

Camila Berlim Schneider

Estudo das propriedades fotofísicas de um copolímero com blocos fluoreno-vinileno-fenileno e fluoreno-benzotiadiazol

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção de grau de Mestre. Área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais – PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Wido Herwig Schreiner

Curitiba

2014

S358e

Schneider, Camila Berlim

Estudo das propriedades fotofísicas de um copolímero com blocos fluoreno-vinileno-fenileno e fluoreno-benzotiadiazol / Camila Berlim Schneider. – Curitiba, 2014.

73f. : il. color. ; 30 cm.

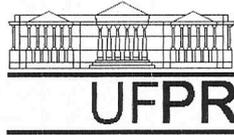
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE, 2014.

Orientador: Wido Herwig Schreiner.

Bibliografia: p. 71-73.

1. Copolímeros. 2. Química quântica. 3. Físico-química. I. Universidade Federal do Paraná. II. Schreiner, Wido Herwig. III. Título.

CDD: 541.28



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais- PIPE
Setor de Tecnologia

RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos vinte e quatro dias do mês de abril de 2014, na Sala de Video Conferências do CESEC - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pela Prof.^a Dr.^a Ana Sofia Clímaco Monteiro de Oliveira, coordenadora do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a ducentésima septuagésima segunda defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Prof. Dr. Wido H. Schreiner (UFPR), Paula Cristina Rodrigues (UTFPR), Leandra Franciscato Campo (UFRGS). Às 14:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando a candidata **CAMILA BERLIM SCHNEIDER** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada **“ESTUDO DAS PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS DE UM COPOLÍMERO COM BLOCOS FLUORENO-VINILENO-FENILENO E FLUORENO-BENZOTIADIAZOL”**. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de argüição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a argüição, a banca decidiu pela aprovação do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

Curitiba, 24 de abril de 2014.

Prof. Dr. Wido H. Schreiner
Orientador

Prof.ª Dr.ª Paula Cristina Rodrigues
Examinador

Prof.ª Dr.ª Leandra Franciscato Campo
Examinador

Prof.ª Dr.ª Ana Sofia C. M. d'Oliveira
Coordenadora do PIPE

Resumo

Estudar copolímeros tem sido uma estratégia muito utilizada em diversas áreas da ciência e tecnologia, pois os copolímeros favorecem o surgimento de propriedades que não são encontradas em polímeros com apenas uma unidade de repetição. No contexto do estudo de sistemas moleculares complexos, a Teoria do Funcional de Densidade se mostra favorável na descrição de propriedades físicas, como, por exemplo, estruturas e transições eletrônicas. Na presente dissertação foi estudado um copolímero com unidades de fluoreno-vinileno-fenileno e fluoreno-benzotiadiazol, tentando identificar, através de simulações teóricas, características semelhantes às encontradas na experiência. Foram realizados cálculos de absorção, utilizando a Teoria do Funcional de Densidade e o método semi-empírico ZINDO, para o copolímero e, separadamente, para as unidades que o constituem. Os cálculos foram realizados usando um programa muito conhecido na comunidade científica denominado *Gaussian*. A teoria foi aplicada utilizando funções de base do tipo gaussiana e, funcionais híbridos já consagrados nesta área. Através destes métodos foi possível encontrar diferentes geometrias que fornecem resultados muito semelhantes aos descritos pela experiência. Neste trabalho também é comprovado o perfil aceitador do grupo funcional benzotiadiazol, através das representações dos orbitais moleculares HOMO e LUMO.

Abstract

Studying copolymers has been a widely used strategy in various areas of science and technology. Therefore it favors the emergence of properties which are not found in polymers with one repeating unit. Within the study of complex molecular systems, the Density Functional Theory is useful in describing physical properties such as structures and electronic transitions. In this dissertation a copolymer with units of fluorene-vinylene-phenylene and fluorene-benzodithiazole is studied trying to identify through theoretical simulations characteristics similar to those found in experiment. Calculations were performed using the absorption Theory Density Functional and ZINDO semi-empirical method for the copolymer and separately for the units that constitute it. The calculations were performed using well known software in scientific community called *Gaussian*. The theory was applied using basis functions of gaussian type and functional hybrids already established in this area. Through these methods it was possible to find different geometries that provide results very similar to described by experience. In this work is it also proved the profile of the acceptor functional group benzodithiazole through the representations of the molecular orbitals HOMO and LUMO.

Conteúdo

Lista de figuras	iii
Lista de tabelas	ix
1 Introdução	1
2 Fundamentação	5
2.1 Sistemas moleculares	5
2.1.1 Conceitos sobre polímeros e copolímeros	5
2.1.2 Orbitais moleculares	7
2.1.3 Espectros de absorção e emissão	8
2.2 Método Hartree-Fock	9
2.2.1 A Aproximação Born-Oppenheimer	10
2.2.2 Determinantes de Slater e o método de Hartree-Fock	13
2.3 Teoria do Funcional de Densidade	14
2.3.1 Fundamentação teórica	14
2.3.2 O modelo de Thomas-Fermi	16
2.3.3 Teorema de Hohenberg-Kohn	16
2.3.4 Equações de Kohn-Sham	19
2.3.5 Aproximações para $E_{xc}[\rho]$	22
2.3.6 Funções de base	23
3 Métodos	25
3.1 Descrição do problema	25
3.2 Etapas das simulações teóricas	30
3.3 Detalhes sobre programas de química computacional	32
3.3.1 <i>HyperChem e Molden</i>	32
3.3.2 <i>Gaussian 09 e Gamess</i>	33
3.3.3 <i>MacMolPlt, GaussSum e GaussView</i>	33

3.4	Exemplo de um arquivo de entrada	34
4	Resultados e Discussões	36
4.1	Unidade de fluoreno-benzotiadiazol - LaPPS 40	36
4.1.1	Resultados já publicados	36
4.1.2	Novas considerações	38
4.2	Unidade de fluoreno-vinileno-fenileno - LaPPS 42	40
4.3	Copolímero com unidades de fluoreno-benzotiadiazol e fluoreno-vinileno- fenileno - LaPPS 52	47
4.4	Sequência de Fibonacci	61
5	Conclusões	68
	Referências bibliográficas	71

Lista de Figuras

2.1	Tipos de moléculas poliméricas: a) linear; b) ramificado; c) com ramificações em estrela; d) escalar; e)grafitizado ou enxertado; f) semi-escalar; g) com ligações cruzadas ou reticulado	6
2.2	Tipos de copolímeros.	7
2.3	Níveis de energia de um diagrama de orbital molecular em uma ligação dupla entre carbonos. A diferença de energia entre os estados ligante e anti-ligante é menor em uma ligação π comparada a uma ligação σ	8
2.4	Procedimento autoconsistente	21
3.1	Copolímero (LaPPS 52) com unidades de fluoreno-vinileno-fenileno (esquerda - LaPPS42)) e fluoreno-benzotiadiazol (direita - LaPPS40)	25
3.2	Unidade de fluoreno-vinileno-fenileno com grupos substituintes representados por moléculas	26
3.3	Unidade de fluoreno-benzotiadiazol com grupos substituintes representados por moléculas	26
3.4	Unidade de fluoreno-vinileno-fenileno com grupos substituintes substituídos por hidrogênio	27
3.5	Unidade de fluoreno-benzotiadiazol com grupos substituintes substituídos por hidrogênio	27
3.6	Unidade de fluoreno.	27
3.7	Unidade de fenileno-vinileno.	28
3.8	Unidade de fenileno.	28
3.9	Unidade de benzotiadiazol.	28
3.10	Espectros de emissão e absorção para os polímeros de LaPPS 40 e LaPPS 42	29
3.11	Espectro de emissão normalizado do LaPPS 52 em diferentes concentrações (solução em $CHCl_3$)	29
3.12	Espectro de absorção normalizado do LaPPS 52 em diferentes concentrações (solução em $CHCl_3$)	30

3.13	Unidade de LaPPS 42 antes do processo de otimização de geometria. A estrutura é plana. Esta não é a configuração mais estável.	31
3.14	Unidade de LaPPS 42 depois do processo de otimização de geometria. A estrutura apresenta uma torção. Esta é a configuração mais estável (menor energia).	31
3.15	Exemplo de input para a molécula de C_2H_4O	34
3.16	Conformação utilizada para a molécula de C_2H_4O	35
4.1	Rota de síntese para LaPPS 40	36
4.2	Níveis de energia dos orbitais HOMO e LUMO para LaPPS 40	37
4.3	Espectro de absorção teórico para LaPPS 40	38
4.4	Espectro de absorção para tetrâmero de LaPPS 40 - espectro deslocado.	39
4.5	Espectro de absorção para tetrâmero de LaPPS 40 - espectro compatível com a experiência.	40
4.6	Tetrâmero com unidades de fluoreno-vinileno-fenileno. Grupos Substituintes substituídos por hidrogênio.	41
4.7	Representação do orbital molecular HOMO para o tetrâmero com unidades de fluoreno-vinileno-fenileno. Grupos Substituintes substituídos por hidrogênio.	42
4.8	Representação do orbital molecular LUMO para o tetrâmero com unidades de fluoreno-vinileno-fenileno. Grupos Substituintes substituídos por hidrogênio.	42
4.9	Espectro de absorção para LaPPS 42 com grupos substituintes substituídos por hidrogênio.	43
4.10	Tetrâmero com unidades de fluoreno-vinileno-fenileno. Grupos Substituintes substituídos por moléculas.	44
4.11	Representação do orbital molecular HOMO para o tetrâmero com unidades de fluoreno-vinileno-fenileno. Grupos Substituintes substituídos por moléculas.	44
4.12	Representação do orbital molecular LUMO para o tetrâmero com unidades de fluoreno-vinileno-fenileno. Grupos Substituintes substituídos por moléculas.	45
4.13	Espectro de absorção para LaPPS 42 com grupos substituintes representados por moléculas.	45
4.14	Densidade de estados para o tetrâmero com unidades de fluoreno-vinileno-fenileno. Grupos Substituintes substituídos por moléculas.	46
4.15	Densidade de estados para o tetrâmero com unidades de fluoreno-vinileno-fenileno. Grupos Substituintes substituídos por hidrogênio.	47
4.16	Geometria com uma unidade de fluoreno-benzotiadiazol e uma unidade de fluoreno-vinileno-fenileno. Grupos Substituintes substituídos por hidrogênio.	48

4.17	Representação do orbital molecular HOMO para a geometria com uma unidade de fluoreno-benzotiadiazol e uma unidade de fluoreno-vinileno-fenileno. Grupos Substituintes substituídos por hidrogênio.	48
4.18	Representação do orbital molecular LUMO para a geometria com uma unidade de fluoreno-benzotiadiazol e uma unidade de fluoreno-vinileno-fenileno. Grupos Substituintes substituídos por hidrogênio.	49
4.19	Geometria com uma unidade de fluoreno-benzotiadiazol e uma unidade de fluoreno-vinileno-fenileno. Grupos Substituintes substituídos por hidrogênio. A ordem das unidades, em relação as figuras anteriores, encontra-se invertida.	49
4.20	Representação do orbital molecular HOMO para a geometria com uma unidade de fluoreno-benzotiadiazol e uma unidade de fluoreno-vinileno-fenileno. Grupos Substituintes substituídos por hidrogênio. Estrutura com unidades invertidas. .	50
4.21	Representação do orbital molecular LUMO para a geometria com uma unidade de fluoreno-benzotiadiazol e uma unidade de fluoreno-vinileno-fenileno. Grupos Substituintes substituídos por hidrogênio. Estrutura com unidades invertidas . .	50
4.22	Estrutura com uma unidade de LaPPS 42 e uma unidade de LaPPS 40, sendo que a unidade de LaPPS 40 é ligada a outra unidade pelo grupo funcional benzotiadiazol. Grupos Substituintes substituídos por hidrogênio.	51
4.23	Estrutura com uma unidade de LaPPS 42 e uma unidade de LaPPS 40, sendo que a unidade de LaPPS 40 é ligada a outra unidade pelo grupo funcional fluoreno. Grupos Substituintes substituídos por hidrogênio.	51
4.24	A curva azul representa o espectro de absorção para a estrutura com uma unidade de LaPPS 42 e uma unidade de LaPPS 40, sendo que a unidade de LaPPS 40 é ligada a outra unidade pelo grupo funcional benzotiadiazol. A curva vermelha representa o espectro de absorção para a estrutura com uma unidade de LaPPS 42 e uma unidade de LaPPS 40, sendo que a unidade de LaPPS 40 é ligada a outra unidade pelo grupo funcional fluoreno. Grupos Substituintes substituídos por hidrogênio.	52
4.25	Espectro de absorção para a estrutura com duas unidades de LaPPS 42 e uma unidade de LaPPS 40, sendo que a unidade de LaPPS 40 é ligada a outra unidade pelo grupo funcional benzotiadiazol. Grupos Substituintes substituídos por hidrogênio.	53
4.26	Estrutura com duas unidades de LaPPS 42 e uma unidade de LaPPS 40, sendo que a unidade de LaPPS 40 é ligada a outra unidade pelo grupo funcional benzotiadiazol. Grupos Substituintes substituídos por hidrogênio.	53

4.27	Espectro de absorção para a estrutura com três unidades de LaPPS 42 e uma unidade de LaPPS 40, sendo que a unidade de LaPPS 40 é ligada a outra unidade pelo grupo funcional benzotiadiazol. Grupos Substituintes substituídos por hidrogênio.	54
4.28	Estrutura com três unidades de LaPPS 42 e uma unidade de LaPPS 40, sendo que a unidade de LaPPS 40 é ligada a outra unidade pelo grupo funcional benzotiadiazol. Grupos Substituintes substituídos por hidrogênio.	54
4.29	Espectro de absorção para a estrutura com duas unidades de LaPPS 42 e uma unidade de LaPPS 40, sendo que a unidade de LaPPS 40 é ligada a outra unidade pelo grupo funcional fluoreno. Grupos Substituintes substituídos por hidrogênio.	55
4.30	Estrutura com duas unidades de LaPPS 42 e uma unidade de LaPPS 40, sendo que a unidade de LaPPS 40 é ligada a outra unidade pelo grupo funcional fluoreno. Grupos Substituintes substituídos por hidrogênio.	55
4.31	Espectro de absorção para a estrutura com uma unidade de LaPPS 42 e três unidades de LaPPS 40. Grupos Substituintes substituídos por hidrogênio. . . .	56
4.32	Estrutura com uma unidade de LaPPS 42 e três unidades de LaPPS 40. Grupos Substituintes substituídos por hidrogênio.	56
4.33	A curva vermelha representa o espectro de absorção para a estrutura com uma unidade de LaPPS 42 e uma unidade de LaPPS 40, sendo que a unidade de LaPPS 40 é ligada a outra unidade pelo grupo funcional benzotiadiazol. Grupos Substituintes substituídos por moléculas. A curva azul representa o espectro de absorção para a estrutura com uma unidade de LaPPS 42 e uma unidade de LaPPS 40, sendo que a unidade de LaPPS 40 é ligada a outra unidade pelo grupo funcional benzotiadiazol. Grupos Substituintes substituídos por hidrogênio.	57
4.34	A curva vermelha representa o espectro de absorção para a estrutura com duas unidades de LaPPS 42 e uma unidade de LaPPS 40, sendo que a unidade de LaPPS 40 é ligada a outra unidade pelo grupo funcional fluoreno. Grupos Substituintes substituídos por moléculas. A curva azul representa o espectro de absorção para a estrutura com duas unidades de LaPPS 42 e uma unidade de LaPPS 40, sendo que a unidade de LaPPS 40 é ligada a outra unidade pelo grupo funcional fluoreno. Grupos Substituintes substituídos por hidrogênio. . .	58
4.35	Estrutura com duas unidades de LaPPS 42 e uma unidade de LaPPS 40, sendo que a unidade de LaPPS 40 é ligada a outra unidade pelo grupo funcional fluoreno. Grupos Substituintes substituídos por hidrogênio.	58

4.36	Representação do orbital molecular HOMO para a estrutura com duas unidades de LaPPS 42 e uma unidade de LaPPS 40, sendo que a unidade de LaPPS 40 é ligada a outra unidade pelo grupo funcional fluoreno. Grupos Substituintes substituídos por hidrogênio.	59
4.37	Representação do orbital molecular LUMO para a estrutura com duas unidades de LaPPS 42 e uma unidade de LaPPS 40, sendo que a unidade de LaPPS 40 é ligada a outra unidade pelo grupo funcional fluoreno. Grupos Substituintes substituídos por hidrogênio.	59
4.38	Estrutura com duas unidades de LaPPS 42 e uma unidade de LaPPS 40, sendo que a unidade de LaPPS 40 é ligada a outra unidade pelo grupo funcional fluoreno. Grupos Substituintes substituídos por moléculas.	60
4.39	Representação do orbital molecular HOMO para a estrutura com duas unidades de LaPPS 42 e uma unidade de LaPPS 40, sendo que a unidade de LaPPS 40 é ligada a outra unidade pelo grupo funcional fluoreno. Grupos Substituintes substituídos por moléculas.	60
4.40	Representação do orbital molecular LUMO para a estrutura com duas unidades de LaPPS 42 e uma unidade de LaPPS 40, sendo que a unidade de LaPPS 40 é ligada a outra unidade pelo grupo funcional fluoreno. Grupos Substituintes substituídos por moléculas.	60
4.41	Espectro de absorção para a estrutura com uma unidade de fluoreno-benzotriazol. Grupos Substituintes substituídos por hidrogênio.	62
4.42	Espectro de absorção para a estrutura com duas unidades de fluoreno-vinileno-fenileno. Grupos Substituintes substituídos por hidrogênio.	62
4.43	Espectro de absorção para a estrutura com duas unidades de LaPPS 42 e uma unidade de LaPPS 40, sendo que a unidade de LaPPS 40 é ligada a outra unidade pelo grupo funcional benzotriazol. Grupos Substituintes substituídos por hidrogênio.	63
4.44	Espectro de absorção para a estrutura com quatro unidades de LaPPS 42 e uma unidade de LaPPS 40. Grupos Substituintes substituídos por hidrogênio.	63
4.45	Espectro de absorção para a estrutura com seis unidades de LaPPS 42 e duas unidades de LaPPS 40. Grupos Substituintes substituídos por hidrogênio.	64
4.46	Espectro de absorção para a estrutura com duas unidades de fluoreno-benzotriazol. Grupos Substituintes substituídos por hidrogênio.	65
4.47	Espectro de absorção para a estrutura com três unidades de fluoreno-vinileno-fenileno. Grupos Substituintes substituídos por hidrogênio.	65

4.48	Espectro de absorção para a estrutura com três unidades de LaPPS 42 e duas unidades de LaPPS 40. Grupos Substituintes substituídos por hidrogênio. . . .	66
4.49	Espectro de absorção para a estrutura com seis unidades de LaPPS 42 e duas unidades de LaPPS 40. Grupos Substituintes substituídos por hidrogênio. . . .	66

Lista de Tabelas

4.1	Valores de energia para os orbitais moleculares HOMO e LUMO referentes ao LaPPS 42 com os grupos substituintes substituídos por hidrogênio	41
4.2	Valores de energia para os orbitais moleculares HOMO e LUMO referentes ao LaPPS 42 com grupos substituintes representados por moléculas	44

Capítulo 1

Introdução

Prever propriedades moleculares quantitativamente ou tendências qualitativas e explicar a natureza da ligação química estão entre os principais objetivos da química quântica. Comumente fazemos uso das ferramentas da mecânica quântica para abordar problemas em química.

Em 1925, o físico austríaco Erwin Schrödinger marcou o desenvolvimento da mecânica quântica ao propor a equação que hoje tem o seu nome. Esta equação determina a função de onda de um sistema – seja ele um átomo, uma molécula ou um sólido – que por sua vez contém toda a informação necessária para determinar o estado do sistema. Porém, esta equação é enganosamente simples e, depois de observar como a equação de Schrödinger explicava o átomo de hélio e a molécula de hidrogênio, Paul Dirac declarou que a química teria chegado ao seu fim [1]. A equação, para a grande maioria dos casos, é demasiadamente complicada ou até mesmo impossível de ser resolvida analiticamente.

Diante deste problema, os químicos e físicos passaram muitos anos tentando descobrir formas aproximadas de resolver a equação de Schrödinger.

Considerando-se estes interesses a Teoria do Funcional de Densidade (*Density Functional Theory*) emergiu como uma alternativa aos tradicionais métodos no estudo de propriedades do estado fundamental de sistemas moleculares [2]. Este método é particularmente útil no estudo de grandes sistemas moleculares, descrevendo realisticamente sistemas orgânicos, inorgânicos, metálicos e semicondutores devido a sua simplicidade e precisão notável.

Em modelagens teóricas, a teoria do funcional de densidade é uma ferramenta bem utilizada por ser muito ampla. Seu desenvolvimento data de 1964, quando o norte-americano Walter Kohn publicou, juntamente com o seu aluno francês Pierre Hohenberg, um artigo onde apresentavam uma reformulação da mecânica quântica baseada, não mais em funções de onda, mas sim na densidade de probabilidade eletrônica total [3]. Para um

sistema de n elétrons, $\rho(r)$ denota a densidade eletrônica total em um ponto r do espaço [1]. Ficava faltando determinar, na prática, $\rho(r)$ para um sistema real. A solução chegou no ano seguinte, em um artigo de Walter Kohn e Lu Sham [4]. Estes dois trabalhos foram determinantes no desenvolvimento da Teoria do Funcional da Densidade.

Mas quem realmente tornou possível o uso desta teoria, aplicado a problemas de muitos corpos, foi o químico inglês John Pople. A contribuição de John Pople foi fundamental, ao incluir a DFT no seu programa de computador *GAUSSIAN* – o programa de química quântica mais usado em todo o mundo [5]. O desenvolvimento de computadores permitiu que as equações desta teoria pudessem ser aplicadas para sistemas cada vez mais complexos, envolvendo um aumento da velocidade computacional e de espaço em memória, quando comparadas a outros métodos [2]. Emergiu então uma nova alternativa, onde os computadores são usados para nos ajudar a compreender e a prever as propriedades dos átomos, moléculas e sólidos.

Em reconhecimento a importância dos trabalhos desenvolvidos, Walter Kohn e John Pople partilharam o prêmio Nobel de Química de 1998 [6, 7].

Hoje, a metodologia da teoria do funcional de densidade tem sido cada vez mais empregada em sistemas moleculares encontrados em pesquisas farmacêuticas, agroquímicas, biotecnológicas e na ciência de materiais e polímeros. Polímeros conjugados, por exemplo, são aplicáveis em diversas áreas tecnológicas, oferecendo um grande potencial de aplicações em dispositivos opto-eletrônicos. Existe um desenvolvimento de novos materiais, como copolímeros, que apresentam propriedades particulares para diversas aplicações.

As propriedades atraentes destes materiais baseiam-se na possibilidade de se manipular a estrutura química do copolímero a fim de se obter absorção e emissão de radiação eletromagnética em diversas regiões espectrais, com potencial utilização dos mesmos em diversas aplicações tecnológicas, tais como diodos emissores de luz, transistores de campo, células fotovoltaicas, sensores químicos e biológicos, entre outras. É praticamente impossível alcançar estas propriedades utilizando um polímero com apenas uma unidade de repetição e copolímeros representam uma alternativa para esta linha de pesquisa [8].

