4.15 apresenta a regressão por decaimento exponencial de primeira ordem para resultados de energia de excitação de singlete onde a excitação H→L é majoritária. Como resultado

da regressão, foi gerada a seguinte Equação:

$$y = 706,04 - 566,100e^{-\left(\frac{x}{5,284}\right)} \quad (R^2 = 0,999) \quad (4.1)$$

Pela Equação 4.1, o maior valor observado para y (e assim para o comprimento de onda relacionado a energia de excitação de singlete) é igual a 706,04 nm. Na comparação desse valor com resultados experimentais ($\lambda_{max} = 800 \text{ nm}^{66}$), uma diferença de aproximadamente 100 nm foi alcançada com o uso desta regressão linear. Além disso, pelo valor calculado para $R^2 = 0,999$ é evidenciado que a regressão através do decaimento exponencial de primeira ordem representa de forma satisfatória a energia de absorção de singlete para estruturas macromoleculares a partir de pequenos oligômeros.

A tendência observada para o comprimento de onda máxima da energia de excitação de singlete também está relacionada com a discussão apresentada na seção 4.2.4. Como ficou evidenciado a formação do *bulk* molecular a partir de 6-EDOT, a qual também é evidenciada para oligômeros maiores (até 10-EDOT), acredita-se que para oligômeros não investigados (a partir de 10-EDOT) o mesmo fenômeno também ocorra. Porém, mesmo que o número de monômeros em um oligômero continue aumentando, sua influência nas propriedades eletrônicas já não terá a influência observada para pequenos oligômeros, alcançando assim a estabilidade de suas propriedades estruturais (planaridade da cadeia polimérica), e eletrônicas (corredores de cargas intramoleculares).

5 Conclusões

A investigação de polímeros condutores através de metodologias computacionais vem crescendo nas últimas décadas. Com o avanço da capacidade tecnológica de computadores pessoais, a dependência de máquinas sofisticadas e de alto custo vem sendo reduzida, sendo possível obter resultados expressivos para a compreensão dos fenômenos inerentes a condutividade desses materiais. Através de metodologias computacionais de baixo custo, fazendo o uso de computadores pessoais, este trabalho teve como principal objetivo investigar os fenômenos de transporte de carga em oligômeros de PEDOT, um dos mais promissores polímeros condutores na atualidade.

Tendo como ponto de partida a investigação estrutural de pequenos oligômeros foi possível observar a importância na escolha das metodologias empregadas na investigação teórica de semicondutores orgânicos. Para cada metodologia empregada foi observado diferentes comportamentos relacionados ao ângulo de rotação entre dois monômeros e a energia associada a eles. Além disso, observou-se a falha no cálculo dos mínimos globais pelas metodologias semi-empíricas PM7 e RM1, enquanto que somente as metodologias PM6 e DFT (nível de teoria B3LYP/6-31++G(d,p)) foram condizentes com resultados experimentais disponíveis na Literatura. Observou-se pela metodologia mais robusta computacionalmente (DFT) a alta energia associada a barreira rotacional para este material, garantindo que seus oligômeros apresentem uma estrutura predominantemente planar com relação a rotação entre cada um de seus monômeros.

Como resultado do comportamento da energia associada aos átomos pesados em cada oligômero de 1-EDOT a 10-EDOT, foi possível observar o comportamento assintótico em todas as metodologias semi-empíricas investigadas (PM6, PM7 e RM1), sendo que a estabilidade polimérica foi observada a partir de 8-EDOT para as metodologias investigadas, fornecendo informações da menor estrutura oligomérica representativa de sistemas poliméricos maiores, e também validando a investigação de propriedades estruturais por essas metodologias.

Não somente a energia associada aos átomos pesados em cada oligômero, mas também

a reprodutibilidade dos resultados obtidos para pequenos oligômeros devem ser consideradas para a escolha da melhor metodologia representativa de sistemas reais. Para tanto, foi avaliado o ângulo diedro de rotação entre os monômeros na maior geometria otimizada (10-EDOT) pelas metodologias semi-empíricas PM6, PM7 e RM1. Constatou-se a reprodutibilidade de todas as metodologias semi-empíricas, sendo que a única metodologia que descreveu corretamente a planaridade da cadeia polimérica em seus oligômeros foi a PM6. Dessa forma, apenas os oligômeros otimizados por esta metodologia foram considerados em posteriores análises.

