

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS
CÂMPUS DE BAURU

LEVY ALVARENGA GALINDO

ESTRUTURA ELETRÔNICA DE MATERIAIS EMPREGADOS NA CAMADA ATIVA
DE CÉLULAS ELETROQUÍMICAS POLIMÉRICAS EMISSORAS DE LUZ

BAURU

2019

LEVY ALVARENGA GALINDO

ESTRUTURA ELETRÔNICA DE MATERIAIS EMPREGADOS NA CAMADA ATIVA
DE CÉLULAS ELETROQUÍMICAS POLIMÉRICAS EMISSORAS DE LUZ

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT) da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP.

Orientador: Prof. Dr. Augusto Batagin Neto

Co-orientador: Prof. Dr. Francisco Carlos Lavarda

BAURU

2019

Galindo, Levy Alvarenga.

Estrutura eletrônica de materiais empregados na camada ativa de células eletroquímicas poliméricas emissoras de luz / Levy Alvarenga Galindo, 2019
115 f. : il.

Orientador: Augusto Batagin Neto

Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2019

1. PLECs. 2. Polímero semicondutor. 3. Sal. 4. Índices de reatividade. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

LEVY ALVARENGA GALINDO

ESTRUTURA ELETRÔNICA DE MATERIAIS EMPREGADOS NA CAMADA ATIVA
DE CÉLULAS ELETROQUÍMICAS POLIMÉRICAS EMISSORAS DE LUZ

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT) da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Augusto Batagin Neto.

Câmpus Experimental de Itapeva – UNESP

Prof. Dr. José Humberto Dias da Silva.

Faculdade de Ciências – UNESP

Prof. Dr. Giovani Fornereto Gozzi.

Instituto de Geociências e Ciências Exatas – UNESP

Bauru

2019

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE LEVY ALVARENGA GALINDO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS , DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 29 dias do mês de março do ano de 2019, às 14:00 horas, no(a) Anfiteatro - Pós-Graduação/FC , reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. AUGUSTO BATAGIN NETO do(a) Câmpus Experimental de Itapeva / UNESP, Prof. Dr. GIOVANI FORNERETO GOZZI do(a) IGCE / UNESP/Rio Claro (SP), Prof. Dr. JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências - UNESP/ Bauru, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de LEVY ALVARENGA GALINDO, intitulada **Estrutura eletrônica de materiais para a camada ativa de células eletroquímicas poliméricas emissoras de luz..** Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO _____. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.



Prof. Dr. AUGUSTO BATAGIN NETO



Prof. Dr. GIOVANI FORNERETO GOZZI



Prof. Dr. JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho primeiramente a Deus, o criador de todo o Universo, aos amigos, a todos aqueles que em algum momento me incentivaram e à minha família.

Agradecimentos

Antes de qualquer coisa, agradeço ao Deus e Pai de nosso Senhor e Salvador Jesus Cristo pela graça de ter chegado até aqui.

Primeiramente um agradecimento especial ao Prof. Francisco Carlos Lavarda, co-orientador deste trabalho, pela oportunidade, confiança, paciência, pelos valiosos conselhos, ensinamentos, pelo incentivo, tempo e esforço dedicado a minha formação, apoio dado em todas as etapas e sobre todos os aspectos.

Ao Augusto Batagin Neto, orientador deste projeto, pela ajuda em minha dissertação, pelo auxílio na realização dos cálculos teóricos e pelas conversas e discussões sobre assuntos relacionados a minha pesquisa e a vida.

Aos amigos do Laboratório de Física Computacional e Teórica, Gabriel, Bruno, Eduardo e Prof. Dr. Felipe Fanchini pela amizade e convivência.

Ao amigo Eliézer Fernando de Oliveira, colega da Universidade, que me incentivou a dar continuidade nos estudos e que me indicou ao Prof. Lavarda. Eu agradeço por toda a ajuda.

Ao amigo Juan, também colega da Universidade, que me incentivou a dar continuidade aos estudos e me auxiliou na realização dos cálculos de absorção óptica teóricos, na extrapolação de Meier e pelas conversas e discussões sobre assuntos relacionados a vida.

Aos amigos Jadson e Orisson, colegas desde a graduação, que sempre me incentivaram à continuidade nos estudos, principalmente no meu ingresso na Pós-graduação.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro disponibilizado no período em que realizei o mestrado (Processo: 133770/2017-6).

Aos meus amigos e familiares que tiveram tanta paciência e a todos aqueles que de alguma forma me ajudaram e incentivaram na continuidade desta caminhada.

“De tudo o que foi dito, a conclusão é esta: tema a Deus e obedeça aos seus mandamentos porque foi para isso que fomos criados. Nós teremos de prestar contas a Deus de tudo o que fizermos e até daquilo que fizermos em segredo, seja o bem ou o mal.”

Ecclisates 14:12

“E disse ao homem: Eis que o temor do Senhor é a sabedoria, e apartar-se do mal é a inteligência.”

Jó 28:28

RESUMO

O uso de materiais orgânicos em dispositivos optoeletrônicos tornou-se atraente devido a vários fatores, como o baixo custo de obtenção do produto final, bem como a leveza e a flexibilidade dos dispositivos produzidos. Dentre estes dispositivos incluem-se as células eletroquímicas poliméricas emissoras de luz (PLECs). Tais dispositivos eletrônicos emissores de luz orgânicos são compostos de uma blenda entre um polímero semicondutor e um eletrólito contendo um sal e um condutor iônico polimérico. No entanto, alguns dos mecanismos básicos envolvidos na operação destes dispositivos ainda não são completamente compreendidos. De fato, é bem conhecido que interações específicas envolvendo o polímero semicondutor e o sal iônico desempenham um papel importante de transporte de carga, mesmo sem a plena compreensão dos detalhes associados a essas interações. Neste contexto, aqui relatamos uma abordagem teórica que visa desvendar aspectos básicos sobre o assunto. Para tanto, as propriedades estruturais e de reatividade do polímero semicondutor poli [(9,9-dioctilfluorenil-2,7-diil)-co-(1,4-vinilenofenileno)] e do sal triflato de lítio foram avaliados através de cálculos de estrutura eletrônica empregando o Método Paramétrico 3 (PM3) (abordagem semi-empírica) e a Teoria do Funcional da Densidade (usando o funcional de correlação e troca B3LYP e o conjunto de base 6-31G). Para identificar os locais onde as interações polímero-sal ocorrem preferencialmente, cálculos de reatividade local foram realizados empregando-se os Índices de Fukui condensados-aos-átomos. Os resultados obtidos sugerem que a presença de íons do sal induz alterações significativas nas propriedades eletrônicas do polímero semicondutor, as quais dependem da densidade relativa de íons e do estado de oxidação do polímero, facilitando a injeção e o transporte da carga nos dispositivos. A partir dos cálculos de reatividade e adsorção, importantes limites já experimentalmente identificados, associados à concentração de sal nos sistemas puderam ser interpretados, bem como detalhes acerca do mecanismo de funcionamento das PLECs em diferentes regimes de tensão.

Palavras chaves: PLECs, polímero semicondutor, sal, índices de reatividade.

ABSTRACT

The use of organic materials in optoelectronic devices has become attractive due to several factors, such as the low cost of the final products, as well as the lightness and flexibility of the resulting devices. These devices include polymer light emitting electrochemical cells (PLECs). Such organic light-emitting devices are based on a blend that includes a semiconductor polymer, a salt and an ionic conductor. However, some of the basic mechanisms involved in the operation of these devices are still not completely understood. Indeed, it is well known that specific interactions involving the semiconducting polymer and the ionic salts play an important role in the charge transport, even without the full understanding of the associated details of these interactions. In this context, we report a theoretical approach that aims to uncover basic aspects about the subject. Therefore, the structural and reactivity properties of the semiconductor polymer poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-(1,4-vinylphenylene)] and lithium triflate salt were evaluated via electronic structure calculations employing Parametric Method 3 (PM3) semi-empirical approach and Density Functional Theory (using B3LYP exchange-correlation functional and 6-31G basis set). To identify the sites where polymer-salt interactions occur, local reactivity calculations were performed employing Condensed-to-atoms Fukui Indexes. The obtained results suggest that the presence of the salt ions induces significant changes on electronic properties of the semiconducting polymer, which are dependent on the relative density of ions and oxidation state of the polymer, facilitating the charge injection and transport in the devices. From the calculations of reactivity and adsorption, important limits already experimentally identified, associated with salt concentration in the systems could be interpreted, as well as details on the mechanism of operation of PLECs in different voltage regimes.

Keywords: PLECs, semiconductor polymer, salt, reactivity indexes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. A arquitetura de uma PLEC. Reproduzida de (GOZZI, 2011).	21
Figura 2. Esquema de operação básico de uma PLED.....	23
Figura 3. Esquema de montagem do aparato experimental. Reproduzida de (GOZZI, 2011).	24
Figura 4. Esquemas dos modelos a) eletroquímico e b) eletrodinâmico, com distribuição espacial associada do campo elétrico mostrada abaixo. Adaptada de (COSTA, 2017).	26
Figura 5. Componentes típicos da camada ativa.	33
Figura 6. Monômero poli[(9,9-dioctilfluorenil-2-7 -diil)-co-(1,4-vinileneftenileno)]	41
Figura 7. Estrutura monomérica otimizada numa abordagem HF/PM3: a) vista frontal, b) vista lateral.	42
Figura 8. Estrutura monomérica otimizada numa abordagem DFT/B3LYP/6-31G: a) vista frontal, b) vista lateral.....	43
Figura 9. Comparação de estruturas monoméricas otimizadas através de abordagens DFT (cinza claro) e HF/PM3 (verde claro).....	44
Figura 10. Estrutura dos dímeros considerados: a) estrutura original e b) estrutura com ramificações reduzidas.....	45
Figura 11. Estrutura otimizada do dímero com ramificação lateral original: a) vista frontal e b) vista lateral.	47
Figura 12. Estrutura otimizada do dímero com ramificação lateral reduzida: a) vista frontal e b) vista lateral.	48
Figura 13. Estrutura otimizada do dímero com ramificação lateral reduzida via a abordagem HF/PM3: a) vista frontal e b) vista lateral.	49
Figura 14 - Estrutura otimizada do dímero com ramificação lateral reduzida via a abordagem HF/PM6: a) vista frontal e b) vista lateral.	49
Figura 15. Estrutura otimizada do oligômero de F8PV com 3 unidades.....	51
Figura 16. Estrutura otimizada do oligômero de F8PV com 4 unidades.....	51
Figura 17. Estrutura otimizada do oligômero de F8PV com 9 unidades.....	52
Figura 18. Energia do HOMO e LUMO em função do número de unidades monoméricas do F8PV.....	53

Figura 19. Posição do pico máximo de absorção óptica em função do número de unidades monoméricas do F8PV.	55
Figura 20. Estruturas otimizadas do a) Triflato de Lítio e b) Ânion Triflato.....	56
Figura 21. Estrutura do oligômero de menor energia do polióxido de etileno com 1 unidade.	57
Figura 22. Estrutura do oligômero de menor energia do polióxido de etileno com 2 unidades.....	57
Figura 23. Estrutura do oligômero de menor energia do polióxido de etileno com 6 unidades.....	58
Figura 24. Energia do HOMO e do LUMO em função do número de unidades monoméricas do condutor iônico PEO.....	58
Figura 25. Representação dos IFCA-H calculados para o sistema neutro F8PV-n8 ⁽⁰⁾ . Regiões em vermelho indicam sítios mais reativos com relação a espécies radicalares (f ⁰), nucleofílicas (f ⁺) e eletrofílicas (f ⁻).	61
Figura 26. Representação dos IFCA-M calculados para o sistema neutro F8PV-n8 ⁽⁰⁾ . Regiões em vermelho indicam sítios mais reativos com relação a espécies radicalares (f ⁰), nucleofílicas (f ⁺) e eletrofílicas (f ⁻).	61
Figura 27. Representação dos IFCA-H calculados para o sistema oxidado F8PV-n8 ⁽⁺¹⁾ . Regiões em vermelho indicam sítios mais reativos com relação a espécies radicalares (f ⁰), nucleofílicas (f ⁺) e eletrofílicas (f ⁻).	62
Figura 28. Representação dos IFCA-M calculados para o sistema oxidado F8PV-n8 ⁽⁺¹⁾ . Regiões em vermelho indicam sítios mais reativos com relação a espécies radicalares (f ⁰), nucleofílicas (f ⁺) e eletrofílicas (f ⁻).	62
Figura 29. Representação dos IFCA-H calculados para o sistema reduzido F8PV-n8 ⁽⁻¹⁾ . Regiões em vermelho indicam sítios mais reativos com relação a espécies radicalares (f ⁰), nucleofílicas (f ⁺) e eletrofílicas (f ⁻).	63
Figura 30. Representação dos IFCA-M calculados para o sistema reduzido F8PV-n8 ⁽⁻¹⁾ . Regiões em vermelho indicam sítios mais reativos com relação a espécies radicalares (f ⁰), nucleofílicas (f ⁺) e eletrofílicas (f ⁻).	63
Figura 31. Representação dos IFCA-H calculados para o sal triflato de lítio (Tr-Li). Regiões em vermelho indicam sítios mais reativos com relação a espécies radicalares (f ⁰), nucleofílicas (f ⁺) e eletrofílicas (f ⁻).	65

Figura 32. Representação dos IFCA-M calculados para o sal triflato de lítio (Tr-Li). Regiões em vermelho indicam sítios mais reativos com relação a espécies radicalares (f^0), nucleofílicas (f^+) e eletrofílicas (f^-).	65
Figura 33. Representação dos IFCA-H calculados para o ânion triflato (Tr^{-1}). Regiões em vermelho indicam sítios mais reativos com relação a espécies radicalares (f^0), nucleofílicas (f^+) e eletrofílicas (f^-).	66
Figura 34. Representação dos IFCA-M calculados para o ânion triflato (Tr^{-1}). Regiões em vermelho indicam sítios mais reativos com relação a espécies radicalares (f^0), nucleofílicas (f^+) e eletrofílicas (f^-).	66
Figura 35. Representação dos IFCA-H calculados para polióxido de etileno. Regiões em vermelho indicam sítios mais reativos com relação a espécies radicalares (f^0), nucleofílicas (f^+) e eletrofílicas (f^-).....	67
Figura 36. Representação dos IFCA-M calculados para polióxido de etileno. Regiões em vermelho indicam sítios mais reativos com relação a espécies radicalares (f^0), nucleofílicas (f^+) e eletrofílicas (f^-).....	67
Figura 37. Representação da janela de densidade de estados total dos sistemas $\text{F8PV-n8}^{(0)}/\text{nTr-Li}^{(0)}$ ao redor dos níveis de fronteira: $n=0$ (linha preta), $n=1$ (linha vermelha), $n=2$ (linha verde) e $n=3$ (linha azul).....	73
Figura 38. Representação da janela de densidade de estados total dos sistemas $\text{F8PV-n8}^{(0)}/\text{nLi}^{(+1)}$ ao redor dos níveis de fronteira: $n=0$ (linha preta), $n=1$ (linha vermelha), $n=2$ (linha verde) e $n=3$ (linha azul).....	73
Figura 39. Representação da janela de densidade de estados total dos sistemas $\text{F8PV-n8}^{(0)}/\text{nTr}^{(-1)}$ ao redor dos níveis de fronteira: $n=0$ (linha preta), $n=1$ (linha vermelha), $n=2$ (linha verde) e $n=3$ (linha azul).....	74
Figura 40. Representação da janela de densidade de estados total dos sistemas $\text{F8PV-n8}^{(+n)}/\text{nTr}^{(-1)}$ ao redor dos níveis de fronteira: $n=0$ (linha preta), $n=1$ (linha vermelha) e $n=3$ (linha azul) e $\text{F8PV-n8}^{(0)}$ (linha cinza e curva sombreada).....	75
Figura 41. Representação da janela de densidade de estados total dos sistemas $\text{F8PV-n8}^{(-n)}/\text{nLi}^{(+1)}$ ao redor dos níveis de fronteira: $n=0$ (linha preta), $n=1$ (linha vermelha), $n=2$ (linha verde) e $n=3$ (linha azul) e $\text{F8PV-n8}^{(0)}$ (linha cinza e curva sombreada).....	76
Figura 42. Representação da janela de densidade de estados total dos sistemas $\text{F8PV-n16}^{(0)}/\text{nTr-Li}^{(0)}$ ao redor dos níveis de fronteira: $n=0$ (linha preta), $n=1$ (linha vermelha) e $\text{F8PV-n8}^{(0)}$ (linha cinza e curva sombreada).....	77

Figura 43. Representação da janela de densidade de estados total dos sistemas F8PV-n16 ⁽⁰⁾ /nTr ⁽⁻¹⁾ ao redor dos níveis de fronteira: n=0 (linha preta), n=1 (linha vermelha) e F8PV-n8 ⁽⁰⁾ (linha cinza e curva sombreada).	77
Figura 44. Representação da janela de densidade de estados total dos sistemas F8PV-n16 ⁽⁰⁾ /nLi ⁽⁺¹⁾ ao redor dos níveis de fronteira: n=0 (linha preta), n=1 (linha vermelha) e F8PV-n8 ⁽⁰⁾ (linha cinza e curva sombreada).	78
Figura 45. Representação da janela de densidade de estados total dos sistemas F8PV-n16 ⁽⁺ⁿ⁾ /nTr ⁽⁻¹⁾ ao redor dos níveis de fronteira: n=0 (linha preta), n=1 (linha vermelha) e F8PV-n8 ⁽⁰⁾ (linha cinza e curva sombreada).	78
Figura 46. Representação da janela de densidade de estados total dos sistemas F8PV-n16 ⁽⁻ⁿ⁾ /nLi ⁽⁺¹⁾ ao redor dos níveis de fronteira: n=0 (linha preta), n=1 (linha vermelha) e F8PV-n8 ⁽⁰⁾ (linha cinza e curva sombreada).	79
Figura 47. Distribuição espacial dos orbitais de fronteira do sistema F8PV-n8 isolado (na ausência do sal e seus componentes).	80
Figura 48. Distribuição espacial dos orbitais de fronteira do sistema F8PV-n8 ⁽⁰⁾ /1Tr-Li ⁽⁰⁾	80
Figura 49. Distribuição espacial dos orbitais de fronteira do sistema F8PV-n8 ⁽⁰⁾ /2Tr-Li ⁽⁰⁾	81
Figura 50. Distribuição espacial dos orbitais de fronteira do sistema F8PV-n8 ⁽⁰⁾ /3Tr-Li ⁽⁰⁾	81
Figura 51. Distribuição espacial dos orbitais de fronteira do sistema F8PV-n8 ⁽⁰⁾ /1Tr ⁽⁻¹⁾	82
Figura 52. Distribuição espacial dos orbitais de fronteira do sistema F8PV-n8 ⁽⁰⁾ /2Tr ⁽⁻¹⁾	82
Figura 53. Distribuição espacial dos orbitais de fronteira do sistema F8PV-n8 ⁽⁰⁾ /3Tr ⁽⁻¹⁾	82
Figura 54. Distribuição espacial dos orbitais de fronteira do sistema F8PV-n8 ⁽⁰⁾ /1Li ⁽⁺¹⁾	83
Figura 55. Distribuição espacial dos orbitais de fronteira do sistema F8PV-n8 ⁽⁰⁾ /2Li ⁽⁺¹⁾	83
Figura 56. Distribuição espacial dos orbitais de fronteira do sistema F8PV-n8 ⁽⁰⁾ /3Li ⁽⁺¹⁾	83
Figura 57. Distribuição espacial dos orbitais de fronteira do sistema F8PV-n8 ⁽⁺¹⁾ /1Tr ⁽⁻¹⁾	84

Figura 58. Distribuição espacial dos orbitais de fronteira do sistema F8PV-n8 ⁽⁺²⁾ /2Tr ⁽⁻ 1)	84
Figura 59. Distribuição espacial dos orbitais de fronteira do sistema F8PV-n8 ⁽⁺³⁾ /3Tr ⁽⁻ 1)	85
Figura 60. Distribuição espacial dos orbitais de fronteira do sistema F8PV-n8 ⁽⁻ 1)/1Li ⁽⁺¹⁾	85
Figura 61. Distribuição espacial dos orbitais de fronteira do sistema F8PV-n8 ⁽⁻ 2)/2Li ⁽⁺¹⁾	85
Figura 62. Distribuição espacial dos orbitais de fronteira do sistema F8PV-n8 ⁽⁻ 3)/3Li ⁽⁺¹⁾	86
Figura 63. Ilustração da curva de dissociação do Tr-Li: Lítio se afastando o Triflato em (abordagem DFT/B3LYP/6-31G não restrita UKS - “unrestricted Kohn- Sham”).	88
Figura 64. Resultados experimentais de tensão de operação de dispositivos baseados em F8PV (GOZZI, 2011).	89
Figura 65. Alinhamento de níveis de energia com eletrodos para a) sistemas não dopados e b) sistemas dopados. Os níveis de energia calculados foram corrigidos com base no deslocamento necessário para alinhar os valores teóricos e experimentais do HOMO do F8PV.	92
Figura A.1. Modelo físico para o campo de força AMBER.....	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valor da energia do HOMO e do LUMO do dímero com ramificação e com metil.....	46
Tabela 2. Alguns resultados dos oligômeros do polímero semicondutor F8PV.	52
Tabela 3. Resultados dos cálculos de propriedades ópticas (TD-DFT) dos oito oligômeros do polímero semicondutor F8PV.	54
Tabela 4. Dados relativos à extrapolação de Meier.	56
Tabela 5. Valores de energia obtidos para os oligômeros do condutor iônico PEO (abordagem DFT/B3LYP/6-31G).....	59
Tabela 6. Distâncias entre os átomos mais próximos dos componentes do sal iônico e o F8PV-n8 após a otimização dos sistemas.	70
Tabela 7. Dados de energia dos orbitais de fronteira dos sistemas absorvidos.....	72
Tabela 8. Dados relativos à interação do íon lítio com o ânion Triflato e o F8PV-n8 neutro e carregado.....	88

LISTA DE SÍMBOLOS

DFT: Teoria do Funcional da Densidade (do inglês "*Density Functional Theory*").

E_{HOMO} : Energia do Orbital Molecular Ocupado de mais alta energia.

E_{LUMO} : Energia do Orbital Molecular Desocupado da menor energia.

E_{vert} : Energia de Transição Vertical.

F8PV: poli[(9,9-dioctilfluorenil-2,7-diil)-co-(1,4-vinilenofenileno)].

HF: Hartree-Fock.

HOMO: Orbital Molecular Ocupado de mais alta energia (do inglês "*Highest Occupied Molecular Orbital*").

IFCA: Índices de Fukui Condensados aos Átomos

IFCA-H: Índices de Fukui Condensados aos Átomos obtidos via o método de partição de Hirshfeld

IFCA-M: Índices de Fukui Condensados aos Átomos obtidos via o método de partição de Mulliken

ITO: Óxido de Estanho e Índio.

LEC: Célula eletroquímica emissora de luz (do inglês "*Light-emitting Electrochemical Cell*").

LUMO: Orbital Molecular Desocupado de menor energia (do inglês "*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*").

MM: Mecânica Molecular.

n: Quantidade de Unidades Monoméricas.

n_{ef} : Número de unidades monoméricas associado ao comprimento de conjugação efetivo.

OLED: dispositivo orgânico emissor de luz (do inglês "Organic Light-emitting diode")

PEO: Polióxido de Etileno.

PLEC: Célula eletroquímica polimérica emissora de luz (do inglês "*Polymeric Light-emitting Electrochemical Cell*").

PLED: Diodo polimérico emissor de luz (do inglês "*Polymer Light-emitting Diode*").

PM3: Método Paramétrico 3 (do inglês "*Parametric Method 3*").

PM6: Método Paramétrico 6 (do inglês "*Parametric Method 6*").

RHF: Método "Hartree-Fock" restrito (do inglês "*Restricted Hartree-Fock*").

RMSD-AP: Desvio quadrático médio das posições atômicas (do inglês "*root mean square deviation of atomic positions*").

RKS: Método Kohn-Sham restrito (do inglês "*Restricted Kohn Sham*").

ROHF: Método "Hartree-Fock" de camada aberta restrito (do inglês "*Restricted Open-shell Hartree-Fock*").

ROKS: Método Kohn-Sham de camada aberta restrito (do inglês "*Restricted Open-shell Koh-Sham*")

TD-DFT: Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (do inglês "*Time Dependent Density Functional Theory*").

Tr-Li: Triflato de Lítio.

UHF: Método Hartree-Fock irrestrito (do inglês "*Unrestricted Hartree-Fock*").

UKS: Método Kohn-Sham irrestrito (do inglês "*Unrestricted Kohn-Sham*").

SUMÁRIO

1.	Introdução.....	20
1.1.	Motivação.....	20
1.2.	Células eletroquímicas emissoras de luz baseadas em polímeros .	23
1.3.	Dispositivo modelo considerado.....	29
2.	Objetivo	31
2.1.	Objetivo geral	31
2.2.	Objetivos específicos	31
3.	Materiais e Métodos	32
3.1.	Materiais.....	32
3.2.	Métodos	33
3.2.1.	Estudos conformacionais	34
3.2.2.	Cálculo de estrutura eletrônica.....	34
3.2.3.	Simulação de espectros de absorção óptica.....	35
3.2.4.	Índices de Reatividade de Fukui	36
3.2.5.	Extrapolação de Meier para o estudo das propriedades ópticas .	38
4.	Resultados e Discussões	41
4.1.	Estudos Conformacionais	41
4.1.1.	Polímero Semicondutor (F8PV).....	41
4.1.2.	Sal (Triflato de Lítio)	56
4.1.3.	Condutor Iônico (Polióxido de Etileno)	57
4.2.	Estudos de reatividade local	59
4.2.1.	Polímero semicondutor (F8PV)	60
4.2.2.	Sal (Triflato de Lítio)	64
4.2.3.	Condutor Iônico (Polióxido de Etileno)	67
4.3.	Análise da interação entre os componentes do sistema	68

4.3.1. Estudo de Adsorção	68
4.3.2. Níveis de Energia e Densidade de Estados	71
4.3.3. Distribuição espacial dos níveis de fronteira	79
4.3.4. Estimativas das energia de interação.....	87
4.4. Considerações acerca dos mecanismos de funcionamento das PLECs	90
5. Conclusões.....	94
6. Referências	97
Apêndice A - Mecânica Molecular (MM)	103
Apêndice B - Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	105
Apêndice C – DFT dependente do tempo.....	108
Apêndice D - Métodos de partição de carga.....	109
Apêndice D.1 - Partição de Hirshfeld.....	109
Apêndice D.2 - Partição de Mulliken.....	111
Apêndice E - Métodos Semiempíricos.....	114
• CNDO.....	114
• INDO	115
• NDDO.....	115
• Modelo NDDO modificado.....	115

1. Introdução

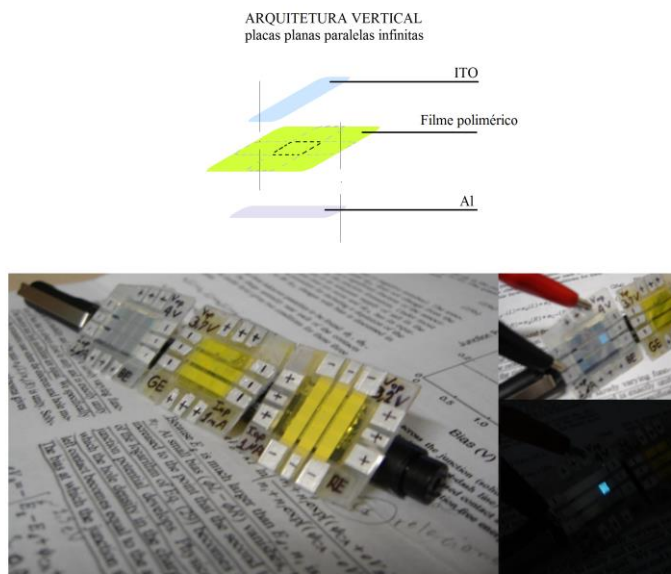
1.1. Motivação

O uso de materiais orgânicos em dispositivos optoeletrônicos tem se mostrado cada vez mais interessante devido a vários fatores, como por exemplo o baixo custo para a obtenção do produto final, bem como a leveza e a flexibilidade dos dispositivos produzidos (GÜNES; NEUGEBAUER; SARICIFTCI, 2007; RONCALI, 2007). A eletrônica orgânica é uma área há muito estabelecida e é bastante conhecido e relatado na literatura o uso de materiais orgânicos em células solares, diodos orgânicos emissores de luz, dentre outras aplicações (GIERSCHNER; CORNIL; EGELHAAF, 2007; RONCALI, 2007; SCHWARTZ, 2003).