Diante do exposto, esta dissertação apresenta a correlação entre a estrutura química e as propriedades ópticas de um copolímero contendo unidades de fluoreno-fenileno-vinileno e fluoreno-benzotiadiazol. Utilizamos a Teoria do Funcional de Densidade para descrição da estrutura molecular e, o método semi-empírico ZINDO (*Zerner's Intermediate Neglect of Differential Overlap*), para análise dos espectros eletrônicos.

Como copolímeros possuem unidades de repetição distintas, vários arranjos estruturais são possíveis e cada estrutura molecular formada conduz a uma propriedade final diferente.

Um copolímero com unidades de fluoreno-fenileno-vinileno e fluoreno-benzotiadiazol foi sintetizado e caracterizado pelo LaPPS – Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa, da Universidade Federal do Paraná, coordenado pela professora Leni Akcelrud. Após algumas medidas, foram encontradas propriedades fotofísicas interessantes. Nosso foco principal está voltado para a análise dos espectros de emissão e absorção. Parte do copolímero já foi estudado e publicado por outros integrantes do laboratório LSI - Laboratório de Superfícies e Interfaces, da Universidade Federal do Paraná, em colaboração com o LaPPS [8].

Estudos feitos em solução de clorofórmio mostram que a absorção máxima do polímero com unidades de fluoreno-fenileno-vinileno está localizada em 406 nm e a emissão em 448-475 nm, enquanto o pico máximo de absorção do polímero com unidades de fluoreno-benzotiadiazol encontra-se em 317-445 nm e sua emissão em 532 nm. O copolímero com unidades de fluoreno-fenileno-vinileno e fluoreno-benzotiadiazol apresentou absorção em 338-400 nm e uma emissão intensa em 532 nm, com um pequeno ombro em aproximadamente 460 nm [9].

Busca-se encontrar uma correlação entre a estrutura química e as propriedades fotofísicas, utilizando os métodos mais renomados da literatura. A motivação principal deste trabalho, então, decorre disto.

O capítulo 2 contém uma fundamentação sobre os conceitos utilizados, tais como polímeros, copolímeros, espectros de absorção e emissão, método de Hartree-Fock e Teoria do Funcional de Densidade. Neste capítulo também serão expostas as possíveis aplicações destes conceitos nas diversas áreas da ciência bem como o detalhamento das aproximações empregadas nesta dissertação.

No capítulo 3 apresentamos todo o processo experimental e desenvolvimento teórico, descrevendo também os programas computacionais envolvidos. Neste capítulo pretendemos dar uma visão completa do problema indicando principalmente qual caminho será seguido no seu desenvolvimento.

No capítulo 4 são apresentados os resultados e discussões sobre o trabalho.

No capítulo 5 apresentamos a conclusão da pesquisa.

Modelagens computacionais sobre materiais poliméricos não buscam sempre descrever com exatidão um fenômeno demonstrado pelos resultados experimentais. Apesar da teoria do funcional de densidade apresentar uma boa precisão para determinados materiais, ainda não descreve completamente muitos outros. O que apresentamos neste trabalho de mestrado é uma tendência do comportamento do copolímero que, auxilia a compreender melhor suas propriedades e prever fenômenos químicos não observados inicialmente, complementando os resultados experimentais observados através dos espectros de UV-Vis.

As simulações computacionais foram realizadas utilizando os computadores (*cluster*) localizados na UTFPR – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Nestes computadores foi instalado o programa (*Gaussian*) necessário para a realização deste trabalho.

Capítulo 2

Fundamentação

2.1 Sistemas moleculares

Durante muitos anos sistemas poliméricos têm sido utilizados em diferentes aplicações devido à sua fácil processabilidade, baixo peso, estabilidade mecânica e principalmente à sua característica isolante. Vários tipos de materiais poliméricos estão presentes na vida cotidiana, como os plásticos, adesivos, borrachas, tintas, etc. A utilização de materiais poliméricos nas mais diversas áreas do conhecimento deve-se ao entendimento das correlações entre suas estruturas e suas propriedades. [10].

Neste capítulo, serão expostas algumas propriedades importantes de polímeros que foram utilizadas no desenvolvimento desta dissertação.

2.1.1 Conceitos sobre polímeros e copolímeros

Polímeros, do grego “*polumeres*”, que quer dizer “muitas partes”, são compostos formados pela repetição de um grande número de unidades químicas [10].

As substâncias que, através de reações químicas, dão origem aos polímeros são chamadas de monômeros. As unidades que se repetem ao longo da cadeia polimérica e que determinam a composição química do polímero são chamadas unidades repetitivas ou meros.

As cadeias poliméricas podem apresentar variações quanto à forma como as unidades se repetem ao longo da cadeia. Quando estas unidades são ligados entre si formando uma geometria contínua, como um fio, a cadeia é dita linear; quando as unidades são conectadas de forma tridimensional formando uma rede, o polímero é reticulado; e quando uma cadeia possui ramificações laterais, o polímero é chamado de ramificado ou não linear. Cada uma destas configurações apresentam propriedades distintas umas das outras e, estão

representadas na figura 2.1.

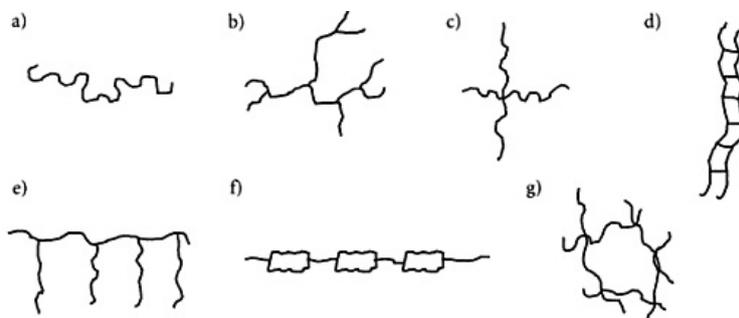


Figura 2.1: Tipos de moléculas poliméricas: a) linear; b) ramificado; c) com ramificações em estrela; d) escalar; e) grafitizado ou enxertado; f) semi-escalar; g) com ligações cruzadas ou reticulado [10].

Os polímeros com propriedades condutoras ou semicondutoras pertencem à classe dos polímeros conjugados, onde a característica principal é a alternância de ligações simples e duplas entre átomos consecutivos de carbono ao longo de toda a cadeia. Alguns polímeros conjugados apresentam também anéis aromáticos em sua constituição, sendo chamados de polímeros conjugados aromáticos.

A polimerização simultânea de dois ou mais monômeros constitui o processo chamado de copolimerização, enquanto a polimerização de apenas um monômero constitui uma homopolimerização.

As cadeias copoliméricas também podem apresentar variações quanto a organização das unidades repetitivas. Quando as unidades repetitivas distribuem-se aleatoriamente ao longo da cadeia são chamados de copolímeros aleatórios ou estatísticos. Quando as unidades aparecem em posições alternadas ao longo da cadeia, chamamos de copolímeros alternados. Copolímeros em blocos possuem as unidades organizadas em longas sequências ao longo da cadeia. Finalmente quando as unidades de uma espécie formam a cadeia principal e as unidades da outra espécie são como longas ramificações pendentes nesta cadeia, temos os copolímeros enxertados. Na figura 2.2 temos uma representação das diferentes cadeias de copolímeros.

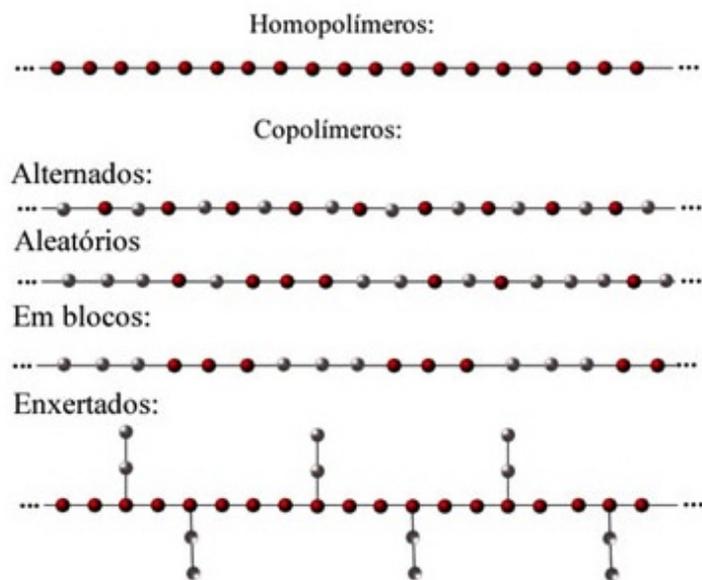


Figura 2.2: Tipos de copolímeros.

2.1.2 Orbitais moleculares

O estado fundamental eletrônico do carbono é $1s^2 2s^2 2p^2$. Os elétrons de valência hibridizam como consequência da excitação eletrônica de um ou mais elétrons $2s$ com o orbital $2p$ levando a três diferentes estados de hibridização: sp^3 , sp^2 ou sp . No estado de hibridização sp^3 , todos os elétrons de valência participam de ligações covalentes simples. Nesta configuração o átomo de carbono possui quatro átomos vizinhos (por exemplo, o metano) e as ligações são denominadas como “ligações σ ”. Estas ligações são responsáveis pela dureza característica do diamante. Em polímeros conjugados, a configuração de menor energia é aquela onde os átomos de carbono possuem três orbitais híbridos sp^2 (três elétrons em ligações σ) e um orbital remanescente p_z perpendicular ao plano que contém os três orbitais sp^2 . A sobreposição entre dois orbitais p_z adjacentes leva a uma “ligação π ”.

A sobreposição construtiva das funções de onda dos orbitais que participam das ligações químicas produz um orbital molecular “ligante” (a combinação linear dos orbitais acarreta numa diminuição da energia com a aproximação dos núcleos, pois há um acúmulo da densidade eletrônica entre os núcleos e o elétron interage muito com ambos os núcleos, fazendo com que a energia da molécula seja mais baixa que a energia dos átomos separados) e a sobreposição destrutiva produz um orbital molecular “anti-ligante” (o símbolo * irá denotar ligações anti-ligantes - a combinação linear acarreta num aumento

da energia, ou seja, uma diminuição da densidade eletrônica entre os núcleos contribuindo para uma redução na coesão dos núcleos).

O orbital ligante no estado fundamental é ocupado por dois elétrons, enquanto o anti-ligante permanece vazio. A figura 2.3 mostra os estados de energia em um diagrama de orbital molecular de uma ligação dupla entre dois carbonos. Nota-se que a diferença de energia entre orbitais π e π^* é menor do que a diferença de energia os orbitais σ e σ^* , indicando que ligações π são mais fracas que ligações σ .

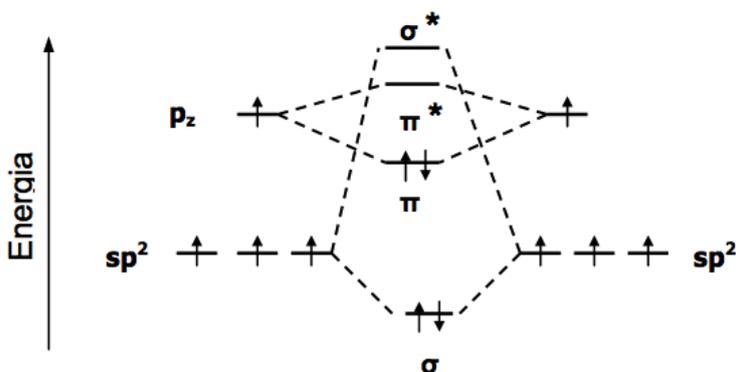


Figura 2.3: Níveis de energia de um diagrama de orbital molecular em uma ligação dupla entre carbonos. A diferença de energia entre os estados ligante e anti-ligante é menor em uma ligação π comparada a uma ligação σ [11].

O orbital molecular ocupado mais alto (HOMO – *highest occupied molecular orbital*) está relacionado ao estado π ligante e o orbital molecular desocupado mais baixo (LUMO – *lowest unoccupied molecular orbital*) está relacionado ao estado anti-ligante π^* .

A diferença entre o HOMO e o LUMO representa a energia de banda proibida (*band gap*) do material. Quando essa diferença é superior a 4eV, o material é considerado um isolante. Quando menor que 4eV é considerado semicondutor. Nos metais essa diferença não existe, e o material é considerado um condutor.

2.1.3 Espectros de absorção e emissão

No espectro de absorção o átomo recebe energia do feixe de luz incidente e passa do estado de energia mais baixo, ou estado fundamental, para estados de energia mais altos, ou estados excitados, absorvendo a energia incidente. No espectro de emissão, um átomo excitado pode passar de um nível de energia mais alto a qualquer nível de energia mais baixo, respeitando determinadas “regras de seleção” quânticas, emitindo energia na forma

de luz. Em átomos isolados, a distância entre átomos é muito grande de modo que os níveis de energia são os níveis de átomos individuais, caracterizados por valores discretos e por uma separação relativamente grande entre os diversos níveis.

Nos gases moleculares e nos líquidos o espectro de absorção apresenta-se na forma de faixas ou bandas de energia. Quando excitados, os átomos podem ir a qualquer nível de energia dentro da banda. Nestas substâncias, os átomos estão muito próximos uns dos outros, havendo interação entre eles. O resultado quântico destas interações é que os níveis de energia, que antes eram individuais, se abrem em um número muito grande de subníveis muito próximos uns dos outros, formando as bandas de energia. Estas bandas podem ser muito amplas abrangendo comprimentos de onda na faixa de centenas de Ângstrons.

Os espectros de absorção e emissão apresentam características distintas na região do espectro visível, indicando que os polímeros conjugados são coloridos. Estes espectros estão relacionados com seus estados vibrônicos e as respectivas transições. No caso dos polímeros conjugados, estas vibrações são produzidas pelos átomos de carbono em ligações duplas. As transições com maiores probabilidades irão representar os picos máximos ou “ombros” nos espectros de absorção e emissão.

2.2 Método Hartree-Fock

A contínua evolução dos computadores levou a uma modificação na maneira de se fazer ciência, fazendo surgir um leque de novas opções para se atacar um problema. A implementação computacional de métodos teóricos somada a esta evolução possibilitou o tratamento de sistemas grandes e complexos. Uma área de destaque é a química de moléculas. Atualmente podemos descrever sistemas moleculares relativamente complexos com uma boa precisão. O modelo utilizado por todos os métodos aqui apresentados se baseia na teoria de orbitais moleculares. Duas abordagens para estes métodos podem ser empregadas. Existem os métodos chamados *ab initio*, ou primeiros princípios, em que as soluções são obtidas com a resolução de todas as equações e sem nenhuma referência a outros resultados, e os semi-empíricos, onde existem algumas simplificações baseadas em resultados experimentais e em outros resultados teóricos. O custo computacional de métodos *ab initio* é geralmente bem elevado. Sistemas com um número muito grande de elétrons podem ser impossíveis de tratar. Para diminuir esse esforço e tornar sistemas grandes tratáveis, temos que recorrer aos métodos semi-empíricos. Os métodos semi-empíricos visam basicamente a redução do esforço computacional através da eliminação e da simplificação de algumas integrais. Apenas o cálculo do espectro de absorção UV-vis nesse trabalho se utiliza dessa abordagem. Nesta seção, faremos uma

breve apresentação dos métodos utilizados nesta linha de pesquisa e neste trabalho, a saber: o método *ab initio* Hartree-Fock (HF), a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e o método semi-empírico ZINDO (*Zerner's Intermediate Neglect of Differential Overlap*). Durante a geração das geometrias utilizamos a Teoria do Funcional de Densidade e, para os cálculos dos espectros eletrônicos utilizamos o método ZINDO.

2.2.1 A Aproximação Born-Oppenheimer

A equação de Schrödinger, proposta pelo físico austríaco Erwin Schrödinger em 1925, descreve a evolução temporal do estado quântico de um sistema físico. Na química quântica, o objetivo central é a obtenção de soluções da equação de Schrödinger para a determinação precisa de propriedades de sistemas atômicos e moleculares. Um método muito popular e capaz de fornecer uma boa solução para o problema de muitos elétrons é o método de Hartree-Fock (HF). O método HF não se restringe apenas a átomos, podendo ser utilizado em outros sistemas tais como moléculas ou sólidos.

A equação de Schrödinger não possui solução analítica para sistemas moleculares. Assim, são necessárias aproximações para viabilizar o seu emprego em sistemas reais. Uma das aproximações mais importantes é a de Born-Oppenheimer [12]. A aproximação Born-Oppenheimer permite separar o hamiltoniano do sistema em duas partes: uma, devido ao movimento nuclear, e a outra parte, relacionada ao movimento eletrônico. Como a razão entre as massas do elétron e do núcleo é suficientemente pequena, os núcleos não acompanham as rápidas mudanças na trajetória dos elétrons e podem ser considerados fixos. Assim, considera-se que os elétrons movem-se em campos com o núcleo fixo. Desprezando quaisquer efeitos relativísticos, e supondo que os elétrons e núcleos sejam massas pontuais, temos que o operador Hamiltoniano de um sistema molecular em unidades atômicas se escreve da seguinte forma:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2m_A} \sum_{A=1}^M \nabla_A^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad , \quad (2.1)$$

onde os índices A, B e i, j denotam, respectivamente, núcleos e elétrons. N é o número de elétrons e M o número de núcleos atômicos. Z_A e Z_B são os números atômicos dos átomos A e B respectivamente. O termo r_{ij} representa a distância entre os elétrons i e j. O termo r_{iA} representa a distância entre o elétron i e o núcleo A. Já o termo r_{AB} representa a distância entre os núcleos A e B. Na equação acima, o primeiro termo é o operador de energia cinética dos núcleos, o segundo termo é o operador de energia cinética dos elétrons, o terceiro e o último termo representam, respectivamente, a repulsão coulombiana núcleo-

núcleo e elétron-elétron e o quarto termo representa a atração coulombiana entre elétrons e núcleos.

Resolver uma equação do tipo:

$$\hat{H}\psi(r_i; R_A) = E\psi(r_i; R_A) \quad , \quad (2.2)$$

com o Hamiltoniano 2.1 é uma tarefa complicada [13], porém, levando em conta o fato de que os elétrons são muito mais rápidos e leves que os núcleos, uma boa aproximação é considerar os núcleos fixos, desconsiderando assim o primeiro termo do hamiltoniano 2.1. Desta forma os elétrons se movem em um campo gerado por M cargas pontuais fixas e positivas.

Para uma dada configuração nuclear o terceiro termo do Hamiltoniano (2.1) é uma constante e podemos escrever então:

$$\hat{H}_{el}\psi_{el} = E_{el}\psi_{el} \quad , \quad (2.3)$$

onde

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.4)$$

Assim, a solução da equação de Schrödinger eletrônica ψ_{el} dependerá parametricamente das coordenadas dos núcleos e explicitamente das coordenadas eletrônicas. A energia eletrônica E_{el} também terá uma dependência paramétrica das coordenadas nucleares, ou seja:

$$\psi_{el} = \psi_{el}(r_i; R_A) \quad , \quad (2.5)$$

$$E_{el} = E_{el}(R_A) \quad (2.6)$$

Para calcular a energia total na aproximação de núcleos fixos devemos somar à energia eletrônica E_{el} o valor da constante de repulsão coulombiana nuclear. Logo:

$$E_{tot} = E_{el} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (2.7)$$

Se a parte eletrônica estiver resolvida é possível resolver aproximadamente a parte do movimento nuclear, supondo que os elétrons, que são muito mais rápidos que os núcleos, ajustam seu estado instantaneamente à configuração nuclear. Desta forma, a

parte eletrônica pode ser trocada por um valor médio, que nada mais é que a energia eletrônica E_{el} . Então:

$$\hat{H}_{nuc} = -\frac{1}{2m_A} \sum_{A=1}^M \nabla_A^2 + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} + E_{el} \quad , \quad (2.8)$$

$$\hat{H}_{nuc} = -\frac{1}{2m_A} \sum_{A=1}^M \nabla_A^2 + E_{tot}(R_A) \quad (2.9)$$

Portanto, na aproximação Born-Oppenheimer os núcleos sofrem influência de um campo médio gerado pelos elétrons, e a energia total E_{tot} funciona como uma energia potencial para o movimento nuclear. Desta forma, a equação de Schrödinger para o movimento nuclear pode ser escrita como:

$$\hat{H}_{nuc}\psi_{nuc}(R_A) = E\psi_{nuc}(R_A) \quad (2.10)$$

Na equação acima E é a energia total molecular na aproximação Born-Oppenheimer, pois o Hamiltoniano nuclear envolve os operadores referentes à energia cinética e potencial nuclear, adicionado à energia eletrônica. Desta forma, a função de onda total é dada por:

$$\psi(r_i; R_A) = \psi_{el}(r_i; r_A)\psi_{nuc}(R_A) \quad , \quad (2.11)$$

que é um produto direto entre as autofunções do Hamiltoniano eletrônico e nuclear.

A equação de Schrödinger eletrônica não é separável devido a existência do termo de repulsão eletrônica $\frac{1}{r_{ij}}$, o que complica a obtenção de uma solução exata. Para contornar este problema, Hartree em 1928 [14] propôs, baseado no princípio variacional, o método de campo auto-consistente (*self consistente field*, SCF) que resolve de maneira interativa a equação de Schrödinger eletrônica. Neste método cada elétron está sob a influência de um potencial atrativo devido ao núcleo e da interação repulsiva média relativa dos demais $N-1$ elétrons. A função de onda eletrônica é dada por um produto de funções espaciais do tipo:

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \phi_i(r_1)\phi_j(r_2)\dots\phi_k(r_N) \quad , \quad (2.12)$$

onde o que se busca são as funções $\phi_i(r_i)$ que minimizam a quantidade $\frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$. Entretanto, este método não leva em consideração o spin eletrônico e nem o fato de que a função de onda total multieletrônica deve ser antissimétrica com respeito à troca das coordenadas (espacial e de *spin*) entre dois elétrons quaisquer. Porém, estas considerações devem ser feitas para que a função de onda descreva de forma precisa as propriedades de sistemas atômicos e moleculares. Em 1930 Fock acrescentou ao método de Hartree

o *spin* eletrônico e a antissimetria da função de onda total, no método conhecido como Hartree-Fock [15]. No método HF a função de onda molecular (ou atômica) total é representada por um único determinante de Slater [16].

2.2.2 Determinantes de Slater e o método de Hartree-Fock

Se estamos interessados em descrever a distribuição de elétrons em detalhes, não há substituto para a mecânica quântica. Os elétrons são partículas muito leves e não podem ser descritas corretamente, mesmo qualitativamente, utilizando a mecânica clássica. Como elétrons são férmions indistinguíveis que possuem *spin* semi-inteiro. Além disto a função de onda total de um sistema composto por dois férmions idênticos deve ser antissimétrica, com respeito à troca de duas partículas. Como a antissimetria é uma característica dos determinantes, uma forma conveniente é expandir a função de onda eletrônica num conjunto completo de funções, conhecidas como determinante de Slater. Uma boa aproximação consiste em utilizar um único determinante. Então, a função de onda de muitos elétrons pode ser escrita como:

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) & \dots & \chi_N(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \chi_2(x_2) & \dots & \chi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(x_N) & \chi_2(x_N) & \dots & \chi_N(x_N) \end{vmatrix}, \quad (2.13)$$

onde os χ 's são funções das coordenadas espaciais e *spin* de um único elétron, chamadas *spin*-orbitais moleculares [17]. Admitindo que os χ 's são ortonormais, o fator $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ é uma constante de normalização para Φ_0 .

$$\langle \chi_\mu | \chi_\lambda \rangle = \int \chi_\mu^*(x_1) \chi_\lambda(x_1) dx_1 = \delta_{\lambda\mu} \quad (2.14)$$

Podemos ainda reescrever a função de onda na forma simplificada:

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{i=1}^{N!} (-1)^{p_i} P_i \{ \chi_1(x_1) \chi_2(x_2) \dots \chi_N(x_N) \}, \quad (2.15)$$

onde P_i é o operador que gera a i -ésima permutação dos índices de x e p_i é o número de trocas necessárias para transformar a sequência original $1, 2, 3, \dots, N$ na i -ésima permutação. Essa forma é equivalente ao determinante.