Para uma melhor caracterização estrutural do PEDOT, foram coletados os valores dos principais comprimentos e ângulo de ligação nas estruturas investigadas pela metodologia semi-empírica PM6. Com esses dados, foi possível observar a existência de estruturas ressonantes que influenciam tanto no fenômeno de transporte de carga quanto na planaridade das estruturas moleculares observadas para este material.

Visto que as geometrias dos oligômeros de 1-EDOT a 10-EDOT foram utilizadas como ponto de partida para investigações por metodologias DFT, foi realizado o estudo da estabilização da energia de *band-gap*, verificando que houve concordância com o comportamento assintótico esperado para cálculos relacionados ao crescimento da cadeia polimérica. Em relação a distribuição dos orbitais HOMO e LUMO em cada geometria investigada, ficou evidente a redução na energia de *band-gap* com o crescimento da cadeia polimérica, sendo que o valor mais próximo de resultados experimentais foi obtido no maior oligômero investigado (10-EDOT).

Foi possível observar que a formação de *bulk* molecular ocorre a partir de 6-EDOT, estendendo-se para os demais oligômeros maiores. Também concluiu-se que o nível de energia associado ao orbital LUMO é o principal responsável pelo fenômeno de transporte de carga, pois a conexão entre cada um dos oligômeros é realizada através de sua densidade localizada molecularmente. Dessa forma, orbitais atuam no fenômeno de transporte de carga tanto intramolecular quanto intermolecular, pois sua extensa área molecular que permite a mobilidade de carga na molécula, assim como uma sobreposição com os mesmos orbitais em outras moléculas através do *π -stacking*, garantindo a capacidade condutora deste material.

Com o estudo da distribuição de carga através do Mapa de Potencial Eletrostático, é comprovada a formação de *bulk* molecular a partir de 6-EDOT por apresentar um corredor de carga que conecta monômeros não vizinhos a esses oligômeros. Por esta mesma análise, a evidência de uma barreira potencial associada aos monômeros terminais é observada, a

qual pode ser explicada pela análise do postulado mecânico-quântico do confinamento de uma partícula na caixa.

Considerando a energia de excitação de singlete calculada através da TDDFT em nível de teoria 6-31+G de 1-EDOT a 6-EDOT, observou-se o deslocamento batocrômico relacionados a menor configuração de excitação de menor energia, com redução da energia necessária para tal fenômeno em estruturas macromoleculares de PEDOT. Contudo, fica evidente que o oligômero 1-EDOT não pode ser considerado representativo do sistema macromolecular por não apresentar as características comuns aos demais oligômeros investigados. Pelo mesmo cálculo baseado na TDDFT, foi comprovada a existência de níveis de maior energia associados a excitações entre orbitais H-2, H-1 e L+1 e que, a banda larga observada experimentalmente é o resultado de excitações tanto de oligômeros de diferentes tamanhos, quanto de excitações mais energéticas que aquelas relacionadas ao *band-gap*.

Com os resultados obtidos através de Densidade de Estados, foi possível observar a reprodutibilidade dos resultados de 1-EDOT a 10-EDOT, pois todas as estruturas apresentaram a mesma localização das bandas associadas aos níveis de energia da molécula. Pela análise da região entre orbitais ocupados e desocupados tornou-se evidente que a redução da energia de *band-gap* é causada principalmente pela inserção de níveis de energia na região dos orbitais LUMO. Além disso foi possível comprovar a formação do *bulk* molecular a partir do oligômero 6-EDOT, e que a partir deste a inserção de novos monômeros não afeta significativamente as propriedades eletrônicas, como em pequenos oligômeros. Pela formação do *bulk* molecular, também justifica-se a redução da energia de excitação de singlete observada por cálculos baseados na TDDFT devido a facilidade de promoção de um estado carregado para níveis de energia desocupados.