Nesta dissertação, apresentamos um tema de pesquisa relacionado a células eletroquímicas emissoras de luz, em particular àquelas que usam polímeros orgânicos em sua camada ativa, conhecidas como PLECs, do acrônimo em inglês "*Polymeric Light-emitting Electrochemical Cell*". Uma vez que os detalhes de funcionamento de uma PLEC não podem ser todos acessados experimentalmente, nossa colaboração situa-se na realização de estudos teóricos da estrutura eletrônica dos materiais presentes na camada ativa destes dispositivos, visando avaliar aspectos básicos envolvidos nos mecanismos de interação de seus constituintes.

De forma geral, uma PLEC é um dispositivo cuja camada ativa consiste em um filme fino composto por uma blenda de um polímero semicondutor, um polímero transportador de íons e um sal (PEI *et al.*, 1995); esta camada, por sua vez, é intercalada entre dois eletrodos, conforme ilustrado na Figura 1 (GOZZI, 2011).

Figura 1. A arquitetura de uma PLEC. Reproduzida de (GOZZI, 2011).



Fonte: Reproduzida de (GOZZI, 2011).

As PLECs podem ser consideradas como uma alternativa aos dispositivos orgânicos emissores de luz (OLEDs) tradicionais, pois possuem vantagens relevantes, como baixa tensão de operação, arquitetura simplificada do dispositivo e eletroluminescência bipolar, praticamente sem dependência de ajuste às funções trabalho dos eletrodos. Por muitos anos o potencial tecnológico das PLECs não foi explorado devido a poucas mas importantes dificuldades técnicas, como o curto período de operação e falta de estabilidade química, problemas estes que vêm sendo paulatinamente contornados (TANG et al., 2014; TANG; EDMAN, 2010). Além disso, a pesquisa de PLECs é interessante do ponto de vista econômico, pois a sua manufatura é bem mais simples e barata, permitindo ainda o uso de eletrodos totalmente orgânicos (MATYBA et al., 2010, 2011) e novas técnicas de deposição como “*slot die*” (SANDSTRÖM et al., 2012) e “*spray coating*” (SANDSTRÖM et al., 2014).

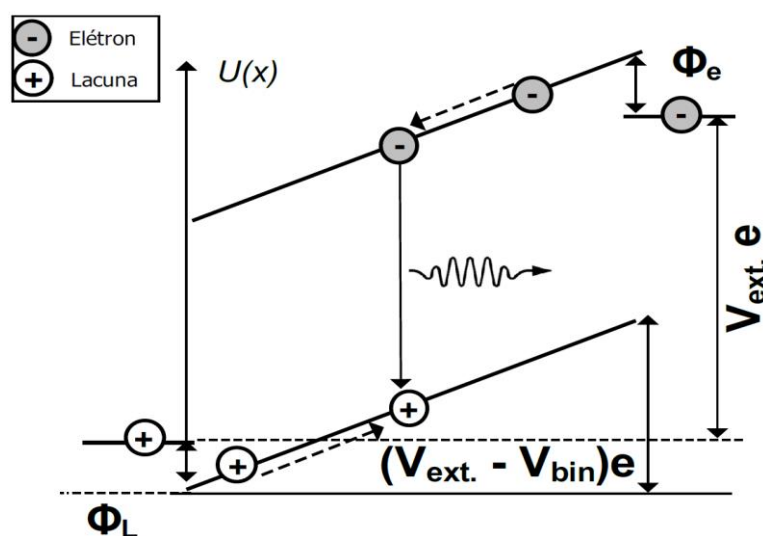
Atualmente os OLEDs mais estáveis e confiáveis, que são baseados em uma arquitetura de multicamadas, são em geral compostos de componentes de pequeno peso molecular (“*small molecules*”) e utilizam camadas facilitadoras de injeção ou metais pouco estáveis para uma eficiente injeção de elétrons. A geometria multi camada é obtida por evaporação sequencial dos materiais ativos em condições de

alto vácuo. Estes dispositivos requerem rigoroso encapsulamento para evitar a degradação dos materiais que, geralmente, são sensíveis ao ar. Como resultado, os custos de produção dos OLEDs são consideráveis, o que dificulta sua produção em larga escala e inserção efetiva no mercado para aplicações diversas, como por exemplo, iluminação.

Em adição aos dispositivos moleculares (*“small molecule based devices”*), materiais poliméricos têm sido utilizados para substituir ou complementar as tecnologias baseadas em eletrônica orgânica. Além de tipicamente apresentarem propriedades optoeletrônicas únicas, os polímeros possuem propriedades mecânicas extremamente favoráveis à produção de dispositivos flexíveis e de baixo custo relativo.

De forma geral, polímeros orgânicos conjugados são materiais semicondutores amplamente utilizados na fabricação de diversos dispositivos eletrônicos, dentre eles pode-se salientar os dispositivos emissores de luz, denominados diodos poliméricos emissores de luz (PLEDs). De forma geral, o funcionamento das PLEDs é regido pela injeção de elétrons e buracos dentro de uma única camada orgânica que atua como transportadora de ambos os portadores e camada ativa emissora. Após a aplicação de um campo externo, ocorre a injeção de elétrons dentro da camada orgânica no cátodo e injeção de buracos no ânodo (na realidade ocorre a coleta elétrons da camada orgânica, a qual é compatível com a formação de lacunas na banda de valência do polímero). Tais portadores deslocam-se no interior da camada orgânica, guiados por um campo externo aplicado, recombinando-se radiativamente no interior do dispositivo. Tal fenômeno é exemplificado de forma simplificada na Figura 2, onde ϕ_e e ϕ_h representam as barreiras de injeção de elétrons e buracos na camada orgânica, V_{ext} representa o potencial externo aplicado sobre os eletrodos e V_{bi} o potencial interno, associado à diferença entre as funções trabalho dos eletrodos. Em situações reais, uma ampla gama de outros fatores devem ser considerados como o *“bending”* das bandas associado ao acúmulo de cargas, bem como os detalhes de desordem estrutural e energética, os quais fazem com que o transporte de carga nestes materiais seja governado por *“hopping”* de cargas.

Figura 2. Esquema de operação básico de uma PLED.



Fonte: Elaboração do Autor.

Em meados da década de 90, Pei e colaboradores (PEI *et al.*, 1995) propuseram que muitas das propriedades de PLEDs poderiam ser drasticamente alteradas pela mistura de altas concentrações de íons móveis com um polímero conjugado e um eletrólito sólido. Tais pesquisadores propuseram que o mecanismo de operação diferenciado destes dispositivos estaria associado à processos de dopagem eletroquímica do polímero conjugado, do qual o nome destes dispositivos, células eletroquímicas que emitem luz (LECs), foi derivado.

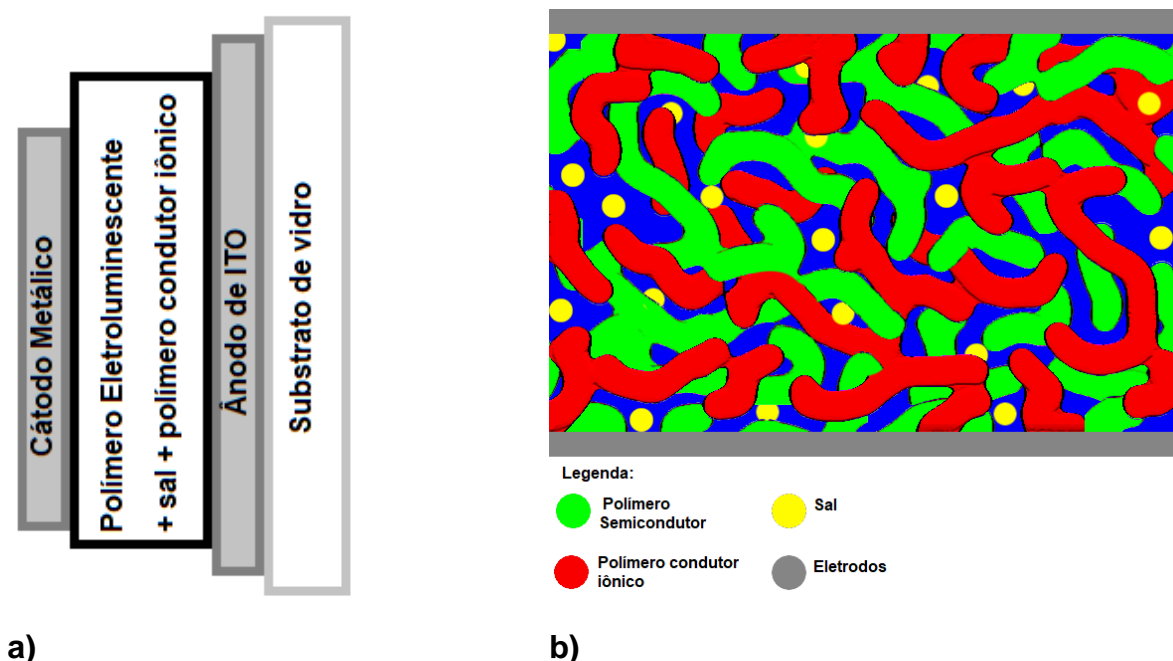
1.2. Células eletroquímicas emissoras de luz baseadas em polímeros

De forma geral, as PLECs são LECs com polímeros em sua camada ativa, sendo uma alternativa à fabricação de dispositivos eletroluminescentes orgânicos. Apesar de mostrarem algumas características de grande interesse tecnológico, estes dispositivos apresentam sérias restrições, como alto tempo de resposta e a baixa durabilidade, as quais, em princípio, podem ser contornadas se conhecidos em maior

detalhe alguns mecanismos básicos envolvidos em seu funcionamento, (GOZZI, 2011).

Uma PLEC é composta por uma blenda de um polímero semicondutor e de um eletrólito polimérico. O eletrólito, por sua vez, constitui-se de uma mistura contendo um sal e um polímero transportador iônico. A Figura 3 ilustra a arquitetura básica deste dispositivo. De forma bastante simplificada, durante o seu funcionamento ocorre a dissociação das moléculas de sal, o que leva à formação de íons móveis no dispositivo, os quais acabam por interferir nos processos de injeção, transporte e recombinação de cargas.

Figura 3. Esquema de montagem do aparato experimental. Reproduzida de (GOZZI, 2011).



Fonte: Reproduzida de (GOZZI, 2011) (a). Elaboração do autor (b).

Dada a presença de íons móveis na camada orgânica, o mecanismo de funcionamento das PLECs é um pouco mais complexo daquele observado em PLEDs. De fato, atualmente não se conhece completamente os mecanismos que definem o funcionamento das PLECs. Em geral, as características diferenciadas de operação destes dispositivos são atribuídas à existência de processos de transporte iônico e eletrônico ocorrendo concomitantemente na camada ativa. O eletrólito é responsável pelo transporte iônico, o qual se dá após a dissociação do sal em seus componentes

iônicos. O transporte de portadores eletrônicos, por sua vez, se dá no polímero semiconductor após injeção de carga dos eletrodos (COSTA, 2017; GAO, 2018; GÜNES; NEUGEBAUER; SARICIFTCI, 2007; HU; GAO, 2006; PEI et al., 1995). Neste contexto, a existência de uma “*blenda*” polimérica dentro da camada ativa permite a interconexão das vias de transporte iônico e eletrônico ao longo do dispositivo, o que é de extrema importância para o seu funcionamento.

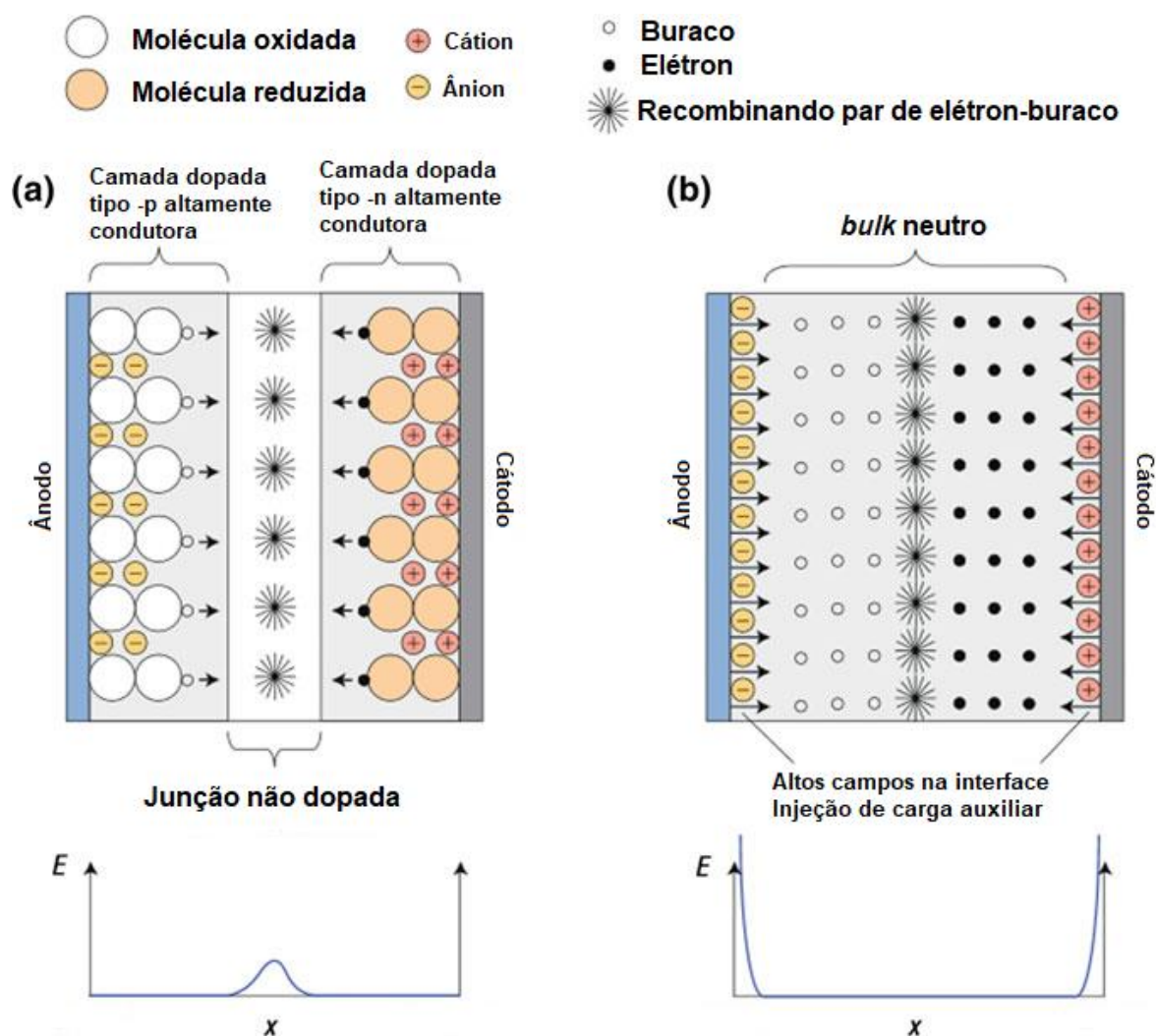
De fato, diversos modelos são propostos na literatura, dos quais dois destacam-se: **i)** o transporte por difusão com injeção de carga facilitada por carga espacial, conhecido como Modelo Eletrodinâmico e **ii)** mecanismo de dopagem eletroquímica da camada orgânica, conhecido como Modelo Eletroquímico. Trabalhos recentes indicam que ambos os processos ocorrem concomitantemente dentro do dispositivo, podendo ser considerados como diferentes regimes de operação das PLECs, dependendo do mecanismo dominante de injeção e transporte de cargas (GOZZI, 2011; SMITH, 1997).

O modelo eletrodinâmico sugere que as propriedades opto-eletrônicas das PLECs devem-se à formação de camadas com alta concentração de íons nas proximidades dos eletrodos. Pressupõe que os íons apresentam certa mobilidade dentro da camada ativa dos dispositivos, de modo que, após a aplicação de um potencial externo, os ânions se movem em direção ao eletrodo positivo (cátodo) enquanto que os cátions deslocam-se para o eletrodo negativo (ânodo). Tal processo é realizado até que as correntes de “*drift*” e difusão sejam equilibradas. A movimentação iônica redistribui o campo elétrico no interior do dispositivo de modo a anular o campo na região de “*bulk*”, sendo este intensificado na interface com os eletrodos (de fato, como a densidade iônica em LECs funcionais é geralmente alta, pequenos movimentos desses íons podem gerar campos elétricos bastante intensos) (DEMELLO et al., 1998).

Conforme ocorre o acúmulo de íons nas proximidades dos eletrodos, a largura das barreiras de injeção originais são reduzidas e as impedâncias das interfaces tornam-se muito baixas, permitindo um grande fluxo de portadores eletrônicos a partir dos eletrodos. De fato, em dispositivos com densidades iônicas suficientemente altas, barreiras de injeção relativamente estreitas são formadas (~10nm) o que permitiria o tunelamento efetivo de portadores eletrônicos dentro da camada ativa em baixas

tenções. Após a injeção, o transporte eletrônico no “*bulk*” se dá por difusão. Tal corrente eletrônica é controlada pelo rearranjo dos íons, de modo a manter o campo elétrico interno igual a zero na região central do dispositivo. Nessas condições, uma corrente eletrônica de estado estacionário pode ser mantida, na qual as cargas eletrônicas são transportadas somente sob a influência da difusão. (COSTA, 2017; GOZZI, 2011). A Figura 4b ilustra esse processo.

Figura 4. Esquemas dos modelos a) eletroquímico e b) eletrodinâmico, com distribuição espacial associada do campo elétrico mostrada abaixo. Adaptada de (COSTA, 2017).



Fonte: Reproduzida de (COSTA, 2017).

Dentro do modelo eletroquímico, por outro lado, pressupõe-se que o transporte de portadores eletrônicos e iônicos seja acompanhado de um processo de dopagem eletroquímica do polímero semiconductor. De forma similar aos semicondutores inorgânicos, a dopagem em um polímero pode ser considerada do tipo n (com o aumento do número de elétrons) ou do tipo p (associada a buracos). Na dopagem eletroquímica, os portadores de carga injetados no polímero são compensados por contra-íons do eletrólito. Na dopagem do tipo p , ânions do sal compensam a carga positiva (buraco) injetada no polímero semiconductor. Da mesma forma em uma dopagem do tipo n , a carga do polímero semiconductor é compensada por cátions. Em altos níveis de dopagem, acredita-se que o material torna-se um bom condutor, levando a formação de contatos de baixa resistência, o que permite a operação bipolar das PLECs. Neste contexto, o sal presente na camada ativa deve fornecer íons suficientes para contra-balancear as cargas injetadas pelos eletrodos. Além disso, tais íons devem possuir uma mobilidade suficiente para promover a dopagem eletroquímica ao longo da camada ativa, o que é essencialmente assegurado pelo condutor iônico polimérico que compõe o eletrólito. Tal mobilidade pode também ser facilitada dependendo do estado de agregação entre os polímeros semiconductor e o condutor iônico (PEI et al., 1995).

Dentro deste contexto, o mecanismo de operação de uma LEC é baseado nas seguintes suposições:

- Os eletrodos 'A' e 'B' possuem um bom contato elétrico com a camada ativa e são essencialmente inertes às possíveis reações advindas do processo de dopagem eletroquímica;
- o eletrólito e o polímero semiconductor se encontram misturados e inicialmente distribuídos uniformemente ao longo da camada ativa do dispositivo, de modo que o meio eletroluminescente possui também boa condutividade iônica;
- o polímero luminescente deve ser capaz de sofrer dopagem do tipo p e do tipo n ;
- a dopagem pode ser alterada de forma controlada através do processo eletroquímicos reversíveis, os quais formam camadas do tipo p e tipo n separadas por uma fina camada não dopada (camada intrínseca, i),

definindo assim uma estrutura do tipo p-i-n (material dopado tipo p - material intrínseco - material dopado tipo n);

- a emissão de luz ocorre na camada não dopada, e a frequência da luz emitida é proporcional ao "gap" de energia do polímero semiconductor não dopado.

Quando é aplicado um potencial externo, cargas são injetadas a partir dos eletrodos na camada ativa e a dopagem eletroquímica é iniciada. Na superfície do polímero luminescente próximo ao eletrodo 'A' ocorre oxidação e os portadores do tipo p são introduzidos, enquanto que na superfície do eletrodo 'B' ocorre a redução, sendo introduzidos os portadores do tipo n na camada ativa. O potencial eletroquímico é reajustado nesses locais pela presença dos íons advindos do eletrólito que, após a interação com o polímero carregado, compensam a carga injetada no sistema. Tal processo ocorre ao longo da camada ativa em ambos os sentidos, levando à configuração p-i-n (COSTA, 2017; GOZZI, 2011). Dentro deste modelo, a presença de materiais dopados na camada ativa facilitaria a injeção e o transporte de elétrons e buracos até a sua recombinação na camada intrínseca (não dopada). A Figura 4a ilustra esse processo.

Apesar da grande diferença entre os modelos eletrodinâmico e eletroquímico, diversos trabalhos experimentais e teóricos reportam dados capazes de corroborar um ou outro modelo (MANZANARES; REISS; HEEGER, 1998; MATYBA et al., 2009; PEI; HEEGER, 2008; SHIN et al., 2007; SLINKER et al., 2007). Estudos recentes, indicam uma complementaridade entre os mesmos (COSTA, 2017; VAN REENEN et al., 2010, 2011), sugerindo que eles descrevem distintos regimes de operação do dispositivo. Tais regimes seriam definidos pela taxa de injeção de portadores eletrônicos, sendo os mecanismos propostos no modelo eletrodinâmico dominantes em situações onde a corrente é limitada por injeção eletrônica, e os associados ao modelo eletroquímico em situações onde as interfaces eletrodo/camada ativa não oferecem séria limitação à injeção de cargas. Tal debate contudo é ainda intenso na literatura.

1.3. Dispositivo modelo considerado

No presente trabalho, visando realizar análises comparativas com sistemas já caracterizados experimentalmente, e assim validar os resultados obtidos, optou-se por se avaliar os constituintes presentes em uma PLEC específica, desenvolvida pelo Grupo do Prof. Dr. Roberto Faria, especificamente na Tese de doutoramento do Prof. Dr. Giovanni Gozzi (GOZZI, 2011).

O dispositivo estudado por Gozzi foi produzido sobre um substrato de vidro recoberto com óxido de estanho e índio (ITO). O ITO realiza a função de um eletrodo transparente. Sobre ele foi depositado uma camada de blenda polimérica composta por um polímero semicondutor e um eletrólito sólido (polímero transportador iônico e um sal). O polímero semicondutor empregado foi o poli[(9,9-dioctilfluorenil-2,7-diil)-co-(1,4-vinileno fenileno)] (F8PV), um co-polímero derivado do polifluoreno e polifenilvinileno que emite luz na região verde do espectro visível. O polímero transportador iônico utilizado foi o polióxido de etileno (PEO) e como sal, o triflato de lítio (Tr-Li) (GOZZI, 2011). A estrutura básica dos componentes empregados nesta PLEC e considerados no presente trabalho será tratada na seção 3.1 (Figura 5).

Dentre os principais resultados experimentais obtidos pode-se destacar a identificação de diferentes regimes de funcionamento da PLEC em função da concentração relativa de sal nos dispositivos. Em especial, nota-se que a partir de uma concentração mínima de sal (entre 1 e 2% de proporção em massa de polímero/sal) o dispositivo não apresenta curvas $I \times V$ simétricas em relação à sua polarização, passando a se comportar como uma PLED de baixa eficiência (com características retificadoras). Por outro lado, regimes de saturação são observados a partir de concentrações entre 5 e 10% de sal (em massa), o que sugere um limite máximo de dopagem dos dispositivos. Tais dados foram interpretados em termos de modelos fenomenológicos, nos quais a condutividade do material presente na camada ativa apresenta uma dependência com o nível de dopagem no dispositivos e barreiras de injeção de cargas.

Apesar do número de estudos sobre os mecanismos de operação de PLECs, uma descrição detalhada da interação entre os seus constituintes, bem como a sua influência na resposta optoeletrônica dos dispositivos ainda se faz necessária. Neste

sentido, no presente trabalho investigou-se detalhes acerca da estrutura eletrônica do polímero semicondutor em diferentes estados de oxidação, na presença de diferentes concentrações do sal (e seus íons) por meio de técnicas de modelagem molecular.

2. Objetivo

2.1. Objetivo geral

Acessar informações acerca da interação entre componentes básicos da camada ativa de uma célula polimérica eletroquímica (polímero semicondutor, sal e condutor iônico) para identificar possíveis mecanismos relevantes associados ao funcionamento desses dispositivos.

2.2. Objetivos específicos

- Definir modelos estruturais representativos do polímero semicondutor, do sal e do condutor iônico.
- Avaliar índices de reatividade dos diferentes componentes a fim de identificar interações relevantes.
- Avaliar densidade de estados e disposição de níveis de fronteira de diferentes sistemas baseados no polímero semicondutor e componentes iônicos do sal, no sentido de identificar processos relevantes de transporte de portadores eletrônicos.
- Estimar energias médias de ligação dos diferentes componentes a fim de avaliar possíveis processos de transporte iônico.

3. Materiais e Métodos

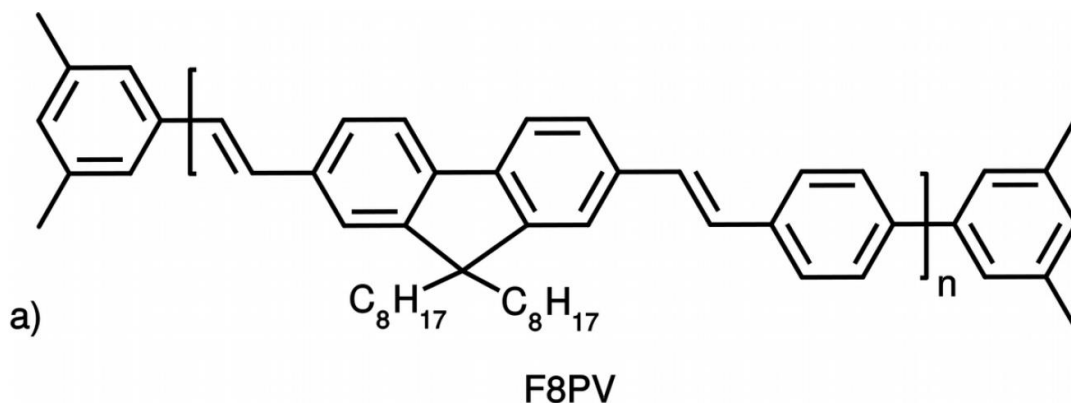
Com o intuito de discutir a metodologia utilizada neste trabalho, optou-se por se apresentar somente as principais características de cada método utilizado, assim como os parâmetros considerados nos cálculos. Maiores informações acerca da teoria envolvida são apresentadas nos Apêndices.