Um fato interessante de se observar é que se trocarmos as coordenadas de dois elétrons é equivalente a trocar duas linhas do determinante. De acordo com uma propriedade conhecida de determinantes, isto implica em uma inversão do seu sinal. A consequência disso é que a função de onda é antissimétrica frente uma troca das coordenadas

de dois elétrons. Um determinante com dois *spin*-orbitais moleculares iguais possui duas colunas iguais, e portanto, é automaticamente nulo. Isto está de acordo com o Princípio da Exclusão de Pauli, que afirma que dois elétrons não podem ocupar o mesmo estado quântico (mesmo *spin* orbital).

Os *spin*-orbitais podem ser escritos da seguinte forma:

$$\chi_a = \phi_p(r_1)\alpha(w_1) \quad \text{ou} \quad \chi_a = \phi_p(r_1)\beta(w_1) \quad , \quad (2.16)$$

onde α e β representam respectivamente *spin up* e *down* com a coordenada de *spin* w , e o termo $\phi_p(r_1)$ é uma função que depende somente das coordenadas espaciais de um elétron (orbital molecular).

Se nenhuma restrição for feita aos orbitais moleculares, o método é chamado de Hartree-Fock não Restrito (*Unrestricted Hartree-Fock*, UHF) [7], usado geralmente para sistemas de camadas abertas (multiplicidade 1). Neste caso, os *spin*-orbitais poderão ter ambas as partes (espacial e de *spin*) diferentes, ou seja $\chi_a = \phi_p(r)\alpha$ e $\chi_b = \phi_q(r)\beta, \dots$. Se for feita a restrição de que cada orbital molecular seja associado a dois elétrons, um com *spin* α e outro com *spin* β , o método é chamado de Hartree-Fock Restrito (*Restricted Hartree-Fock*, RHF) [18], que é usado para sistemas de estado eletrônico de camada fechada (multiplicidade 2). Neste caso os *spin*-orbitais serão escritos da seguinte maneira $\chi_a = \phi_p(r)\alpha$ e $\chi_b = \phi_p(r)\beta, \dots$. Sistemas de camada aberta também podem ser descritos utilizando restrições ao *spin*- orbitais. Este método é chamado de Hartree-Fock Restrito de Camada Aberta (*Restricted Open-shell Hartree-Fock*, ROHF) [19], e leva em conta a parte dos orbitais de camada fechada e a parte relativa aos orbitais de camada aberta.

A aproximação Born-Oppenheimer reduz o problema de muitos corpos originalmente representado pelo Hamiltoniano (2.1). Porém, o problema representado pelo Hamiltoniano eletrônico ainda é de difícil solução e entre os métodos mais usados atualmente para torná-lo tratável computacionalmente estão os métodos baseados na Teoria do Funcional da Densidade.

2.3 Teoria do Funcional de Densidade

2.3.1 Fundamentação teórica

A Teoria do Funcional da Densidade tornou-se nas últimas décadas um importante método para o estudo de estrutura eletrônica de sólidos e moléculas. Alguns problemas que tradicionalmente eram tratados por métodos *ab initio*, Hartree-Fock e pós-Hartree-Fock, são, agora, tratados utilizando-se a DFT. Isto possibilita, em alguns casos, melhores acordos

com os dados experimentais disponíveis. Com esta teoria podemos estudar sistemas de tamanho moderado a grande com uma precisão química aceitável e menor custo computacional. Uma das maneiras de reduzir o custo computacional é diminuir o número de coordenadas de integração. A função de onda de n elétrons depende de $3N$ coordenadas (x, y, z de cada elétron). Por outro lado, a densidade eletrônica ρ , independente do número de elétrons envolvidos, depende apenas de três coordenadas x, y, z . Por se tratar de um método com alto interesse na área de estrutura eletrônica de sólidos e moléculas, vários trabalhos têm abordado o desenvolvimento da DFT desde seu aparecimento, em 1964, quando foram publicados os teoremas de Hohenberg e Kohn. Neste capítulo daremos uma atenção especial para o formalismo deste método, bem como alguns exemplos de possíveis aplicações.

Métodos *ab initio* sempre começam com a aproximação HF, em que as equações são resolvidas primeiro para obter *spin*-orbitais, que podem ser usados para construir funções de estado. Atualmente, esses métodos são largamente usados pelos químicos quânticos. Entretanto, eles tem limitações. Em particular, a dificuldade computacional de realizar cálculos precisos com conjuntos de bases grandes em moléculas contendo muitos átomos.

Uma alternativa aos métodos *ab initio* que vem crescendo em popularidade na última década é a DFT. Em contraste aos métodos *ab initio*, que usam funções de estado, a DFT usa o conceito de densidade de probabilidade eletrônica. Como a DFT geralmente demanda menos tempo computacional que outros métodos que consideram correlação eletrônica, esta se mostra mais eficiente quando usada para fazer cálculos em moléculas de cem ou mais átomos.

A idéia básica da DFT é que a energia de um sistema eletrônico pode ser escrita em termos da densidade de probabilidade eletrônica total, ρ [20, 21]. Para um sistema de n elétrons, $\rho(r)$ denota a densidade eletrônica total em um ponto r do espaço. A energia eletrônica E é dita ser um funcional da densidade eletrônica, representada como $E[\rho]$, no sentido que, para uma dada função $\rho(r)$, existe uma única energia correspondente. O nome “funcional” vem do fato de que a energia depende de uma função, que por sua vez depende de variáveis, ou seja, $E[\rho(r)]$. No caso dos métodos baseados em função de onda, a energia também é um funcional, pois depende da função de onda ($E[\psi(r)]$).

O conceito de uma funcional densidade para energia foi a base de alguns modelos úteis, tal como, o método de Thomas-Fermi (que surgiu em 1920, a partir do trabalho de E. Fermi e L. H. Thomas). Entretanto, foi apenas após 1964 quando uma prova final foi dada para o fato de que a energia e todas as outras propriedades eletrônicas do estado fundamental são unicamente determinadas pela densidade eletrônica [3]. Infelizmente, o teorema de Hohenberg-Kohn não nos diz a forma com a qual o funcional de energia varia

com a densidade. Este afirma somente que tal funcional existe. O próximo grande passo no desenvolvimento da DFT surgiu com a derivação por Kohn e Sham de um conjunto de equações de um elétron, a partir do qual, em teoria, pode-se obter a densidade eletrônica $\rho(r)$ [4].

2.3.2 O modelo de Thomas-Fermi

O idéia do uso da densidade eletrônica - $\rho(r)$ - como variável básica na descrição de um sistema eletrônico existe desde o início do século XX, quando Drude aplicou a teoria dos gases a um metal. Este foi considerado como um gás homogêneo de elétrons, para desenvolver a teoria sob condução térmica e elétrica. Desde então, vários modelos – Drude, Sommerfeld, Thomas, Fermi, Dirac – foram propostos e aperfeiçoados. O modelo de Thomas-Fermi utilizou-se de argumentos estatísticos para aproximar a distribuição de um gás de elétrons e desenvolver o funcional de energia. Esse modelo foi, em seguida, aperfeiçoado para incluir em adição a energia de troca para um gás de elétrons desenvolvido por Dirac [22]. O uso da densidade eletrônica - $\rho(r)$ - como variável básica foi rigorosamente legitimada com a publicação de dois teoremas por Hohenberg e Kohn em 1964, que fornecem, então, os fundamentos da teoria do funcional da densidade moderna. A partir do formalismo de Hohenberg e Kohn, propriedades importantes na descrição química são definidos com uma ótima precisão a partir da Teoria do Funcional da Densidade.

2.3.3 Teorema de Hohenberg-Kohn

Em 1964, Pierre Hohenberg e Walter Kohn provaram que para moléculas no estado fundamental e não degenerado, a energia molecular, a função de onda, e todas as outras propriedades elétricas são unicamente determinadas pela densidade de probabilidade eletrônica no estado fundamental $\rho_0(x, y, z)$, uma função de três variáveis apenas [3].

Sabendo que o Hamiltoniano de um sistema eletrônico molecular – com M núcleos e N elétrons – na aproximação de Born-Oppenheimer, desprezando-se os efeitos relativísticos, é dado, em unidades atômicas, por:

$$\hat{H}_{BO} = \sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A}{|R_A - r_i|} + \sum_{i < j}^N \sum_j^N \frac{1}{|r_i - r_j|} + \sum_{B > A}^M \sum_A^M \frac{Z_A Z_B}{|R_A - R_B|} \quad , \quad (2.17)$$

onde i e j representam elétrons; A e B , representam os núcleos atômicos; r_i e R_A , as coordenadas, respectivamente, do elétron i e do núcleo A ; e Z_A o número atômico do átomo A . Na mesma equação, o primeiro termo é o operador energia cinética; o segundo

termo é o potencial externo relacionado aos elétrons; o terceiro termo é o operador de repulsão elétron-elétron, que inclui a repulsão Coulombiana e todos os termos não-clássicos (troca e correlação); o quarto termo é o operador de repulsão núcleo-núcleo [17].

Podemos reescrever o operador potencial externo da seguinte forma:

$$\hat{U} = \sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A}{|R_A - r_i|} = \sum_i^N v(r_i) \quad , \quad (2.18)$$

onde $v(r_i)$ é a energia potencial da interação entre o elétron i e o núcleo.

Hohenberg e Kohn provaram que para um sistema com um estado fundamental não degenerado, a densidade de probabilidade eletrônica do estado fundamental determina o potencial externo e o número de elétrons.

A densidade eletrônica é definida pela equação:

$$\rho(r) = \int \dots \int \Psi^*(r_1, r_2, \dots, r_N) \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) dr_2 dr_3 \dots dr_N \quad , \quad (2.19)$$

em que $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ é a solução do estado fundamental do Hamiltoniano. A energia total do sistema é dada então por:

$$E_0 = \int \dots \int \Psi^*(r_1, r_2, \dots, r_N) \hat{H}_{BO} \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) dr_1 dr_2 dr_3 \dots dr_N = \langle \Psi | \hat{H}_{BO} | \Psi \rangle \quad (2.20)$$

Então, energia total pode ser escrita na forma:

$$E_0 = \langle \Psi | \sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i < j}^N \sum_j^N \frac{1}{|r_i - r_j|} | \Psi \rangle + \int \rho(r) v(r) dr \quad , \quad (2.21)$$

ou ainda:

$$E_0 = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_e | \Psi \rangle + \int \rho(r) v(r) dr \quad , \quad (2.22)$$

onde \hat{T} representa o operador energia cinética e \hat{V}_e representa o operador de repulsão elétron-elétron.

Torna-se evidente que o número de elétrons, N , e o potencial externo no qual estes se movem, definem completamente o sistema de muitos elétrons, ou seja, o Hamiltoniano do sistema.

Logo a função de onda no estado fundamental e a energia são determinadas pela densidade eletrônica do estado fundamental.

O trabalho de Hohenberg e Kohn (1964) mostra, através de dois teoremas, que a partir da densidade eletrônica do sistema no estado fundamental é possível obter a energia do estado fundamental de maneira exata.

O primeiro teorema estabelece que a densidade do estado fundamental (não degenerado) de um sistema eletrônico sob a ação de um potencial externo $v_{ext}(r)$ determina este potencial de forma única (a menos de uma constante aditiva). O potencial $v(r)$ é um funcional da densidade eletrônica $n(r)$ [3].

A prova é feita por redução ao absurdo. Vamos supor dois potenciais externos $v(r)$ e $v'(r)$ (tais que $v(r) \neq v'(r) + constante$) que resultam na mesma densidade $\rho(r)$ para o estado fundamental e dois hamiltonianos H e H' definidos pelos dois potenciais $v(r)$ e $v'(r)$, associando-se a eles duas funções de onda φ e φ' , respectivamente.

Assim, temos:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} \quad (2.23)$$

$$\hat{H}' = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}' \quad , \quad (2.24)$$

e:

$$\langle \varphi | H | \varphi \rangle = E_0 < \langle \varphi' | H | \varphi' \rangle = \langle \varphi' | H' - V' + V | \varphi' \rangle = \langle \varphi' | H' + V - V' | \varphi' \rangle \quad (2.25)$$

$$E_0 < \langle \varphi' | H' + V - V' | \varphi' \rangle = E'_0 + \int \rho(r)[v(r) - v'(r)]dr \quad (2.26)$$

$$E_0 < E'_0 - \int \rho(r)[v(r) - v'(r)]dr \quad , \quad (2.27)$$

agora, de forma semelhante, podemos escrever:

$$\langle \varphi' | H' | \varphi' \rangle = E'_0 < \langle \varphi | H | \varphi \rangle = \langle \varphi | H - V + V' | \varphi \rangle = \langle \varphi | H - (V - V') | \varphi \rangle \quad (2.28)$$

$$E'_0 < \langle \varphi | H - (V - V') | \varphi \rangle = E_0 + \int \rho(r)[v(r) - v'(r)]dr \quad (2.29)$$

$$E'_0 < E_0 - \int \rho(r)[v(r) - v'(r)]dr \quad (2.30)$$

Somando-se as equações temos:

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0 \quad (2.31)$$

Portanto, a suposição inicial de que os potenciais externos $v(r)$ e $v'(r)$ resultam na mesma densidade $\rho(r)$ para o estado fundamental não é verdadeira. Assim, existe uma correspondência única entre a densidade $\rho(r)$ do estado fundamental e o potencial externo $v_{ext}(r)$.

O segundo teorema estabelece que, havendo qualquer aproximação da densidade eletrônica $\rho'(r)$, de modo que $\rho'(r) \geq 0$ e $\int \rho'(r)dr = N$, a energia total será sempre maior ou igual a energia exata do sistema, ou seja, $E[\rho'(r)] \geq E[\rho(r)] = E_0$.

Este teorema torna possível o uso do princípio variacional para encontrar a densidade do estado fundamental. Existem muitas possibilidades para a densidade eletrônica, porém o problema é resolvido por minimização. Ao encontrar a densidade para a qual a energia é mínima, encontrou-se a densidade do estado fundamental.

2.3.4 Equações de Kohn-Sham

Os dois teoremas mostram como é possível determinar o estado fundamental de um sistema molecular com um dado potencial externo, usando-se como variável básica a densidade eletrônica. O que se deseja então é a densidade eletrônica e as propriedades eletrônicas que podem ser obtidas a partir dela.

Neste contexto, a equação de Kohn-Sham pode ser vista como sendo a equação de Schrödinger para um sistema composto de partículas não interagentes.

De acordo com Kohn e Sham, é possível utilizar um sistema de elétrons não interagentes com um Hamiltoniano que tenha um potencial efetivo, $v_{eff}(r)$, como:

$$H^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(r) \quad (2.32)$$

Para obter-se a função de onda, Ψ^{KS} , do estado fundamental de um sistema de elétrons que não interagem, descrito pelo hamiltoniano H^{KS} , deve-se utilizar a mesma aproximação empregada no método Hartree-Fock. A função de onda, Ψ^{KS} , será aproximada por um produto anti-simetrizado de N funções de onda de um elétron, $\psi_i(r_i)$, representado pelo determinante de Slater [23]:

$$\Psi^{KS} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1^{KS}(r_1) & \psi_2^{KS}(r_1) & \dots & \psi_N^{KS}(r_1) \\ \psi_1^{KS}(r_2) & \psi_2^{KS}(r_2) & \dots & \psi_N^{KS}(r_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_1^{KS}(r_N) & \psi_2^{KS}(r_N) & \dots & \psi_N^{KS}(r_N) \end{vmatrix} \quad (2.33)$$

Portanto os orbitais Kohn-Sham, ψ_i^{KS} , são obtidos a partir da equação de Schrödinger de um elétron:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(r)\right)\psi_i^{KS} = \varepsilon_i\psi_i^{KS} = H^{KS}\psi_i^{KS} \quad (2.34)$$

O potencial efetivo é dado por:

$$v_{eff}(r) = v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc}(r) \quad (2.35)$$

A solução proposta por Kohn e Sham para representar a densidade de carga é:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i^{KS}(r)|^2 \quad (2.36)$$

A energia total do estado fundamental pode ser reescrita como:

$$E[\rho] = T[\rho] + \int \rho(r)v(r)dr + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' \quad (2.37)$$

Na aproximação de Kohn-Sham, $T[\rho]$ é separada em duas componentes. Uma das componentes corresponde ao funcional de energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes $T_s[\rho]$, e a outra componente inclui as interações e a correção da energia cinética no termo de troca e correlação $E_{xc}[\rho]$. Assim, a Eq. (2.37) se torna:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int \rho(r)v(r)dr + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + E_{xc}[\rho] \quad (2.38)$$

Isolando $v(r)$ da Eq. (2.35) e substituindo na Eq. (2.38), teremos:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int \rho(r)v_{eff}(r)dr - \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' - \int \rho(r)v_{xc}(r)dr + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + E_{xc}[\rho] \quad (2.39)$$

O somatório dos autovalores ε_i da Eq. (2.34) corresponde aos dois primeiros termos do lado direito da Eq. (2.39).

$$\sum_{i=1}^N \varepsilon_i = T_s[\rho] + \int \rho(r)v_{eff}(r)dr \quad (2.40)$$

Portanto, a forma final para a energia total do estado fundamental na aproximação de Kohn-Sham é dada por:

$$E[\rho] = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' - \int \rho(r)v_{xc}(r)dr + E_{xc}[\rho] \quad , \quad (2.41)$$

onde $v_{xc}(r)$ é o potencial de troca e correlação e sua definição formal vem da seguinte derivada funcional:

$$v_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(r)} \quad (2.42)$$

As Eqs. (2.34), (2.35) e (2.42) representam o esquema Kohn-Sham autoconsistente. Como o potencial efetivo $v_{eff}(r)$, depende da densidade eletrônica, $\rho(r)$, as equações de Kohn-Sham são resolvidas através de um método autoconsistente, como mostrado no esquema da figura 2.4.

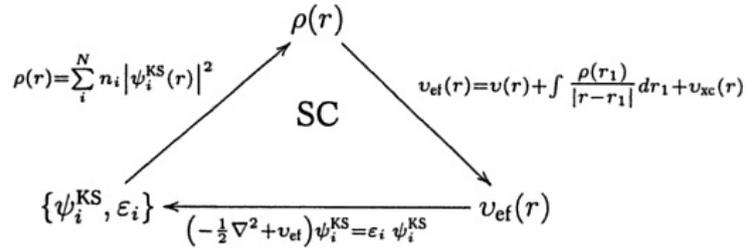


Figura 2.4: Procedimento autoconsistente [17].

Apresentamos aqui uma breve demonstração sobre como escrever $v_{xc}(r)$ na forma da Eq. (2.42). Maiores detalhes podem ser encontrados na referência [24].

A densidade eletrônica do estado fundamental satisfaz o princípio estacionário, tal como requerido pelo princípio variacional.

$$\delta \left\{ E_v[\rho] - \mu \left[\int \rho(r) dr - N \right] \right\} \quad (2.43)$$

O multiplicador de Lagrange, μ , é o potencial químico dos elétrons, ou seja, mede a tendência dos elétrons de escaparem de um sistema em equilíbrio.

Kohn e Sham reescreveram a Eq. (2.22), tornando explícita a repulsão elétron-elétron e definindo uma nova função $T[\rho]$:

$$E[\rho] = T[\rho] + \int \rho(r)v(r)dr + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} dr dr' \quad , \quad (2.44)$$

onde

$$T[\rho] = T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.45)$$

Utilizando a definição dada pela Eq.(2.45), podemos reescrever a Eq.(2.44) da seguinte forma:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int \rho(r)v(r)dr \quad , \quad (2.46)$$

onde

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (2.47)$$

Definindo o funcional de Hohenberg-Kohn como:

$$F_{HK}[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad , \quad (2.48)$$

e o potencial químico como:

$$\mu = v(r) + \frac{\delta F_{HK}}{\delta \rho} \quad \text{e} \quad \mu = v_{eff}(r) + \frac{\delta T_s}{\delta \rho} \quad , \quad (2.49)$$

podemos definir $v_{eff}(r)$ nas seguintes formas:

$$v_{eff}(r) = v(r) + \frac{\delta J}{\delta \rho} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \quad \text{e} \quad v_{eff}(r) = v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc}(r) \quad , \quad (2.50)$$

e finalmente escrevemos:

$$v_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(r)} \quad (2.51)$$

A expressão exata do funcional da energia de troca e correlação $E_{xc}[\rho]$ não é conhecida. Assim, para que seja possível utilizar as Equações de Kohn-Sham é necessário determinar uma boa aproximação para este termo.

2.3.5 Aproximações para $E_{xc}[\rho]$

A forma mais simples para o termo $E_{xc}[\rho]$ é a aproximação da densidade local (LDA, de *Local Density Approximation*), que foi proposta por Kohn e Sham. A LDA está baseada no paradigma utilizado em Física do Estado Sólido, o gás homogêneo de elétrons, um sistema idealizado onde os núcleos atômicos são substituídos por uma carga positiva contínua e constante. Com esta aproximação, as equações de Kohn-Sham são mais difíceis de resolver do que o átomo de hidrogênio, mas as equações são facilmente resolvidas num computador. Apesar da sua simplicidade, a LDA traz bons resultados. Para sistemas finitos, átomos e moléculas, a precisão é equivalente à do método Hartree-Fock. A LDA tornou-se o método padrão para calcular propriedades mecânicas e eletrônicas de sistemas moleculares complexos.

Já se passaram muitos anos desde a introdução da LDA. Desde então já foram propostas inúmeras outras aproximações para o potencial de troca e correlação. As mais populares são agora as chamadas aproximações generalizadas de gradientes (GGA, de *Generalized Gradient Approximation*). São aproximações um pouco mais complexas do que a LDA, já que envolvem o gradiente de densidade eletrônica, que por sua vez mede a não-homogeneidade em um sistema finito. Em Química Quântica para o estudo de moléculas os métodos mais em voga são híbridos, contendo uma mistura de GGA com Hartree-Fock. Estes métodos híbridos têm uma precisão mais elevada do que muitos dos métodos tradicionais, mantendo, contudo, uma grande simplicidade computacional, o que permite a sua aplicação a sistemas de grande complexidade.

Um funcional híbrido mistura o funcional de energia de troca com os funcionais de troca e correlação de gradiente generalizado. Neste trabalho foi utilizado o funcional híbrido B3LYP (onde o 3 indica um funcional de três parâmetros, o B é utilizado para denotar o funcional de troca de Becke e o LYP é utilizado para denotar o funcional de correlação de Lee, Yang e Parr). Os nomes Becke, Lee, Yang e Parr são referentes aos pesquisadores que colaboraram nesta área.