Considerando a análise das distribuições de carga e dos níveis de energia associados a cada oligômero de 1-EDOT a 10-EDOT, bem como a formação do *bulk* molecular, foi avaliado a influência destes na previsão da energia de *band-gap* para sistemas poliméricos macromoleculares. Através de regressões lineares para 1-EDOT a 10-EDOT, e para 6-EDOT a 10-EDOT a partir dos resultados obtidos em DFT, a energia de *band-gap* foi calculada, evidenciando que a regressão linear considerando apenas oligômeros de 6-EDOT a 10-EDOT apresentou melhores resultados, justificado pela presença de *bulk* molecular. Pela aplicação da mesma regressão linear para os dados a partir da energia de excitação de singlete obtido através da TDDFT para 1-EDOT a 6-EDOT e para 2-EDOT a 6-EDOT, verificou-se que os melhores resultados são obtidos a partir da exclusão de 1-EDOT, justificado pela descrição da função de onda relacionada a esta propriedade neste

material.

Através da análise por decaimento exponencial verificado na relação direta entre o número de oligômeros e o comprimento de absorção máximo de excitação de singlete, foi comprovada a concordância entre resultados experimentais e cálculos teóricos para esta propriedade. Além disso, a análise do comprimento de absorção máximo evidenciou a influência do *bulk* molecular para oligômeros maiores que 10-EDOT, bem como a estabilização das propriedades condutoras desse material.

Por fim, conclui-se que o material semicondutor composto por oligômeros de PEDOT apresenta condutividade predominantemente em sistemas macromoleculares a partir de 6-EDOT onde é evidenciado a formação de *bulk* molecular, e que a partir deste as características condutoras foram evidenciadas através da aplicação de metodologias computacionais de baixo custo.

6 Perspectivas Futuras

A partir deste trabalho, é possível propor novos estudos baseados nas metodologias empregadas para os oligômeros de PEDOT:

- Efeito de modificações estruturais na cadeia principal de PEDOT relacionados a formação de *bulk* molecular;
- Investigação de diferentes metodologias de baixo custo computacional na previsão das geometrias planares observadas para oligômeros de PEDOT;
- Uso das regressões aplicadas a diferentes polímeros condutores em que haja o conhecimento de dados experimentais para a energia de *band-gap*;
- Estudo das interações intermoleculares entre oligômeros de PEDOT através de cálculos baseados em DFT e em Dinâmica Molecular para elucidar o fenômeno de formação de *bulk* intermolecular entre oligômeros de PEDOT.

Referências Bibliográficas

- 1 COROPCEANU, V.; CORNIL, J.; FILHO, D. A. da S.; OLIVIER, Y.; SILBEY, R.; BREDAS, J.-L. Charge Transport in Organic Semiconductors. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 4, p. 926–952, 2007. ISSN 0009-2665.
- 2 SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; MACDIARMID, A. G.; CHIANG, C. K.; HEEGER, A. J. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, $(\text{CH})_x$. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 16, p. 578–580, jan. 1977. ISSN 0022-4936.
- 3 KIEBOOMS, R.; MENON, R.; LEE, K. Chapter 1 - synthesis, electrical, and optical properties of conjugated polymers. In: NALWA, H. S. (Ed.). **Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices**. Burlington: Academic Press, 2001. p. 1 – 102. ISBN 978-0-12-513745-4.
- 4 GROENENDAAL, L.; JONAS, F.; FREITAG, D.; PIELARTZIK, H.; REYNOLDS, J. R. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future. **Advanced Materials**, v. 12, n. 7, p. 481–494, 2000. ISSN 1521-4095.
- 5 DENG, H.; LIN, L.; JI, M.; ZHANG, S.; YANG, M.; FU, Q. Progress on the morphological control of conductive network in conductive polymer composites and the use as electroactive multifunctional materials. **Progress in Polymer Science**, v. 39, n. 4, p. 627–655, 2014. ISSN 0079-6700.
- 6 REZENDE, S. M. **Física de Materiais e Dispositivos Eletrônicos**. [S.l.]: Universidade UFPE, 1996.
- 7 BREDAS, J. L.; CALBERT, J. P.; FILHO, D. A. da S.; CORNIL, J. Organic semiconductors: A theoretical characterization of the basic parameters governing charge transport. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 99, n. 9, p. 5804–5809, 2002.
- 8 SCHON, J.; KLOC, C.; BATLOGG, B. Universal crossover from band to hopping conduction in molecular organic semiconductors (Retraction of vol 86, pg 3843, 2001). **PHYSICAL REVIEW LETTERS**, AMER PHYSICAL SOC, ONE PHYSICS ELLIPSE, COLLEGE PK, MD 20740-3844 USA, 89, n. 28, DEC 31 2002. ISSN 0031-9007.
- 9 HOROWITZ, G.; HAJLAOUI, R.; BOURGUIGA, R.; HAJLAOUI, M. Theory of the organic field-effect transistor. **Synthetic Metals**, v. 101, p. 401 – 404, 1999. ISSN 0379-6779. International Conference on Science and Technology of Synthetic.
- 10 NEWMAN, C. R.; FRISBIE, C. D.; FILHO, D. A. da S.; BREDAS, J.-L.; EWBANK, P. C.; MANN, K. R. Introduction to Organic Thin Film Transistors and Design of n-Channel Organic Semiconductors. **Chemistry of Materials**, v. 16, n. 23, p. 4436–4451, nov. 2004. ISSN 0897-4756.