Neste capítulo é também apresentada a metodologia empregada na obtenção de sistemas modelos para os componentes poliméricos da camada ativa da PLEC estudada.

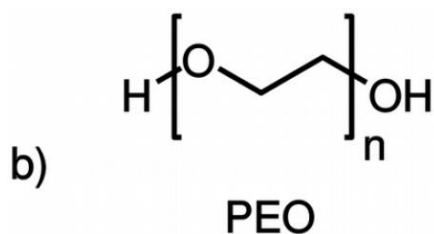
3.1. Materiais

Neste trabalho foram estudados os componentes da camada ativa da PLEC F8PV/PEO/Tr-Li apresentada na Introdução, composta por: i) o polímero semicondutor (F8PV) (Figura 5a), ii) o condutor iônico (PEO) (Figura 5b) e iii) o sal triflato de lítio (Tr-Li) (Figura 5c). Características estruturais e eletrônicas destes materiais serão melhor descritas no capítulo 4 deste trabalho. De forma geral, cada composto possui um papel específico no funcionamento da PLEC: o F8PV, por ser um material eletroluminescente, tem como principal função o transporte de portadores eletrônicos (influenciado pelos íons do Tr-Li) e a emissão de luz via a recombinação destes portadores; o Tr-Li (após ser dissociado) tem como função principal promover a dopagem eletroquímica do polímero condutor (de acordo com o modelo eletroquímico) e/ou auxiliar na injeção de portadores eletrônicos a partir dos eletrodos (de acordo com o modelo eletrodinâmico), seus íons são móveis dentro da camada ativa; por fim, o PEO tem como principal função promover a dissociação do sal e facilitar o transporte de seus íons ao longo da camada ativa.

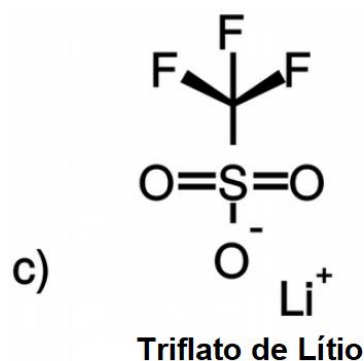
Figura 5. Componentes típicos da camada ativa.



Semicondutor polimérico: poli[(9,9-dioctilfluorenil-2,7-diil)-co-(1,4-vinilenefenileno)].



Condutor iônico: polióxido de etileno.



Sal iônico: Triflato de Lítio.

Fonte: Elaboração do Autor.

3.2. Métodos

Em geral, a principal dinâmica da presente pesquisa foi: (i) obter um modelo estrutural para o material em estudo e (ii) calcular as propriedades eletrônicas e ópticas de sistemas isolados e interagentes para comparações com dados experimentais. A seguir descrevemos sucintamente os métodos usualmente empregados para isto. Informações acerca das teorias associadas são apresentados nos Apêndices. Maiores informações acerca das abordagens teóricas podem ser encontradas nas referências Szabo e Ostlund (1996) e Jensen (2017).

3.2.1. Estudos conformacionais

O primeiro objetivo ao se estudar um determinado sistema é encontrar as possíveis conformações de menor energia, sendo estas as estruturas mais prováveis de serem observadas no sistema real, quando em equilíbrio. Portanto, é necessário realizar um estudo conformacional dos materiais estudados.

Para cada sistema avaliado, a metodologia para a obtenção da estrutura geométrica foi bastante similar: a partir da fórmula estrutural foi feita uma pré-otimização com Mecânica Molecular (MM) (ALLOUCHE, 2011); seguida por uma re-otimização via uma abordagem mecanico-quântica utilizando o método Hartree-Fock (HF) semi-empírico PM3 e/ou PM6 (“*Parametric Method 3*” e “*Parametric Method 6*”) (STEWART, 1989). Otimizações mais acuradas numa abordagem via a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) com o funcional de correlação e troca B3LYP e conjunto de base 6-31G foram por fim realizadas quando possível (BECKE, 1993). Por simplicidade, detalhes específicos acerca de cada sistema são apresentados juntamente com os Resultados.

De forma geral, uma série de trabalhos desenvolvidos pelo nosso grupo e outros evidenciam a plausibilidade do uso destas distintas abordagens no estudo de sistemas poliméricos e moléculas orgânicas (MANDÚ; BATAGIN-NETO, 2018; OLIVEIRA; LAVARDA, 2014; ROLDAO et al., 2018; ROLDAO; OLIVEIRA; LAVARDA, 2016).

3.2.2. Cálculo de estrutura eletrônica.

A configuração geométrica obtida foi então usada para o cálculo da estrutura eletrônica via DFT. Empregou-se o funcional B3LYP, considerado mais adequado para a classe de materiais em estudo, e funções de base 6-31G. Para sistemas mais extensos/complexos optou-se por calcular a estrutura eletrônica a partir de uma conformação obtida por método semi-empírico, pois há evidência na literatura de que esta abordagem pode fornecer bons resultados (YANG; OLISHEVSKI; KERTESZ,

2004), fato que torna esta metodologia mais favorável devido ao custo computacional reduzido.

Neste trabalho, utilizou-se o funcional híbrido B3LYP (BECKE, 1993) para o cálculo de propriedades eletrônicas das estruturas otimizadas via HF/PM3, ou DFT/B3LYP/6-31G. Todos os cálculos foram feitos em vácuo a 0K, utilizando o pacote computacional GAUSSIAN09 (FRISCH, 2009). A justificativa para a escolha do funcional B3LYP deve-se ao fato deste funcional apresentar bons resultados quando utilizado no estudo de materiais similares aos considerados neste trabalho (GIERSCHNER; CORNIL; EGELHAAF, 2007; SOUSA; FERNANDES; RAMOS, 2007; ZADE; BENDIKOV, 2006).

3.2.3. Simulação de espectros de absorção óptica.

Dentre os métodos mais utilizados na simulação do espectro de absorção óptica de sistemas orgânicos destaca-se o método DFT dependente do tempo (TD-DFT, do inglês "*Time Dependent Density Functional Theory*") (MARQUES; GROSS, 2004), o qual foi empregado no presente estudo. Em geral, a qualidade dos resultados obtidos por esta abordagem é bastante satisfatória, apresentando desvios relativamente pequenos em comparação com os dados experimentais (BECKE, 1993). No presente estudo optou-se por se empregar nos cálculos TD-DFT com o mesmo funcional e funções de base utilizados na análise de estrutura eletrônica do estado fundamental (TD-DFT/B3LYP/6-31G).

As propriedades ópticas do polímero foram estimadas através da extrapolação dos resultados obtidos para oligômeros de tamanhos crescentes.

Assim, calculamos a Energia de transição vertical (E_{vert}) para diversos oligômeros no sentido de se identificar o tamanho mínimo suficiente para a descrição das propriedades de cadeias maiores, ou seja, sistemas oligoméricos nos quais a inclusão de unidades monoméricas não levaria a alterações significativas do espectro. Para estimar a energia E_{vert} do polímero semicondutor no limite de cadeias infinitas, empregou-se o método de extrapolação proposto por Meier e colaboradores (MEIER;

STALMACH; KOLSHORN, 1997) (vide seção 3.2.5). Uma abordagem mais simplificada foi empregada para o PEO, dada a ausência de ligações duplas na cadeia, que tendem a reduzir o comprimento efetivo de conjugação deste polímero.

3.2.4. Índices de Reatividade de Fukui

Visando identificar quais partes dos polímeros seriam mais susceptíveis à interação direta com o sal Triflato de Lítio e seus diferentes componentes iônicos, cálculos de reatividade local empregando-se índices de Fukui Condensados aos átomos (IFCA) foram realizados.

A função de Fukui, $f(\vec{r})$, foi proposta por Parr e Yang no ano de 1984. Esta função descreve a variação da densidade eletrônica sobre uma determinada molécula em função da variação do seu número de elétrons. Considerando um sistema que mantém uma mesma geometria (aproximação adiabática), a função de Fukui mostra como a densidade eletrônica varia devido à retirada ou a inclusão de elétrons no sistema. Deste modo, a função de Fukui, possui informações a respeito de como os orbitais de fronteira são modificados quando o número de elétrons está variando. Esta função é utilizada com o intuito de entender e prever dados de reatividade dos diferentes sítios de uma molécula. Considerando uma aproximação adiabática, entende-se que a medida que ocorre uma variação no número de elétrons, essa variação está relacionada à alteração na densidade eletrônica dos orbitais de fronteira: i) o orbital ocupado de mais alta energia (HOMO, do inglês "*Highest Occupied Molecular Orbital*") e o ii) orbital desocupado de mais baixa energia (LUMO, do inglês "*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*"), carregando informações acerca da tendência de uma dada região da molécula interagir com espécies externas nucleofílicas ou eletrofílicas (PARR; YANG, 1984).

Apesar de sua interessante aplicabilidade, o cálculo das funções de Fukui não é trivial para sistemas extensos. Neste sentido geralmente se empregam aproximações baseadas em diferenças finitas como os IFCA.

Os IFCA apresentam uma dependência com o tipo de reação/interação entre espécies químicas a ser analisada, seja com a entrada, retirada ou sem a alteração

do número de elétrons do composto de interesse. Considerando, por exemplo, que um sistema M, cuja reatividade se deseja estudar, contenha N elétrons. Ao receber um elétron tal sistema conterà (N+1) elétrons, sendo representado por M⁻; de forma análoga, ao perder um elétron temos a espécie M⁺, com (N-1) elétrons. Neste caso os IFCA são expressos por (PARR; YANG, 1984):

Equação 3.2.1

$$f_k^+ = q_k(N + 1) - q_k(N) \text{ ataque nucleofílico}$$

Equação 3.2.2

$$f_k^- = q_k(N) - q_k(N - 1) \text{ ataque eletrofílico}$$

Equação 3.2.3

$$f_k^0 = \frac{1}{2} [q_k(N + 1) - q_k(N - 1)] \text{ ataque de radical livre}$$

sendo que $q_k(N+1)$, $q_k(N-1)$ e $q_k(N)$ representam as populações eletrônicas sobre o átomo k , respectivamente, nas espécies M⁻, M⁺ e M. Os índices f^+ , f^- e f^0 são usados para a análise de reações que envolvem, respectivamente, a interação do sistema M com agentes externos nucleofílicos, eletrofílicos e radicalares.

De forma prática, os IFCA são calculados considerando apenas a estrutura do composto que se deseja estudar, M. As populações eletrônicas de M⁻ e M⁺ são obtidas a partir da inserção e retirada de elétrons, respectivamente, da estrutura de M (a qual foi previamente otimizada) sem permitir o relaxamento adicional da estrutura.

Neste trabalho os Índices de Fukui Condensados aos Átomos foram calculados para o F8PV, Tr-Li e PEO através de uma abordagem DFT, utilizando-se de um conjunto de funções de base 6-31G e do funcional híbrido B3LYP. Para o cálculo da população eletrônica da espécie neutra, utilizou-se uma abordagem RKS ("Restricted Kohn-Sham") e para as espécies carregadas, com a adição e retirada de um elétron deu-se preferência a uma abordagem ROKS ("Restricted Open-shell Koh-

Sham") com o objetivo de evitar a contaminação por spin proveniente de um cálculo UKS ("*Unrestricted Kohn-Sham*") (YANG, MORTIER, 1986). Em tal abordagem restringe-se a parte espacial apenas dos elétrons alocados em orbitais duplamente ocupados, permitindo a flexibilidade espacial dos orbitais semi-preenchidos. A metodologia de resolução perpassa pela resolução de dois conjuntos de equações de KS acopladas, uma associada a parte do sistema com camada fechada e outra parte aberta (vide Roothaan (1960) para detalhes). As populações eletrônicas foram obtidas através do cálculo de cargas pela análise populacional de Mulliken e Hirschfeld.

A decisão de usar o método DFT/B3LYP para o cálculo dos Índices de Fukui se deve ao fato que esta metodologia melhora o tratamento da correlação eletrônica comparado com o método HF (YANG; MORTIER, 1986).

3.2.5. Extrapolação de Meier para o estudo das propriedades ópticas

A aproximação oligomérica consiste em utilizar um número reduzido de unidades do composto que está sendo estudado e, através de uma crescente sequência destas unidades, obter um nível de conjugação capaz de descrever, de forma apropriada, grande parte das propriedades opto-eletrônicas do polímero "infinito", o que se denomina comprimento de conjugação efetivo.

De fato, estruturas poliméricas presentes em dispositivos reais muitas vezes apresentam uma série de distorções estruturais que limitam a extensão do sistema pi, o qual define suas propriedades opto-eletrônicas (MEIER; STALMACH; KOLSHORN, 1997). Neste sentido, apesar dos materiais tipicamente apresentarem cadeias bastante extensas (muitas vezes com mais de 10000 unidades) tais estruturas podem ser consideradas como um "*ensemble*" de subestruturas com diferentes comprimentos de conjugação (BRONZE-UHLE et al., 2011), de modo que o polímero apresenta um comprimento efetivo de conjugação bastante reduzido em relação ao tamanho real da cadeia. Neste contexto, pode-se definir um sistema oligomérico modelo o qual, ao mesmo tempo em que apresenta um número reduzido de átomos (que viabiliza seu

estudo via abordagens mecânico-quânticas), também carrega informações relevantes acerca do sistema real.

No presente trabalho, foi realizada uma extrapolação para uma cadeia polimérica infinita do F8PV considerando-se os picos máximos de absorção óptica teóricos e as energias de transição vertical das estruturas oligoméricas contendo de 1 a 9 unidades. Para tanto utilizou-se a equação empírica de Meier et al (MEIER; STALMACH; KOLSHORN, 1997) dada por:

Equação 3.2.4

$$\lambda(n) = \lambda_{\infty} - \Delta\lambda e^{-a(n-1)}$$

sendo que n representa o número de unidades de repetição do polímero, $\Delta\lambda = \lambda_1 - \lambda_{\infty}$ representa o deslocamento total da absorção causado pela extensão de conjugação de $n=1$ até o limite de uma cadeia infinita ($n \rightarrow \infty$), λ_1 se refere ao pico de absorção óptica para uma unidade de repetição do composto ($n=1$) e λ_{∞} se refere ao pico máximo de absorção óptica para $n \rightarrow \infty$. Por meio da posição dos picos principais (obtidas via cálculos TD-DFT) pode-se estimar os parâmetros λ_{∞} , $\Delta\lambda$ e a , a partir dos quais o comprimento de conjugação efetivo (n_{ef}) do polímero é avaliado. Tal valor define-se como o tamanho mínimo da estrutura oligomérica a partir da qual a inclusão de uma nova unidade não levaria a alterações observáveis no espectro de absorção do polímero. Meier e colaboradores definem tal limite como sendo a resolução típica de espectrômetros comerciais, ou seja:

Equação 3.2.5

$$\lambda_{\infty} - \lambda_{ef} \leq 1nm$$

sendo que λ_{∞} representa o valor do pico máximo de absorção óptica do polímero no limite de uma cadeia infinita ($n \rightarrow \infty$) e λ_{ef} é o valor do pico máximo de absorção óptica para o comprimento de conjugação efetivo ($n=n_{ef}$). Neste sentido, n_{ef} seria dado por:

Equação 3.2.6

$$n_{ef} = 1 + \left(\frac{1}{a}\right) \ln(\Delta\lambda)$$

De forma similar, o ajuste empírico para as energias de transição vertical proposto por Meier et al., é dado pela Equação 3.2.7:

Equação 3.2.7

$$E(n) = E_{\infty} + \Delta E e^{-b(n-1)}$$

sendo que n representa o número de unidades de repetição do polímero ou oligômero, $\Delta E = E_1 - E_{\infty}$ representa o deslocamento total da energia de transição vertical causado pela extensão de conjugação de $n=1$ até o limite de uma cadeia infinita ($n \rightarrow \infty$), E_1 se refere a energia de transição vertical para uma unidade de repetição do composto ($n=1$) e E_{∞} se refere à energia de transição vertical para $n \rightarrow \infty$. ΔE é análogo ao $\Delta\lambda$. Meier et al. argumentam que a equação $\lambda_{\infty} - \lambda_{ef} \leq 1nm$ pode ser alterada para o uso das energias de transição vertical, assim sendo:

Equação 3.2.8

$$E_{ef} - E_{\infty} \leq 0,6 \text{ meV}$$

sendo que E_{∞} é a energia de transição vertical para o polímero no limite de uma cadeia infinita ($n \rightarrow \infty$) e E_{ef} representa o valor da energia de transição vertical para o comprimento de conjugação efetivo ($n=n_{ef}$).

4. Resultados e Discussões

4.1. Estudos Conformacionais

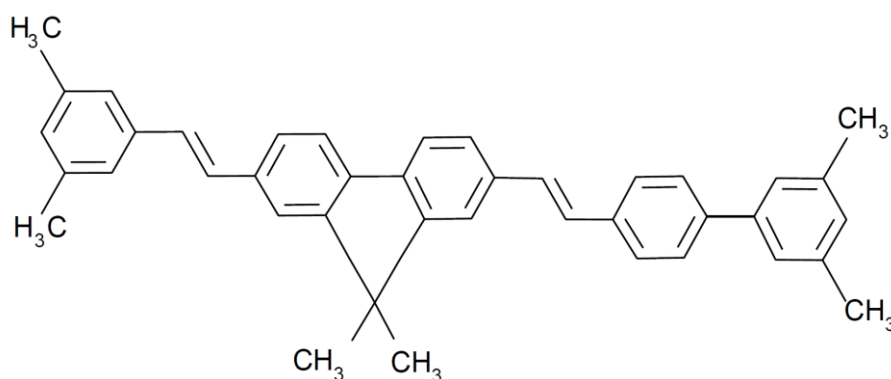
Um primeiro cuidado a ser tomado em cálculos de estrutura eletrônica diz respeito à obtenção de conformações de menor energia dos componentes do sistema em estudo, pois são estas as estruturas mais prováveis de serem observadas no sistema real. Em especial tal estudo é muito importante dada a dependência paramétrica dos dados da estrutura eletrônica dos sistemas com as posições dos núcleos (SZABO; OSTLUND, 1996), o que evidencia a necessidade de um estudo estrutural apropriado. Neste contexto procurou-se avaliar inicialmente características estruturais dos sistemas no sentido de se identificar uma metodologia mais apropriada para cada caso.

4.1.1. Polímero Semicondutor (F8PV).

- **Monômero**

A *Figura 6* apresenta a estrutura básica do monômero modelo considerado para o F8PV. Para tanto, grupos 3,5-dimetil-fenil foram inseridos nas terminações da estrutura básica de repetição e ramificações (C₈H₁₇) foram substituídas por grupos metil (CH₃).

Figura 6. Monômero poli[(9,9-dioctilfluorenil-2-7 -diil)-co-(1,4-vinileneifenileno)]

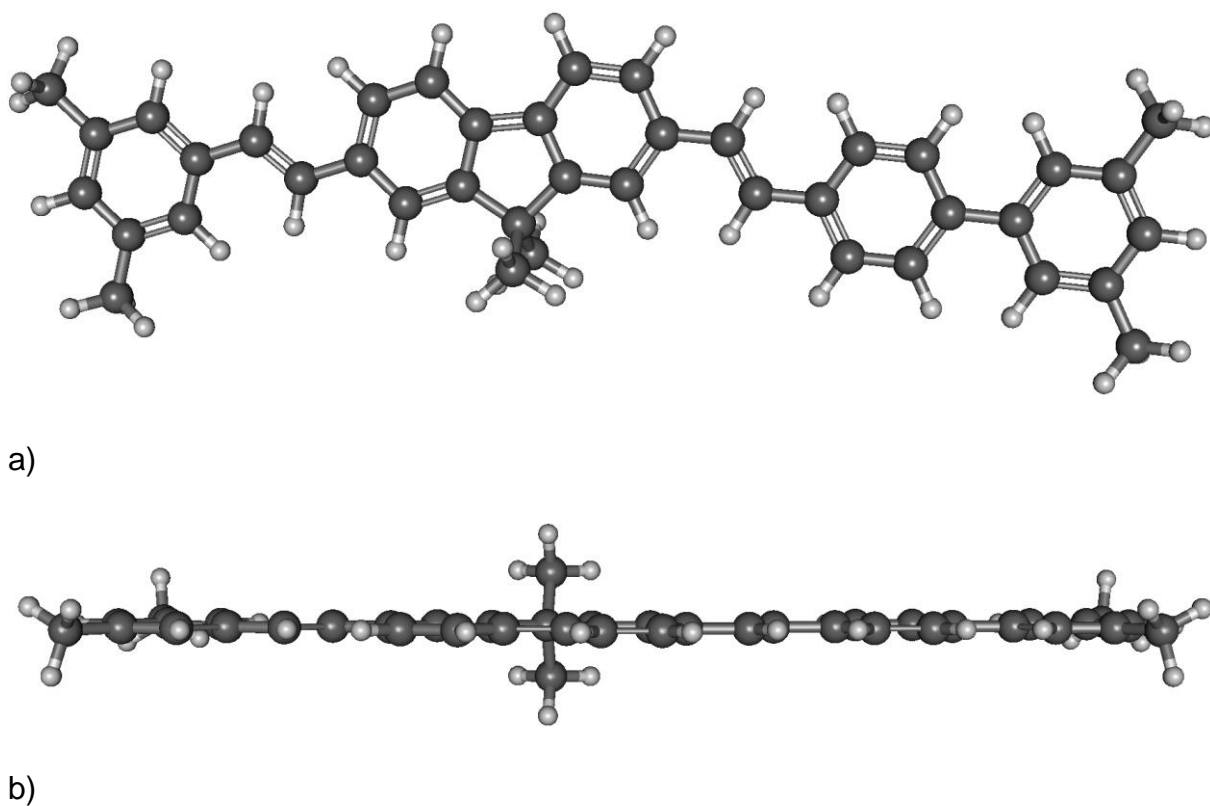


Fonte: Elaboração do Autor

A estrutura monomérica foi construída com o auxílio do pacote computacional Gabedit 2.4.7 (ALLOUCHE, 2011). Visando evitar possíveis problemas de convergência, pré otimizações foram realizadas considerando-se todos os parâmetros estruturais via uma abordagem clássica de Mecânica Molecular (MM) (WANG et al., 2004). Para tanto foi empregado um campo não reativo AMBER (WANG et al., 2004) implementado no pacote computacional Gabedit (ALLOUCHE, 2011).

A geometria obtida foi então otimizada via cálculos de mecânica quântica numa abordagem “*Hartree-Fock*” com hamiltoniano baseado na aproximação semi-empírica PM3, implementada no pacote computacional MOPAC 2016 (MOPAC2012). Conforme sugerido no manual do MOPAC, dado o tamanho relativo da estrutura avaliada, a norma do gradiente utilizada como parâmetro de corte da otimização foi de $0,05 \text{ kcal mol}^{-1}/\text{Å}$ (STEWART, 1989). Desta aproximação obteve-se uma primeira estrutura otimizada (Monômero-PM3) a qual é apresentada na Figura 7.

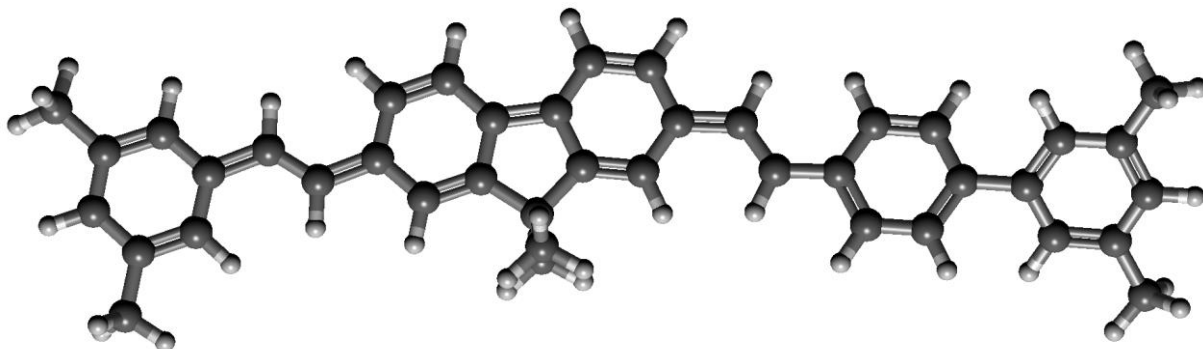
Figura 7. Estrutura monomérica otimizada numa abordagem HF/PM3: a) vista frontal, b) vista lateral.



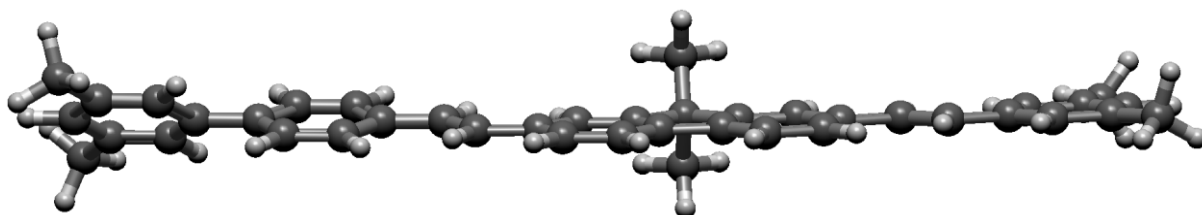
Visando avaliar, num primeiro momento, a plausibilidade da aproximação PM3 na determinação de características estruturais do F8PV, a estrutura obtida foi re-

otimizada numa abordagem DFT/B3LYP/6-31G. Para tanto empregou-se o pacote computacional Gaussian 09. A Figura 8 ilustra a geometria obtida.

Figura 8. Estrutura monomérica otimizada numa abordagem DFT/B3LYP/6-31G: a) vista frontal, b) vista lateral.