As equações que representam o termo de troca e correlação, para as diferentes aproximações citadas anteriormente, podem ser encontradas nas referências [17, 2].

2.3.6 Funções de base

Uma função de base é a função resultante da combinação linear de funções linearmente independentes, que é utilizada para descrever orbitais atômicos ou moleculares. Dois tipos de funções de bases têm sido amplamente utilizadas, funções gaussianas e de Slater. Funções do tipo exponencial, chamadas de funções de Slater, foram introduzidas na década de 30. Tais funções propiciam uma boa representação dos orbitais atômicos. As funções gaussianas são as mais utilizadas atualmente para aproximação de orbitais atômicos. Uma função gaussiana não fornece uma boa representação de um orbital atômico, mas um conjunto de funções gaussianas sim. Funções gaussianas se tornaram populares por reduzir cálculos necessários na implementação de métodos da Química Quântica.

As funções de base utilizadas nesta dissertação foram a 3-21G e a 6-31G (bases mais utilizadas na literatura). Estas bases fazem parte do conjunto de bases de valência. Bases de valência são aquelas formadas somente pelos orbitais mais externos (orbitais de valência) dos átomos que participam das ligações químicas. A função de base 3-21G é gerada com 3 gaussianas para o caroço. Para a camada de valência interna a função de base é gerada com 2 gaussianas, e para a camada de valência externa a função de base é formada por apenas 1 gaussiana. A função de base 6-31G é gerada com 6 gaussianas para

o caroço. Para a camada de valência interna a função de base é gerada com 3 gaussianas, e para a camada de valência externa a função de base é formada por 1 gaussiana [25] [26].

No método ZINDO as funções de base já são pré definidas. Neste caso as funções são do tipo exponencial. Estas funções fazem uso da teoria de orbitais moleculares para a construção da função de onda molecular, construindo estes orbitais moleculares a partir de uma combinação linear de orbitais atômicos. Funções do tipo gaussiana foram utilizadas nas aplicações da Teoria do Funcional da Densidade.

O métodos semi-empíricos, como por exemplo o método ZINDO, fazem uso de aproximações integrais diferentes e levam em consideração todos os elétrons de valência. O ZINDO não é o único método semi-empírico conhecido e utilizado. Todavia, para os cálculos de espectro de absorção, é o método mais aplicado. A base dos métodos e as diferenças entre eles é dada pelas aproximações utilizadas na solução das integrais. Maiores detalhes sobre os métodos utilizados nestas simulações podem ser encontrados na referência [17].

A adição de funções de polarização a um conjunto de base permite uma melhor descrição dos elétrons no orbital, uma vez que através destas funções consegue-se uma descrição das deformações sofridas pelos orbitais que participam de uma ligação química. O orbital atômico é uma região do espaço onde a densidade de probabilidade de encontrar o elétron é grande. Mesmo sabendo que para regiões afastadas do núcleo a probabilidade de encontrar o elétron é pequena (mesmo para átomos no estado fundamental), em cálculos moleculares precisos, deve-se considerar a probabilidade de encontrar o elétron em orbitais desocupados.

Conjunto de bases também podem ser aumentados com funções difusas. As funções difusas permitem descrever uma região maior do espaço dos orbitais ocupados. Utilizam-se estas funções para melhorar a representação de sistemas que tenham densidades eletrônicas significativas à longas distâncias do núcleo.

Todas as funções de base e funcionais utilizados neste trabalho são os mais populares no ramo das simulações teóricas.

Capítulo 3

Métodos

3.1 Descrição do problema

O LaPPS - Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa sintetizou, utilizando rotas denominadas Wittig e Suzuki, o copolímero trabalhado nesta dissertação.

O copolímero estudado é formado por unidades de fluoreno-vinileno-fenileno (chamada, pelo laboratório, de LaPPS 42) e fluoreno-benzotiadiazol (chamada, pelo laboratório, de LaPPS 40), conforme mostra a figura 3.1. A figura 3.1 representa o copolímero chamado, pelo laboratório, de LaPPS 52.

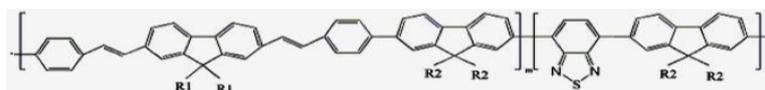


Figura 3.1: Copolímero (LaPPS 52) com unidades de fluoreno-vinileno-fenileno (esquerda - LaPPS42)) e fluoreno-benzotiadiazol (direita - LaPPS40) [9].

O copolímero (LaPPS 52) é classificado como um copolímero aleatório ou estatístico. O copolímero com unidades de fluoreno-vinileno-fenileno e o copolímero com unidades de fluoreno-benzotiadiazol são copolímeros perfeitamente alternados.

Os grupos substituintes, representados na figura 3.1 por R_1 e R_2 , estão indicados nas figuras 3.2 e 3.3.

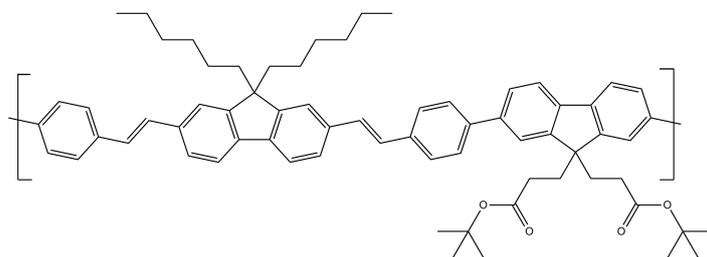


Figura 3.2: Unidade de fluoreno-vinileno-fenileno com grupos substituintes representados por moléculas [9].

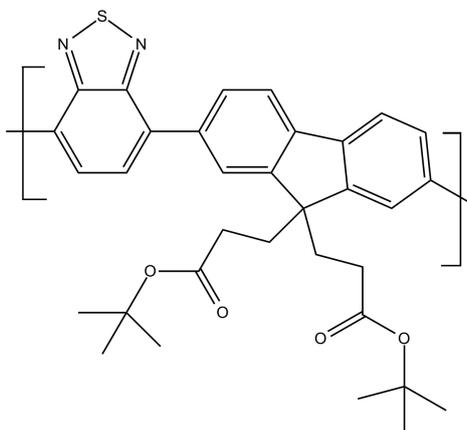


Figura 3.3: Unidade de fluoreno-benzotriazol com grupos substituintes representados por moléculas [9].

Na maioria dos cálculos, para reduzir o custo computacional, os grupos substituintes foram substituídos por hidrogênio, conforme indicam as figuras 3.4 e 3.5. Mas em algumas simulações específicas foram realizadas simulações seguindo a estrutura molecular indicada nas figuras 3.2 e 3.3.

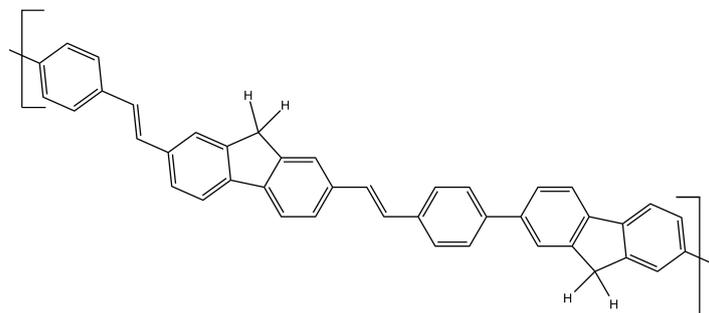


Figura 3.4: Unidade de fluoreno-vinileno-fenileno com grupos substituintes substituídos por hidrogênio [9].

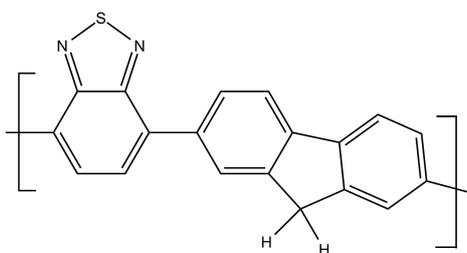


Figura 3.5: Unidade de fluoreno-benzotriazol com grupos substituintes substituídos por hidrogênio [9].

Os grupos funcionais que formam as moléculas estão indicados nas figuras 3.6, 3.7, 3.8 e 3.9.

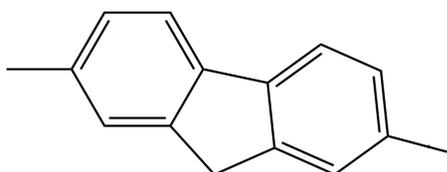


Figura 3.6: Unidade de fluoreno.

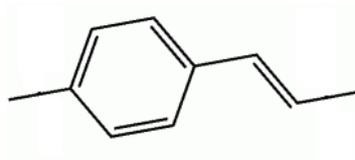


Figura 3.7: Unidade de fenileno-vinileno.

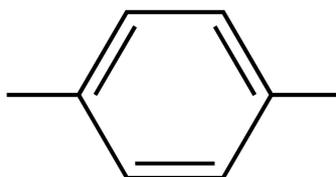


Figura 3.8: Unidade de fenileno.

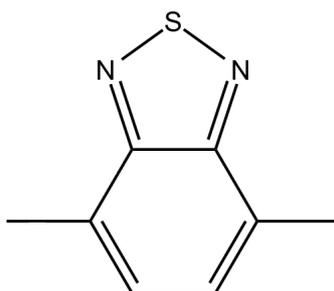


Figura 3.9: Unidade de benzotiadiazol.

Após o processo de síntese foram realizadas medidas, em soluções de clorofórmio ($CHCl_3$), que caracterizaram os espectros de absorção e emissão do copolímero (chamado, pelo laboratório, de LaPPS 52), conforme indicam as figuras 3.10, 3.11 e 3.12.

Um gráfico de sobreposição espectral da absorção do copolímero fluoreno-vinileno-fenileno e da emissão do copolímero fluoreno-benzotiadiazol mostra uma sobreposição entre a absorção de um bloco e a emissão do outro bloco (figura 3.10). Isso indica uma possível transferência de carga do primeiro para o segundo bloco.

O copolímero, com unidades de LaPPS 42 e LaPPS 40, apresenta uma emissão intensa em $532nm$ e a absorção em $338 - 400nm$ (figuras 3.11 e 3.12).

O polímero com unidades de LaPPS 42 apresenta absorção em 406nm e emissão em $448 - 475\text{nm}$. Já o polímero com unidades de LaPPS 40 apresenta absorção em torno de $317 - 445\text{nm}$ e emissão em torno de 532nm . Esses valores estão indicados na figura 3.10.

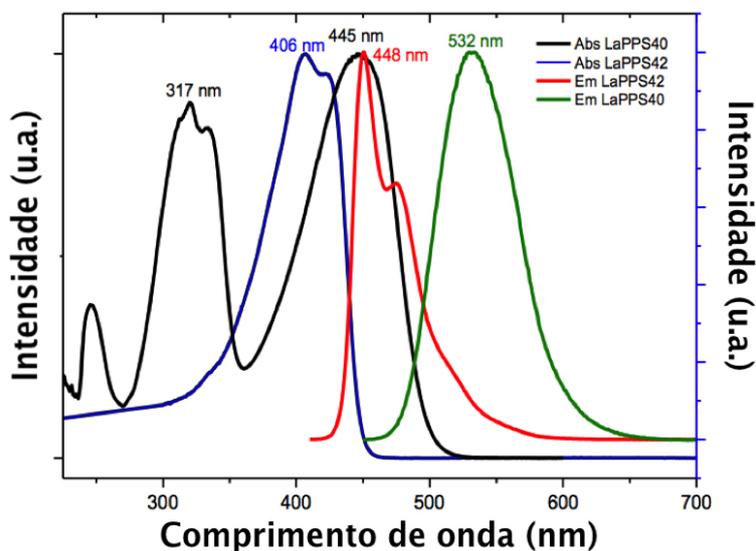


Figura 3.10: Espectros de emissão e absorção para os polímeros de LaPPS 40 e LaPPS 42 [9].

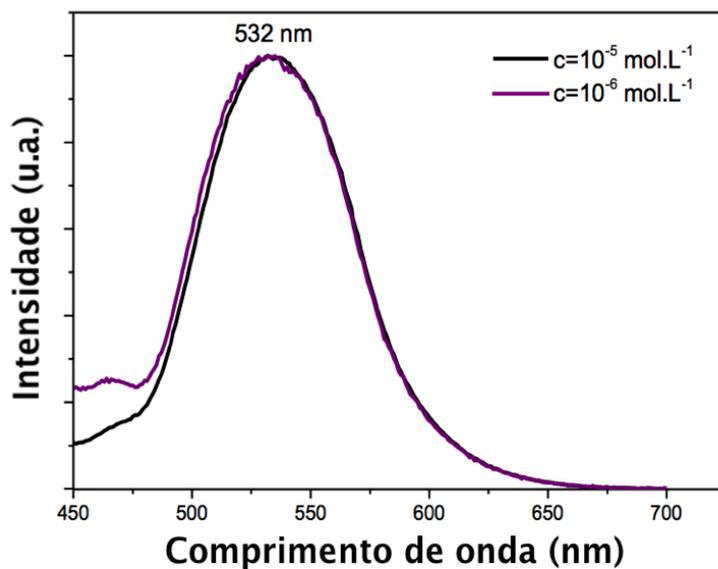


Figura 3.11: Espectro de emissão normalizado do LaPPS 52 em diferentes concentrações (solução em $CHCl_3$) [9].

O espectro de emissão, conforme indica a figura 3.11, do LaPPS 52 é bem largo.

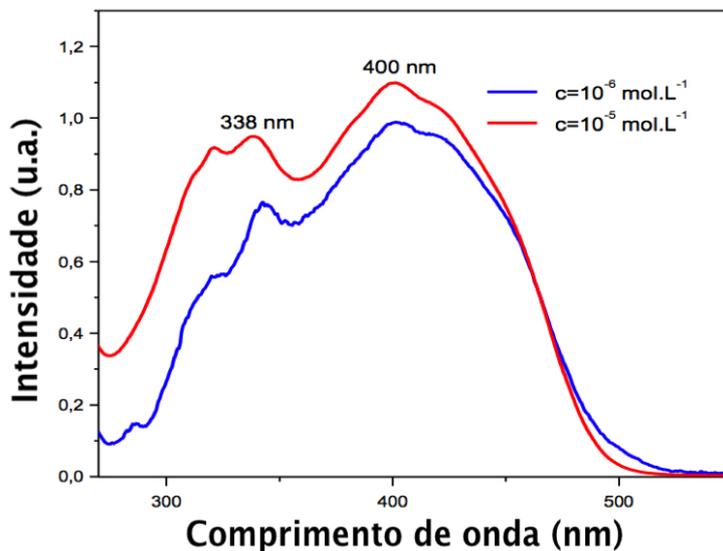


Figura 3.12: Espectro de absorção normalizado do LaPPS 52 em diferentes concentrações (solução em $CHCl_3$) [9].

Diante destes resultados, tentamos demonstrar e justificar, através de uma análise teórica, as propriedades fotofísicas descritas pela experiência. O foco principal deste trabalho foi tentar reproduzir os espectros de absorção indicados pelas figuras 3.12 e 3.10. O polímero com unidade de fluoreno-benzotiazol (LaPPS 40) já foi trabalhado, em conjunto, por outros estudantes dos laboratórios LaPPS e LSI - Laboratório de Superfícies e Interfaces, ambos localizados na UFPR - Universidade Federal do Paraná. Maiores detalhes sobre este artigo serão expostos no capítulo de resultados ou, acessando a referência [8].

3.2 Etapas das simulações teóricas

A primeira etapa em estudos de modelagem molecular é desenhar a estrutura da molécula.

Em seguida a molécula passa por um processo de otimização de geometria.

É sabido na Física que os átomos sempre se arranjam de tal maneira que podemos encontrar um ponto onde sua energia potencial é mínima [13]. Para obter esta geometria, exploramos uma superfície de energia potencial em busca da minimização desta energia. Esse processo, denominado otimização de geometria, consiste em se deslocar sobre a superfície de potencial, escolhendo inicialmente uma geometria, e então é procurada a

direção em que a energia decresce, de maneira que o sistema é levado a um mínimo de energia local. A geometria de uma molécula determina muitas das suas propriedades físicas e químicas. O arranjo dos átomos nas moléculas e mais especificamente dos elétrons em torno do átomos determina o nível de energia dessa molécula [13].

Em resumo, a estrutura da molécula é otimizada objetivando encontrar parâmetros geométricos tais como comprimentos e ângulos de ligação que estejam próximos aos valores determinados experimentalmente. Os comprimentos e ângulos de ligação são obtidos através de processos de otimização de geometria ou cálculos de energia. Os valores destas propriedades são encontrados no arquivo de saída gerado pelo programa que realizou os cálculos.

Uma representação deste processo está representada nas figuras 3.13 e 3.14. Na figura 3.13 a estrutura é plana e não representa a realidade molecular. Depois do processo de otimização de geometria a estrutura apresenta algumas torções, conforme mostra a figura 3.14. Esta molécula apresenta uma geometria estável e de menor energia. A configuração final se apresenta mais realista quando comparada a primeira.

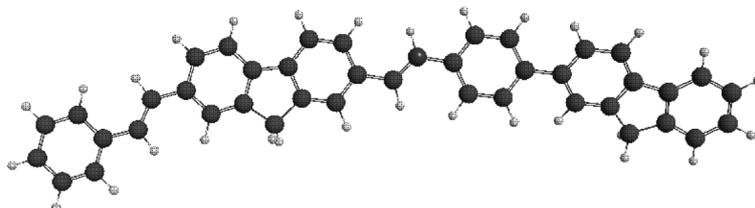


Figura 3.13: Unidade de LaPPS 42 antes do processo de otimização de geometria. A estrutura é plana. Esta não é a configuração mais estável.

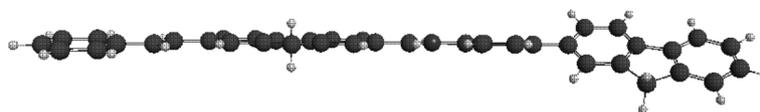


Figura 3.14: Unidade de LaPPS 42 depois do processo de otimização de geometria. A estrutura apresenta uma torção. Esta é a configuração mais estável (menor energia).

Nesta dissertação os cálculos de otimização de geometria foram realizados utilizando

a DFT com o funcional B3LYP. As estruturas foram otimizadas duas vezes, utilizando funções de base do tipo 3-21G e 6-31G, nesta ordem.

Posteriormente, utilizando a nova geometria otimizada, realizamos um cálculo de energia e assim foi possível obter informações sobre, por exemplo, os espectros de absorção ou sobre valores de energia para os orbitais moleculares HOMO e LUMO. Neste cálculo utilizamos o método semi-empírico ZINDO. Este método é amplamente utilizado na descrição de espectros eletrônicos. As diversas aproximações semi-empíricas permitem evitar o cálculo de um grande número de integrais, o que possibilita a aplicação destes métodos em sistemas com um número maior de átomos.

3.3 Detalhes sobre programas de química computacional

O grande desenvolvimento da modelagem molecular deveu-se em grande parte ao avanço dos recursos computacionais em termos de velocidade de cálculo e programas de modelagem molecular. No passado, a utilização desta técnica era restrita a um seleto grupo de pessoas que desenvolviam os seus próprios programas de modelagem molecular. Atualmente não é mais necessário ao usuário compor o seu próprio programa. Estes programas podem ser obtidos através de grandes companhias e de laboratórios acadêmicos.

Nesta seção apresentamos todos os programas de química computacional que foram empregados neste trabalho e que são utilizados por diversos grupos de pesquisa em todo o mundo. Os programas apresentados nesta seção não representam a única possibilidade para quem pretende desenvolver uma pesquisa nesta área. Hoje em dia existe uma vasta quantidade de programas que exercem a mesma função, e, deste modo, basta o usuário escolher com qual programa mais se identifica. As simulações presentes nesta dissertação foram desenvolvidas na Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), onde encontram-se disponíveis computadores (*cluster*) específicos para estes cálculos. Nos computadores estão instalados todos os programas necessários para a realização da pesquisa.

3.3.1 *HyperChem e Molden*

HyperChem é um ambiente de modelagem molecular sofisticado que é conhecido por sua qualidade, flexibilidade e facilidade de uso [27]. Métodos *ab initio*, métodos semi-empíricos e mecânica molecular estão inclusos no programa. Como o *HyperChem* é um ótimo programa de interface gráfica, construir uma molécula nele é simples: basta escolher um

átomo da tabela periódica e arrastar com o mouse para desenhar uma estrutura. A molécula desenhada não representa uma versão final da estrutura molecular buscada, pois a molécula deve passar ainda por um processo de otimização de geometria, o que a tornará mais realista. Entretanto, o "desenho" certamente representa um boa primeira aproximação para os cálculos seguintes. Outra alternativa é o programa *MOLDEN* [28]. Com o *MOLDEN*, novamente, é possível criar estruturas e visualizar propriedades eletrônicas e moleculares. *MOLDEN* não é um programa de tão simples uso quanto o *HyperChem*, mas é uma outra possibilidade para quem melhor se adaptar.

3.3.2 *Gaussian 09 e Gamess*

Gaussian 09 fornece todas as ferramentas essenciais para modelagens de estruturas eletrônicas [5]. A partir de parâmetros iniciais descritos em um arquivo de entrada (*input*), tais como tipo de método *ab initio* (Hartree-Fock, Möller -Plesset,...), DFT ou semi-empírico (AM1, PM3, ...), coordenadas iniciais da molécula, tanto coordenadas cartesianas (indicando a posição x, y, z dos átomos) quanto coordenadas internas (matriz-z), carga e multiplicidade, obtemos posteriormente muitas propriedades atômicas e moleculares proveitosas, como por exemplo energia total, geometria otimizada, densidade eletrônica e momentos de dipolo. Estas propriedades são escritas na forma de um arquivo de saída (*output*) e são extraídas utilizando programas específicos. Vale destacar que os arquivos de saída destes cálculos podem ser utilizados como arquivos de entrada para outros programas. Por exemplo: um arquivo de saída, originado a partir de uma otimização de geometria, pode ser utilizado como arquivo de entrada, para cálculos de propriedades moleculares quaisquer. Frequentemente realizamos este processo, já que o arquivo de saída fornece as informações necessárias sobre as estruturas moleculares estudadas. Um programa muito popular e amplamente utilizado na comunidade científica, e que reproduz as mesmas propriedades listadas anteriormente, é denominado *GAMESS* [29]. Nesta dissertação utilizamos preferencialmente o programa *Gaussian 09*, que se apresentou mais favorável principalmente no que diz respeito a sua simplicidade e maior compatibilidade com outros aplicativos.