- 11 DENG, L.; SHEN, W.; XIE, X.; JIANG, L.; LIU, B.; LI, M. Molecular designing and dft investigation of novel alternating donor-acceptor dibenzo[b,d]thiophen-based systems: from monomer to polymer. **Structural Chemistry**, Springer US, v. 23, n. 1, p. 97–106, 2012. ISSN 1040-0400.
- 12 CORUH, A.; YILMAZ, F.; SENGEZ, B.; KURT, M.; CINAR, M.; KARABACAK, M. Synthesis, molecular conformation, vibrational, electronic transition, and chemical shift assignments of 4-(thiophene-3-ylmethoxy)phthalonitrile: a combined experimental and theoretical analysis. **Structural Chemistry**, Springer US, v. 22, n. 1, p. 45–56, 2011. ISSN 1040-0400.
- 13 VASCHETTO, M.; RETAMAL, B.; CONTRERAS, M.; ZAGAL, J.; BULHÕES, L. Theoretical studies of physicochemical properties of aniline oligomers: analysis of counterion influence. **Structural Chemistry**, Kluwer Academic Publishers-Plenum Publishers, v. 6, n. 2, p. 131–140, 1995. ISSN 1040-0400.
- 14 FILATOV, M. Ensemble DFT Approach to Excited States of Strongly Correlated Molecular Systems. In: Ferre, N and Filatov, M and HuixRotllant, M (Ed.). **DENSITY-FUNCTIONAL METHODS FOR EXCITED STATES**. [S.l.: s.n.], 2016, (Topics in Current Chemistry, 368). p. 97–124. ISBN 978-3-319-22081-9; 978-3-319-22080-2.
- 15 MISHRA, A.; MA, C.-Q.; BAUERLE, P. Functional Oligothiophenes: Molecular Design for Multidimensional Nanoarchitectures and Their Applications. **Chemical Reviews**, v. 109, n. 3, p. 1141–1276, mar. 2009. ISSN 0009-2665.
- 16 STOYANOV, S. R.; VILLEGAS, J. M.; RILLEMA, D. P. The charge transfer band solvent-dependence of [ru(bpy)₂(cnx)cl]⁺, cnx=2,6-dimethylphenylisocyanide: a polarizable continuum model/time-dependent density functional theory study. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 7, n. 7, p. 838 – 841, 2004. ISSN 1387-7003.
- 17 KUNDRAT, M. D.; ; AUTSCHBACH, J. Time dependent density functional theory modeling of chiroptical properties of small amino acids in solution. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 110, n. 11, p. 4115–4123, 2006.
- 18 TACHIKAWA, H.; IYAMA, T. Td-dft calculations of the potential energy curves for the trans-cis photo-isomerization of protonated schiff base of retinal. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 76, p. 55 – 60, 2004. ISSN 1011-1344.
- 19 JACQUEMIN, D.; PREAT, J.; WATHELET, V.; PERPÈTE, E. A. Time-dependent density functional theory determination of the absorption spectra of naphthoquinones. **Chemical Physics**, v. 328, p. 324 – 332, 2006. ISSN 0301-0104.
- 20 STEWART, J. J. P. **MOPAC2012, Stewart Computational Chemistry**. 2008. Disponível em: <<http://openmopac.net/>>.
- 21 STEWART, J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters. **Journal of Molecular Modeling**, v. 19, n. 1, p. 1–32, nov. 2012. ISSN 1610-2940, 0948-5023.
- 22 PRUITT, S. R.; STEINMANN, C.; JENSEN, J. H.; GORDON, M. S. Fully Integrated Effective Fragment Molecular Orbital Method. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 9, n. 5, p. 2235–2249, 2013. ISSN 1549-9618.