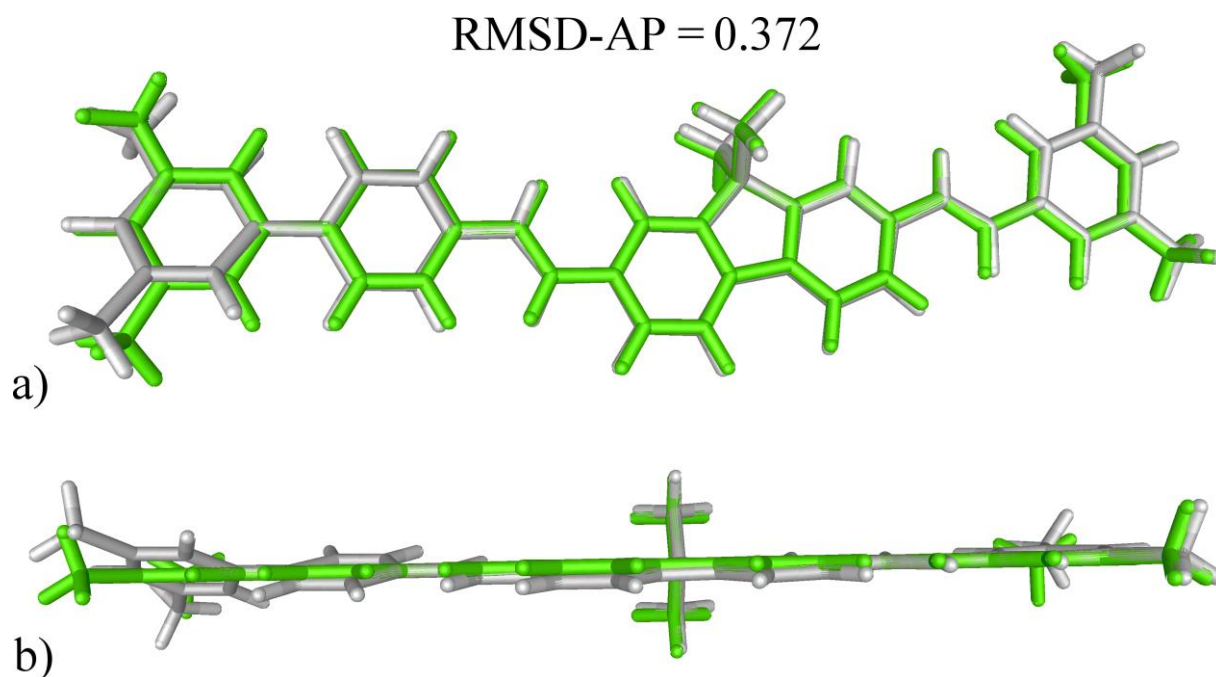
a)



b)

Na Figura 9 são apresentados dados associados à análise comparativa entre as estruturas monoméricas obtidas através das diferentes aproximações teóricas, tal comparação foi realizada com o auxílio do pacote computacional Qmol (GANS; SHALLOWAY, 2001). Como se pôde notar, um desvio quadrático médio relativamente pequeno foi observado entre as posições atômicas (RMSD-AP, do inglês “*root mean square deviation of atomic positions*”) obtidas pelos dois métodos.

Figura 9. Comparação de estruturas monoméricas otimizadas através de abordagens DFT (cinza claro) e HF/PM3 (verde claro).



Fonte: Elaboração do Autor.

Tal fato sugere que a utilização do método semi-empírico PM3, além de reduzir o custo computacional envolvido (em relação ao método DFT), permite uma boa reprodução de características relevantes do sistema. Em especial nota-se um maior desvio nas bordas dos sistemas, efeito este que possivelmente deve ser desprezível em estruturas mais estendidas. De fato, dado o comprimento de conjugação reduzido destes oligômeros, uma análise mais sistemática em estruturas mais estendidas é necessária no sentido de se identificar um método mais apropriado para o estudo estrutural de oligômeros. Tal estudo é apresentado na análise dos dímeros.

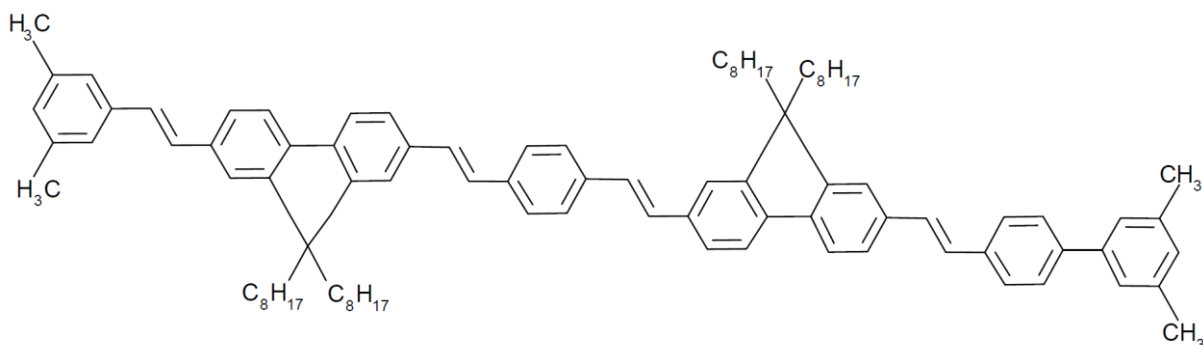
- **Dímero**

No estudo do dímero buscou-se avaliar duas características básicas de extrema relevância: i) a influência da ramificação (C_8H_{17}) na estrutura eletrônica do polímero e ii) a plausibilidade do uso de aproximações semi-empíricas na descrição das propriedades estruturais de sistemas estendidos do polímero semicondutor. Tal

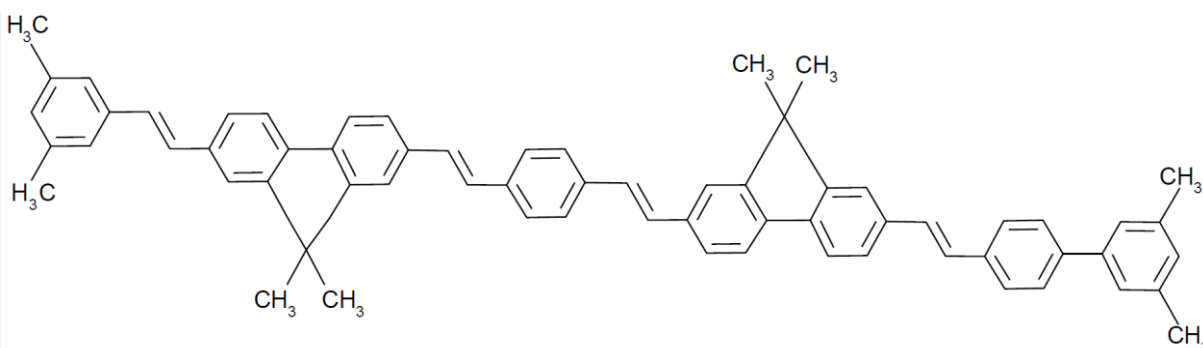
estudo também teve como objetivo identificar detalhes acerca da interação das ramificações laterais com a cadeia principal do polímero.

Visando avaliar a influência das ramificações laterais nas propriedades do sistema, comparou-se dados e estrutura eletrônica advindos de estruturas contendo os grupos originais C_8H_{17} e grupos metil (CH_3). De forma geral, tal análise visa avaliar a possibilidade de minimização do custo computacional em sistemas mais estendidos por meio da redução do número de átomos a serem considerados. A fim de melhor exemplificar, a substituição das ramificações originais por grupos metil leva a uma economia de 42 átomos por unidade de repetição do sistema, o que é considerável no presente caso. A Figura 10 ilustra as estruturas consideradas para a aproximação estrutural avaliada.

Figura 10. Estrutura dos dímeros considerados: a) estrutura original e b) estrutura com ramificações reduzidas.



a)



b)

Fonte: Elaboração do Autor.

Obviamente, a redução do custo computacional não se justifica em casos onde a simplificação realizada leva a profundas alterações nas propriedades

optoeletrônicas do sistema original. Neste sentido, dada a possível influência das ramificações laterais nestas propriedades do polímero semiconductor, realizou-se inicialmente um estudo acerca dos efeitos induzidos pela redução nas ramificações na estrutura eletrônica do oligômero. Optou-se por se realizar tal estudo em estruturas diméricas (e não monoméricas) devido ao efeito mais dominante da sua cadeia principal em relação às ramificações. Além disso, dada a natureza mais estendida do sistema, em dímeros torna-se possível avaliar possíveis interações entre ramificações de unidades adjacentes e destas com a cadeia principal.

De forma similar aos monômeros, as estruturas diméricas (com e sem ramificações) foram confeccionadas com o auxílio do pacote Gabedit (ALLOUCHE, 2011) e posteriormente otimizadas, sem restrições, numa abordagem HF/PM3 (STEWART, 1989). Tais estruturas foram então re-otimizadas numa abordagem DFT/B3LYP/6-31G (BECKE, 1993; HEHRE, 2003; JENSEN, 2017; SHOLL; STECKEL, 2009).

No sentido de se obter uma medida quantitativa da possível influência das ramificações laterais nas propriedades opto-eletrônicas do polímero, comparou-se a disposição energética dos orbitais de fronteira das estruturas resultantes. Tal abordagem é apropriada, uma vez que grande parte dos processos ópticos e de transporte de carga são diretamente influenciados por estes orbitais. A Tabela 1 apresenta os valores do HOMO e LUMO obtidos para os diferentes sistemas diméricos.

Tabela 1. Valor da energia do HOMO e do LUMO do dímero com ramificação e com metil.

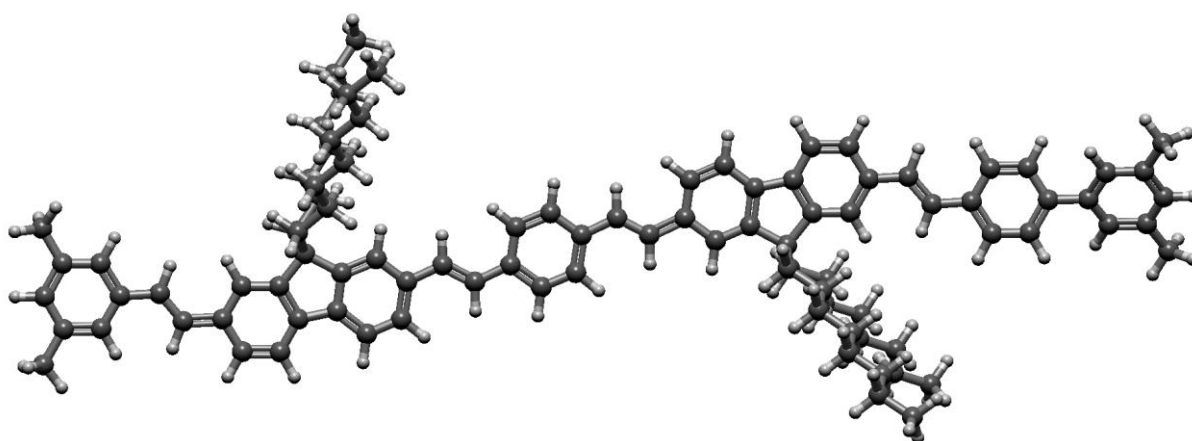
Dímero	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE_{HL} (eV)
Com CH ₃	-4,84	-1,97	2,87
Com C ₈ H ₁₇	-4,82	-1,95	2,87
Varição	0,02	-0,02	0,00

Analisando o valores do HOMO e do LUMO das estruturas foi possível verificar uma diferença relativamente pequena, inclusive inferior à energia térmica associada à temperatura ambiente ($k_B T = 0,025$ eV à 300 K), o que de fato aponta a simplificação

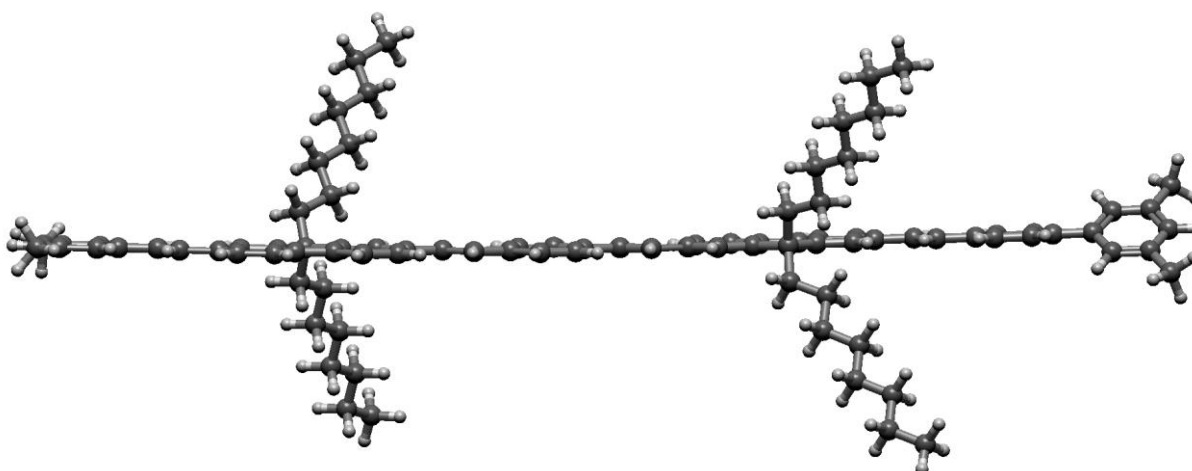
da cadeia lateral como uma abordagem apropriada para estudar as propriedades eletrônicas do F8PV.

Apesar deste resultado, como já evidenciado em trabalhos anteriores de nosso grupo, muitas vezes a presença de grupos laterais pode influenciar na conformação da cadeia principal de polímeros e portanto em suas propriedades (BATAGIN-NETO et al., 2013). Tal efeito pode ser induzido por interações entre ramificações de unidades adjacentes ou destas com a cadeia principal. Visando avaliar se tal efeito é relevante no polímero semicondutor, foram avaliadas as estruturas otimizadas dos dímeros com a ramificação original e com o metil (Figuras 11 e 12).

Figura 11. Estrutura otimizada do dímero com ramificação lateral original: a) vista frontal e b) vista lateral.



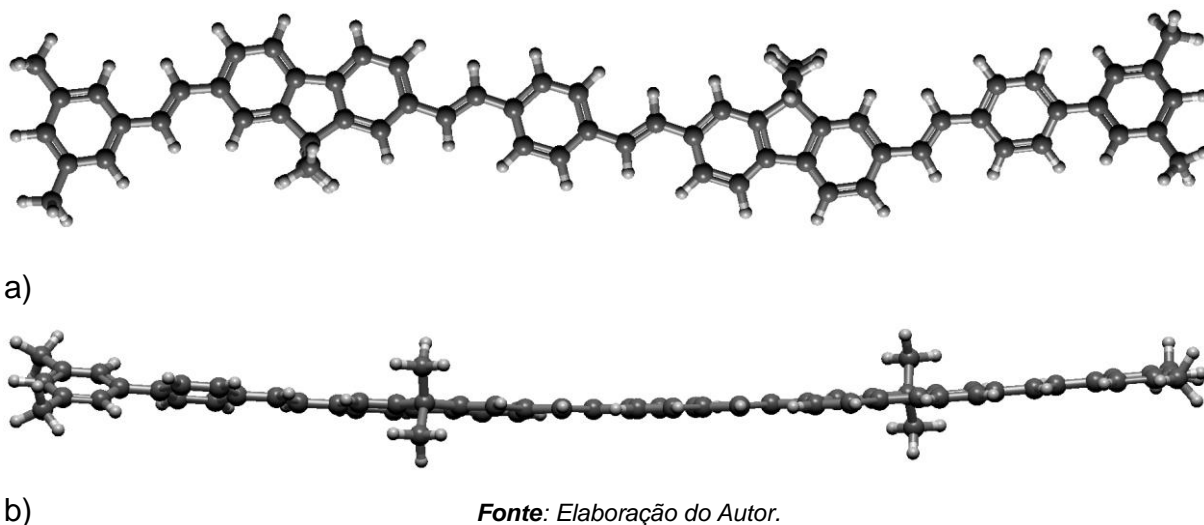
a)



b)

Fonte: Elaboração do Autor.

Figura 12. Estrutura otimizada do dímero com ramificação lateral reduzida: a) vista frontal e b) vista lateral.

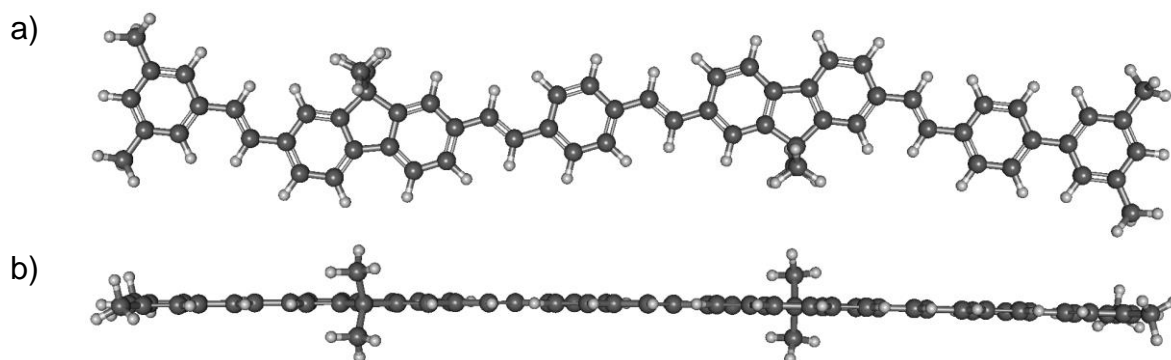


Como se pode notar, a ramificação lateral não desempenha um papel fundamental na conformação estrutural da cadeia principal do F8PV, o que justifica o uso das ramificações reduzidas nos oligômeros mais estendidos nas etapas subsequentes do presente trabalho.

Outro ponto relevante, avaliado através dos dímeros, diz respeito à busca por um método alternativo, de baixo custo computacional, para a otimização de geometria dos sistemas estendidos. De fato, dada a extensão da unidade básica de repetição do F8PV, o estudo estrutural de sistemas oligoméricos empregando-se métodos “*ab-initio*” ou baseados na DFT poderia resultar em um aumento significativo do custo computacional e tempo de máquina requeridos.

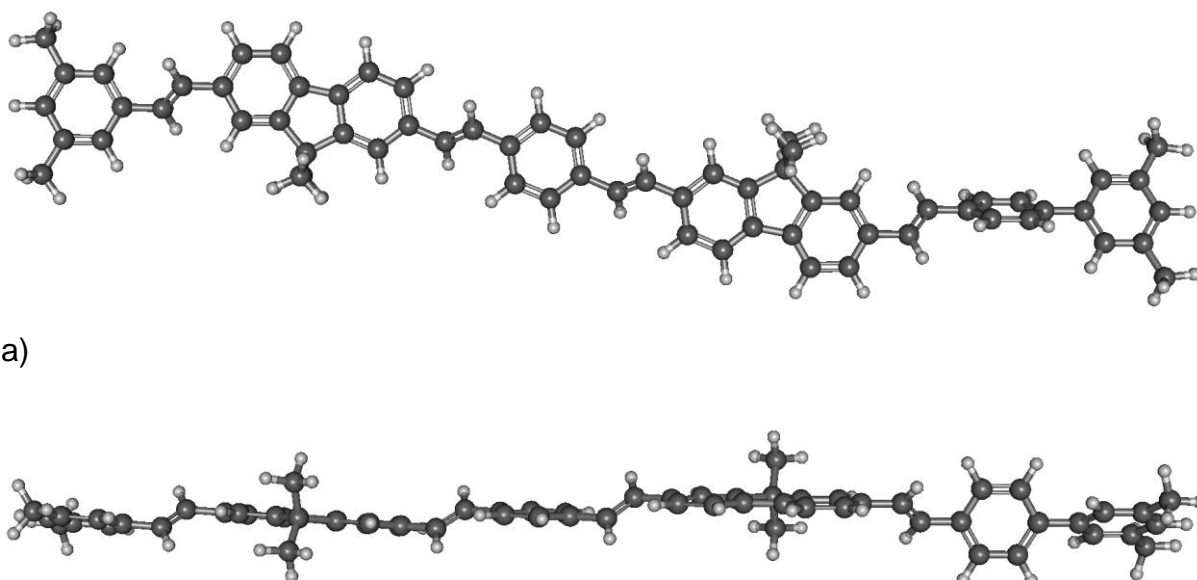
Neste sentido, buscou-se avaliar a plausibilidade do uso de métodos semi-empíricos no estudo estrutural. Para tanto, em adição às abordagens DFT/B3LYP/6-31G, cuja estrutura otimizada está apresentada na Figura 11, empregou-se também apenas abordagens semi-empíricas nas otimizações: HF/PM3 e HF/PM6. As Figuras 13 e 14 ilustram as estruturas obtidas por estes dois métodos.

Figura 13. Estrutura otimizada do dímero com ramificação lateral reduzida via a abordagem HF/PM3: a) vista frontal e b) vista lateral.



Fonte: Elaboração do Autor.

Figura 14 - Estrutura otimizada do dímero com ramificação lateral reduzida via a abordagem HF/PM6: a) vista frontal e b) vista lateral.



b) Fonte: Elaboração do Autor.

De modo geral, é conhecido que as propriedades estruturais de derivados de PPV são bem descritas pelo método semi-empírico PM3 em comparação a outros métodos equivalentes (GALVÃO et al., 1993). Tal característica é de fato identificada neste trabalho, como se pode visualizar na comparação entre as estruturas HF/PM3 (Figura 13) e DFT/B3LYP/6-31G (Figuras 11 e 12). Por outro lado, cálculos empregando a abordagem HF/PM6 levam a conformações do tipo escada sobre os grupos vinil da cadeia principal do polímero (Figura14), as quais não são condizentes

com a alta conjugação tipicamente observada nestes sistemas (superiores a 10 unidades de repetição) (SCHWARTZ, 2003).

De fato é conhecido que os derivados do PPV em geral possuem uma cadeia principal planar (GALVÃO et al., 1993), em especial no que tange a região contendo o grupo vinil. Além disso, uma vez que nas PLECs o polímero F8PV se encontra no formato de filmes, uma conformação mais planarizada é esperada, devido a condições de empacotamento específicas.

Dadas as características acima apontadas, no presente trabalho optou-se por se empregar o método semi-empírico PM3 nas otimizações de geometria em sistemas estendidos adsorvidos. Tal escolha visa viabilizar a realização dos cálculos de adsorção do sal e seus componentes sobre a estrutura do oligômero de F8PV. De fato, a escolha de um método semi-empírico para a otimização das estruturas adsorvidas é justificada pela extensão do oligômero obtido do estudo de saturação (o qual contém 394 átomos, vide o subitem Oligômeros). Neste contexto uma abordagem “*ab-initio*” seria computacionalmente dispendiosa. Além disso, sabe-se que as interações estéricas, como as interações de van der Waals (que se espera existir entre o sal e o polímero), não são bem descritas por muitas abordagens “*ab-initio*” e DFT, sendo necessárias correções adicionais que aumentam ainda mais os custos computacionais. Neste contexto estudos semi-empíricos têm apresentados resultados razoáveis (BATAGIN-NETO et al., 2013; KURITA; SEKINO, 2001; PEVERATI; BALDRIDGE, 2008).

- **Oligômeros**

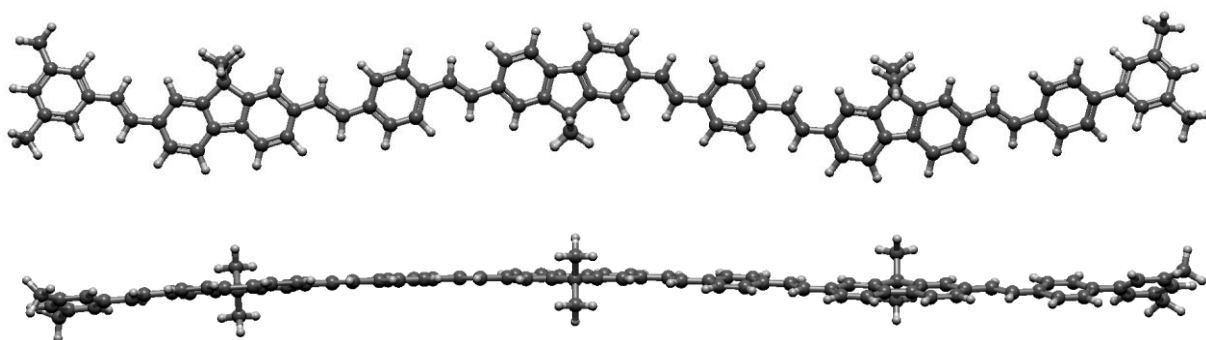
Com o objetivo de avaliar o limite de saturação das propriedades optoeletrônicas do polímero, e deste modo definir um sistema oligomérico modelo que bem representasse o F8PV, estruturas oligoméricas contendo de 3 a 9 unidades de repetição foram construídas a partir do dímero. De modo similar ao dímero, as ramificações C_8H_{17} foram substituídas pelos grupos metil (CH_3), a fim de se reduzir os custos computacionais associados.

Após serem construídas, todas as unidades oligoméricas foram pré otimizadas numa abordagem HF/PM3 (MOPAC2016), empregando-se como parâmetro de

otimização a norma do gradiente inferior a $0,05 \text{ kcal mol}^{-1}/\text{Å}$. Em seguida, todas as estruturas foram otimizadas numa abordagem DFT/B3LYP/6-31G, implementada no pacote computacional Gaussian 09. Apesar da adequação observada da utilização do método PM3 para os estudos estruturais, optou-se por se utilizar a abordagem DFT no estudo de saturação dos oligômeros no sentido de se determinar, de forma apropriada, o comprimento efetivo de conjugação do sistema e identificar um oligômero modelo que permitisse uma boa aproximação das propriedades do F8PV.

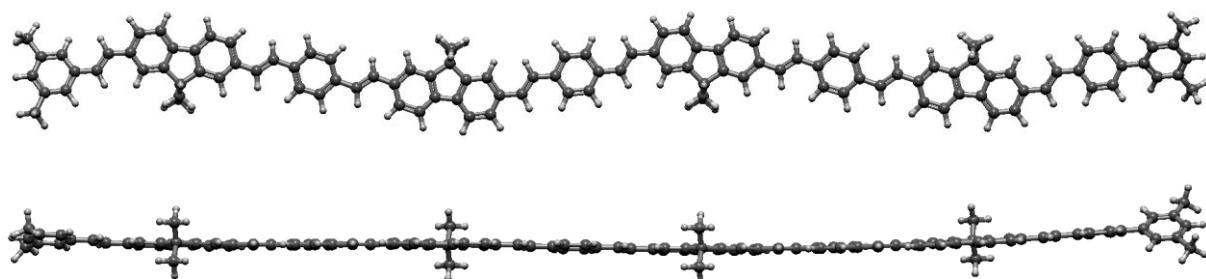
As Figuras de 15 a 17 ilustram as estruturas otimizadas referentes aos diferentes oligômeros. Resultados similares foram obtidos para as demais estruturas, as quais foram omitidas por simplicidade. De forma geral, com o aumento das unidades nota-se uma maior planarização da cadeia principal do polímero.

Figura 15. Estrutura otimizada do oligômero de F8PV com 3 unidades.



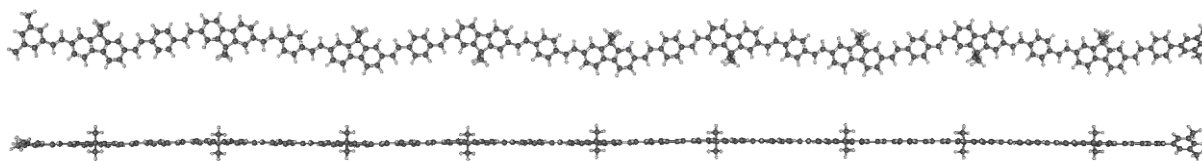
Fonte: Elaboração do Autor.

Figura 16. Estrutura otimizada do oligômero de F8PV com 4 unidades.



Fonte: Elaboração do Autor.

Figura 17. Estrutura otimizada do oligômero de F8PV com 9 unidades.



Fonte: Elaboração do Autor.