3.3.3 *MacMolPlt, GaussSum e GaussView*

MacMolPlt é um programa gráfico moderno para traçar estruturas moleculares 3-D e os modos normais [30]. Dentre as estruturas que podemos visualizar estão os orbitais moleculares (HOMO e LUMO) que são fundamentais no estudo de polímeros. *GaussSum* é um aplicativo que permite analisar arquivos de saída (produzidos pelo *GAUSSIAN*

ou pelo *GAMESS*) e extrair informações úteis [31]. Isto inclui geometrias otimizadas, espectros UV-Vis/IR/Raman, orbitais moleculares. *GaussView* é um programa que permite a montagem dos arquivos de entrada, visualização de moléculas e orbitais moleculares entre outras funções [32]. Os dados referentes aos espectros de absorção foram gerados utilizando o programa *GaussSum*. A distribuição dos orbitais moleculares foi realizada utilizando o programa *GaussView*. Os arquivos de entrada foram produzidos através do programa *GaussView*.

3.4 Exemplo de um arquivo de entrada

Como dito anteriormente, é no arquivo de entrada (*input*) que indicamos qual será o método utilizado, as coordenadas da molécula e a multiplicidade, entre outras informações. A figura 3.15 é um exemplo de arquivo de entrada para a molécula de C_2H_4O (etanal).

```
# RHF/3-21G Opt
Acetaldehyde (H eclipsing O) HF/3-21G optimization
0 1
C1
C2      1      1.52
O3      1      1.22      2      120.0
H4      2      1.09      1      109.5      3      0.0
H5      2      1.09      1      109.5      3      120.0
H6      2      1.09      1      109.5      3     -120.0
H7      1      1.08      2      120.0      3      180.0
```

Figura 3.15: Exemplo de input para a molécula de C_2H_4O [13].

Na primeira linha do arquivo (*input*), RHF representa o método utilizado durante a modelagem. Neste caso foi aplicado o método Hartree-Fock restrito. Quando utilizamos o método DFT, substituímos a sigla do método pelo funcional escolhido. A função de base escolhida é a 3-21G. A terceira linha é um resumo da simulação, criado pelo próprio usuário, que não afeta em nada a modelagem. A quinta linha mostra a carga da molécula e a multiplicidade. No caso 0 1 temos que a carga da molécula é 0 e a multiplicidade é 1. As próximas linhas indicam as coordenadas da molécula.

Se numerarmos os átomos da molécula na forma da figura 3.16, podemos escrever as coordenadas em função das posições, ângulos e diedros relativos (coordenadas internas).

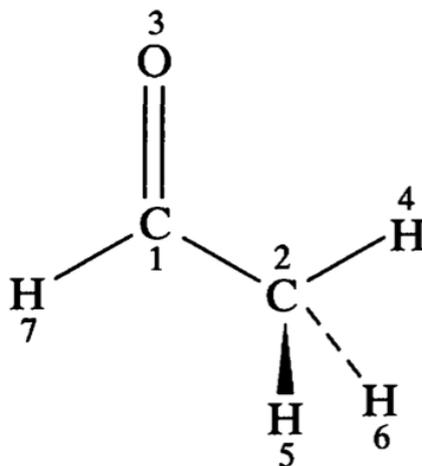


Figura 3.16: Conformação utilizada para a molécula de C_2H_4O [13].

Quando escrevemos:

C1

C2 1 1.52

queremos dizer que o átomo de carbono número 2 está ligado ao átomo de carbono número 1 por uma distância de 1.52Å.

Se escrevemos:

C2 1 1.52

O3 1 1.22 2 120.0

queremos dizer que o átomo de oxigênio está ligado ao átomo de carbono número 1 por uma distância de 1.22Å. Este átomo de oxigênio também faz um ângulo de 120,0 graus com o carbono número 2. O quarto átomo é o hidrogênio, e, para localizarmos o mesmo, precisamos definir o ângulo diédrico.

Escrevendo:

O3 1 1.22 2 120.0

H4 2 1.09 1 109.5 3 0.0

queremos dizer que o átomo de hidrogênio está ligado aos átomos de carbono número 2 por uma distância de 1.09Å, que faz um ângulo de 109.5 graus com o átomo de carbono número 1 e, que ainda faz um diedro de 0.0 graus com o átomo de oxigênio número 3. As representações continuam até que todas as coordenadas de todos os átomos sejam definidas.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

4.1 Unidade de fluoreno-benzotiadiazol - LaPPS 40

Nesta seção serão apresentados os resultados para a molécula composta por unidades de fluoreno-benzotiadiazol e também uma revisão do artigo [8] já publicado.

Os resultados das próximas duas seções são referentes ao espectro de absorção (curva preta) da figura 3.10.

4.1.1 Resultados já publicados

O polímero composto por unidades de fluoreno-benzotiadiazol foi sintetizado pelo Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa, através da rota Suzuki, representada na figura 4.1. Os resultados experimentais relativos a este polímero forão apresentados no capítulo 3.

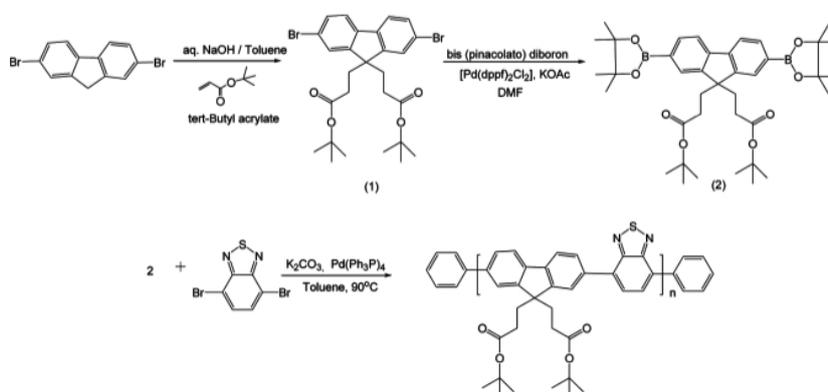


Figura 4.1: Rota de síntese para LaPPS 40 [8]. Na simulação, o n tem valores de 1 até 4, mas na síntese, o valor de n é igual a 50.

A análise teórica é iniciada através de um processo de otimização de geometria. No artigo [8], este cálculo foi realizado utilizando a DFT com funcional B3LYP e funções de base do tipo 6-31G com acréscimo de uma função de polarização. Para determinação dos valores de energia referentes aos orbitais moleculares HOMO e LUMO, foi realizado um cálculo de energia (*single point*), utilizando o mesmo funcional e as mesmas funções de base aplicadas durante a otimização de geometria. Os níveis de energia dos orbitais foram estimados para moléculas com número de unidades de repetição diferentes, sendo iniciada pelo monômero, dímero, trímero e assim, sucessivamente, até o hexâmero. Esse tipo de aproximação é válida no caso de polímeros conjugados. Isto significa que a configuração efetiva foi atingida. Os valores de energia relativos aos orbitais moleculares HOMO e LUMO são ilustrados na figura 4.2. Normalmente, a critério de publicação, representamos estes valores até o hexâmero. A verdade é que, como os valores começam a se repetir a partir do trímero, não existe a necessidade de trabalhar até com o hexâmero. Podemos reduzir o custo computacional ao trabalhar apenas com o tetrâmero, sendo que este já apresenta um resultado satisfatório.

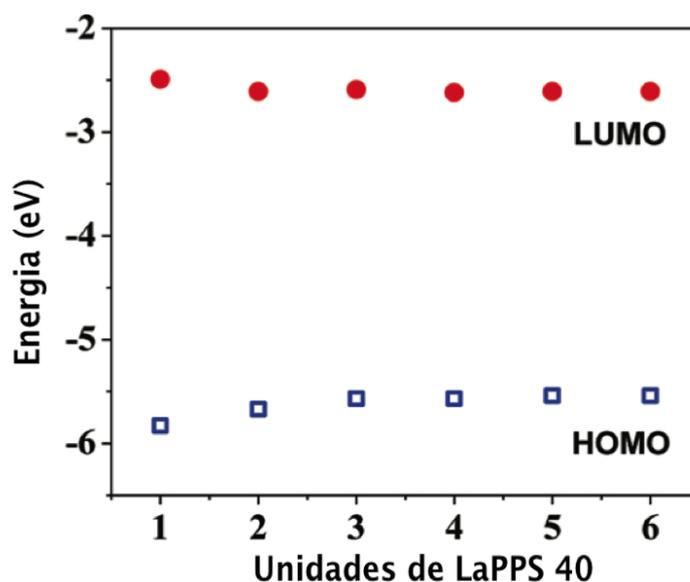


Figura 4.2: Níveis de energia dos orbitais HOMO e LUMO para LaPPS 40 [8].

Posteriormente foi realizada uma simulação utilizando o método semi-empírico ZINDO, para determinação do espectro de absorção. Os valores, referentes a quantidade de unidades repetidas, estão indicados na figura 4.3.

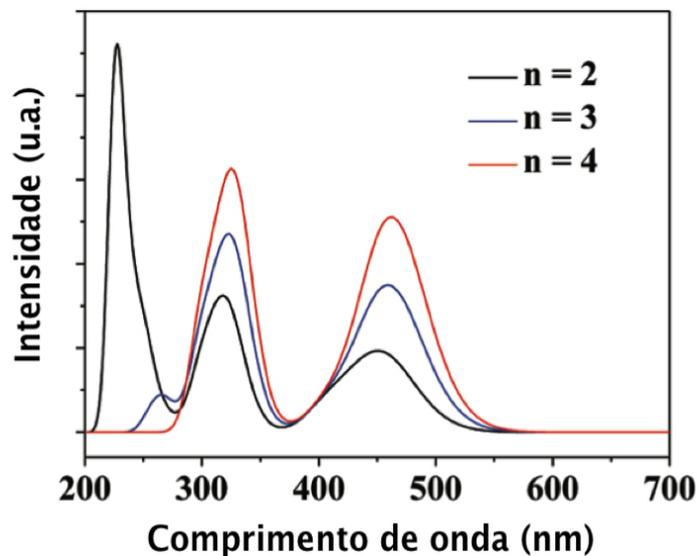


Figura 4.3: Espectro de absorção teórico para LaPPS 40 [8].

O espectro de absorção apresenta um perfil bimodal (se assemelha as costas de um camelo), com um máximo local em torno de 326nm e um segundo máximo localizado em torno de 461nm . Os resultados experimentais, indicados na figura 3.10, também indicaram dois picos, um em torno de 317nm e, outro em torno de 445nm , o que indica uma boa concordância entre os resultados experimentais e os esperados pelas simulações teóricas.

4.1.2 Novas considerações

O polímero com unidades de LaPPS 40 já foi trabalhado, em conjunto, por outros alunos do grupo de pesquisa. Apenas um resultado, referente a este polímero, foi acrescentado e, este resultado representa a importância da otimização de geometria nas simulações de sistemas moleculares.

Em um primeiro momento, os grupos substituintes da molécula foram substituídos por hidrogênio, reduzindo o tempo computacional gasto (figura 3.5). Além de reduzir o custo computacional, já foi comprovado na literatura que esta parte da molécula não tem influência no resultado final buscado [8], uma vez que ela não tem nenhuma contribuição na formação dos orbitais HOMO e LUMO.

Em seguida, sua geometria foi otimizada duas vezes utilizando o métodos DFT com funcional B3LYP e funções da base 3-21G (primeira otimização) e 6-31G (segunda otimização), de forma a garantir uma estrutura realista.

Depois do processo de otimização de geometria foi realizado um cálculo de energia. Deste cálculo foram extraídos os valores de energia para os orbitais HOMO e LUMO. A saturação dos valores de energia garante que o polímero pode ser representado pelo tetrâmero.

Em seguida foi realizado um cálculo semi-empírico, utilizando o método ZINDO, buscando descrever o espectro de absorção do polímero. O espectro indicou um perfil bimodal, com um pico em torno de 351nm e um segundo pico em torno de 553nm .

O resultado teórico do espectro de absorção não apresentou uma boa concordância com o valor experimental, conforme mostra a figura 4.4. Os valores teóricos encontram-se deslocados quando comparados aos valores experimentais.

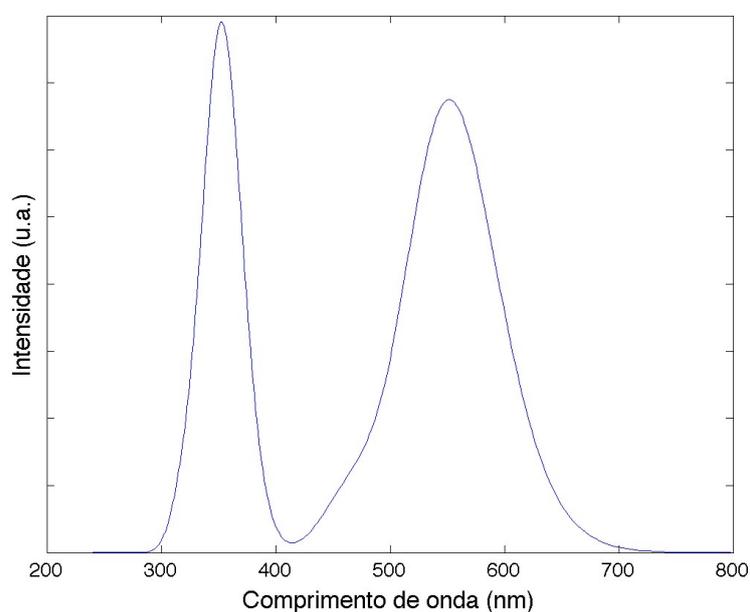


Figura 4.4: Espectro de absorção para tetrâmero de LaPPS 40 - espectro deslocado.

Inicialmente era esperado uma boa concordância entre os valores de absorção do polímero com os grupos substituintes representados pelas moléculas, e do polímero com os grupos substituintes representados simplificada por hidrogênio. Como isso não ocorreu, adotamos uma nova estratégia, na tentativa de justificar esse fenômeno (deslocamento do espectro).

A geometria foi otimizada novamente (utilizando os mesmo parâmetros iniciais anteriores), mas agora com os grupos substituintes representados por moléculas, conforme indica a figura 3.3. Ao término deste cálculo os grupos substituintes foram retirados e

substituídos por hidrogênio, utilizando o programa *HyperChem* e, sem alterar mais nenhuma configuração atômica ou molecular. A molécula não foi submetida a uma nova otimização de geometria após a substituição dos átomos. O novo resultado do espectro de absorção segue representado na figura 4.5.

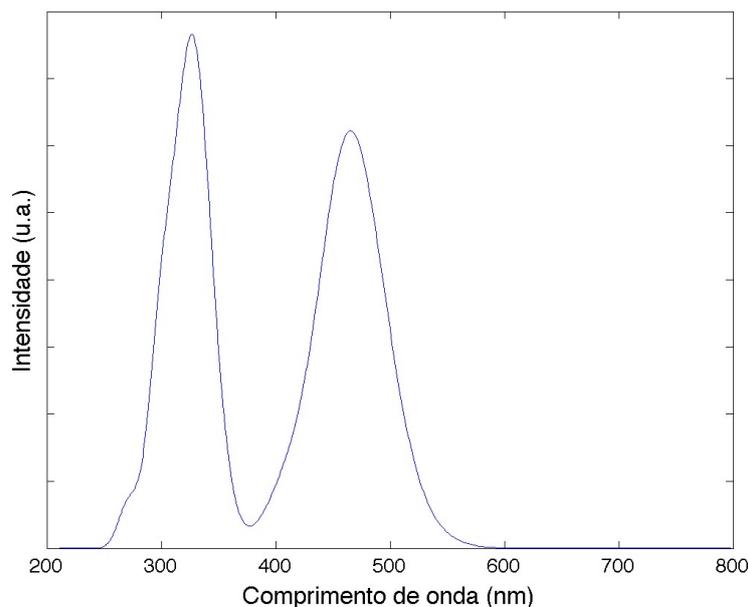


Figura 4.5: Espectro de absorção para tetrâmero de LaPPS 40 - espectro compatível com a experiência.

Com esta simulação conseguimos obter um espectro concordante com a experiência, sendo um pico em torno de 466nm e um segundo pico em torno de 328nm .

A torção na geometria de uma molécula modifica algumas das suas propriedades fotofísicas como por exemplo, seu espectro de absorção. Neste caso, os espectros tem uma forma muito semelhante mas, encontram-se deslocados. Um geometria com menor torção desloca seu espectro para o vermelho, conforme indica a figura 4.4. Uma maior torção da geometria favorece o aparecimento de um espectro deslocado para a região do azul, conforme indica a figura 4.5.

4.2 Unidade de fluoreno-vinileno-fenileno - LaPPS 42

Os resultados desta seção são relativos ao espectro de absorção (curva azul) da figura 3.10.

Primeiramente, o polímero foi estudado substituindo os grupos substituintes por hidrogênio, conforme indica a figura 3.4. Este polímero, com unidades de LaPPS 42, teve sua geometria otimizada duas vezes, utilizando a teoria do funcional de densidade com o funcional B3LYP e as funções de base 3-21G e 6-31G. Logo após a otimização de geometria foi realizado um cálculo de energia (*single point*), que descreve os orbitais moleculares HOMO e LUMO. Em todos os cálculos de energia deste trabalho foram utilizadas as funções de base do tipo 3-21G e funcional do tipo B3LYP.

Os valores de HOMO e LUMO, para n (número de unidades de repetição) = 1, 2, 3 e 4 são indicados na tabela 4.1.

Tabela 4.1: Valores de energia para os orbitais moleculares HOMO e LUMO referentes ao LaPPS 42 com os grupos substituintes substituídos por hidrogênio

Número de unidades de repetição	HOMO (eV)	LUMO (eV)
1 (monômero)	-5.04	-1.77
2 (dímero)	-4.95	-1.87
3 (trímero)	-4.94	-1.9
4 (tetrâmero)	-4.94	-1.9

Como as energias para os orbitais moleculares referentes ao trímero são as mesmas encontradas para o tetrâmero, dizemos que houve uma saturação dos valores de energia dos orbitais HOMO e LUMO. Se fosse realizado um cálculo com mais unidades de repetição, os valores se repetiriam. Isso indica que o polímero pode ser representado pelo tetrâmero, diminuindo assim o custo computacional das simulações.

Nas figuras, indicadas a seguir, os átomos cinzas representam o carbono e os brancos representam o hidrogênio.

A figura 4.6 representa o tetrâmero com unidades de fluoreno-vinileno-fenileno. Nesta figura os grupos substituintes estão substituídos por hidrogênio.



Figura 4.6: Tetrâmero com unidades de fluoreno-vinileno-fenileno. Grupos Substituintes substituídos por hidrogênio.

Também é importante investigar a distribuição dos orbitais HOMO e LUMO ao longo da cadeia. Nas figuras 4.7 e 4.8 estão representados os orbitais moleculares para a geometria da figura 4.6.

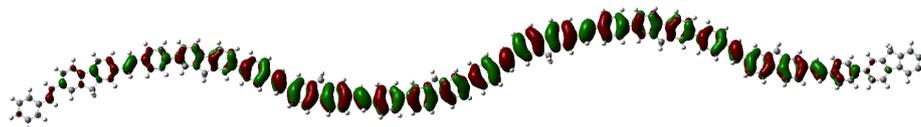


Figura 4.7: Representação do orbital molecular HOMO para o tetrâmero com unidades de fluoreno-vinileno-fenileno. Grupos Substituintes substituídos por hidrogênio.



Figura 4.8: Representação do orbital molecular LUMO para o tetrâmero com unidades de fluoreno-vinileno-fenileno. Grupos Substituintes substituídos por hidrogênio.

As figuras 4.7 e 4.8 mostram que a distribuição dos orbitais moleculares não está localizada apenas em um grupo funcional. Tanto para o HOMO quanto para o LUMO a distribuição se dá ao longo de quase toda a cadeia, exceto nas extremidades.

Tendo conhecimento destes resultados, foi realizado um cálculo utilizando o método semi-empírico ZINDO (método específico para simulações de espectros de absorção), extraindo assim o espectro de absorção do polímero. Estes espectros estão representados na figura 4.9.

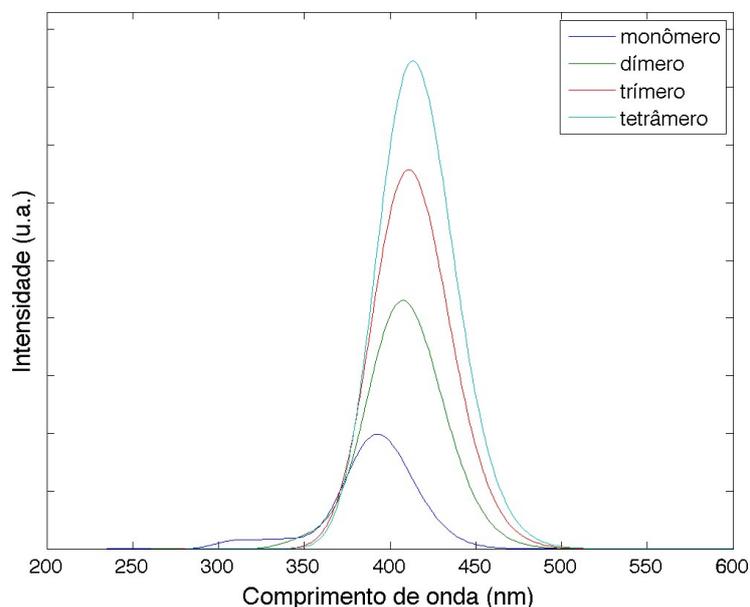


Figura 4.9: Espectro de absorção para LaPPS 42 com grupos substituintes substituídos por hidrogênio.

Os espectros apresentam apenas um máximo local. Para o monômero este se situa em torno de 395nm . Para o dímero com pico em torno de 408nm . Para o trímero com máximo em torno de 413nm e tetrâmero com máximo em torno de 414nm .

Em um segundo momento, o polímero foi estudado substituindo os grupos substituintes pelas moléculas reais, conforme indica a figura 3.2. Esta simulação tem o objetivo de verificar, como nas simulações anteriores, se existe alteração no espectro quando alteramos os grupos substituintes da estrutura molecular. O novo polímero, com unidades de LaPPS 42, também teve sua geometria otimizada, duas vezes, utilizando a teoria do funcional de densidade com o funcional B3LYP e as funções de base 3-21G e 6-31G. Logo após a otimização de geometria foi realizado, novamente, um cálculo (*single point*) para quantificar a energia dos orbitais moleculares HOMO e LUMO.

Os valores de HOMO e LUMO, para $n=1, 2, 3$ e 4 são indicados na tabela 4.2.

Tabela 4.2: Valores de energia para os orbitais moleculares HOMO e LUMO referentes ao LaPPS 42 com grupos substituintes representados por moléculas

Número de unidades de repetição	HOMO (eV)	LUMO (eV)
1 (monômero)	-4.99	-1.77
2 (dímero)	-4.94	-1.88
3 (trímero)	-4.93	-1.92
4 (tetrâmero)	-4.93	-1.93

Novamente, retomando a discussão anterior, como as energias para os orbitais moleculares referentes ao trímero são as mesmas encontradas para o tetrâmero, dizemos que houve uma saturação dos valores de energia dos orbitais HOMO e LUMO. Se fosse realizado um cálculo com mais unidades de repetição, os valores se repetiriam. Isso indica que o polímero pode ser representado pelo tetrâmero.

Uma mesma análise dos orbitais moleculares foi feita para o tetrâmero com os grupos substituintes substituídos por moléculas. Essa molécula é encontrada na figura 4.10.