- 23 ROCHA, G. B.; FREIRE, R. O.; SIMAS, A. M.; STEWART, J. J. P. RM1: A reparameterization of AM1 for H, C, N, O, P, S, F, Cl, Br, and I. **Journal of Computational Chemistry**, v. 27, n. 10, p. 1101–1111, jul. 2006. ISSN 1096-987X.
- 24 STEWART, J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements. **Journal of Molecular Modeling**, v. 13, n. 12, p. 1173–1213, set. 2007. ISSN 1610-2940, 0948-5023.
- 25 ATKINS, P.; PAULA, J. de. **Physical Chemistry**. eighth. [S.l.]: Oxford University Press, 2006.
- 26 DREUW, A.; HEAD-GORDON, M. Single-reference ab initio methods for the calculation of excited states of large molecules. **Chemical Reviews**, v. 105, n. 11, p. 4009–4037, 2005. PMID: 16277369.
- 27 ELLIOTT, P.; FURCHE, F.; BURKE, K. Excited states from time-dependent density functional theory. In: _____. **Reviews in Computational Chemistry**. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc., 2009. p. 91–165. ISBN 9780470399545.
- 28 HU, Z.; AUTSCHBACH, J.; JENSEN, L. Simulation of resonance hyper-rayleigh scattering of molecules and metal clusters using a time-dependent density functional theory approach. **The Journal of Chemical Physics**, v. 141, n. 12, 2014.
- 29 RUDOLPH, M.; ZIEGLER, T.; AUTSCHBACH, J. Time-dependent density functional theory applied to ligand-field excitations and their circular dichroism in some transition metal complexes. **Chemical Physics**, v. 391, n. 1, p. 92 – 100, 2011. ISSN 0301-0104. Open problems and new solutions in time dependent density functional theory.
- 30 YANG, B.; ZHANG, Q.; ZHONG, J.; HUANG, S.; ZHANG, H.-X. Time-dependent density functional theory investigate the effect of arylacetylide chain length of cyclometalated pt(ii) complexes. **Synthetic Metals**, v. 162, p. 670 – 676, 2012. ISSN 0379-6779.
- 31 STENER, M.; FRONZONI, G.; DECLEVA, P. Time dependent density functional theory description of giant resonances in transition metal complexes: The photoionization dynamics of cr(co)6. **Chemical Physics**, v. 361, p. 49 – 60, 2009. ISSN 0301-0104.
- 32 HAMAGUCHI, T.; KURASHIGE, Y.; ANDO, I. Identification of various electrochemical processes in the ruthenium complexes with a redox-active ligand by in situ spectroscopy and time-dependent density functional theory calculations. **Inorganica Chimica Acta**, v. 405, p. 410 – 414, 2013. ISSN 0020-1693.
- 33 HUIX-ROTLLANT, M.; FERRE, N. Triplet state photochemistry and the three-state crossing of acetophenone within time-dependent density-functional theory. **The Journal of Chemical Physics**, v. 140, n. 13, 2014.
- 34 DOMINIKOWSKA, J.; DOMAGALA, M.; PALUSIAK, M. Uv-vis spectra of singlet state cationic polycyclic aromatic hydrocarbons: Time-dependent density functional theory study. **The Journal of Chemical Physics**, v. 140, n. 4, 2014.
- 35 IMAMURA, Y.; KAMIYA, M.; NAKAJIMA, T. Two-component relativistic time-dependent density functional theory study on spin-forbidden transitions for metal polypyridyl complexes. **Chemical Physics Letters**, v. 635, p. 152 – 156, 2015. ISSN 0009-2614.