Na Tabela 2 são apresentados os valores de energia do HOMO, LUMO e “gaps” eletrônicos (ΔE_{HL}) dos diferentes oligômeros do polímero semicondutor. Valores experimentais esperados para o polímero são também apresentados (GOZZI, 2011).

Tabela 2. Alguns resultados dos oligômeros do polímero semicondutor F8PV.

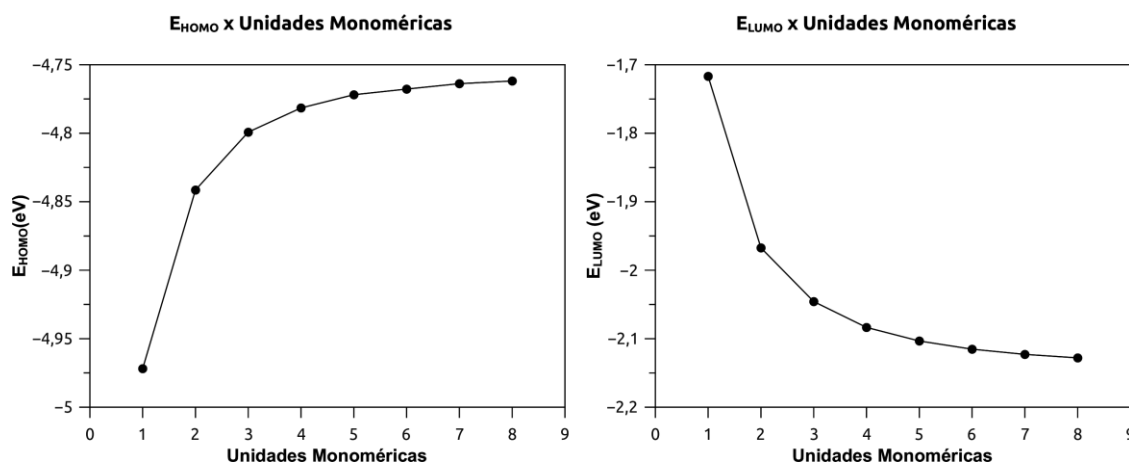
Oligômero	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE_{HL} (eV)
1	-4,97	-1,72	3,26
2	-4,84	-1,97	2,87
3	-4,80	-2,05	2,75
4	-4,78	-2,08	2,70
5	-4,77	-2,10	2,67
6	-4,77	-2,12	2,65
7	-4,76	-2,12	2,64
8	-4,76	-2,13	2,63
9	-4,76	-2,13	2,63
Experimental (F8PV)	-5,40	-2,90	2,50

Como se pode notar, apesar dos valores absolutos de energia do HOMO e LUMO apresentarem certo desvio com relação aos valores experimentais (11,8 e 26,5%, respectivamente), o valor estimado do “gap” eletrônico é relativamente próximo ao valor experimental (desvio de 5%), o que indica a plausibilidade do método de otimização empregado para a descrição de propriedades de interesse do polímero.

A fim de melhor ilustrar as tendências de saturação observadas na Tabela 2, é apresentada na Figura 18 a relação entre o número de unidades monoméricas presentes nos oligômeros e as energias dos orbitais de fronteira (HOMO e LUMO,

respectivamente). Como se pode notar, conforme aumenta-se o número de unidades, as energias tendem a atingir um valor constante.

Figura 18. Energia do HOMO e LUMO em função do número de unidades monoméricas do F8PV.



Fonte: Elaboração do Autor.

A tendência de saturação das propriedades optoeletrônicas de oligômeros em função do número de unidades pode servir como uma ferramenta para a determinação do comprimento de conjugação efetivo dos sistemas, idealmente infinitos. De fato, é sabido que em regiões de “*bulk*” os materiais poliméricos apresentam uma série de domínios distintos, com regiões planarizadas, completamente amorfas, torcidas, etc. Deste modo, apesar de possuir um elevado número de unidades de repetição, em sistemas reais a conjugação efetiva de polímeros conjugados não é tão estendida. Além disso, mesmo em situações ideais, (sistema totalmente planar) as transições ópticas relevantes e deslocalização de carga e éxcitons em polímeros são limitadas a regiões pouco estendidas, o que permite que muitas das características de interesse destes materiais possam ser bem reproduzidas através de sistemas oligoméricos reduzidos.

Neste sentido, visando-se definir um comprimento efetivo de conjugação a partir do qual poder-se-ia reproduzir apropriadamente propriedades de interesse do F8PV, empregou-se a abordagem proposta por Meier, Stalmach e Kolshorn (1997). Segundo os autores, nota-se uma saturação da posição do pico principal do espectro de absorção dos oligômeros com o número de unidades, a qual pode ser aproximada

por uma expressão exponencial (vide Equação 3.2.4). Nestes termos, o comprimento de conjugação efetivo do sistema poderia ser estimado com base no limite de detecção de espectrofotômetros comerciais típicos (~1 nm).

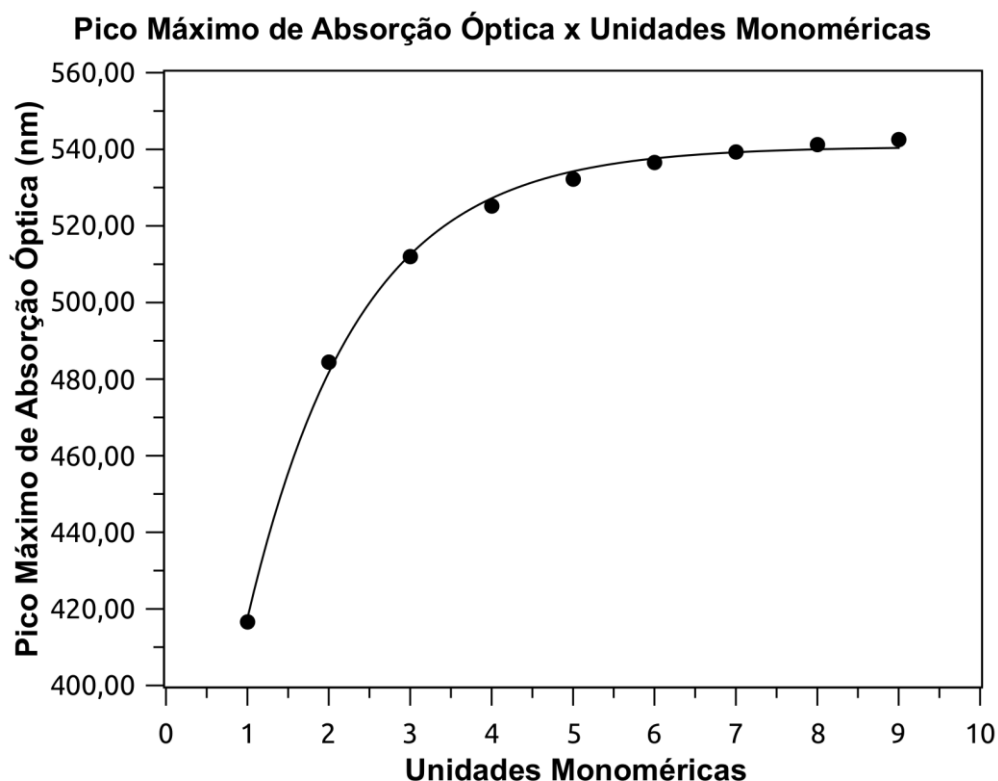
A Tabela 3 ilustra os resultados advindos de cálculos TD-DFT a partir dos quais são estimados dados de absorção óptica dos sistemas. Em especial são mostrados dados relativos ao pico principal do espectro de absorção.

Tabela 3. Resultados dos cálculos de propriedades ópticas (TD-DFT) dos oito oligômeros do polímero semicondutor F8PV.

Oligômero	E_{vert} (eV)	Comprimento de onda (nm)
1	2,98	416,62
2	2,56	484,45
3	2,42	512,03
4	2,36	525,22
5	2,33	532,26
6	2,31	536,60
7	2,30	539,35
8	2,29	541,24
9	2,29	542,57

A Figura 19 ilustra a relação entre a posição do pico principal do espectro de absorção óptica teórico e o número de unidades monoméricas em cada oligômero. Note que, de forma geral, conforme se aumenta o número de unidades ocorre um deslocamento do pico de absorção para maiores comprimentos de onda (“*redshift*” ou efeito *batocrômico*) com uma aparente tendência de saturação do efeito.

Figura 19. Posição do pico máximo de absorção óptica em função do número de unidades monoméricas do F8PV.



Os dados de regressão obtidos da extrapolação de Meier aplicada aos dados apresentados na Figura 19 são apresentados na Tabela 5. Tal extrapolação visa identificar a posição esperada do pico principal de absorção óptica de uma cadeia infinita. Com base nos parâmetros ajustados (λ_{∞} , $\Delta\lambda$ e α) pode-se então estimar o número mínimo de oligômeros capazes de reproduzir as propriedades optoeletrônicas do F8PV, associado ao comprimento efetivo de conjugação (n_{ef}). Como se pode notar na Tabela 5, o valor obtido foi de 8 unidades ($n_{ef} = 7,53$). Deste modo, todos os cálculos de estrutura eletrônica subsequentes foram realizados considerando-se oligômeros com 8 unidades como o sistema modelo do F8PV (F8PV-n8).

Tabela 4. Dados relativos à extrapolação de Meier.

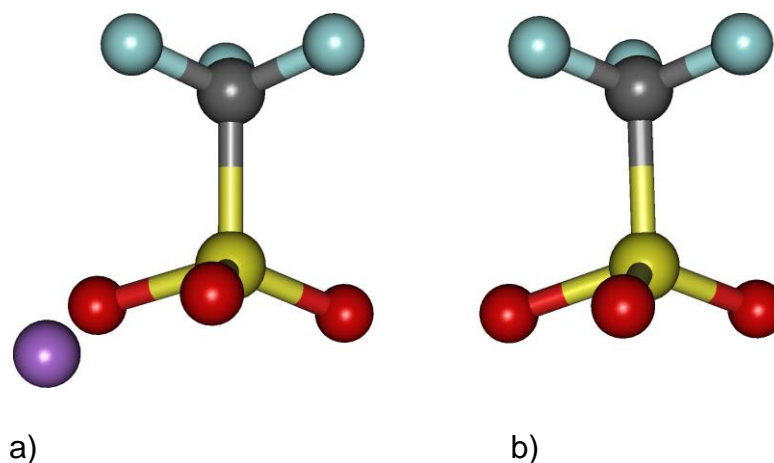
Equação: $\lambda(n) = \lambda_{\infty} - \Delta\lambda e^{-b(n-1)}$		
Tipo 1		
Parâmetros	Valor	Desvio
λ_{∞}	540,7	$\pm 1,0$
$\Delta\lambda$	123,2	$\pm 2,0$
a	0,74	$\pm 0,03$
R²	0,998	----
n_{ef}	7,53	----

4.1.2. Sal (Triflato de Lítio)

Como um dos objetivos do presente trabalho é estudar os fenômenos da interação do sal com o polímero semicondutor (F8PV), realizou-se também o estudo estrutural do triflato de lítio. Adicionalmente, estudou-se a estrutura do ânion triflato, $\text{Tr}^{(-1)}$, considerando-se o processo de dissociação do sal durante o funcionamento da PLEC.

De forma similar ao polímero semicondutor, as estruturas foram construídas com o auxílio do pacote Gabedit e pré-otimizadas via Mecânica Molecular (ALLOUCHE, 2011; WANG et al., 2004). Em seguida as geometrias foram totalmente otimizadas numa abordagem HF/PM6 (MOPAC 2016), e subsequentemente via DFT/B3LYP/6-31G (Gaussian 09). A Figura 20 ilustra as estruturas otimizadas.

Figura 20. Estruturas otimizadas do a) Triflato de Lítio e b) Ânion Triflato



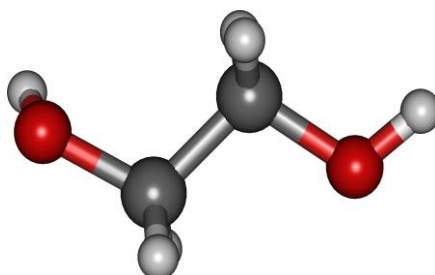
4.1.3. Condutor Iônico (Polióxido de Etileno)

De forma similar ao estudo do polímero semicondutor, com o objetivo de se avaliar a saturação das propriedades do condutor iônico, foi realizado o estudo dos oligômeros do PEO.

Oligômeros contendo de 2 a 6 unidades de repetição foram construídos e pré-otimizados via cálculos de Mecânica Molecular (MM) com o auxílio do pacote Gabedit 2.4.7. Em seguida a geometria foi otimizada numa abordagem HF/PM3 disponível no MOPAC 2016. Dado o tamanho reduzido dos sistemas (em comparação ao F8PV), a norma do gradiente utilizada foi de $0,01 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}$. A estrutura obtida foi então re-otimizada numa abordagem DFT/B3LYP/6-31G. Os cálculos de estrutura eletrônica foram realizados com o auxílio do pacote computacional Gaussian 09.

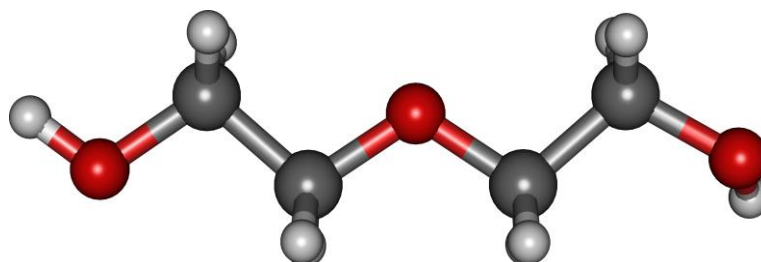
As Figuras de 21 a 23 ilustram as estruturas otimizadas dos oligômeros construídos.

Figura 21. Estrutura do oligômero de menor energia do polióxido de etileno com 1 unidade



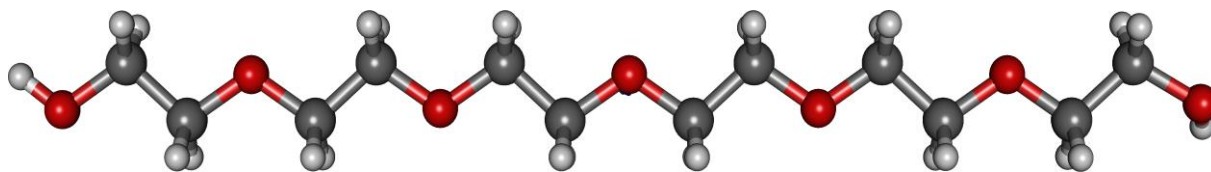
Fonte: Elaboração do autor

Figura 22. Estrutura do oligômero de menor energia do polióxido de etileno com 2 unidades.



Fonte: Elaboração do Autor.

Figura 23. Estrutura do oligômero de menor energia do polióxido de etileno com 6 unidades.



Fonte: Elaboração do Autor.

A Figura 24 e a Tabela 5 apresentam as variações das energias do HOMO e LUMO em função dos números de unidade presentes nos oligômeros polióxido de etileno. Como se pode notar, após 6 unidades de repetição já é possível identificar sinais de saturação das propriedades eletrônicas do condutor iônico. De fato, um comprimento de conjugação reduzido é esperado para este sistema, dada a ausência de ligações duplas em sua estrutura principal. Outra característica que deve ser ressaltada são os valores positivos associados ao LUMO do PEO, o que indica que este polímero não pode atuar como aceitador de elétrons no sistema.

Figura 24. Energia do HOMO e do LUMO em função do número de unidades monoméricas do condutor iônico PEO.

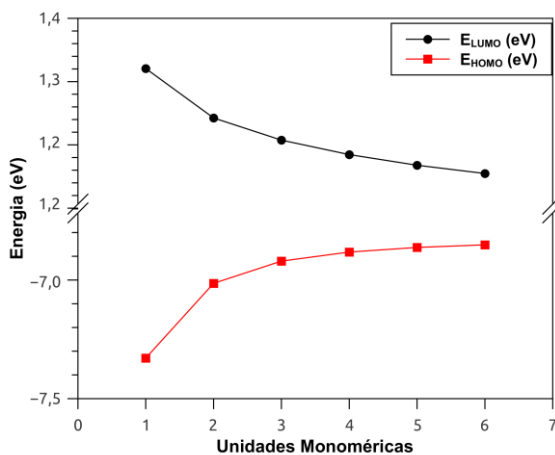


Tabela 5. Valores de energia obtidos para os oligômeros do condutor iônico PEO (abordagem DFT/B3LYP/6-31G).

Oligômero	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE_{HL} (eV)
1	-7,33	1,31	8,64
2	-7,02	1,27	8,29
3	-6,92	1,25	8,17
4	-6,88	1,24	8,13
5	-6,86	1,23	8,10
6	-6,85	1,23	8,08

Como se pode notar, a partir de 5 unidades já é possível se identificar sinais de saturação das propriedades eletrônicas do polióxido de etileno. Tal característica deve-se principalmente à ausência de ligações duplas neste material, o que limita a sua conjugação. Neste sentido, optou-se por se empregar oligômeros com 6 unidades de repetição para o estudo do PEO, uma vez que para tais oligômeros já é possível notar uma variação de “*gap*” inferior à energia térmica na temperatura ambiente ($k_{\text{B}}T_{300}=0,025$ eV). Nota-se que, dada a disposição energética dos orbitais de fronteira (HOMO e LUMO), o PEO, de fato, não deve influenciar apreciavelmente no transporte de portadores eletrônicos no F8PV. Em especial, nota-se valores positivos da energia do LUMO, o que evidencia a dificuldade deste material em aceitar elétrons.

4.2. Estudos de reatividade local

Após a análise estrutural inicial dos diferentes componentes do sistema, no sentido de se averiguar a existência de sítios preferenciais de adsorção sobre as cadeias do polímero semiconductor e condutor iônico, realizou-se o estudo de reatividade das espécies envolvidas.

A análise de parâmetros de reatividade local foi baseada nos IFCA. Contudo, uma vez que é sabido que tais índices são geralmente sensíveis ao método de particionamento de carga empregado na estimativa de populações eletrônicas (DE PROFT et al., 2002; ROY; PAL; HIRAO, 1999), optou-se por se utilizar dois métodos distintos para análises comparativas: i) particionamento de Hirshfeld (IFCA-H) e ii) particionamento de Mulliken (IFCA-M) (vide Apêndice D para detalhes).

4.2.1. Polímero semicondutor (F8PV)

A análise de reatividade local sobre a estrutura do F8PV foi realizada considerando-se o oligômero modelo F8PV-n8 (com $n=8$) advindo do estudo conformacional. Em especial, no sentido de se avaliar a reatividade do polímero em diferentes estados de oxidação nos quais o sistema pode se encontrar durante o funcionamento da PLEC, optou-se por se estudar os IFCA do polímero em três condições distintas:

- Estrutura neutra (F8PV-n8⁽⁰⁾), no sentido de se investigar dados de reatividade intrínsecos do polímero;
- Estrutura carregada positivamente (F8PV-n8⁽⁺¹⁾): visando avaliar dados de reatividade do polímero oxidado (pela injeção de buracos via o ânodo);
- Estrutura carregada negativamente (F8PV-n8⁽⁻¹⁾): visando avaliar, dados de reatividade do polímero reduzido (pela injeção de elétrons via o catodo);

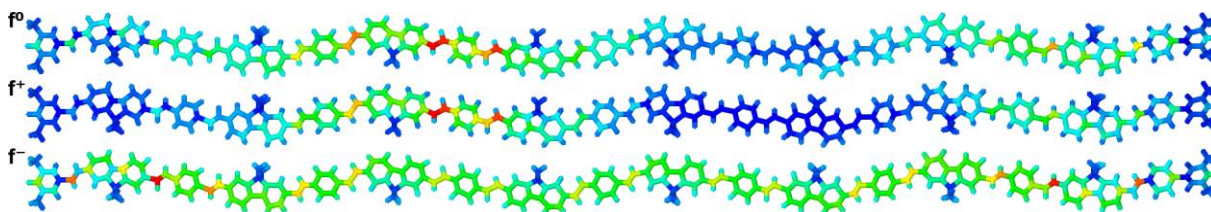
A análise do sistema nestas três configurações de carga visa avaliar se há uma mudança apreciável nas propriedades de reatividade do polímero após a injeção de cargas extrínsecas (advindas do circuito externo).

No caso de sistemas carregados, as estruturas foram re-otimizadas considerando-se a presença das cargas numa abordagem HF/PM3, tomando-se como estrutura de partida a conformação do sistema neutro previamente otimizado. Todos os IFCA foram então obtidos numa abordagem DFT/B3LYP/6-31G(d,p). Cálculos empregando uma abordagem restrita para camada aberta (“ROKS”, do inglês “*restricted open shell Kohn-Sham*”), foram empregados nos sistemas de camada aberta no sentido de se evitar efeitos de contaminação de spin.

As Figuras 25 e 26 ilustram os resultados obtidos da análise dos IFCA (IFCA-H e IFCA-M) do sistema neutro, F8PV-n8⁽⁰⁾. Pela definição anteriormente apresentada, f^0 , f^+ e f^- representam respectivamente a tendência do polímero interagir com espécies externas radicalares, nucleofílicas e eletrofílicas. De forma geral sítios em vermelho e azul indicam, respectivamente, regiões de alta e baixa reatividade para cada tipo de reação. As demais cores representam sítios com reatividade

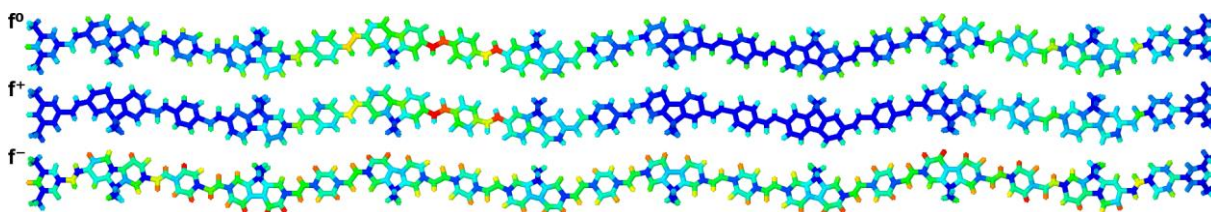
intermediária, obedecendo a seguinte ordem crescente: azul, verde, amarelo, laranja e vermelho.

Figura 25. Representação dos IFCA-H calculados para o sistema neutro F8PV-n8⁽⁰⁾. Regiões em vermelho indicam sítios mais reativos com relação a espécies radiculares (f⁰), nucleofílicas (f⁺) e eletrofílicas (f⁻).



Fonte: Elaboração do Autor.

Figura 26. Representação dos IFCA-M calculados para o sistema neutro F8PV-n8⁽⁰⁾. Regiões em vermelho indicam sítios mais reativos com relação a espécies radiculares (f⁰), nucleofílicas (f⁺) e eletrofílicas (f⁻).



Fonte: Elaboração do Autor.

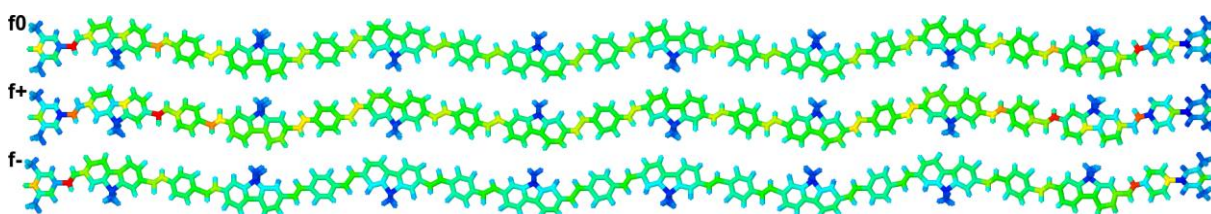
Como se pode notar, qualitativamente os índices obtidos pelas diferentes abordagens carregam o mesmo tipo de informação, indicando os grupos vinil da cadeia principal como os sítios mais reativos. Em especial nota-se a presença de regiões de alta reatividade localizadas para os índices associados a f⁺ e f⁰. Para estes índices é observado ainda um intervalo de 3 a 4 unidades de repetição separando a unidade mais reativa de uma próxima região de maior reatividade, o que sugere a existência de certa periodicidade de interação com componentes nucleofílicos advindos da dissociação do sal durante o funcionamento da PLEC. Por outro lado, no caso do índice f⁻ nota-se uma alta deslocalização da reatividade sobre a cadeia, ainda centrada sobre os grupos vinil (especialmente para o IFCA-H). Tal resultado, sugere que espécies eletrofílicas (possivelmente o íon Lítio) não possuem sítios específicos de interação com o polímero semiconductor, em seu estado neutro.

A alta reatividade sobre os átomos de hidrogênio observados para os IFCA-M f⁻ podem ser associados a efeitos indutivos dos carbonos vizinhos sobre estes átomos

(devido à relativa desativação dos carbonos), a qual se deve principalmente ao método de partição empregado. De fato não é esperada uma alta reatividade sobre os hidrogênios, o que indica a maior plausibilidade do uso dos IFCA-H na análise da reatividade do sistema.

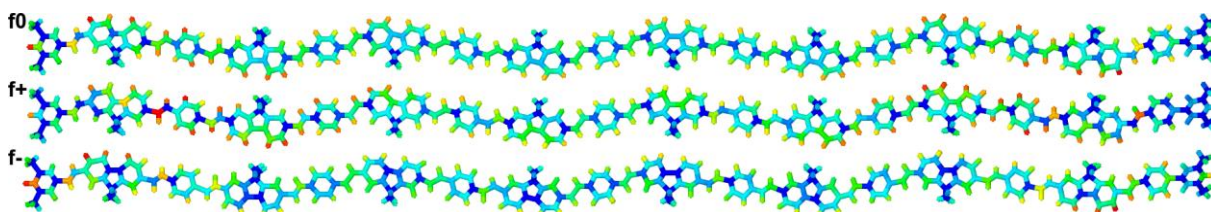
As Figuras 27 e 28 ilustram os resultados obtidos da análise dos IFCA (IFCA-H e IFCA-M) do sistema oxidado, F8PV-n8⁽⁺¹⁾. As mesmas definições de cores e índices anteriormente apresentadas são seguidas.

Figura 27. Representação dos IFCA-H calculados para o sistema oxidado F8PV-n8⁽⁺¹⁾. Regiões em vermelho indicam sítios mais reativos com relação a espécies radiculares (f⁰), nucleofílicas (f⁺) e eletrofílicas (f⁻).



Fonte: Elaboração do Autor.

Figura 28. Representação dos IFCA-M calculados para o sistema oxidado F8PV-n8⁽⁺¹⁾. Regiões em vermelho indicam sítios mais reativos com relação a espécies radiculares (f⁰), nucleofílicas (f⁺) e eletrofílicas (f⁻).

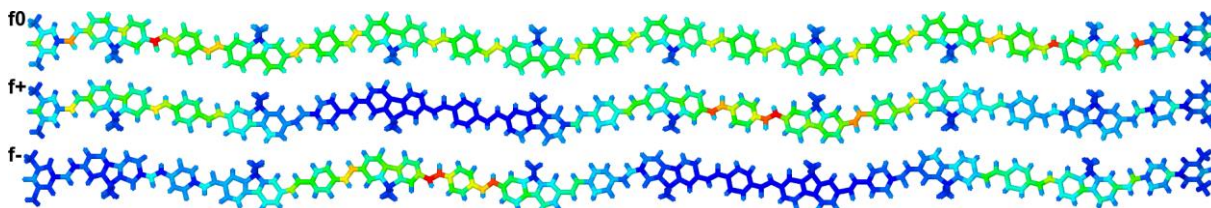


Fonte: Elaboração do Autor.