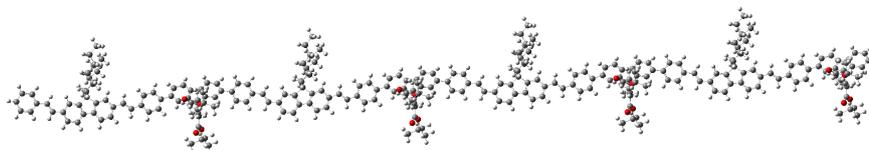


Figura 4.10: Tetrâmero com unidades de fluoreno-vinileno-fenileno. Grupos Substituintes substituídos por moléculas.

Nas figuras 4.11 e 4.12 indicamos a distribuição dos orbitais HOMO e LUMO ao longo da estrutura molecular.

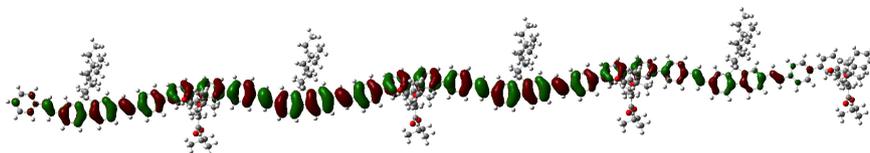


Figura 4.11: Representação do orbital molecular HOMO para o tetrâmero com unidades de fluoreno-vinileno-fenileno. Grupos Substituintes substituídos por moléculas.

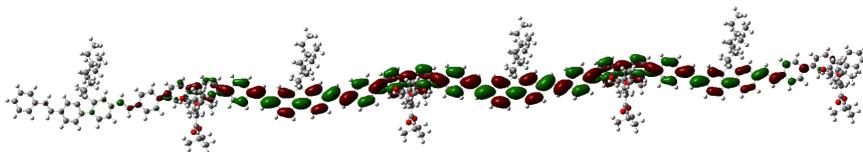


Figura 4.12: Representação do orbital molecular LUMO para o tetrâmero com unidades de fluoreno-vinileno-fenileno. Grupos Substituintes substituídos por moléculas.

Novamente não existe uma distribuição localizada dos orbitais moleculares. O mais importante, neste caso, é notar que os grupos substituintes não contribuem na formação dos orbitais HOMO e LUMO.

Utilizando o método semi-empírico ZINDO, extraímos o espectro de absorção do polímero. Estes espectros estão representados na figura 4.13.

Os espectros de absorção foram computados, em ambas as configurações moleculares, para a monômero, dímero, trímero e tetrâmero.

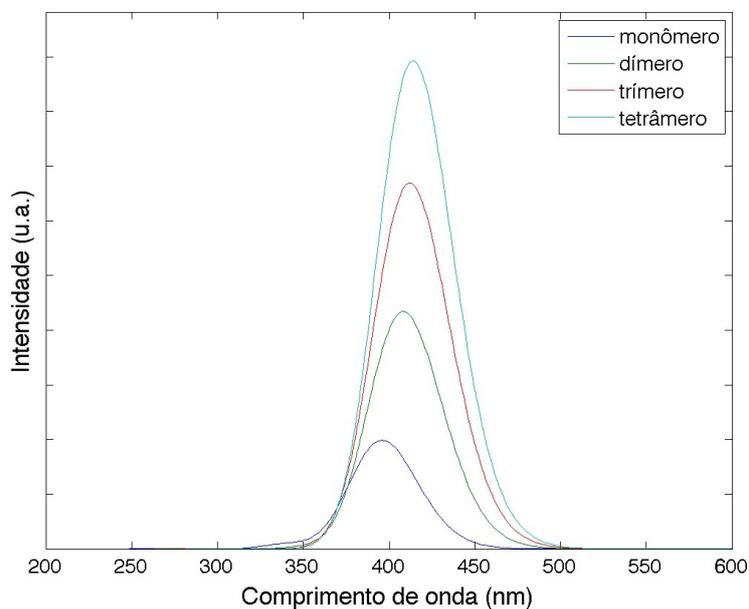


Figura 4.13: Espectro de absorção para LaPPS 42 com grupos substituintes representados por moléculas.

Os espectros apresentam, novamente, apenas um máximo local, sendo: para o monômero em torno de $392nm$, dímero com pico em torno de $408nm$, trímero com máximo

em torno de 412nm e tetrâmero com máximo em torno de 414nm .

Diferentemente do polímero com unidades de LaPPS 40, este polímero não apresenta um espectro diferente para cada estrutura molecular. Podemos notar que, para as duas configurações trabalhadas, quase não existe diferença entre seus espectros. Observamos também que existe uma boa concordância com os resultados experimentais para ambas as geometrias. Os grupos substituintes não tem contribuição na formação dos orbitais HOMO e LUMO e não causam torções na geometria de forma a alterar seu espectro.

Um resultado que também pode ser obtido através do cálculo de energia é a densidade de estados. Nas figuras 4.14 e 4.15 estão representadas as densidades de estado para as duas estruturas de LaPPS 42 trabalhadas acima.

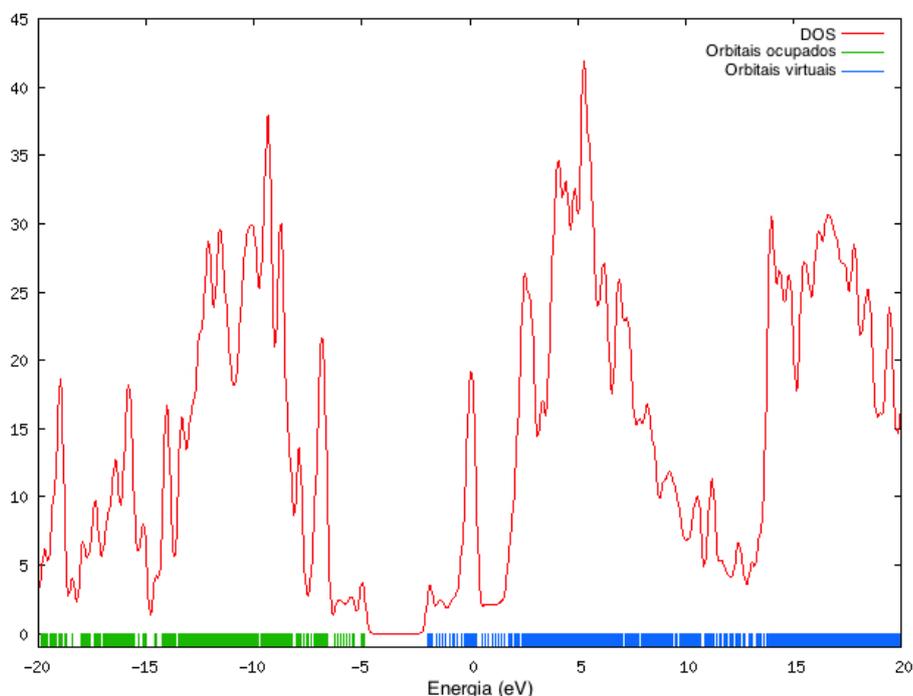


Figura 4.14: Densidade de estados para o tetrâmero com unidades de fluoreno-vinileno-fenileno. Grupos Substituintes substituídos por moléculas.

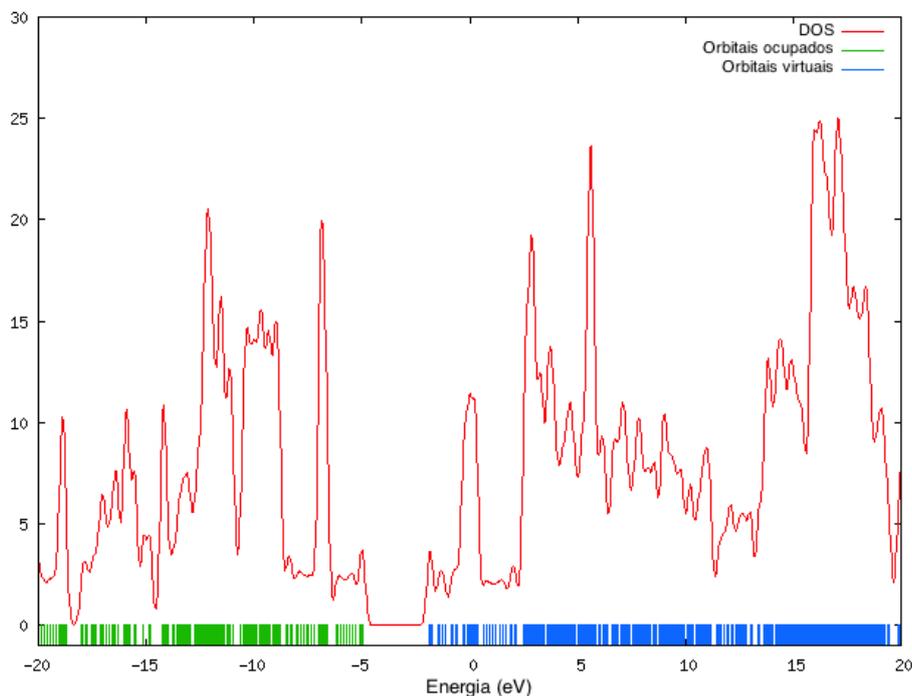


Figura 4.15: Densidade de estados para o tetrâmero com unidades de fluoreno-vinileno-fenileno. Grupos Substituintes substituídos por hidrogênio.

A curva vermelha das figuras representa a densidade de estados. Ela apresenta um perfil ruidoso porque a cadeia é considerada finita. Os orbitais moleculares virtuais e ocupados estão representados pelas linhas azuis e verdes respectivamente. O espaço entre estas linhas é a banda proibida (*gap*) da estrutura.

Através do gráfico de densidade de estados podemos identificar qual grupo funcional contribui mais na formação dos orbitais moleculares HOMO e LUMO. Isso define o caráter aceitador e doador de cada molécula.

4.3 Copolímero com unidades de fluoreno-benzotiadiazol e fluoreno-vinileno-fenileno - LaPPS 52

Os resultados desta seção são relativos ao espectro de absorção da figura 3.12.

Depois de estudar as unidades separadamente, podemos trabalhar com a estrutura final do copolímero. Por se tratar de um copolímero, não somos capazes de dizer com certeza qual a configuração indicará um resultado compatível com o procurado, uma vez que cada configuração fornece uma propriedade diferente.

Os procedimentos teóricos são os mesmos das etapas anteriores, iniciando com um otimização de geometria seguida por cálculos de energia e de espectro eletrônico.

Nas figuras, indicadas a seguir, os átomos azuis representam o nitrogênio e os amarelos representam o enxofre. Os átomos cinzas representam o carbono e os brancos representam o hidrogênio. Os átomos vermelhos representam o oxigênio.

Na figura 4.16 indicamos uma estrutura com unidades de fluoreno-benzotiadiazol e fluoreno-vinileno-fenileno. Os grupos substituintes foram substituídos por hidrogênio.

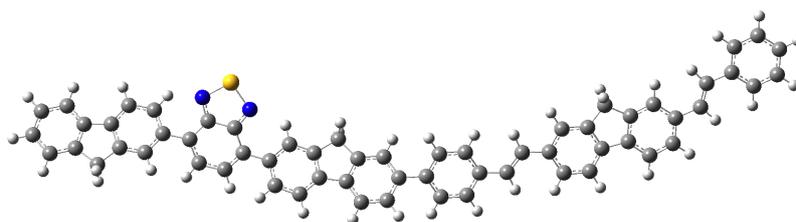


Figura 4.16: Geometria com uma unidade de fluoreno-benzotiadiazol e uma unidade de fluoreno-vinileno-fenileno. Grupos Substituintes substituídos por hidrogênio.

Através do cálculos de energia podemos obter a representação dos orbitais moleculares HOMO e LUMO ao longo da molécula. Estas representações estão apresentadas nas figuras 4.17 e 4.18.

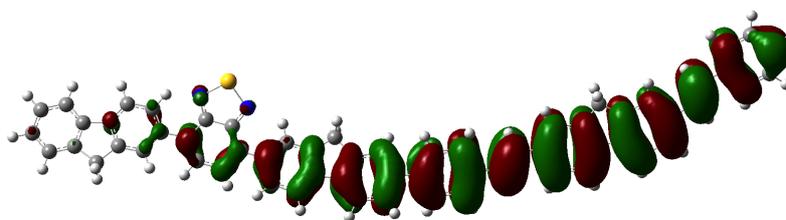


Figura 4.17: Representação do orbital molecular HOMO para a geometria com uma unidade de fluoreno-benzotiadiazol e uma unidade de fluoreno-vinileno-fenileno. Grupos Substituintes substituídos por hidrogênio.

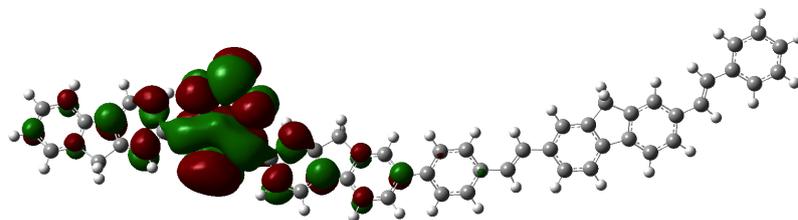


Figura 4.18: Representação do orbital molecular LUMO para a geometria com uma unidade de fluoreno-benzotriazol e uma unidade de fluoreno-vinileno-fenileno. Grupos Substituintes substituídos por hidrogênio.

A unidade de fluoreno-vinileno-fenileno tem a maior contribuição na formação do orbital molecular HOMO, conforme indica a figura 4.17. O grupo funcional benzotriazol tem a maior parcela de contribuição na formação do orbital LUMO, conforme indica a figura 4.18.

Agora, a ordem das unidades de fluoreno-benzotriazol e fluoreno-vinileno-fenileno foi invertida, gerando uma nova geometria molecular. A figura 4.19 representa esta nova estrutura.

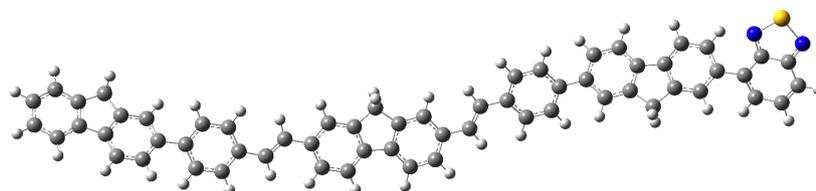


Figura 4.19: Geometria com uma unidade de fluoreno-benzotriazol e uma unidade de fluoreno-vinileno-fenileno. Grupos Substituintes substituídos por hidrogênio. A ordem das unidades, em relação as figuras anteriores, encontra-se invertida.

Os orbitais moleculares HOMO e LUMO estão indicados nas figuras 4.20 e 4.21.

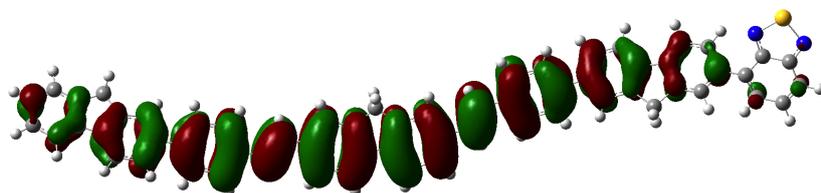


Figura 4.20: Representação do orbital molecular HOMO para a geometria com uma unidade de fluoreno-benzotriazol e uma unidade de fluoreno-vinileno-phenileno. Grupos Substituintes substituídos por hidrogênio. Estrutura com unidades invertidas.

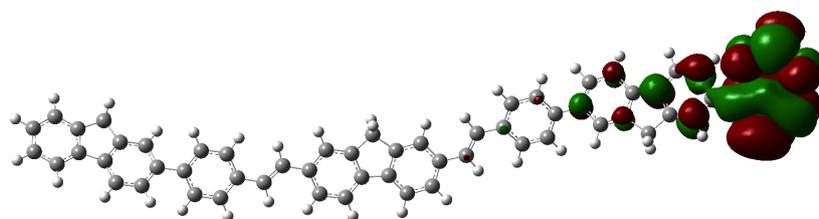


Figura 4.21: Representação do orbital molecular LUMO para a geometria com uma unidade de fluoreno-benzotriazol e uma unidade de fluoreno-vinileno-phenileno. Grupos Substituintes substituídos por hidrogênio. Estrutura com unidades invertidas

A nova geometria não causa uma grande modificação, com relação a estrutura anterior, na representação dos orbitais HOMO e LUMO, conforme indicam as figuras 4.20 e 4.21. O benzotriazol tem a maior contribuição na formação do orbital LUMO, devido ao seu caráter aceitador. A unidade de fluoreno-vinileno-phenileno contribui completamente na formação do orbital HOMO.

Para todas as moléculas a seguir foram realizados dois cálculos seguidos de otimização de geometria. Na primeira otimização utilizamos a função de base do tipo 3-21G com funcional B3LYP. A segunda otimização foi feita utilizando a função de base do tipo 6-31G com funcional B3LYP. O cálculos de energia (*single point*) foram realizados utilizando a função de base do tipo 3-21G com funcional B3LYP. O espectro eletrônico foi simulado através do método ZINDO, conforme as etapas anteriores.

Inicialmente observamos que a forma como as unidades se ligam afeta o espectro de absorção. As unidades discutidas nesta seção, até que seja indicado o contrário, são

compostas por grupos substituintes representados por hidrogênio. Se uma unidade de LaPPS 40 é ligada a uma unidade de LaPPS 42 através do grupo funcional benzotiadiazol, o espectro apresenta o perfil indicado na figura 4.24. Nesta figura observamos dois máximos e um ombro, sendo um máximo em $536nm$, um segundo máximo em $397nm$ e um ombro em torno de $347nm$.

Quando formamos uma estrutura semelhante à anterior, com uma unidade de LaPPS 40 e uma unidade de LaPPS 42, mas ligamos a unidade de LaPPS 40 pelo grupo funcional fluoreno, obtemos um espectro diferente. Conforme indica a figura 4.24, encontramos dois picos máximos. O primeiro máximo se encontra em torno de $403nm$ e, o segundo máximo se encontra em torno de $325nm$. Este espectro se aproxima mais daquele observado nos resultados experimentais, pois o pico que existia em torno de $536nm$, praticamente não existe mais. As estruturas discutidas na figura 4.24 estão representadas nas figuras 4.22 e 4.23. Esta característica se repete para outras configurações moleculares que serão descritas ao longo desta seção.

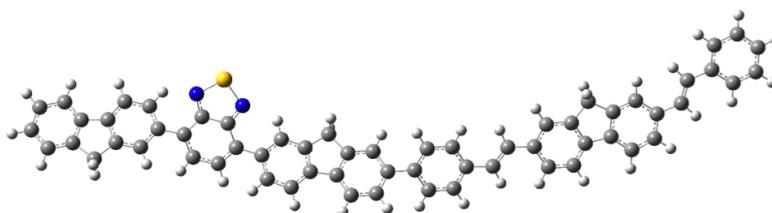


Figura 4.22: Estrutura com uma unidade de LaPPS 42 e uma unidade de LaPPS 40, sendo que a unidade de LaPPS 40 é ligada a outra unidade pelo grupo funcional benzotiadiazol. Grupos Substituintes substituídos por hidrogênio.

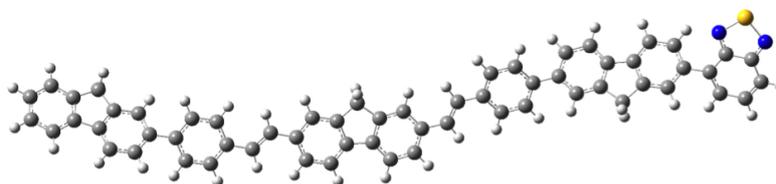


Figura 4.23: Estrutura com uma unidade de LaPPS 42 e uma unidade de LaPPS 40, sendo que a unidade de LaPPS 40 é ligada a outra unidade pelo grupo funcional fluoreno. Grupos Substituintes substituídos por hidrogênio.

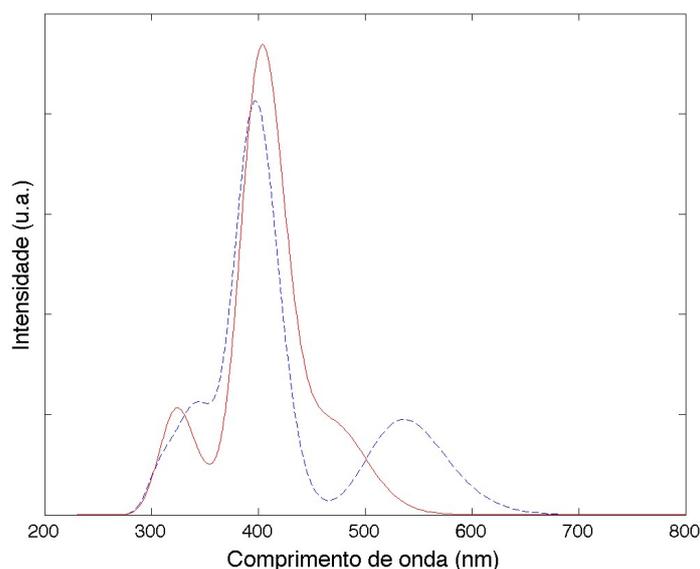


Figura 4.24: A curva azul representa o espectro de absorção para a estrutura com uma unidade de LaPPS 42 e uma unidade de LaPPS 40, sendo que a unidade de LaPPS 40 é ligada a outra unidade pelo grupo funcional benzotiadiazol. A curva vermelha representa o espectro de absorção para a estrutura com uma unidade de LaPPS 42 e uma unidade de LaPPS 40, sendo que a unidade de LaPPS 40 é ligada a outra unidade pelo grupo funcional fluoreno. Grupos Substituintes substituídos por hidrogênio.

Observamos então que, quando escolhemos unir a unidade de LaPPS 40 pelo grupo funcional fluoreno, obtemos um espectro mais concordante com os resultados experimentais.

Agora, outra característica que afeta o espectro de absorção destas moléculas é a quantidade de unidades diferentes que formam a estrutura. Podemos observar pelas figuras 4.25, 4.27, 4.29 e 4.31 que o pico localizado em torno de 550nm vai diminuindo conforme são acrescentadas unidades de LaPPS 42 à estrutura. Também podemos notar, novamente, avaliando as figuras 4.25 e 4.29, que conforme o LaPPS 40 é ligado à molécula (seja pelo grupo funcional fluoreno ou pelo grupo funcional benzotiadiazol), o espectro apresentada uma forma mais semelhante aquela apresentada pelo experimento. As moléculas referentes aos gráficos das figuras 4.25, 4.27, 4.29 e 4.31 estão representadas nas figuras 4.26, 4.28, 4.30 e 4.32.

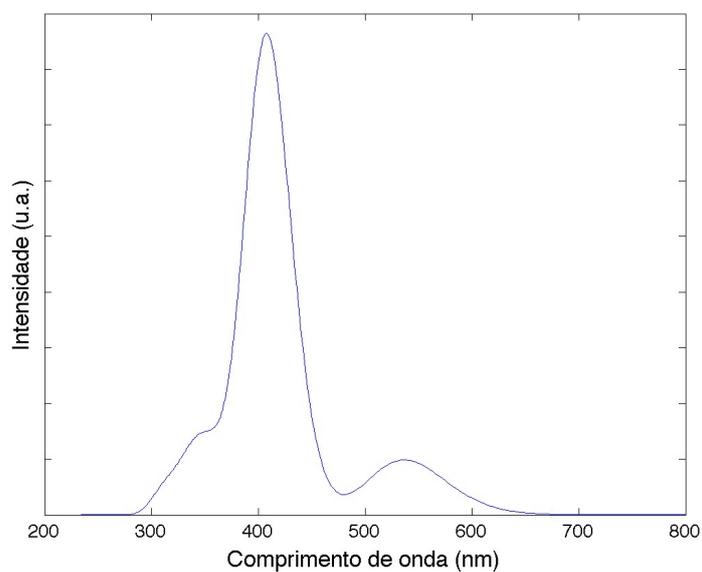


Figura 4.25: Espectro de absorção para a estrutura com duas unidades de LaPPS 42 e uma unidade de LaPPS 40, sendo que a unidade de LaPPS 40 é ligada a outra unidade pelo grupo funcional benzotiadiazol. Grupos Substituintes substituídos por hidrogênio.