- 36 QI, D.; ZHANG, L.; JIANG, J. Toward panchromatic organic functional molecules: Density functional theory study on the nature of the broad uv-vis-nir spectra of substituted tetra(azulene)porphyrins. **Journal of Molecular Graphics and Modelling**, v. 38, p. 304 – 313, 2012. ISSN 1093-3263.
- 37 KITYK, A. Charge transfer optical absorption and fluorescence emission of 4-(9-acridyl)julolidine from long-range-corrected time dependent density functional theory in polarizable continuum approach. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 128, p. 370 – 376, 2014. ISSN 1386-1425.
- 38 SHALABI, A.; MAHDY, A. E.; TAHA, H.; SOLIMAN, K. The effects of macrocycle and anchoring group replacements on the performance of porphyrin based sensitizer: {DFT} and td-dft study. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 76, p. 22 – 33, 2015. ISSN 0022-3697.
- 39 ZHANG, M.-J.; GUO, Y.-R.; FANG, G.-Z.; PAN, Q.-J. Dft/td-dft studies on structural and spectroscopic properties of metalloporphyrin complexes: A design of ruthenium porphyrin photosensitizer. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 1019, p. 94 – 100, 2013. ISSN 2210-271X.
- 40 TIAN, D.; QU, P.; XU, L. {TDDFT} study on intermolecular hydrogen bond of photoexcited hydroxy coumarin/methyl imidazole. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 294, p. 81 – 87, 2014. ISSN 1010-6030.
- 41 ENAMULLAH, M.; ISLAM, M. K.; HALIM, M. A.; JANIAK, C. Syntheses, spectroscopy, x-ray and dft/tddft investigations of rh($\hat{I}$ -4-cod)-enantiopure aminocarboxylate complexes. **Journal of Molecular Structure**, v. 1099, p. 154 – 162, 2015. ISSN 0022-2860.
- 42 LI, H.; SHI, Y.; YIN, H.; WANG, Y.; CONG, L.; JIN, M.; DING, D. New insights into the solvent-assisted excited-state double proton transfer of 2-(1h-pyrazol-5-yl)pyridine with alcoholic partners: A {TDDFT} investigation. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 141, p. 211 – 215, 2015. ISSN 1386-1425.
- 43 ZHANG, Y.; HUA, W.; BENNETT, K.; MUKAMEL, S. Nonlinear spectroscopy of core and valence excitations using short x-ray pulses: Simulation challenges. In: FERRE, N.; FILATOV, M.; HUIX-ROTLANT, M. (Ed.). **Density-Functional Methods for Excited States**. [S.l.]: Springer International Publishing, 2016, (Topics in Current Chemistry, v. 368). p. 273–345. ISBN 978-3-319-22080-2.
- 44 DADSETANI, M.; OMIDI, A. First principles study of linear and nonlinear optical properties of 2-aminofluorene (c13h11n). **Journal of Electronic Materials**, Springer US, v. 44, n. 12, p. 4940–4952, 2015. ISSN 0361-5235.
- 45 DADSETANI, M.; OMIDI, A. Linear and nonlinear optical properties of 3-nitroaniline (m-na) and 4-nitroaniline (p-na) crystals: A dft/tddft study. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 85, p. 117 – 131, 2015. ISSN 0022-3697.
- 46 JEROME, J. W. Time dependent closed quantum systems: Nonlinear kohn-sham potential operators and weak solutions. **Journal of Mathematical Analysis and Applications**, v. 429, n. 2, p. 995 – 1006, 2015. ISSN 0022-247X.