Como se pode notar, após a injeção de buracos no sistema, o polímero semicondutor se torna muito menos seletivo, apresentando uma reatividade distribuída ao longo de toda a cadeia. De forma geral pode-se observar que a maior reatividade ainda situa-se sobre os grupos vinil, contudo, muito menos localizada do que no sistema neutro. Em especial o resultado obtido sugere uma maior flexibilidade de interação com ânions-triflato advindos da dissociação do sal, o que pode ser de interesse para o processo de dopagem eletroquímica do sistema, dada a baixa mobilidade esperada para estes componentes.

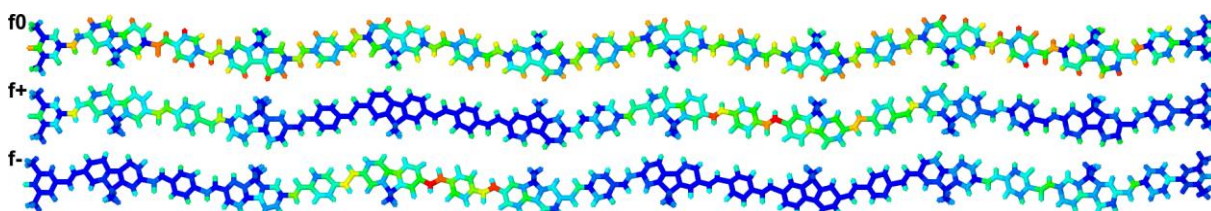
As Figuras 29 e 30 ilustram os resultados obtidos da análise dos IFCA (IFCA-H e IFCA-M) do sistema reduzido, F8PV-n8⁽⁻¹⁾. As mesmas definições de cores e índices anteriormente apresentadas são seguidas.

Figura 29. Representação dos IFCA-H calculados para o sistema reduzido F8PV-n8⁽⁻¹⁾. Regiões em vermelho indicam sítios mais reativos com relação a espécies radiculares (f⁰), nucleofílicas (f⁺) e eletrofílicas (f⁻).



Fonte: Elaboração do Autor.

Figura 30. Representação dos IFCA-M calculados para o sistema reduzido F8PV-n8⁽⁻¹⁾. Regiões em vermelho indicam sítios mais reativos com relação a espécies radiculares (f⁰), nucleofílicas (f⁺) e eletrofílicas (f⁻).



Fonte: Elaboração do Autor.

No caso do sistema reduzido é observada novamente uma localização das regiões de alta reatividade sobre a cadeia. Tal resultado sugere que, se carregado negativamente, o polímero passa a interagir seletivamente com os íons Li⁺. Nesta condição o condutor iônico passaria a desempenhar um papel de maior relevância, permitindo que tais íons se deslocassem ao longo do sistema, no sentido de interagir com as regiões de maior reatividade do polímero semiconductor. É importante ressaltar novamente o aparecimento de condições aparentemente periódicas de maior reatividade, separadas por cerca de 4 unidades de repetição.

É interessante salientar que os resultados obtidos para o polímero neutro indicam a existência de no máximo duas regiões de alta reatividade na estrutura do octâmero do F8PV. Tal resultado é de grande relevância pois permite estimar uma proporção otimizada de 2 moléculas de sal para 8 unidades de repetição do polímero semiconductor, ou seja, uma razão de 1:4. Este resultado indica um limite superior de

dopagem do F8PV de aproximadamente 8% de TrLi em massa, o que concorda plenamente com dados experimentais (GOZZI, 2011, GALINDO et al., 2019).

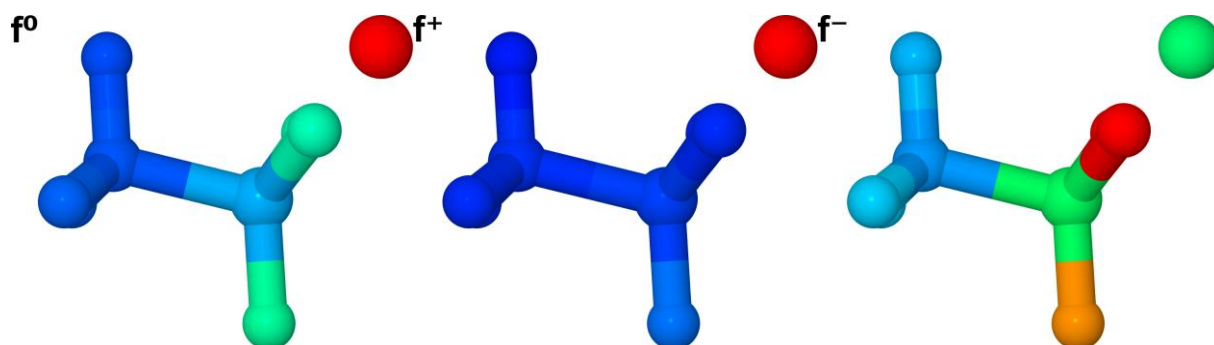
De forma geral os resultados indicam que as características principais de reatividade do polímero neutro e carregado são similares, onde, apesar do deslocamento das posições de maior reatividade, a periodicidade é mantida. Contudo, percebe-se que, se interação polímero/componentes do sal ocorrer com o sistema neutro (anteriormente à injeção de cargas), a dopagem do tipo p (a qual ocorrerá após a injeção de buracos no sistema polímero + ânion) deve ser menos efetiva que a dopagem do tipo n (a qual ocorrerá após a injeção de elétrons no sistema polímero + Li^+). Por outro lado, tomando-se a interpretação clássica da dopagem eletroquímica, onde o polímero já carregado interage com os componentes iônicos, uma relação inversa é observada, com a localização da reatividade em relação a cátions e dispersão desta ao longo da cadeia em relação aos ânions, neste caso a dopagem do tipo p seria restringida apenas por impedimentos estéricos devido ao tamanho relativo do ânion triflato em relação ao Li^+ . Ambas as situações são compatíveis com dados experimentais reportados para diferentes polímeros semicondutores e sais em PLECs, onde nota-se uma maior dificuldade da dopagem do tipo p em relação ao tipo n (FANG et al., 2008; MATYBA; ANDERSSON; EDMAN, 2008; SHIN et al., 2007).

4.2.2. Sal (Triflato de Lítio)

Visando identificar configurações mais plausíveis a serem consideradas nos estudos subsequentes de adsorção, estudos de reatividades locais foram também realizados considerando o sal triflato de lítio, Tr-Li e o ânion-triflato, $\text{Tr}^{(-)}$.

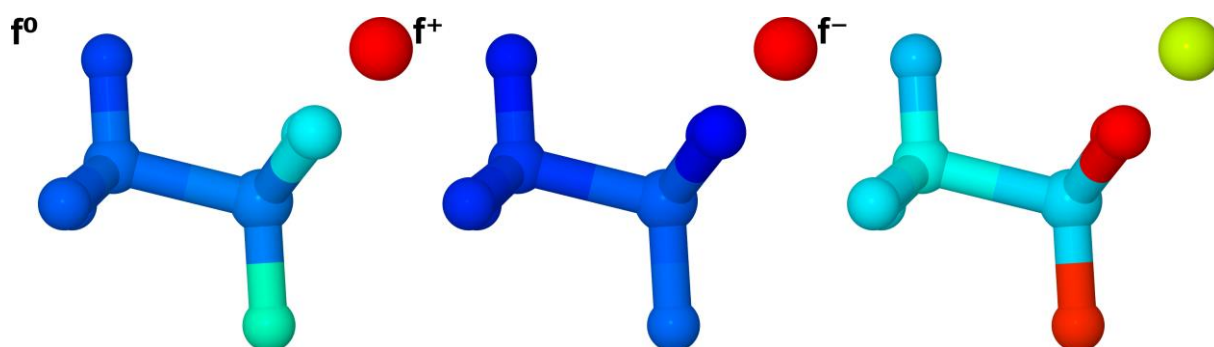
As Figuras 31 e 32 ilustram os resultados obtidos da análise dos IFCA (IFCA-H e IFCA-M) sobre o Tr-Li. As mesmas definições de cores e índices apresentadas para o polímero semicondutor foram seguidas.

Figura 31. Representação dos IFCA-H calculados para o sal triflato de lítio (Tr-Li). Regiões em vermelho indicam sítios mais reativos com relação a espécies radiculares (f^0), nucleofílicas (f^+) e eletrofílicas (f^-).



Fonte: Elaboração do Autor.

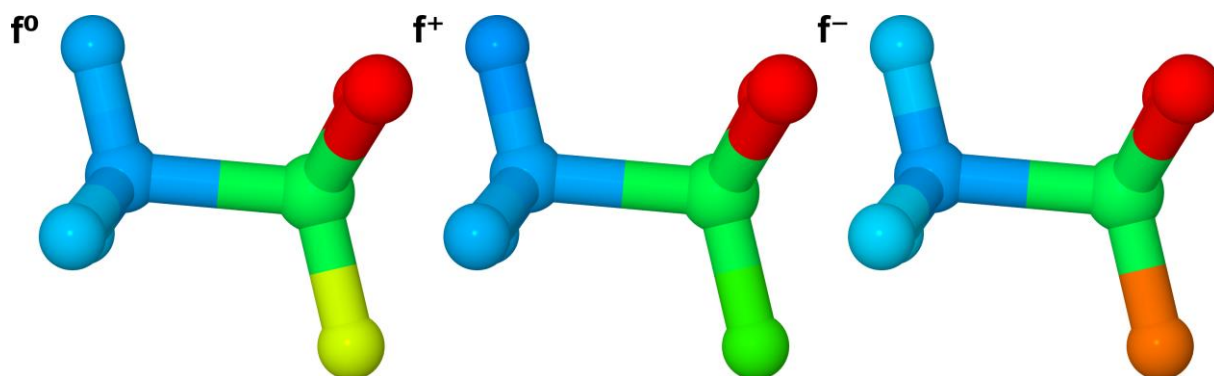
Figura 32. Representação dos IFCA-M calculados para o sal triflato de lítio (Tr-Li). Regiões em vermelho indicam sítios mais reativos com relação a espécies radiculares (f^0), nucleofílicas (f^+) e eletrofílicas (f^-).



Fonte: Elaboração do Autor.

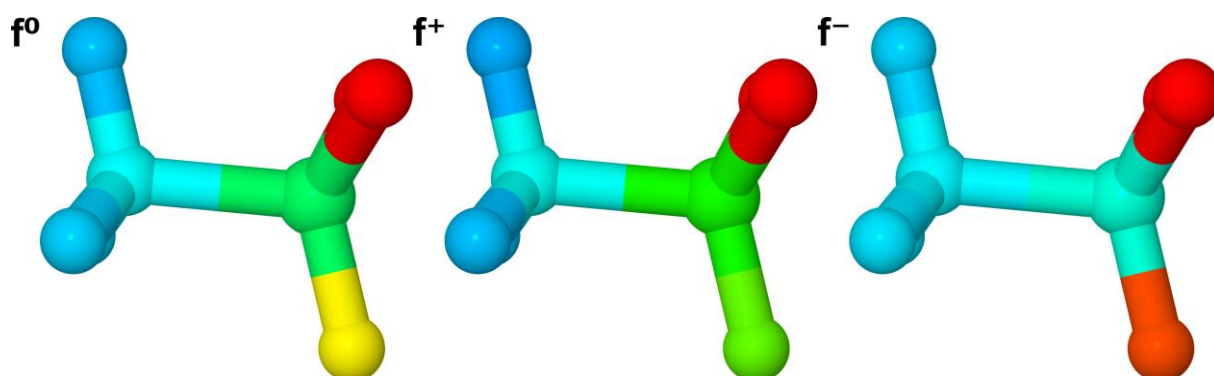
Como esperado, pode-se notar que o Li tende a ser o sítio mais reativo em relação a espécies externas nucleofílicas, enquanto que os oxigênios atuam como centros mais propensos a interagirem com espécies eletrofílicas. Visando avaliar as possíveis alterações advindas da dissociação heterolítica do sal, os IFCA's foram também avaliados para os ânion triflato $\text{CF}_3(\text{SO}_3)^-$, espécie gerada da dissociação do sal com a retirada do íon Li^+ , cuja formação é esperada durante o funcionamento da PLEC. As Figuras 33 e 34 ilustram os resultados obtidos (IFCA-H e IFCA-M) sobre o $\text{Tr}^{(-)}$. Novamente segue-se as mesmas definições apresentadas anteriormente.

Figura 33. Representação dos IFCA-H calculados para o ânion triflato (Tr^{-1}). Regiões em vermelho indicam sítios mais reativos com relação a espécies radiculares (f^0), nucleofílicas (f^+) e eletrofílicas (f^-).



Fonte: Elaboração do Autor

Figura 34. Representação dos IFCA-M calculados para o ânion triflato (Tr^{-1}). Regiões em vermelho indicam sítios mais reativos com relação a espécies radiculares (f^0), nucleofílicas (f^+) e eletrofílicas (f^-).



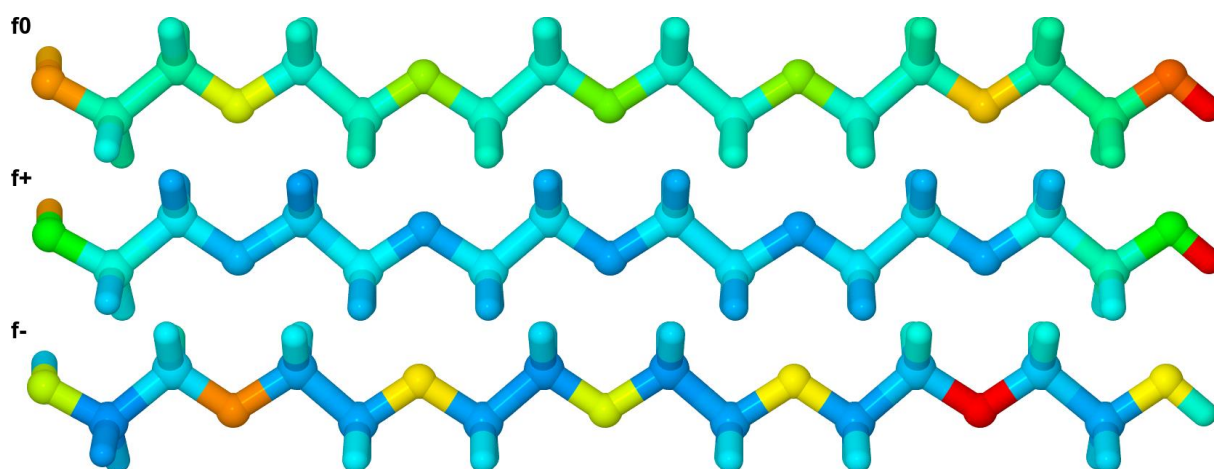
Fonte: Elaboração do Autor.

De forma geral nota-se a mesma tendência anteriormente identificada para o Tr-Li. Em especial nota-se que os oxigênios anexados ao enxofre atuam como os centros mais reativos para os diferentes tipos de reação.

4.2.3. Condutor Iônico (Polióxido de Etileno)

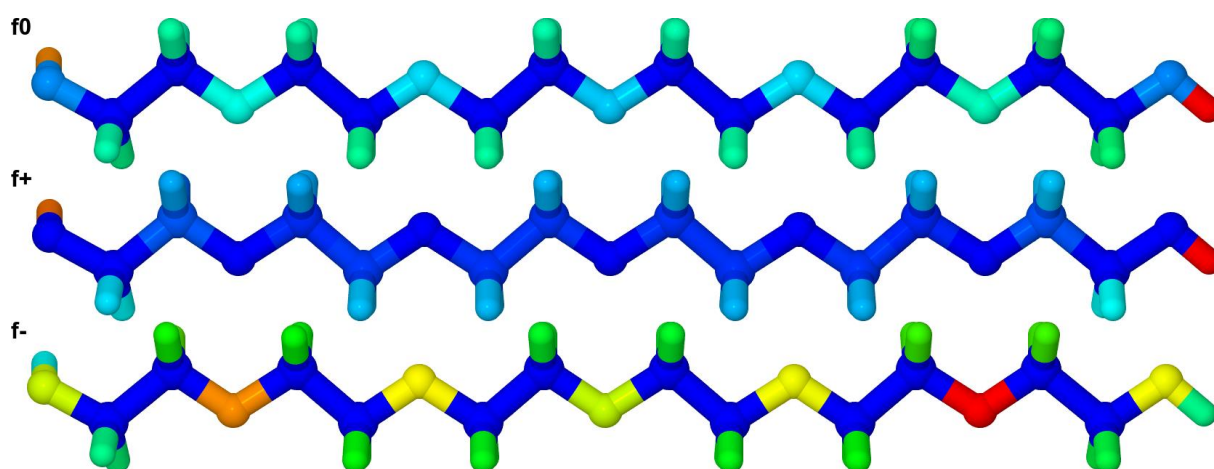
As Figuras 35 e 36 ilustram os resultados obtidos da análise dos IFCA (IFCA-H e IFCA-M) sobre o polióxido de etileno. As mesmas definições de cores e índices apresentadas para o polímero semiconductor são seguidas.

Figura 35. Representação dos IFCA-H calculados para polióxido de etileno. Regiões em vermelho indicam sítios mais reativos com relação a espécies radiculares (f^0), nucleofílicas (f^+) e eletrofílicas (f^-).



Fonte: Elaboração do Autor.

Figura 36. Representação dos IFCA-M calculados para polióxido de etileno. Regiões em vermelho indicam sítios mais reativos com relação a espécies radiculares (f^0), nucleofílicas (f^+) e eletrofílicas (f^-).



Fonte: Elaboração do Autor.

No caso do condutor iônico é interessante notar a baixa reatividade ao longo da cadeia no que tange à interação com agentes externos nucleofílicos. De fato para F^+ nota-se um efetivo efeito de borda com regiões de alta reatividade nas terminações do polímero, o que sugere que o componente ânion-triflato não interage eficientemente com a cadeia do PEO, sugerindo uma dificuldade adicional de transporte deste componente, cuja mobilidade já é restrita por seu volume molecular relativamente elevado (em comparação com o íon Li^+).

Por outro lado, nota-se uma reatividade moderada sobre os oxigênios presentes na cadeia principal do condutor iônico com relação a agentes externos eletrofílicos. Tal efeito sugere a existência de uma interação mais efetiva do polióxido de etileno com o íon Li^+ , indicando que tal matriz polimérica deve possuir um papel mais relevante no transporte de íons positivos do que negativos no sistema, o que é compatível com dados experimentais.

4.3. Análise da interação entre os componentes do sistema

4.3.1. Estudo de Adsorção

Visando determinar as disposições mais prováveis entre o sal iônico e seus componentes em relação ao polímero semiconductor, bem como os efeitos induzidos por estes nas propriedades do F8PV, estudos de adsorção foram conduzidos envolvendo diferentes proporções do sal Tr-Li, bem como dos componentes advindos da sua cisão heterolítica: $Tr^{(-1)}$ e Li^+ .

Neste contexto diferentes estados de oxidação do polímero semiconductor foram considerados, no sentido de se avaliar situações onde o F8PV interage de forma intrínseca com o sal (e seus componentes) e após o seu carregamento via injeção de portadores pelos eletrodos. Deste modo buscou-se avaliar as seguintes situações:

- Polímero neutro ($F8PV-n8^{(0)}$) interagindo com:
 - n moléculas do sal Tr-Li eletricamente neutras e não dissociadas: sistema resultante com carga total nula ($F8PV-n8^{(0)}/nTr-Li^{(0)}$);

- n espécies aniônicas $\text{Tr}^{(-1)}$ advindas da dissociação heterolítica do sal: sistema resultante carregado com carga total $-n$ ($\text{F8PV-n8}^{(0)}/n\text{Tr}^{(-1)}$);
- n espécies catiônicas Li^+ advindas da dissociação heterolítica do sal: sistema resultante carregado com carga total $+n$ ($\text{F8PV-n8}^{(0)}/n\text{Li}^{(+1)}$);
- Polímero carregado negativamente (devido à injeção de n elétrons pelo eletrodo - $\text{F8PV-n8}^{(-n)}$) interagindo com:
 - n espécies catiônicas Li^+ advindas da dissociação heterolítica do sal: sistema resultante com carga total nula ($\text{F8PV-n8}^{(-n)}/n\text{Li}^{(+1)}$);
- Polímero carregado positivamente (devido à injeção de n buracos pelo eletrodo - $\text{F8PV-n8}^{(+n)}$) interagindo com:
 - n espécies aniônicas $\text{Tr}^{(-1)}$ advindas da dissociação heterolítica do sal: sistema resultante com carga total nula ($\text{F8PV-n8}^{(+n)}/n\text{Tr}^{(-1)}$);

Para cada caso, foram posicionados sobre um mesmo lado da cadeia oligomérica de uma a três moléculas de Tr-Li (ou de seus componentes). Tais espécies adsorventes foram posicionadas prioritariamente sobre os sítios mais reativos identificados da análise de IFCA (em geral o grupo vinil). Após a confecção dos sistemas, os mesmos foram otimizados numa abordagem HF/PM3, considerando-se configurações de carga total e multiplicidade de spin apropriadas.

Durante o processo de otimização de geometria, todos os diedrais do F8PV-n8 foram mantidos bloqueados numa conformação planar, sendo todos os demais parâmetros mantidos livres para otimização. O bloqueio dos ângulos diedrais visa permitir uma avaliação mais apropriada do efeito da presença das espécies adsorventes nas propriedades eletrônicas do F8PV . De fato, uma vez que estas propriedades são extremamente dependentes da conformação da cadeia principal do polímero, a presença de distorções estruturais advindas do processo de otimização poderiam sobrepor-se às alterações da estrutura eletrônica do sistema resultante, possivelmente mascarando o efeito eletrônico dos adsorventes sobre o polímero. No presente estudo, tal simplificação não se caracteriza como uma séria restrição no que tange a análise do sistema real, uma vez que a presença de cadeias mais planarizadas são de fato esperadas em PLECs, dado o fato de que tais dispositivos são geralmente obtidos a partir de blendas na forma de filmes.

Após a otimização, cada sistema foi reavaliado via cálculos “*single point*” no sentido de se investigar os efeitos induzidos nas propriedades eletrônicas dos sistemas pela presença dos componentes do sal iônico. Todos os cálculos “*single point*” foram realizados numa abordagem DFT/B3LYP/6-31G, considerando-se configurações de carga total e multiplicidade de spin apropriadas com o auxílio do pacote computacional Gaussian 09.

A Tabela 6 ilustra as distâncias entre os átomos mais próximos das espécies adsorventes e o polímero semiconductor, obtidas após o processo de otimização de geometria.

Tabela 6. Distâncias entre os átomos mais próximos dos componentes do sal iônico e o F8PV-n8 após a otimização dos sistemas.

Polímero	Sal	Carga Total	Componente			Distância média (Å)
			1	2	3	
F8PV-n8 ⁽⁰⁾	1 TrLi ⁽⁰⁾	0	2,50	---	---	2,50
	2 TrLi ⁽⁰⁾	0	2,50	2,43	---	2,47
	3 TrLi ⁽⁰⁾	0	2,50	2,50	2,43	2,48
	1 Li ⁽⁺¹⁾	+1	2,45	---	---	2,45
	2 Li ⁽⁺¹⁾	+2	2,51	2,44	---	2,48
	3 Li ⁽⁺¹⁾	+3	2,52	2,44	2,52	2,49
	1 Tr ⁽⁻¹⁾	-1	2,92	---	---	2,92
	2 Tr ⁽⁻¹⁾	-2	3,45	3,45	---	3,45
	3 Tr ⁽⁻¹⁾	-3	2,51	2,53	2,46	2,50
F8PV-n8 ⁽⁻ⁿ⁾	1 Li ⁽⁺¹⁾	0	2,31	---	---	2,31
	2 Li ⁽⁺¹⁾	0	2,40	2,47	---	2,44
	3 Li ⁽⁺¹⁾	0	2,50	2,42	2,44	2,45
F8PV-n8 ⁽⁺ⁿ⁾	1 Tr ⁽⁻¹⁾	0	2,86	---	---	2,86
	2 Tr ⁽⁻¹⁾	0	2,89	2,59	---	2,74
	3 Tr ⁽⁻¹⁾	0	3,40	2,74	3,82	3,32

De forma geral nota-se uma distância média em torno de 2,50 Å, na maioria dos sistemas. Distâncias levemente inferiores são observadas quando considerado o íon Lítio, enquanto que distâncias levemente superiores são registradas para o ânion triflato. Tais efeitos podem ser associados à interação destes componentes com a nuvem eletrônica (principalmente associada do sistema π) do polímero, a qual tende a repelir o sistema negativamente carregado e atrair o sistema catiônico.

4.3.2. Níveis de Energia e Densidade de Estados

Visando identificar aspectos relevantes da interação entre o sal (e seus componentes) com o polímero semiconductor, bem como os efeitos induzidos sobre a estrutura eletrônica dos sistemas resultantes, optou-se por se avaliar inicialmente a densidade de estados total (DOS) dos diferentes conjuntos descritos na subseção anterior: F8PV-n8⁽⁰⁾/nTr-Li⁽⁰⁾, F8PV-n8⁽⁰⁾/nTr⁽⁻¹⁾, F8PV-n8⁽⁰⁾/nLi⁽⁺¹⁾, F8PV-n8⁽⁻ⁿ⁾/nLi⁽⁺¹⁾ e F8PV-n8⁽⁺ⁿ⁾/nTr⁽⁻¹⁾.

A Tabela 7 apresenta as energias associadas aos orbitais de fronteira destes sistemas, bem como o “*gap*” eletrônico estimado pela diferença entre a energia do HOMO e do LUMO.

Tabela 7. Dados de energia dos orbitais de fronteira dos sistemas absorvidos.

Polímero	Sal	Carga Total	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	$E_{\text{LUMO}}-E_{\text{HOMO}}$ (eV)
F8PV-n8 ⁽⁰⁾	1 Tr-Li ⁽⁰⁾	0	-4,773	-2,387	2,386
	2 Tr-Li ⁽⁰⁾	0	-4,789	-2,405	2,384
	3 Tr-Li ⁽⁰⁾	0	-4,829	-2,432	2,397
	1 Tr ⁽⁻¹⁾	-1	-2,955	-1,662	1,293
	2 Tr ⁽⁻¹⁾	-2	-2,874	-1,195	1,679
	3 Tr ⁽⁻¹⁾	-3	-2,114	-0,937	1,178
	1 Li ⁽⁺¹⁾	+1	-5,106	-5,043	0,063
	2 Li ⁽⁺¹⁾	+2	-5,509	-5,234	0,276
	3 Li ⁽⁺¹⁾	+3	-6,008	-5,636	0,372
F8PV-n8 ⁽⁺ⁿ⁾	1 Tr ⁽⁻¹⁾	0	-4,653	-4,174	0,479
	2 Tr ⁽⁻¹⁾	0	-4,552	-4,513	0,039
	3 Tr ⁽⁻¹⁾	0	-4,689	-4,715	0,063
F8PV-n8 ⁽⁻ⁿ⁾	1 Li ⁽⁺¹⁾	0	-3,274	-2,234	1,035
	2 Li ⁽⁺¹⁾	0	-2,356	-2,317	0,039
	3 Li ⁽⁺¹⁾	0	-2,684	-2,270	0,414

As Figuras 37 a 39 apresentam os resultados obtidos considerando-se a adsorção de diferentes quantidades de sal/componentes sobre a estrutura eletrônica do polímero neutro.