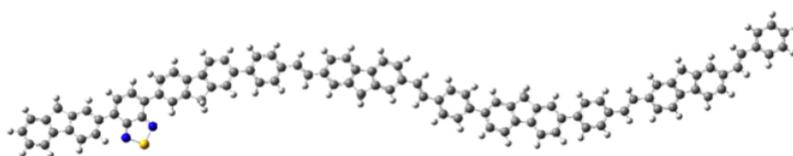


Figura 4.26: Estrutura com duas unidades de LaPPS 42 e uma unidade de LaPPS 40, sendo que a unidade de LaPPS 40 é ligada a outra unidade pelo grupo funcional benzotiadiazol. Grupos Substituintes substituídos por hidrogênio.

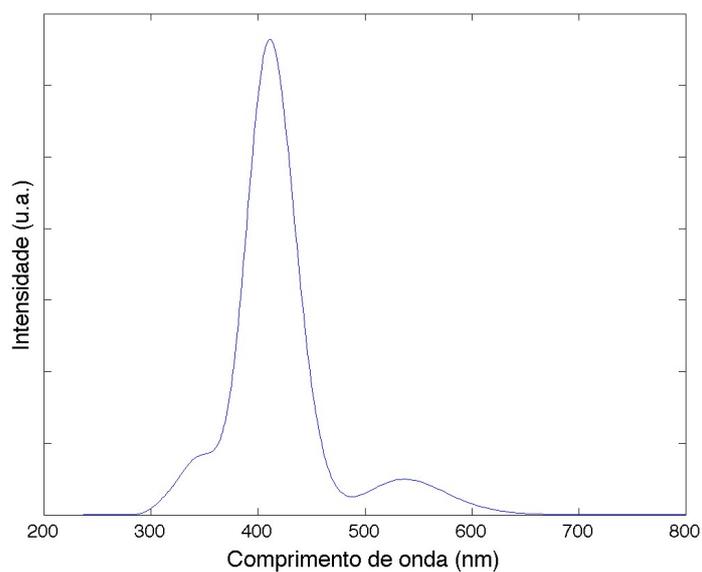


Figura 4.27: Espectro de absorção para a estrutura com três unidades de LaPPS 42 e uma unidade de LaPPS 40, sendo que a unidade de LaPPS 40 é ligada a outra unidade pelo grupo funcional benzotriazol. Grupos Substituintes substituídos por hidrogênio.

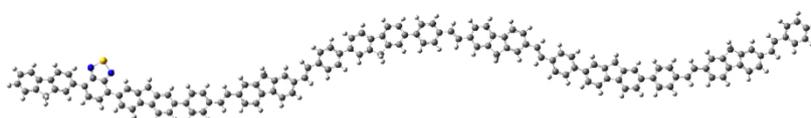


Figura 4.28: Estrutura com três unidades de LaPPS 42 e uma unidade de LaPPS 40, sendo que a unidade de LaPPS 40 é ligada a outra unidade pelo grupo funcional benzotriazol. Grupos Substituintes substituídos por hidrogênio.

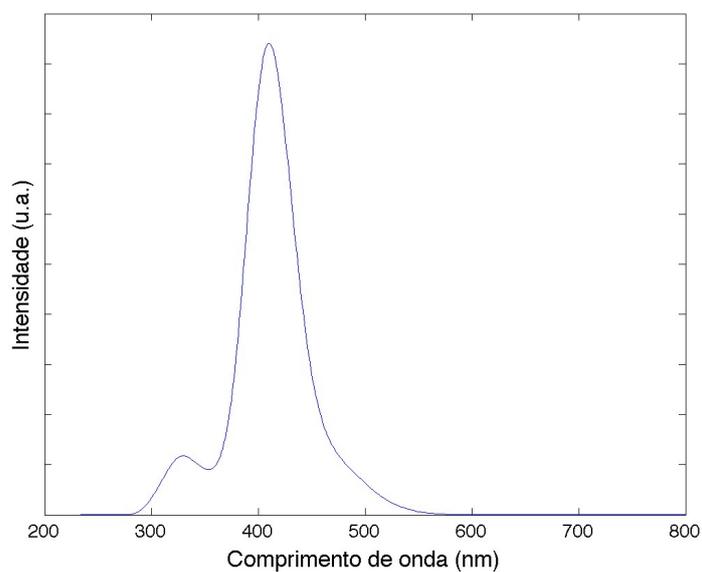


Figura 4.29: Espectro de absorção para a estrutura com duas unidades de LaPPS 42 e uma unidade de LaPPS 40, sendo que a unidade de LaPPS 40 é ligada a outra unidade pelo grupo funcional fluoreno. Grupos Substituintes substituídos por hidrogênio.

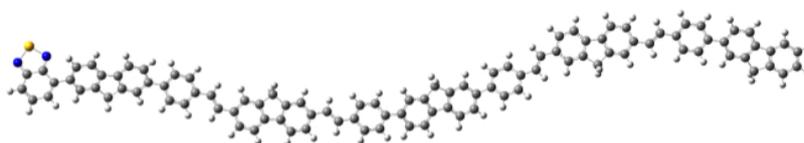


Figura 4.30: Estrutura com duas unidades de LaPPS 42 e uma unidade de LaPPS 40, sendo que a unidade de LaPPS 40 é ligada a outra unidade pelo grupo funcional fluoreno. Grupos Substituintes substituídos por hidrogênio.

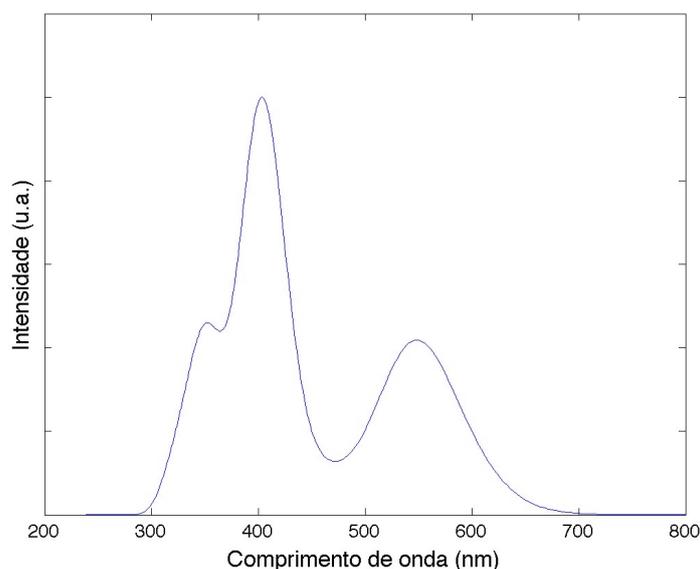


Figura 4.31: Espectro de absorção para a estrutura com uma unidade de LaPPS 42 e três unidades de LaPPS 40. Grupos Substituintes substituídos por hidrogênio.

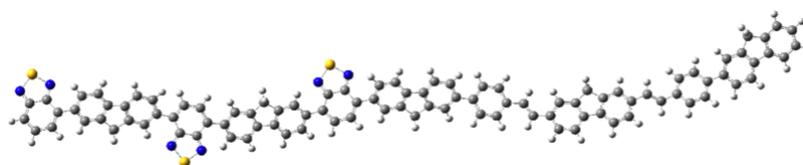


Figura 4.32: Estrutura com uma unidade de LaPPS 42 e três unidades de LaPPS 40. Grupos Substituintes substituídos por hidrogênio.

O espectro representado na figura 4.29 é o perfil mais próximo do experimental. O resultado teórico mostra uma absorção entre $328 - 410\text{nm}$. A absorção experimental se encontra entre $338 - 400\text{nm}$.

Na figura 4.29, o pico em menor comprimento de onda apresenta uma intensidade menor comparando com o resultado experimental indicado na figura 3.12. Uma possível solução para este problema seria aumentar a força do oscilador. Em termos computacionais, isso significa reproduzir o cálculo considerando um maior número de estados. Talvez o resultado ainda não fosse satisfatório pois o cálculo não inclui solvente. A solvatação favorece o pico de menor comprimento de onda.

Já o espectro representado na figura 4.31 é o perfil que menos se aproxima do experimental.

Vale destacar aqui que foram feitos cálculos para as estruturas com grupos substituintes representados tanto por hidrogênio quanto por moléculas. Os espectros não mostraram alterações significativas, indicando que, para as estruturas combinadas, a escolha do grupo substituinte não afeta o resultado final. Podemos observar isto através das figuras 4.33 e 4.34.

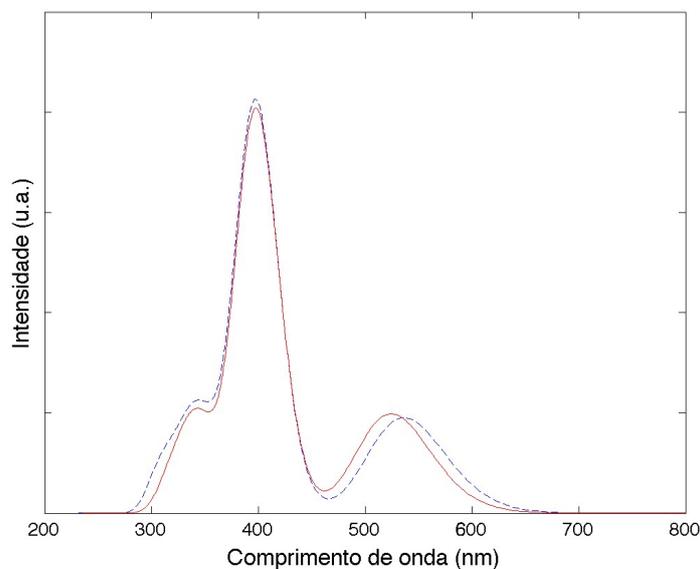


Figura 4.33: A curva vermelha representa o espectro de absorção para a estrutura com uma unidade de LaPPS 42 e uma unidade de LaPPS 40, sendo que a unidade de LaPPS 40 é ligada a outra unidade pelo grupo funcional benzotiadiazol. Grupos Substituintes substituídos por moléculas. A curva azul representa o espectro de absorção para a estrutura com uma unidade de LaPPS 42 e uma unidade de LaPPS 40, sendo que a unidade de LaPPS 40 é ligada a outra unidade pelo grupo funcional benzotiadiazol. Grupos Substituintes substituídos por hidrogênio.

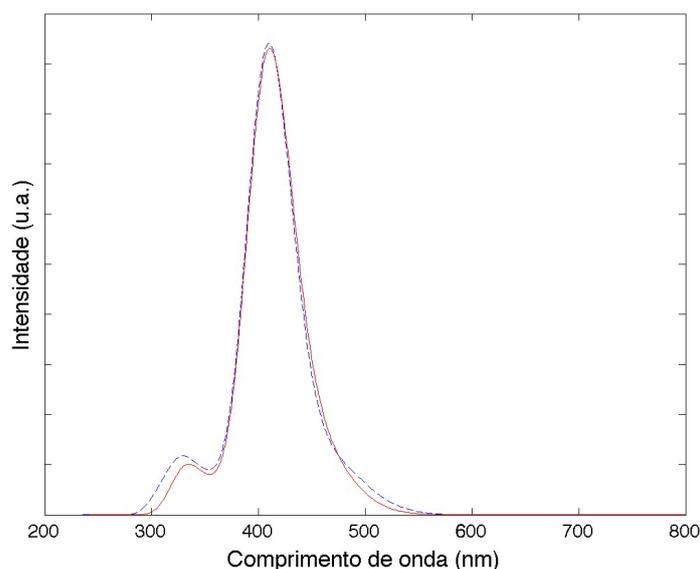


Figura 4.34: A curva vermelha representa o espectro de absorção para a estrutura com duas unidades de LaPPS 42 e uma unidade de LaPPS 40, sendo que a unidade de LaPPS 40 é ligada a outra unidade pelo grupo funcional fluoreno. Grupos Substituintes substituídos por moléculas. A curva azul representa o espectro de absorção para a estrutura com duas unidades de LaPPS 42 e uma unidade de LaPPS 40, sendo que a unidade de LaPPS 40 é ligada a outra unidade pelo grupo funcional fluoreno. Grupos Substituintes substituídos por hidrogênio.

Na figura 4.35 temos a representação de uma estrutura com duas unidades de LaPPS 42 e uma unidade de LaPPS 40, sendo que a unidade de LaPPS 40 é ligada a outra unidade pelo grupo funcional fluoreno. Os grupos substituintes estão substituídos por hidrogênio.

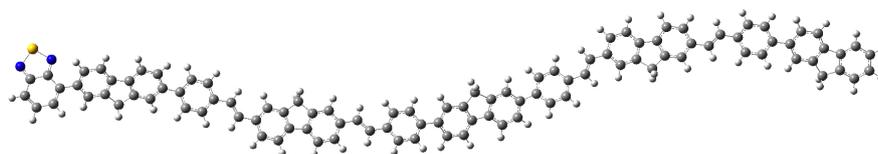


Figura 4.35: Estrutura com duas unidades de LaPPS 42 e uma unidade de LaPPS 40, sendo que a unidade de LaPPS 40 é ligada a outra unidade pelo grupo funcional fluoreno. Grupos Substituintes substituídos por hidrogênio.

Os orbitais moleculares HOMO e LUMO estão indicados nas figuras 4.36 e 4.37.

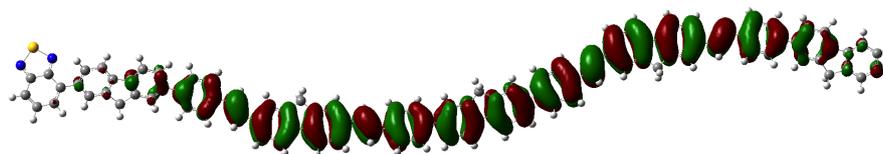


Figura 4.36: Representação do orbital molecular HOMO para a estrutura com duas unidades de LaPPS 42 e uma unidade de LaPPS 40, sendo que a unidade de LaPPS 40 é ligada a outra unidade pelo grupo funcional fluoreno. Grupos Substituintes substituídos por hidrogênio.

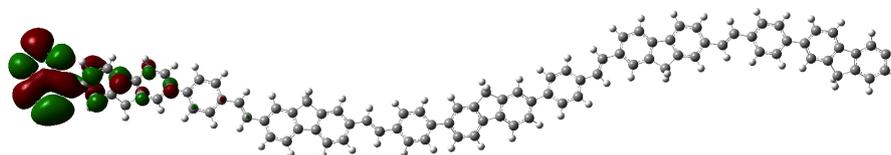


Figura 4.37: Representação do orbital molecular LUMO para a estrutura com duas unidades de LaPPS 42 e uma unidade de LaPPS 40, sendo que a unidade de LaPPS 40 é ligada a outra unidade pelo grupo funcional fluoreno. Grupos Substituintes substituídos por hidrogênio.

O orbital molecular HOMO encontra-se distribuído nas unidades de LaPPS 42. Notamos que o grupo funcional benzotriazol não contribui na formação do orbital molecular HOMO. O orbital molecular LUMO encontra-se localizado no grupo funcional benzotriazol, o que demonstra novamente o caráter aceitador do benzotriazol.

Na figura 4.38 temos a representação de uma estrutura com duas unidades de LaPPS 42 e uma unidade de LaPPS 40, sendo que a unidade de LaPPS 40 é ligada a outra unidade pelo grupo funcional fluoreno. Os grupos substituintes estão substituídos por moléculas.

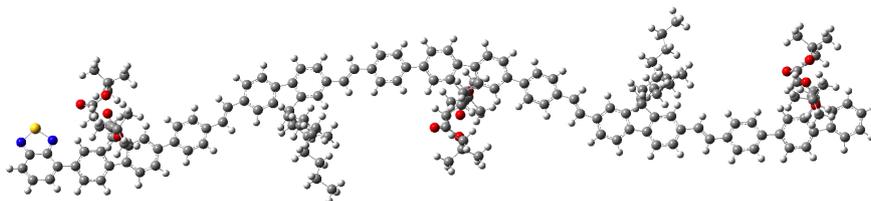


Figura 4.38: Estrutura com duas unidades de LaPPS 42 e uma unidade de LaPPS 40, sendo que a unidade de LaPPS 40 é ligada a outra unidade pelo grupo funcional fluoreno. Grupos Substituintes substituídos por moléculas.

Os orbitais moleculares HOMO e LUMO estão indicados nas figuras 4.39 e 4.40.

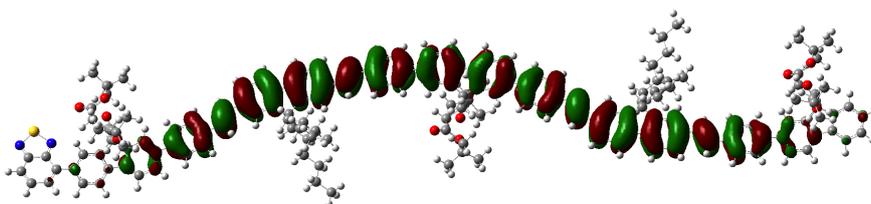


Figura 4.39: Representação do orbital molecular HOMO para a estrutura com duas unidades de LaPPS 42 e uma unidade de LaPPS 40, sendo que a unidade de LaPPS 40 é ligada a outra unidade pelo grupo funcional fluoreno. Grupos Substituintes substituídos por moléculas.

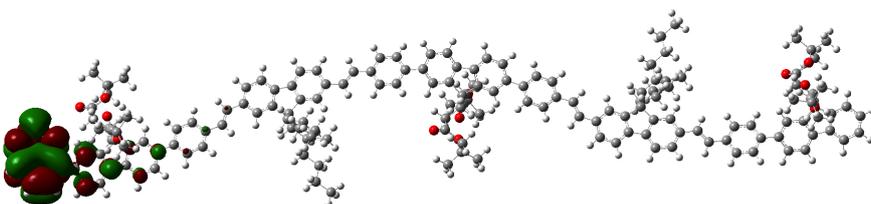


Figura 4.40: Representação do orbital molecular LUMO para a estrutura com duas unidades de LaPPS 42 e uma unidade de LaPPS 40, sendo que a unidade de LaPPS 40 é ligada a outra unidade pelo grupo funcional fluoreno. Grupos Substituintes substituídos por moléculas.

Não encontramos maiores alterações, comparando com a geometria anterior, na dis-

tribuição dos orbitais ao longo desta nova molécula. Apenas notamos que o fato dos grupos substituintes estarem representados por moléculas não alterou o resultado final, conforme indicam as figuras 4.39 e 4.40. Os grupos substituintes não contribuem na formação dos orbitais HOMO e LUMO.

4.4 Sequência de Fibonacci

Sequência de Fibonacci é uma sequência de números naturais, na qual os primeiros dois termos são 1 e 1, e cada termo subsequente corresponde à soma dos dois precedentes. Os números de Fibonacci são, portanto, os números que compõem a seguinte sequência de números inteiros:

$$1, 1, 2, 3, 5, 8, 13, 21, 34, 55, 89, 144, \dots \quad (4.1)$$

A sequência de Fibonacci tem aplicações na análise de mercados financeiros, na ciência da computação e na teoria dos jogos. Também aparece em configurações biológicas, como, por exemplo, na disposição dos galhos das árvores ou das folhas em uma haste, no arranjo do cone da alcachofra, do abacaxi, ou no desenrolar da samambaia.

Nesta seção tentamos aplicar a sequência de Fibonacci no nosso problema. Como esta sequência é encontrada em diversas situações da natureza, seria possível que ela explicasse e indicasse a configuração do copolímero.

Escolhemos combinar duas unidades de LaPPS 42 para uma unidade de LaPPS 40 porque, conforme mostramos anteriormente, os espectros se aproximam mais do experimental quando adicionamos mais unidades de LaPPS 42.

Supondo que os dois primeiros termo da série são:

primeiro termo: LaPPS 40,

segundo termo: LaPPS 42-LaPPS 42.

Podemos continuar a série combinando as unidades da seguinte forma:

primeiro termo: LaPPS 40,

segundo termo: LaPPS 42-LaPPS 42,

terceiro termo: LaPPS 42-LaPPS 42-LaPPS 40,

quarto termo: LaPPS 42-LaPPS 42-LaPPS 40-LaPPS 42-LaPPS 42,

quinto termo: LaPPS 42-LaPPS 42-LaPPS 40-LaPPS 42-LaPPS 42-LaPPS 42-LaPPS 42-LaPPS 40,

...

As unidades foram combinadas conforme os termos acima. Os espectros de absorção, para as estruturas acima, estão indicados nas figuras 4.41, 4.42, 4.43, 4.44 e 4.45.

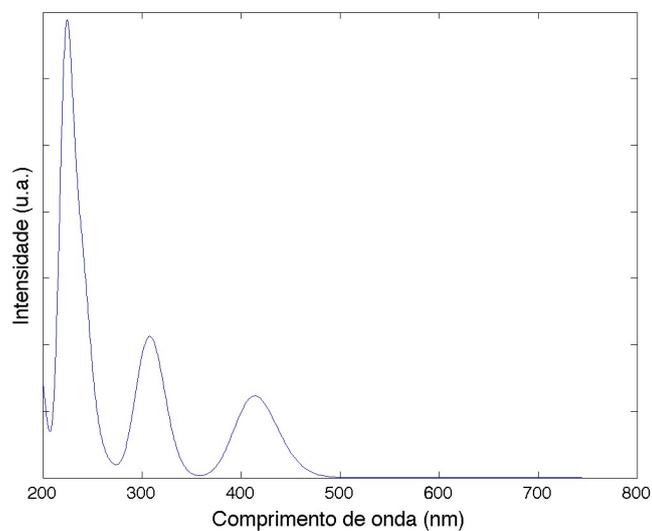


Figura 4.41: Espectro de absorção para a estrutura com uma unidade de fluoreno-benzotriazol. Grupos Substituintes substituídos por hidrogênio.

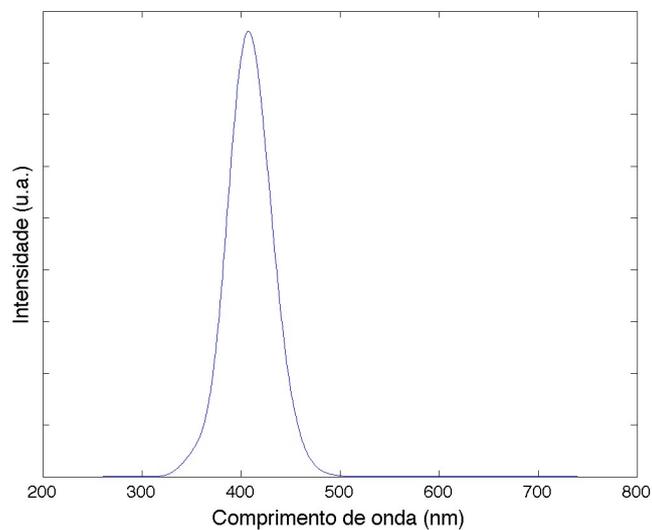


Figura 4.42: Espectro de absorção para a estrutura com duas unidades de fluoreno-vinileno-fenileno. Grupos Substituintes substituídos por hidrogênio.