- 47 LIANG, D.; TANG, S.; KANG, L.; LIU, J.; JIN, R. Theoretical study of the optical, electronic, and charge-transfer properties of 1,2,4,5-tetrakis(phenylethynyl)benzene derivatives for solar cell applications. **Molecular Physics**, v. 111, n. 3, p. 465–473, 2013. ISSN 0026-8976.
- 48 ZHAO, C.; WANG, W.; MA, Y. Molecular design toward good hole transport materials based on anthra[2,3-c]thiophene: A theoretical investigation. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 1010, p. 25–31, 2013. ISSN 2210-271X.
- 49 JENSEN, J. H. **Molecular modeling basics**. [S.l.]: CRC Press, 2010.
- 50 SCHAFTENAAR, G.; NOORDIK, J. H. Molden: a pre- and post-processing program for molecular and electronic structures. **Journal of Computer-Aided Molecular Design**, v. 14, n. 2, p. 123–134, fev. 2000. ISSN 0920-654X, 1573-4951.
- 51 HANSON, R. M.; PRILUSKY, J.; RENJIAN, Z.; NAKANE, T.; SUSSMAN, J. L. JSmol and the Next-Generation Web-Based Representation of 3d Molecular Structure as Applied to Proteopedia. **Israel Journal of Chemistry**, v. 53, n. 3-4, p. 207–216, 2013. ISSN 1869-5868.
- 52 VASILIEF, I.; BESCH, S. **QtiPlot - Data Analysis and Scientific Visualisation**. 2015. Disponível em: <<http://www.qtiplot.com/index.html>>.
- 53 ALLOUCHE, A.-R. Gabedit - a graphical user interface for computational chemistry softwares. **Journal of Computational Chemistry**, Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, v. 32, n. 1, p. 174–182, 2011. ISSN 1096-987X.
- 54 O'BOYLE, N. M.; TENDERHOLT, A. L.; LANGNER, K. M. cclib: A library for package-independent computational chemistry algorithms. **Journal of Computational Chemistry**, Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, v. 29, n. 5, p. 839–845, 2008. ISSN 1096-987X.
- 55 TOUHAMI, A.; CHAABANE, R. B.; ALLOUCHE, A. Theoretical investigation on electronic, optical, and charge transport properties of new anthracene derivatives. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 1073, p. 123 – 130, 2015. ISSN 2210-271X.
- 56 KARUNARATHNA, A.; SAEBO, S. Computational studies of pi-pi interactions in dimers of heterosubstituted sumanenes. **Structural Chemistry**, Springer US, v. 26, n. 5-6, p. 1689–1695, 2015. ISSN 1040-0400.
- 57 MINAEVA, V. A.; BARYSHNIKOV, G. V.; MINAEV, B. F.; KARAUSH, N. N.; XIONG, X.-D.; LI, M.-D.; PHILLIPS, D. L.; WONG, H. N. Structure and spectroscopic characterization of tetrathia- and tetraselena[8]circulenes as a new class of polyaromatic heterocycles. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 151, p. 247 – 261, 2015. ISSN 1386-1425.
- 58 BACHRACH, S. M. **Computational Organic Chemistry**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2014.
- 59 CSIZMADIA, I. G. **Computational Advances in Organic Chemistry: Molecular Structure and Reactivity**. [S.l.]: Springer Netherlands, 1991.

- 60 DYKSTRA, C. E.; FRENKING, G.; KIM, K. S.; SCUSERIA, G. E. **Theory and Applications of Computational Chemistry**. [S.l.]: Elsevier, 2005.
- 61 LEWARS, E. G. **Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics**. [S.l.]: Springer International Publishing, 2011.
- 62 ROGERS, D. W. **Computational Chemistry Using the PC**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2003.
- 63 KIM, E.-G.; BREDAS, J.-L. Electronic Evolution of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT): From the Isolated Chain to the Pristine and Heavily Doped Crystals. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 50, p. 16880–16889, 2008. ISSN 0002-7863.
- 64 FOSSEY, S. A.; BRUNO, F. F.; KUMAR, J.; SAMUELSON, L. A. Conformational analysis of the conducting copolymer poly(3,4-ethylenedioxythiophene-co-pyrrole). **Synthetic Metals**, v. 159, n. 14, p. 1409–1413, jul. 2009. ISSN 0379-6779.
- 65 GIRO, R.; GALVÃO, D. S. Semiempirical studies of the electronic structure of polyphenylene sulfide phenyleneamine. **International Journal of Quantum Chemistry**, Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, v. 95, n. 3, p. 252–259, 2003. ISSN 1097-461X.
- 66 SILVA, K. M. N. de; HWANG, E.; SEREM, W. K.; FRONCZEK, F. R.; GARNO, J. C.; NESTEROV, E. E. Long-chain 3,4-ethylenedioxythiophene/thiophene oligomers and semiconducting thin films prepared by their electropolymerization. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 4, n. 10, p. 5430–5441, 2012. PMID: 22970915.
- 67 SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Organic chemistry**. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc., 2011.
- 68 ROPP, R. C. **Solid State Chemistry**. [S.l.]: Elsevier, 2003.
- 69 WASSERBERG, D.; J., S. C.; MESKERS, R. A. J. J.; MENA-OSTERITZ, E.; BAUERLE, P. High-resolution electronic spectra of ethylenedioxythiophene oligomers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 51, p. 17007–17017, 2006.
- 70 HEDSTRÖM, S.; PERSSON, P. Quantum chemical calculations of side-group stacking and electronic properties in thiophene-quinoxaline polymers. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 51, p. 26700–26706, 2012.