Figura 37. Representação da janela de densidade de estados total dos sistemas $F8PV-n8^{(0)}/nTr-Li^{(0)}$ ao redor dos níveis de fronteira: $n=0$ (linha preta), $n=1$ (linha vermelha), $n=2$ (linha verde) e $n=3$ (linha azul).

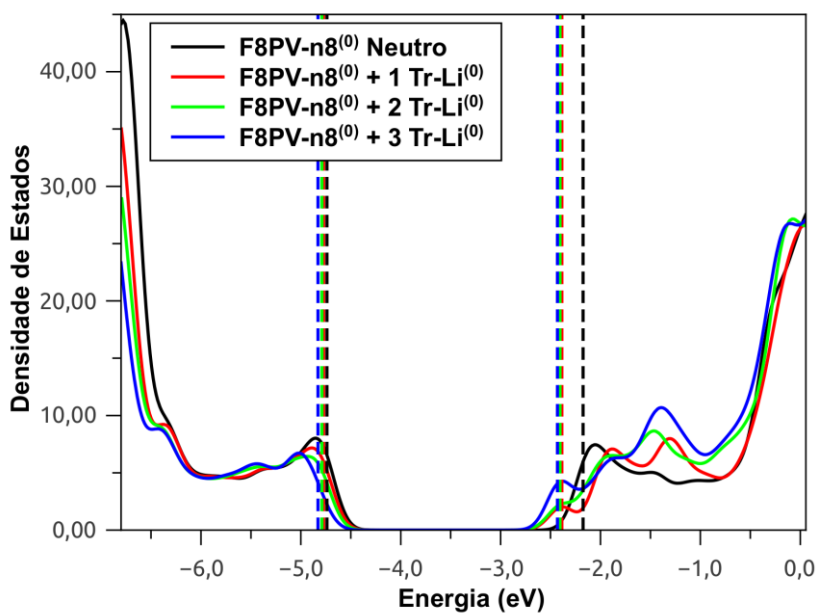


Figura 38. Representação da janela de densidade de estados total dos sistemas $F8PV-n8^{(0)}/nLi^{(+1)}$ ao redor dos níveis de fronteira: $n=0$ (linha preta), $n=1$ (linha vermelha), $n=2$ (linha verde) e $n=3$ (linha azul).

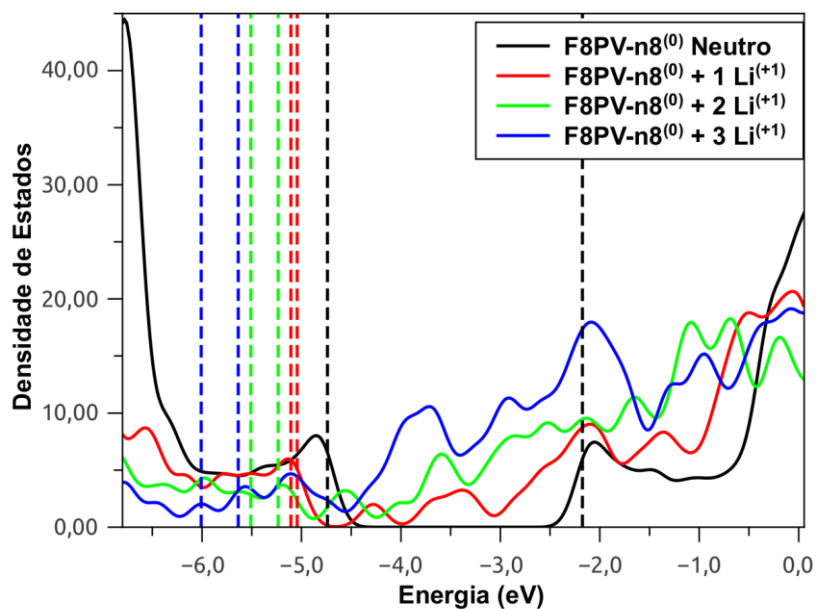
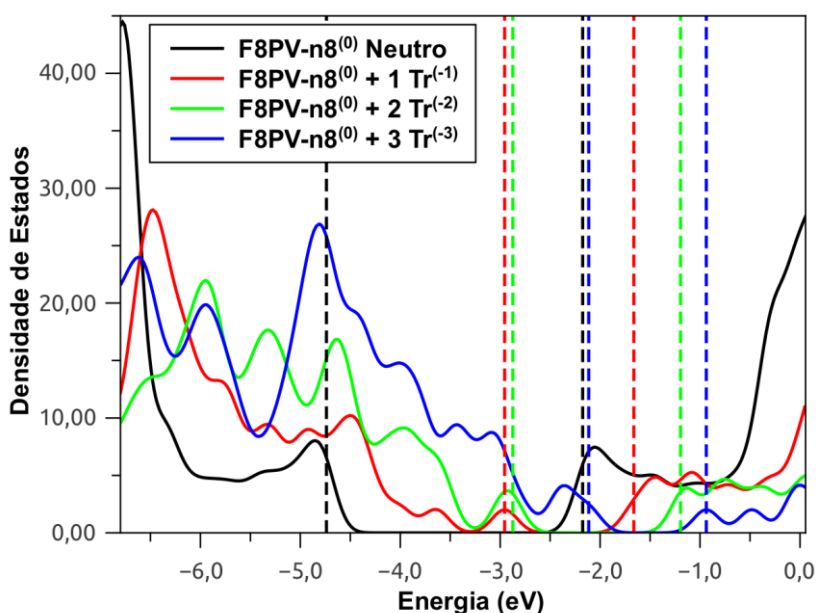


Figura 39. Representação da janela de densidade de estados total dos sistemas F8PV-n8⁽⁰⁾/nTr⁽⁻¹⁾ ao redor dos níveis de fronteira: n=0 (linha preta), n=1 (linha vermelha), n=2 (linha verde) e n=3 (linha azul).



Como se pode notar o efeito da presença do sal Tr-Li em seu estado neutro e não dissociado leva a variações pouco significativas na densidade de estados dos sistemas, as quais não são compatíveis com a facilitação de injeção de cargas na camada orgânica, associada ao funcionamento das PLECs. Por outro lado, após a dissociação heterolítica da molécula de sal, com o surgimento de espécies carregadas nos sistemas, nota-se uma alteração significativa do efeito induzido sobre o polímero neutro. É observada a formação de novos níveis no “gap” do sistema neutro, (fenômeno aqui denominado como alteração de níveis de energia induzida por íons). Em especial observa-se que, mesmo com uma baixa densidade de componentes do sal (1 analito), os níveis de fronteira dos sistemas adsorvidos são deslocados, o que possivelmente acarreta no aumento da eficiência do processo de injeção de cargas na camada orgânica.

Como as alterações observadas se dão em um amplo intervalo de energias, pode-se também compreender a redução da propriedade retificadora dos sistemas resultantes, sendo facilitada a injeção de portadores de carga, independentemente do tipo de eletrodo e polarização empregados.

Em particular, uma característica relevante a ser considerada nas Figuras 38 e 39, é que tais efeitos ocorrem mesmo na ausência de injeção de cargas nos sistemas (polímero neutro), sugerindo que o processo de alteração de níveis de energia induzida por íons (o qual possivelmente facilita o processo de dopagem eletroquímica) pode ser iniciado a partir da dissociação do sal e a interação de seus componentes com o polímero. Tal interação, por sua vez, levaria à formação de níveis intermediários que facilitariam a injeção de carga e possivelmente intensificariam os processos posteriores de dopagem.

As Figuras 40 a 41 apresentam os resultados obtidos considerando-se a adsorção de diferentes quantidades de sal/componentes sobre a estrutura do polímero carregado. Tal análise foi realizada no sentido de se avaliar a existência de efeitos similares em sistemas nos quais o polímero semiconductor se encontra carregado antes (ou durante) o processo de adsorção/interação com os componentes do sal. Tal configuração permite avaliar o efeito comumente associado à dopagem eletroquímica: íon mais polímero carregado.

Figura 40. Representação da janela de densidade de estados total dos sistemas $F8PV-n8^{(+n)}/nTr^{(-1)}$ ao redor dos níveis de fronteira: $n=0$ (linha preta), $n=1$ (linha vermelha) e $n=3$ (linha azul) e $F8PV-n8^{(0)}$ (linha cinza e curva sombreada).

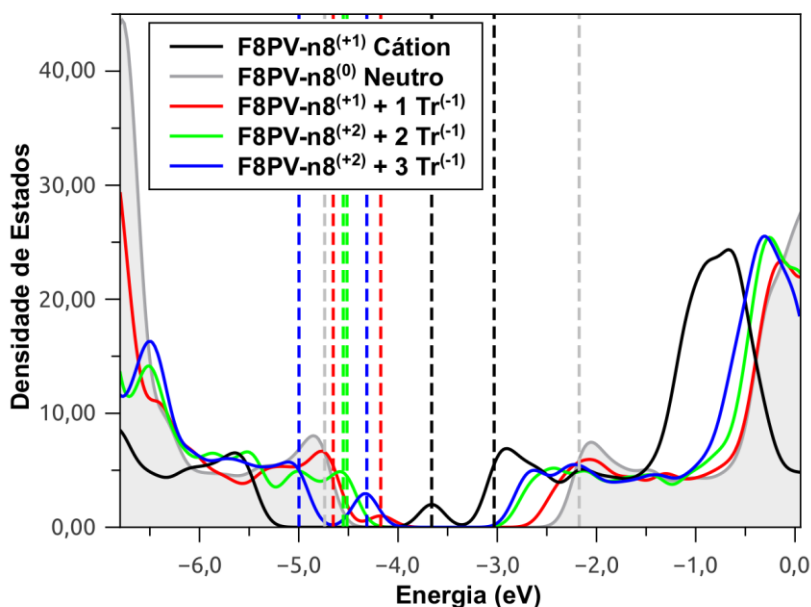
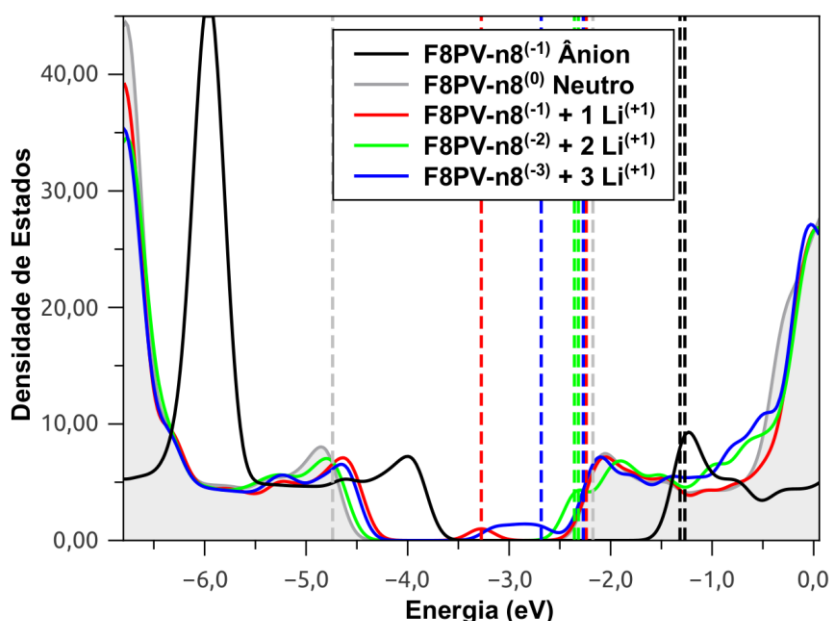


Figura 41. Representação da janela de densidade de estados total dos sistemas F8PV-n8⁽⁻ⁿ⁾/nLi⁽⁺¹⁾ ao redor dos níveis de fronteira: n=0 (linha preta), n=1 (linha vermelha), n=2 (linha verde) e n=3 (linha azul) e F8PV-n8⁽⁰⁾ (linha cinza e curva sombreada).



Como se pode notar, a presença do componente Tr⁽⁻¹⁾ (Li⁽⁺¹⁾) do sal sobre a estrutura previamente carregada do polímero leva a um deslocamento dos níveis para maiores (menores) valores de energia. Vale ressaltar que os efeitos identificados nestes sistemas são menos expressivos do que os observados para os sistemas baseados em F8PV-n8⁽⁰⁾. Em especial, a formação de estados localizados no “gap” do polímero induzido pela presença de baixas concentrações dos componentes do sal sugere um comportamento elétrico similar a um semicondutor dopado, o que é consistente com estudos anteriores (GOZZI, 2011).

De forma geral, os resultados obtidos sugerem que os processos de dopagem eletroquímica e injeção de cargas, responsáveis pelo funcionamento das PLECs podem ser fortemente influenciados pela interação dos componentes do sal com o polímero intrínseco (fenômeno de alteração de níveis de energia induzida por íons).

Visando melhor avaliar a influência da densidade relativa de moléculas/componentes do sal na estrutura eletrônica do polímero semicondutor, cálculos adicionais foram realizados para sistemas com razão sal/meros de 1:16. As Figuras 42 a 46 ilustram as densidades total de estados dos sistemas considerando distintos estados de oxidação do polímero. Observe que a influência da molécula de

sal/ions na estrutura eletrônica dos sistemas é reduzida em comparação com as baseadas em F8PV-n8 (vide Fig. 37 a 41).

Figura 42. Representação da janela de densidade de estados total dos sistemas F8PV-n16⁽⁰⁾/nTr-Li⁽⁰⁾ ao redor dos níveis de fronteira: n=0 (linha preta), n=1 (linha vermelha) e F8PV-n8⁽⁰⁾ (linha cinza e curva sombreada).

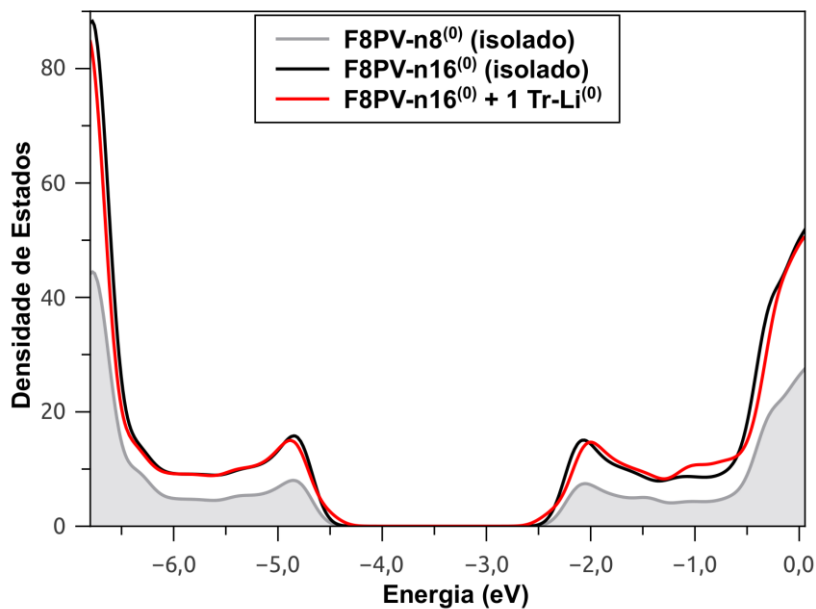


Figura 43. Representação da janela de densidade de estados total dos sistemas F8PV-n16⁽⁰⁾/nTr⁽⁻¹⁾ ao redor dos níveis de fronteira: n=0 (linha preta), n=1 (linha vermelha) e F8PV-n8⁽⁰⁾ (linha cinza e curva sombreada).

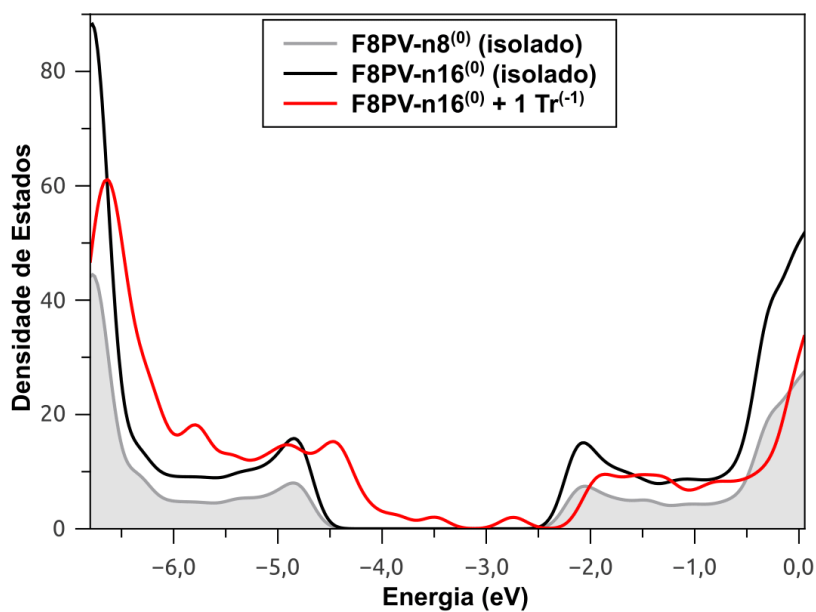


Figura 44. Representação da janela de densidade de estados total dos sistemas $F8PV-n16^{(0)}/nLi^{(+1)}$ ao redor dos níveis de fronteira: $n=0$ (linha preta), $n=1$ (linha vermelha) e $F8PV-n8^{(0)}$ (linha cinza e curva sombreada).

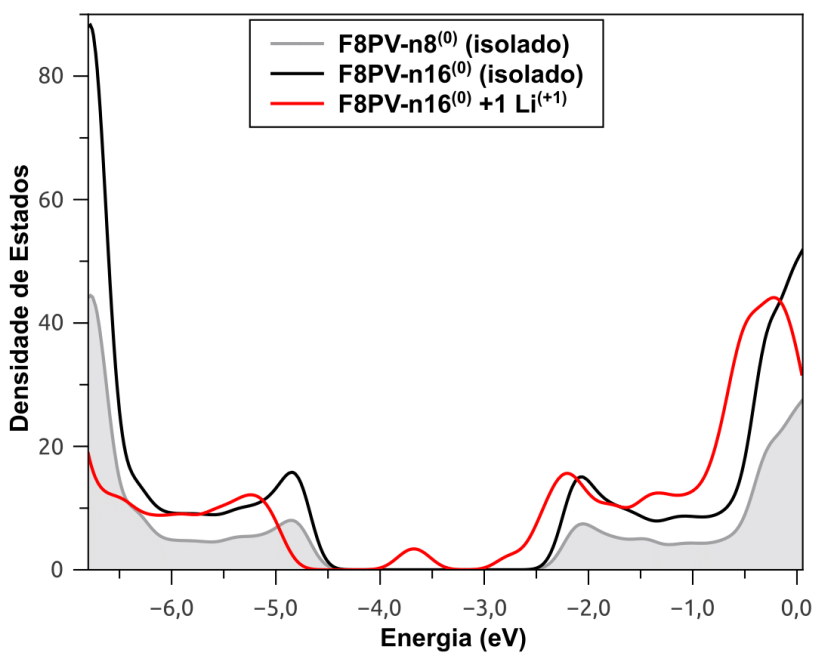


Figura 45. Representação da janela de densidade de estados total dos sistemas $F8PV-n16^{(+n)}/nTr^{(-1)}$ ao redor dos níveis de fronteira: $n=0$ (linha preta), $n=1$ (linha vermelha) e $F8PV-n8^{(0)}$ (linha cinza e curva sombreada).

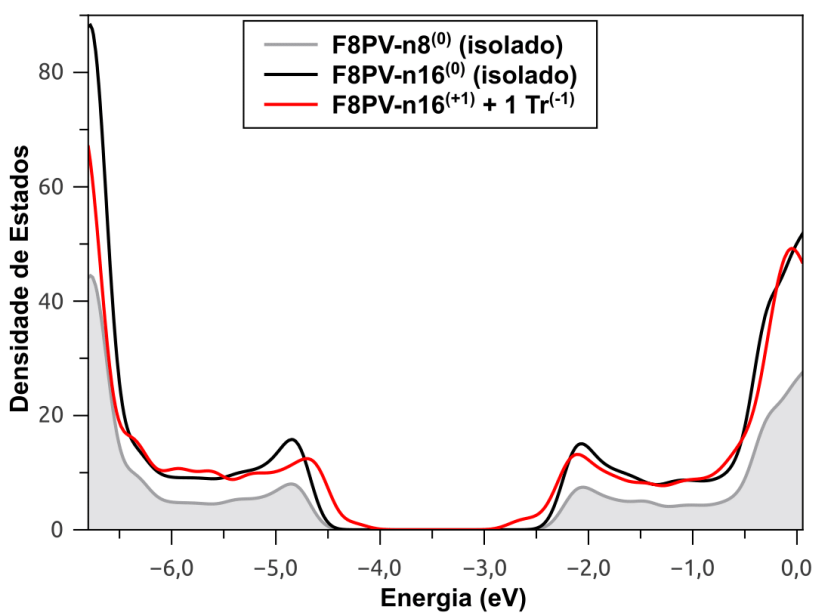
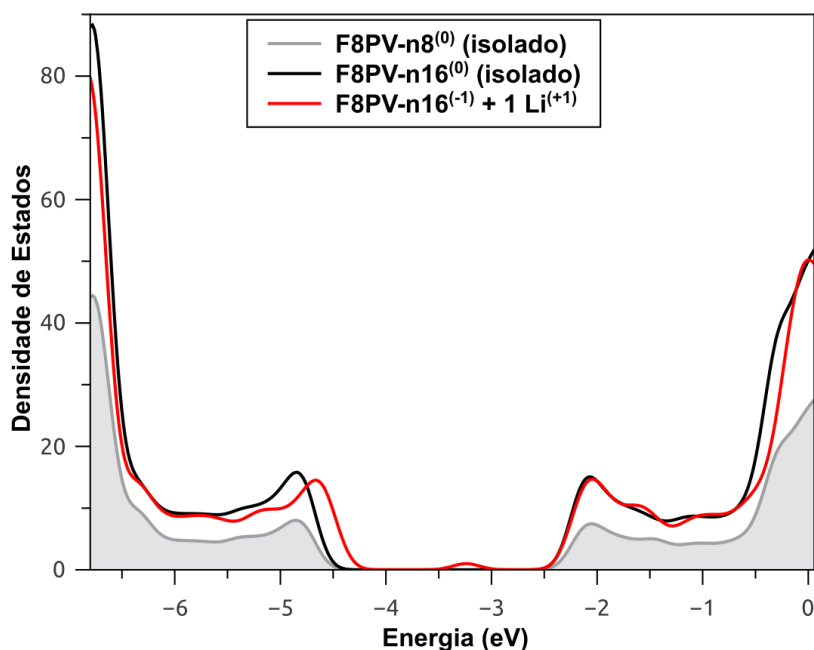


Figura 46. Representação da janela de densidade de estados total dos sistemas $F8PV-n16^{(-n)}/nLi^{(+1)}$ ao redor dos níveis de fronteira: $n=0$ (linha preta), $n=1$ (linha vermelha) e $F8PV-n8^{(0)}$ (linha cinza e curva sombreada).



De fato, a proporção 1:16 (~2% em massa de sal com relação ao F8PV) ainda define uma PLEC operacional (GALINDO et al., 2019; GOZZI, 2011), porém os resultados evidenciam uma redução significativa dos efeitos observados em relação à proporção 1:8, 2:8 e 3:8, o que sugere que o uso de concentrações levemente inferiores poderiam levar a dispositivos não-operacionais. Tal resultado é de fato compatível com dados experimentais que indicam um limiar de concentração de sal entre 1% e 2% em massa. Cálculos similares não foram realizados para sistemas maiores devido aos elevados custos computacionais envolvidos.

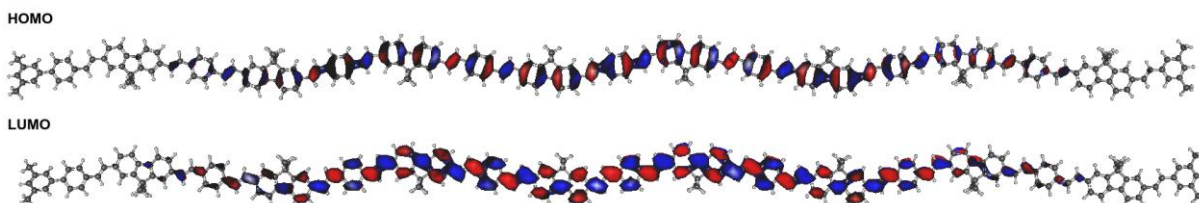
4.3.3. Distribuição espacial dos níveis de fronteira

Das análises de distribuição energética dos níveis eletrônicos ao redor dos orbitais de fronteira dos sistemas pode-se observar uma influência apreciável dos componentes do sal. Em especial nota-se a formação de novos níveis de energia nestes sistemas, os quais devem estar associados à transição semicondutor-metal sofrida pela camada orgânica durante o funcionamento das PLECs.

Contudo, uma vez que o processo de transporte de carga não depende exclusivamente da distribuição energética dos níveis envolvidos, mas também da sua distribuição espacial sobre a cadeia polimérica, buscou-se avaliar os níveis de fronteira dos sistemas resultantes.

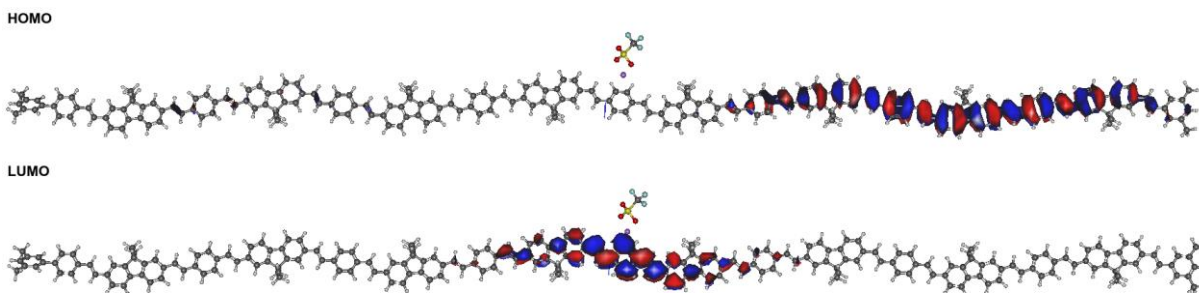
As Figuras 49, 50 e 51 ilustram a distribuição espacial do HOMO e LUMO dos sistemas F8PV-n8⁽⁰⁾/nTr-Li⁽⁰⁾. Para fins de comparação, na Figura 47 é apresentada a distribuição espacial destes orbitais sobre o F8PV-n8 sem a presença do sal.

Figura 47. Distribuição espacial dos orbitais de fronteira do sistema F8PV-n8 isolado (na ausência do sal e seus componentes).