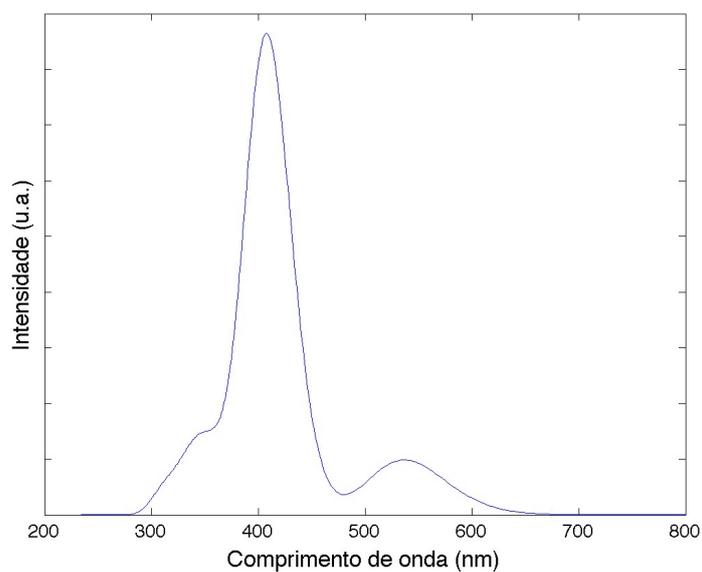


Figura 4.43: Espectro de absorção para a estrutura com duas unidades de LaPPS 42 e uma unidade de LaPPS 40, sendo que a unidade de LaPPS 40 é ligada a outra unidade pelo grupo funcional benzotiadiazol. Grupos Substituintes substituídos por hidrogênio.

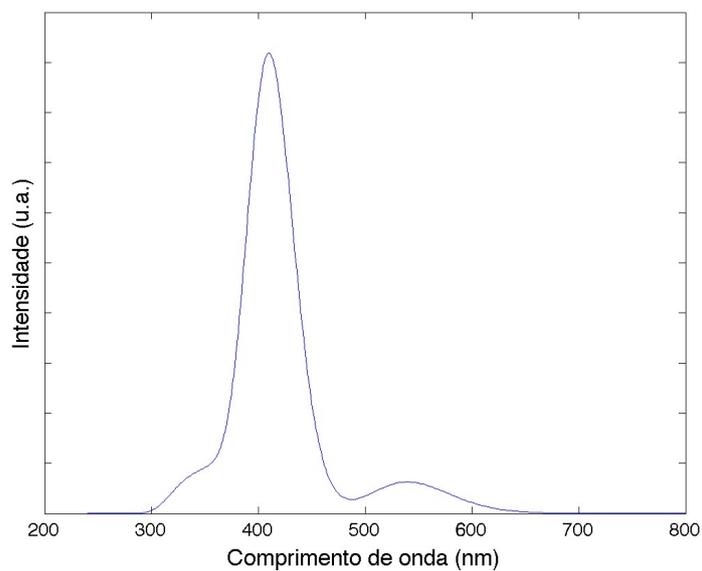


Figura 4.44: Espectro de absorção para a estrutura com quatro unidades de LaPPS 42 e uma unidade de LaPPS 40. Grupos Substituintes substituídos por hidrogênio.

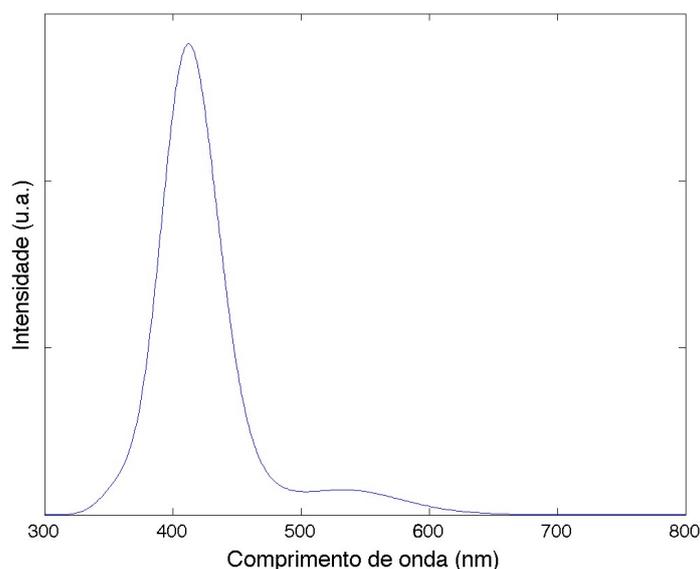


Figura 4.45: Espectro de absorção para a estrutura com seis unidades de LaPPS 42 e duas unidades de LaPPS 40. Grupos Substituintes substituídos por hidrogênio.

Para esta sequência, nenhuma dos espectros se aproximou do espectro experimental. O pico que se encontra em torno de 540nm foi atenuado na presença de mais unidades de LaPPS 42. Este acréscimo também desfez o ombro em 350nm . Portanto, esta primeira sequência, da forma como foi arranjada, não reproduziu muito bem a experiência.

Utilizamos também outra combinação onde:

primeiro termo: LaPPS 40-LaPPS 40,

segundo termo: LaPPS 42-LaPPS 42-LaPPS 42.

Podemos continuar a série combinando as unidades da seguinte forma:

primeiro termo: LaPPS 40-LaPPS 40,

segundo termo: LaPPS 42-LaPPS 42-LaPPS 42,

terceiro termo: LaPPS 42-LaPPS 42-LaPPS 42-LaPPS 40-LaPPS 40,

quarto termo: LaPPS 42-LaPPS 42-LaPPS 42-LaPPS 40-LaPPS 40-LaPPS 42-LaPPS 42-LaPPS 42,

...

Escolhemos, novamente, combinar mais unidades de LaPPS 42 pela mesma justificativa anterior.

Novamente, as unidades foram combinadas conforme os termos acima. Os espectros de absorção, para as estruturas acima, estão indicados nas figuras 4.46, 4.47, 4.48 e 4.49.

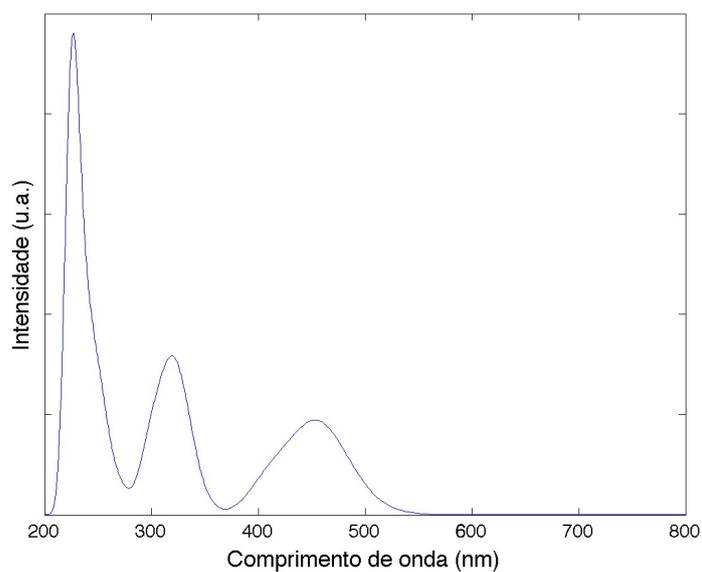


Figura 4.46: Espectro de absorção para a estrutura com duas unidades de fluoreno-benzotriazol. Grupos Substituintes substituídos por hidrogênio.

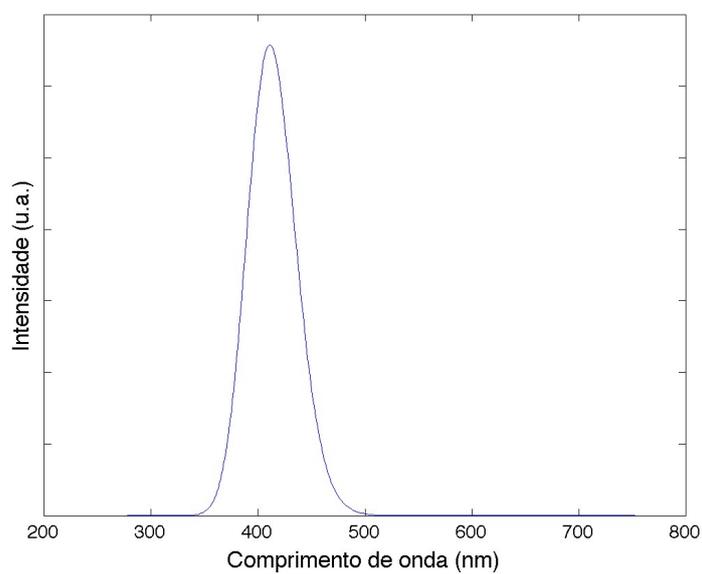


Figura 4.47: Espectro de absorção para a estrutura com três unidades de fluoreno-vinileno-fenileno. Grupos Substituintes substituídos por hidrogênio.

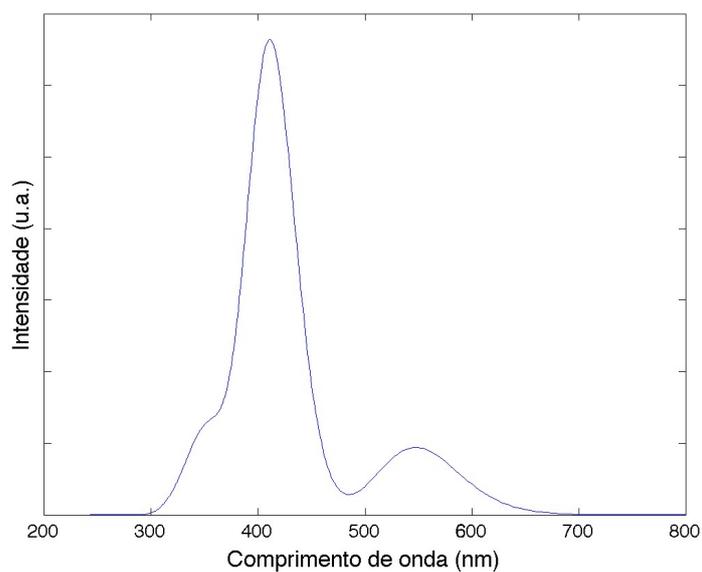


Figura 4.48: Espectro de absorção para a estrutura com três unidades de LaPPS 42 e duas unidades de LaPPS 40. Grupos Substituintes substituídos por hidrogênio.

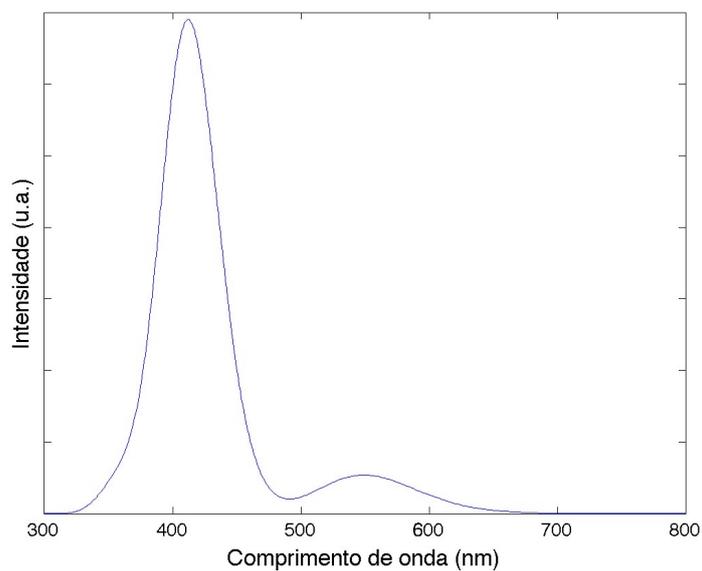


Figura 4.49: Espectro de absorção para a estrutura com seis unidades de LaPPS 42 e duas unidades de LaPPS 40. Grupos Substituintes substituídos por hidrogênio.

Em ambas as sequências foi possível perceber que o espectro não se aproximou do

espectro experimental. Novamente, conforme as unidades de LaPPS 42 foram incluídas na sequência, o pico em torno de $540nm$ foi diminuindo. Da mesma forma, o ombro que tinha se formado em torno de $350nm$ também desapareceu. Ao que indica, o espectros se aproximaram muito do espectro de absorção do polímero com unidades de LaPPS 42. Isso parece correto quando olhamos para a quantidade de unidades de LaPPS 42 presentes na estrutura. Logo, podemos concluir que o espectro de absorção do LaPPS 52, na forma dos arranjos acima, não segue a sequência de Fibonacci. As combinações descritas nesta seção não são únicas. Uma alternativa seria combinar as unidades de um forma diferente das anteriores e assim avaliar de forma mais precisa se a sequência de Fibonacci não representa o nosso problema.

Capítulo 5

Conclusões

Nesta dissertação investigamos algumas propriedades fotofísicas de um copolímero com unidades de fluoreno-vinileno-fenileno e fluoreno-benzotiadiazol. A principal propriedade analisada foi o seu espectro de absorção, obtido experimentalmente. Inicialmente, as unidades foram estudadas separadamente e, só depois de obtidas as propriedades individuais, seguimos para as simulações do copolímero. Para o copolímero, variando a quantidade de estruturas relativas a cada unidade e as suas posições na cadeia, foi possível determinar como as diferentes combinações fornecem um resultado de espectro distinto.

Na primeira seção do capítulo de resultados, apresentamos o artigo, já publicado, sobre a unidade de LaPPS 40. O espectro de absorção experimental indicou dois picos, sendo um primeiro em torno de $317nm$ e, um segundo em torno de $445nm$. Já os resultados teóricos sinalizaram um espectro similar, com um máximo local em torno de $326nm$ e um segundo máximo localizado em torno de $461nm$. Estes resultados, quando comparados, indicam uma boa concordância entre os procedimentos experimentais e as simulações teóricas.

Ainda na primeira seção do capítulo de resultados, analisamos uma questão importante que surgiu durante uma etapa do estudo. A questão era se o espectro de absorção, para o polímero em questão, é o mesmo frente a mudança dos grupos substituintes na sua estrutura molecular. Os espectros apresentaram um deslocamento quando seus grupos substituintes foram substituídos por hidrogênio e submetidos a otimização de geometria. Para a molécula com grupos substituintes substituídos por hidrogênio, o espectro sugeriu um perfil bimodal, com um pico em torno de $351nm$ e um segundo pico em torno de $553nm$. Depois disso, utilizamos o polímero com grupos substituintes substituídos por moléculas e realizamos uma otimização de geometria. Após esse procedimento, retiramos seus grupos substituintes, e substituímos por hidrogênio. O espectro foi recalculado e se apresentou concordante com a experiência, indicando um pico em torno de $466nm$ e um

segundo pico em torno de 328nm . A justificativa para estes resultados está no fato de que a otimização de geometria acarreta uma torção na molécula e, esta torção altera seu espectro de absorção.

A segunda seção do capítulo de resultados trata do perfil de absorção do copolímero LaPPS 42. Para este polímero, foram executados os mesmos procedimentos, sendo eles, otimização de geometria, cálculo de energia e cálculo de espectro eletrônico. Os cálculos foram feitos para as duas configurações indicadas no capítulo de métodos. Uma configuração com os grupos substituintes substituídos por hidrogênio e, outra com os grupos substituintes representados por moléculas. Em ambas as configurações o espectro apresenta um resultado aceitável quando comparado com a experiência. Para as moléculas com grupos substituintes representados por hidrogênio obtivemos apenas um máximo local, sendo: para o monômero em torno de 395nm , dímero com pico em torno de 408nm , trímero com máximo em torno de 413nm e tetrâmero com máximo em torno de 414nm . Para as moléculas com grupos substituintes substituídos por moléculas encontramos também apenas um máximo local, sendo: para o monômero em torno de 392nm , dímero com pico em torno de 408nm , trímero com máximo em torno de 412nm e tetrâmero com máximo em torno de 414nm . Vale lembrar que o resultado experimental indicou um pico máximo de absorção em 406nm .

Finalmente, na terceira seção do capítulo de resultados, discutimos como o espectro de absorção é afetado, seja pela forma de combinar as unidades de LaPPS 40 e LaPPS 42, ou seja, pelas quantidades de unidades combinadas ao longo da cadeia. Observamos que o espectro é favorecido, no sentido de se aproximar do valor experimental, quando combinamos mais unidades de LaPPS 42 na molécula. Notamos que parte deste favorecimento também é justificado pela forma como a unidade de LaPPS 40 é ligada à estrutura. A ligação que apresentou o melhor resultado foi obtida quando ligamos a unidade pelo grupo funcional fluoreno. Não podemos dizer que todas as formas moleculares apresentadas reproduzem, com ótima precisão, a experiência. Seriam necessárias mais uma série de experiências que complementaríamos estes resultados, buscando outros fatores que alteram o encadeamento da estrutura.

A distribuição dos orbitais HOMO e LUMO ao longo da unidade de fluoreno-vinileno-fenileno não é localizada. Os orbitais se distribuem ao longo de quase toda a cadeia, exceto no grupos substituintes. Para a molécula com unidades de fluoreno-vinileno-fenileno e fluoreno-benzotiadiazol podemos observar uma distribuição localizada, principalmente no que diz respeito ao orbital molecular LUMO. O grupo funcional benzotiadiazol tem um perfil aceitador, favorecendo a localização do orbital LUMO sobre esta molécula. O orbital HOMO se distribui através dos outros grupos funcionais restantes. Nestas configurações,

os grupos substituintes também não tem contribuição nenhuma na formação dos orbitais moleculares. Baseado nestes dados, podemos concluir que não importa se os radicais estão representados por hidrogênio ou por moléculas. Os grupos substituintes não apresentam nenhuma participação na distribuição dos orbitais moleculares ao longo das cadeias.

Também podemos concluir que as unidades combinadas, na forma de uma sequência de Fibonacci, não reproduzem com maior semelhança o espectro experimental para o copolímero.

Com base nos resultados expostos, podemos dizer que os métodos aplicados neste trabalho se mostraram satisfatórios na descrição de propriedades fotofísicas, fornecendo, na maioria dos casos, uma boa representação da experiência. As simulações teóricas, combinadas com a experiência, conferem à pesquisa uma ótima descrição. Só assim torna-se possível estudar estes sistemas moleculares tão ricos que são os copolímeros.

Bibliografia

- [1] A. L. M. Miguel and B. Silvana. O que é e para que serve a teoria dos funcionais de densidade. *Gazeta da Física*, pages 10–15.
- [2] Nelson H. Morgon and Rogério Custodio. Teoria do funcional de densidade. *Química Nova*, 18:44–55, 1995.
- [3] P. Hohenberg and W. Kohn. *Physical Review B*, 136, 1964.
- [4] W. Kohn and L. J. Sham. *Physical Review A*, 140:1133, 1965.
- [5] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox. *Gaussian, Inc., Wallingford CT.*, 2009.
- [6] http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1998/kohnautobio.html.
- [7] http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1998/pople.html.
- [8] Paula C. Rodrigues, Leonardo S. Berlim, Diego Azevedo, Nestor C. Saavedra, Paras N. Prasad, Wido H. Schreiner, Teresa D. Z. Atvars, and Leni Akcelrud. Electronic

- structure and optical properties of an alternated fluorene benzothiadiazole copolymer: Interplay between experimental and theoretical data. *The Journal of Physical Chemistry. A*, 116:3681–3690, 2012.
- [9] Fabelle C. Neto, Bruno D. Fontes, Paula C. Rodrigues, and Leni Akcelrud. Síntese, caracterização e propriedades fotofísicas de um novo copolímero com blocos fluoreno-vinileno-fenileno e fluoreno-benzotiadiazol.
- [10] L. Akcelrud. *Fundamentos da ciência dos polímeros*. Ed. Manole, 2007.
- [11] C. D. Canestraro. *Dispositivos fotovoltaicos orgânicos: estudo de camadas ativas e eletrodos*. Tese de doutorado: UFPR, 2010.
- [12] M. Born and R. Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekelin. *Ann. Phys.*, 84:457, 1927.
- [13] I. N. Levine. *Quantum Chemistry*. Prentice Hall, 1978.
- [14] D. R. Hartree. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. *Proc. Cambridge Phil. Soc*, 24:89, 1928.
- [15] V. Fock. Nherungsmethode zur lsung des quantenmechanischen mehrkrperproblems. *Z Physik*,, 61:126, 1930.
- [16] J. C. Slater. The theory of complex spectra. *The Physical Review*, 34:1293, 1929.
- [17] N. H. Morgon and K. Coutinho. *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. Livraria da Física, 2007.
- [18] C. C. J. Roothaan. New developments in molecular orbital theory. *Reviews of Modern Physics*, 23:69, 1951.
- [19] C. C. J. Roothaan. Self-consistent field theory for open shells of electronic systems. *Rev.Mod.Physics*, 32:179, 1960.
- [20] S. Borman. *Chemical and Engineering News*, 22:91, 1990.
- [21] T. Ziegler. *Chemical Reviews*, 91:651, 1991.
- [22] J. D. M. Vianna, A. Fazzio, and S. Canuto. *Teoria Quântica de moléculas e sólidos*. Livraria da Física, 2004.
- [23] R. G. Parr and W. Yang. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press: New York, 1989.

- [24] P. Geerlings, F. De Proft, and W. Langenaeker. *Chemical Reviews*, 103:1793–1873, 2003.
- [25] <http://www.msg.chem.iastate.edu/gamess/documentation.html>.
- [26] M. V. Battisti. *A química feita no computador*. Biblioteca 24 horas, 2011.
- [27] HyperChem(TM) Professional 7.51. Hypercube. *Inc., 1115 NW 4th Street, Gainesville, Florida 32601, USA*.
- [28] G.Schaftenaar and J.H. Noordik. Molden: a pre- and post-processing program for molecular and electronic structures. *J. Comput.-Aided Mol. Design*, 14:123–134, 2000.
- [29] M.W.Schmidt, K.K.Baldrige, J.A.Boatz, S.T.Elbert, M.S.Gordon, J.H.Jensen, S.Koseki, N.Matsunaga, K.A.Nguyen, S.Su, T.L.Windus, M.Dupuis, and J.A.Montgomery. General atomic and molecular electronic structure system. *J. Comput. Chem.*, 14:1347–1363, 1993.
- [30] Brett M. Bode and Mark S. Gordon. Macmolplt: a graphical user interface for {GAMESS}. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 16(3):133 – 138, 1998.
- [31] A. L. Tenderholt N. M. O’Boyle and K. M. Langner. *J. Comp. Chem.*, 29:839–845, 2008.
- [32] Roy Dennington, Todd Keith, and John Millam. Gaussview Version 5. Semichem Inc. Shawnee Mission KS 2009.