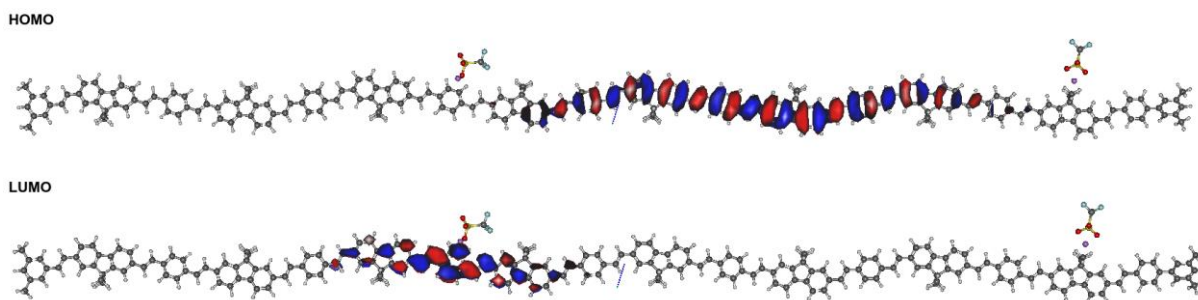
Fonte: Elaboração do Autor.

Figura 48. Distribuição espacial dos orbitais de fronteira do sistema F8PV-n8⁽⁰⁾/1Tr-Li⁽⁰⁾.



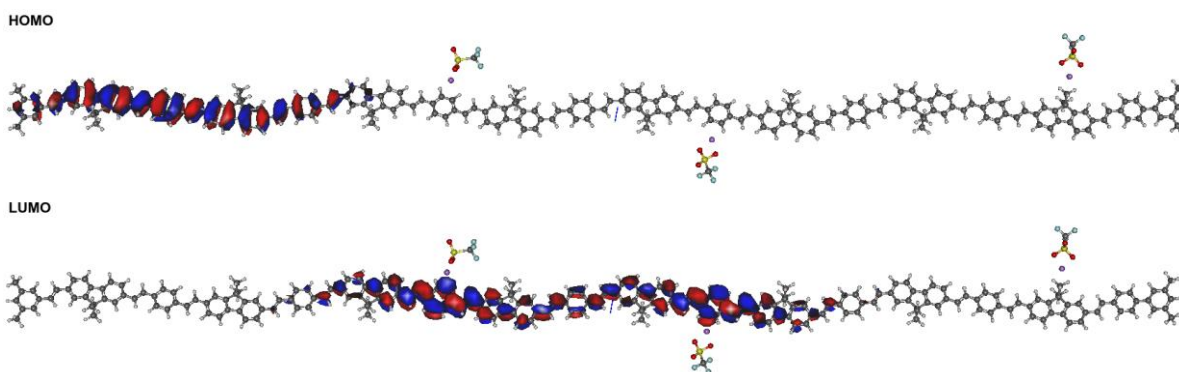
Fonte: Elaboração do Autor.

Figura 49. Distribuição espacial dos orbitais de fronteira do sistema F8PV-n8⁽⁰⁾/2Tr-Li⁽⁰⁾.



Fonte: Elaboração do Autor.

Figura 50. Distribuição espacial dos orbitais de fronteira do sistema F8PV-n8⁽⁰⁾/3Tr-Li⁽⁰⁾.

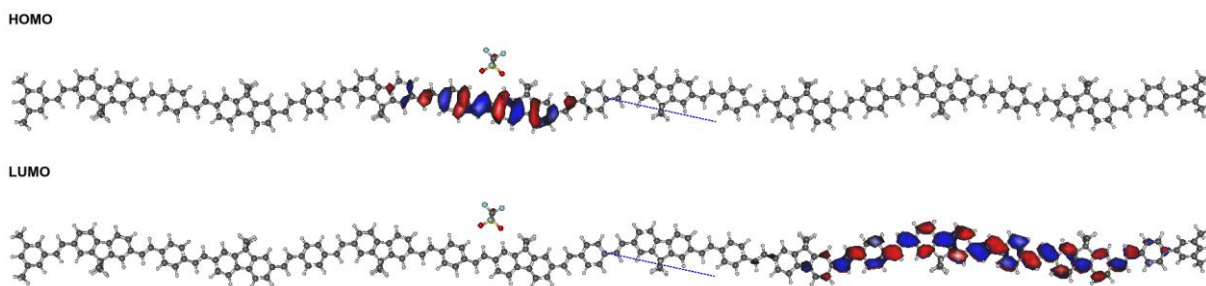


Fonte: Elaboração do Autor.

Na Figura 48 a 50 nota-se uma influência significativa do sal na disposição dos orbitais. De modo geral, observa-se uma tendência de localização do LUMO nas proximidades do sal, sendo observado um efeito contrário para o HOMO.

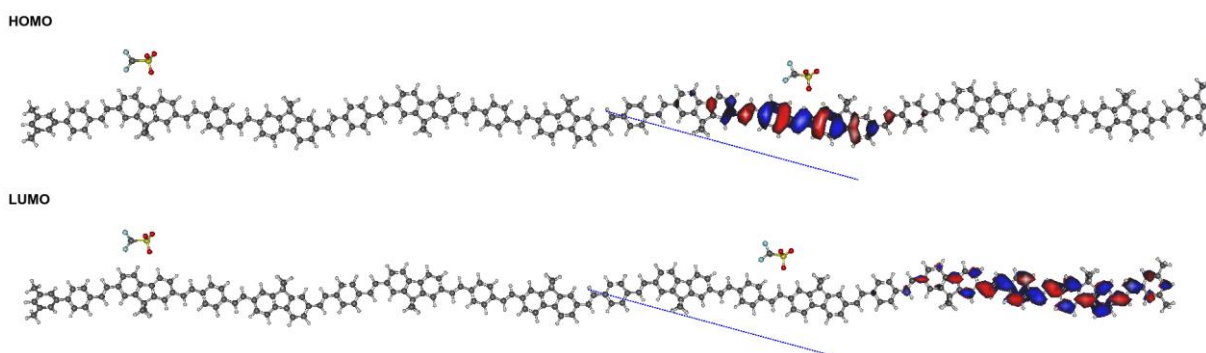
As Figuras 51, 52 e 53 ilustram a distribuição espacial do HOMO e LUMO dos sistemas F8PV-n8⁽⁰⁾/nTr⁽⁻¹⁾.

Figura 51. Distribuição espacial dos orbitais de fronteira do sistema F8PV-n8⁽⁰⁾/1Tr⁽⁻¹⁾.



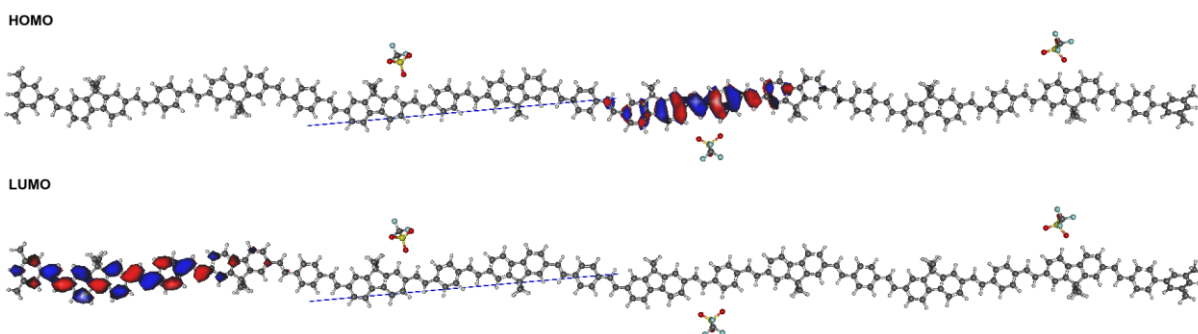
Fonte: Elaboração do Autor.

Figura 52. Distribuição espacial dos orbitais de fronteira do sistema F8PV-n8⁽⁰⁾/2Tr⁽⁻¹⁾.



Fonte: Elaboração do Autor.

Figura 53. Distribuição espacial dos orbitais de fronteira do sistema F8PV-n8⁽⁰⁾/3Tr⁽⁻¹⁾.

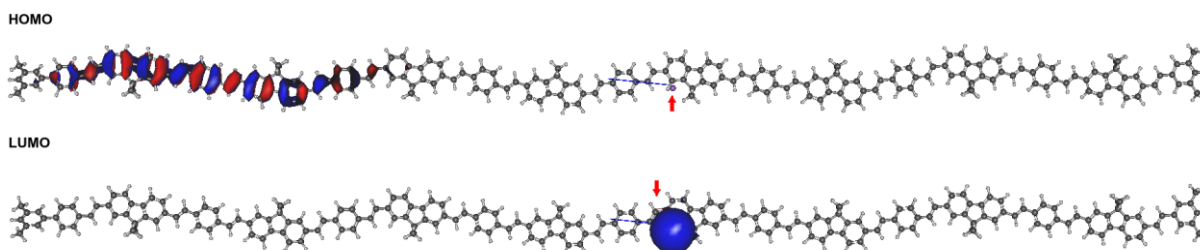


Fonte: Elaboração do Autor.

Nota-se que a presença de ânions triflato próximos ao F8PV leva a uma maior localização dos orbitais de fronteira. De modo geral observa-se que neste caso parte do HOMO do sistema tende a se dispor nas proximidades do ânion.

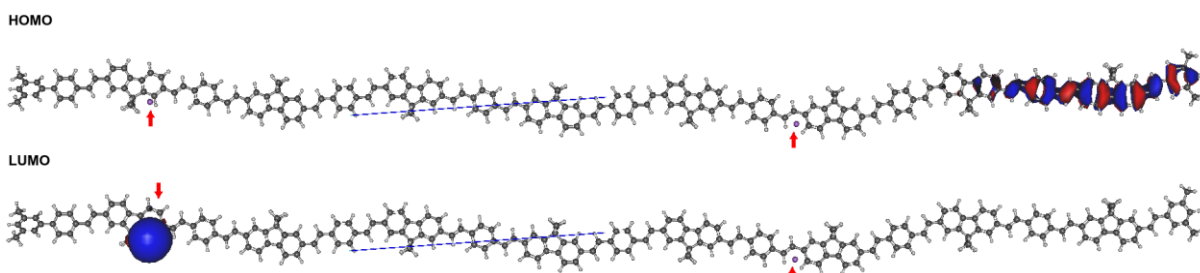
As Figuras 54, 55 e 56 ilustram a distribuição espacial do HOMO e LUMO dos sistemas F8PV-n8⁽⁰⁾/nLi⁽⁺¹⁾.

Figura 54. Distribuição espacial dos orbitais de fronteira do sistema F8PV-n8⁽⁰⁾/1Li⁽⁺¹⁾.



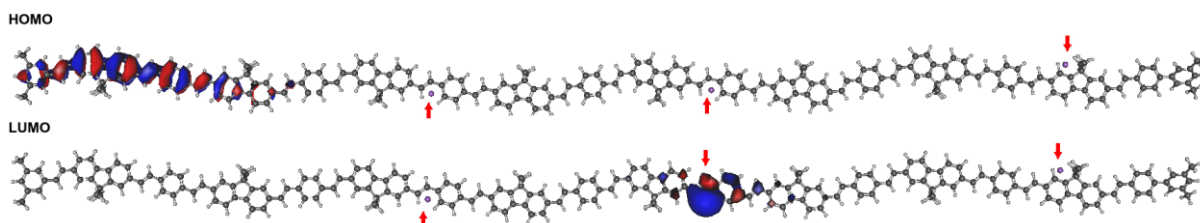
Fonte: Elaboração do Autor.

Figura 55. Distribuição espacial dos orbitais de fronteira do sistema F8PV-n8⁽⁰⁾/2Li⁽⁺¹⁾.



Fonte: Elaboração do Autor.

Figura 56. Distribuição espacial dos orbitais de fronteira do sistema F8PV-n8⁽⁰⁾/3Li⁽⁺¹⁾.

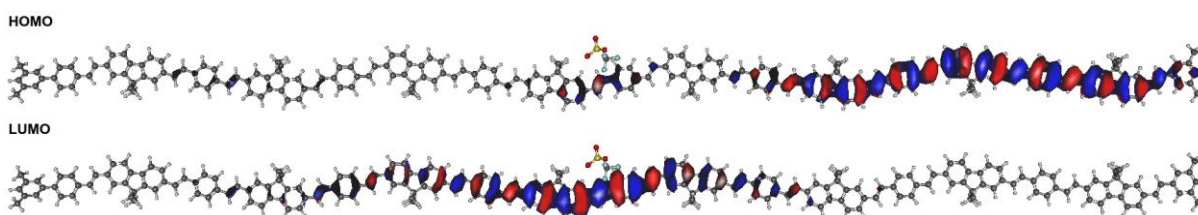


Fonte: Elaboração do Autor.

De forma similar aos sistemas baseados em ânion-triflato, a presença de íons Li^+ leva a uma maior localização dos orbitais de fronteira em relação ao sistema isolado. Em especial o LUMO do sistema é bastante localizado, situando-se sobre o íon.

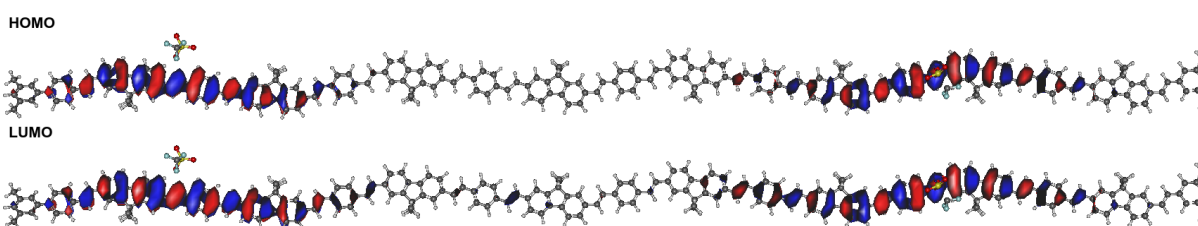
As Figuras 57, 58 e 59 ilustram a distribuição espacial do HOMO e LUMO dos sistemas $\text{F8PV-n8}^{(+n)}/\text{nTr}^{(-1)}$ e as Figuras 60, 61 e 62 ilustram a distribuição os sistemas $\text{F8PV-n8}^{(-n)}/\text{nLi}^{(+1)}$. De forma geral observa-se as mesmas tendências já observadas para os sistemas contendo as componentes Li^+ e $\text{Tr}^{(-1)}$ e os polímeros neutros. Em particular, uma maior deslocalização dos orbitais é observada nestes sistemas, principalmente para os baseados em $\text{Tr}^{(-1)}$.

Figura 57. Distribuição espacial dos orbitais de fronteira do sistema $\text{F8PV-n8}^{(+1)}/1\text{Tr}^{(-1)}$.



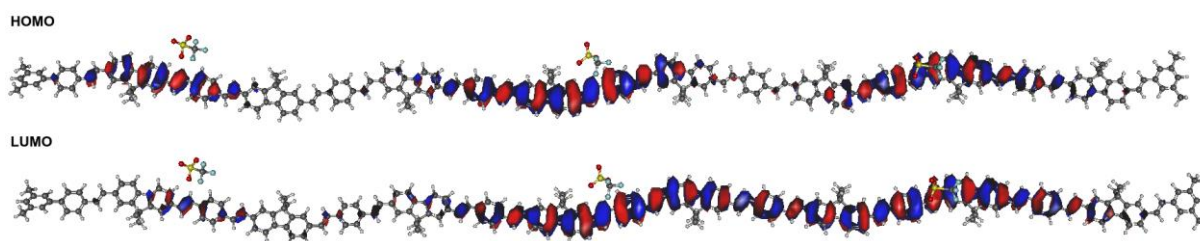
Fonte: Elaboração do Autor.

Figura 58. Distribuição espacial dos orbitais de fronteira do sistema $\text{F8PV-n8}^{(+2)}/2\text{Tr}^{(-1)}$



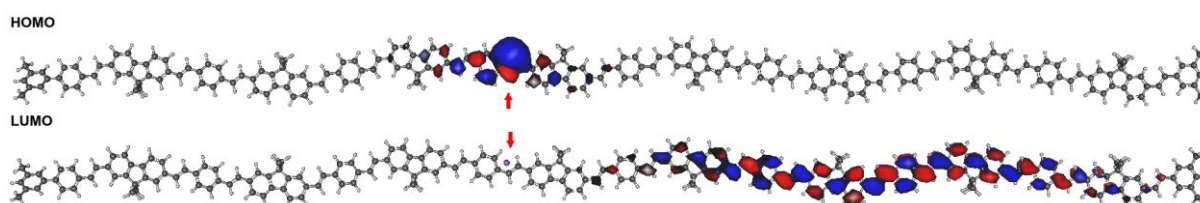
Fonte: Elaboração do Autor.

Figura 59. Distribuição espacial dos orbitais de fronteira do sistema F8PV-n8⁽⁺³⁾/3Tr⁽⁻¹⁾.



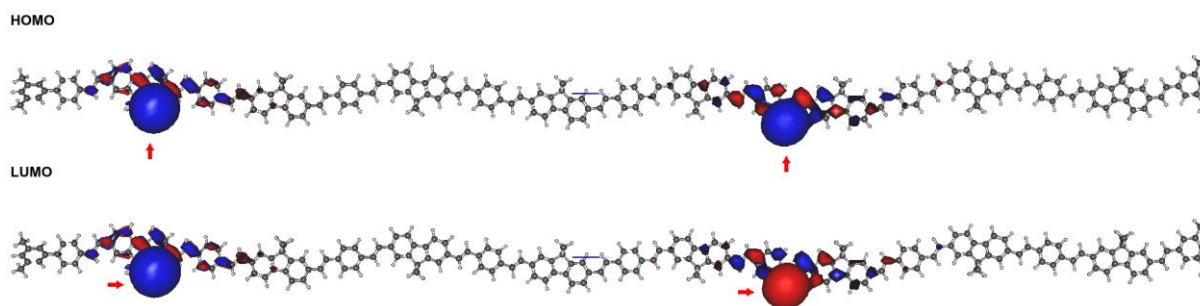
Fonte: Elaboração do Autor.

Figura 60. Distribuição espacial dos orbitais de fronteira do sistema F8PV-n8⁽⁻¹⁾/1Li⁽⁺¹⁾.



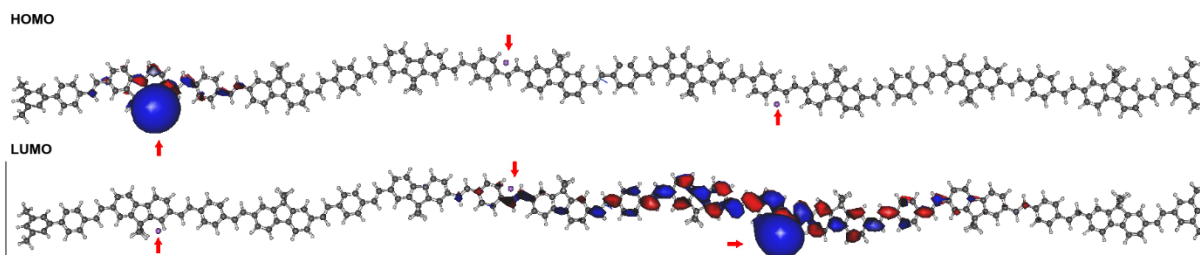
Fonte: Elaboração do Autor.

Figura 61. Distribuição espacial dos orbitais de fronteira do sistema F8PV-n8⁽⁻²⁾/2Li⁽⁺¹⁾.



Fonte: Elaboração do Autor.

Figura 62. Distribuição espacial dos orbitais de fronteira do sistema F8PV-n8⁽⁻³⁾/3Li⁽⁺¹⁾.



Fonte: Elaboração do Autor.

De modo geral os resultados sugerem que a presença do sal e seus componentes nas proximidades do polímero levam a uma restrição espacial dos orbitais de fronteira. Tal resultado, num primeiro momento, poderia sugerir uma maior dificuldade de transporte de cargas pelo sistema com a presença dos componentes do sal. Contudo, como se pode observar na análise das DOS totais (Seção 4.3.2), a presença dos componentes leva a formação de um grande número de níveis intermediários no sistema, especialmente nos sistemas F8PV-n8⁽⁰⁾/nTr⁽⁻¹⁾ e F8PV-n8⁽⁰⁾/nLi⁽⁺¹⁾, oferecendo uma ampla gama de possíveis caminhos para o “*hopping*” de portadores no sistema polimérico. Deste modo, o transporte de carga não deve ocorrer exclusivamente por meio dos orbitais de fronteira apresentados, mas sim em uma banda de energia relativamente extensa, o que minimiza o efeito deletério da localização espacial dos orbitais no transporte de carga do sistema.

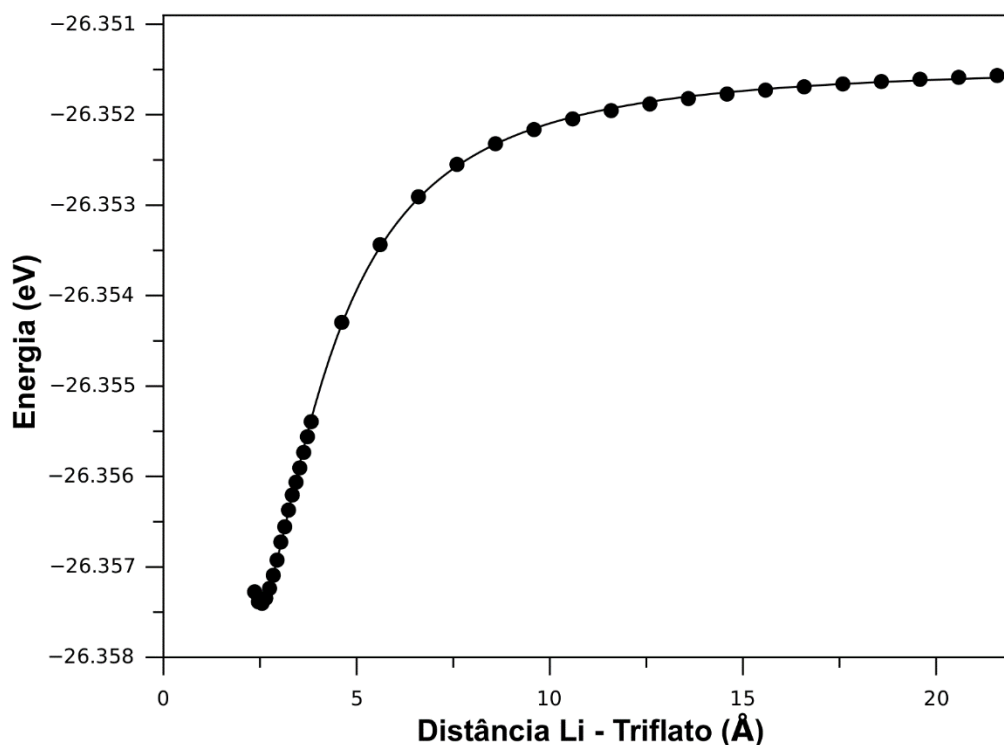
Por outro lado, a existência de níveis mais deslocalizados associados ao sistemas F8PV-n8⁽⁺ⁿ⁾/nTr⁽⁻¹⁾ e F8PV-n8⁽⁻ⁿ⁾/nLi⁽⁺¹⁾ sugere uma maior mobilidade dos portadores extrínsecos, os quais aparentemente não ficam totalmente confinados sobre os componentes do sal. Em especial, os resultados obtidos para os sistemas carregados confirmam estudos prévios que sugerem que após a dopagem de polímero, os portadores de carga eletrônica permanecem localizados na vizinhança de íons, definindo os sítios de “*hopping*” para o transporte eletrônico (GOZZI et al., 2016). Adicionalmente, da Fig. 57 a 62 é possível estimar o comprimento de localização dos estados eletrônicos para sistemas dopados do tipo p e n como sendo aproximadamente 2,8 e 2,2 nm, respectivamente, em boa concordância com os resultados experimentais (GOZZI et al., 2014, 2016) .

4.3.4. Estimativas das energia de interação

Dada a relevância da formação dos componentes Li^+ e $\text{Tr}^{(-1)}$ nos diferentes mecanismos de funcionamento propostos para as PLECs, buscou-se estimar os valores de energia associados à interação Tr-Li , $\text{Li}^{(+1)}\text{-F8PV}^{(0)}$ e $\text{Li}^{(+1)}\text{-F8PV}^{(-1)}$. Optou-se por se avaliar apenas o íon $\text{Li}^{(+1)}$, dada a sua simplicidade estrutural em relação ao $\text{Tr}^{(-1)}$. Para tanto foram realizadas séries de cálculos de “*single point*”, numa abordagem DFT/B3LYP/6-31G não restrita (UKS - “*unrestricted Kohn Sham*”) com correção de dispersão (SHAMOV; BUDZELAAR; SCHRECKENBACH, 2010), onde as distâncias Tr-Li ou Li-F8PV foram alteradas sistematicamente.

A Figura 63 ilustra o procedimento empregado na estimativa do valor da energia de dissociação da ligação Tr-Li . A linha contínua representa o ajuste utilizado para a determinação da distância de equilíbrio (r_0), energia associada à posição de de equilíbrio (V_0), energia dos sistemas não interagentes (V_∞) e energia de dissociação ($E_{\text{diss}} = V_\infty - V_0$), sendo dada por: $V(r) = (A/r^a) - (B/r^b) + V_\infty$. O ajuste não linear foi realizado com o auxílio do pacote computacional Qtiplot (VASILEF, 2013).

Figura 63. Ilustração da curva de dissociação do Tr-Li: Lítio se afastando o Triflato em (abordagem DFT/B3LYP/6-31G não restrita UKS - "unrestricted Kohn-Sham").



A Tabela 8 apresenta os valores estimados para os diferentes sistemas. Como se pode notar um valor relativamente alto de energia de dissociação é observado para o sistema Li-Tr, enquanto que valores mais baixos são obtidos para o sistema Li-F8PV.

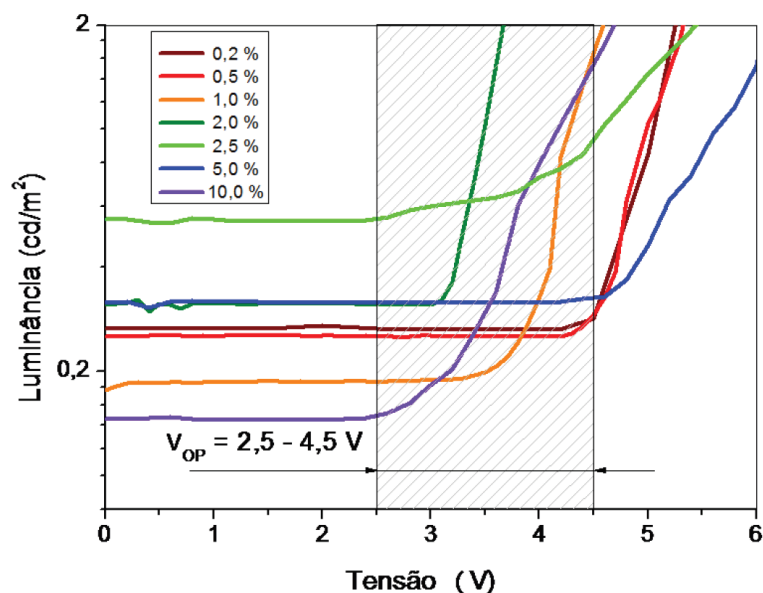
Tabela 8. Dados relativos à interação do íon lítio com o ânion Triflato e o F8PV-n8 neutro e carregado.

Sistema	r_0 (Å)	V_0 (eV)	V_∞ (eV)	E_{diss} (eV)
$Li^{(+)} - Tr^{(-)}$	2,508	-26357,396	-26351,467	5,929
F8PV-n8 ⁽⁰⁾ - Li ⁽⁺¹⁾	2,412	-22707,254	-227070,003	1,250
F8PV-n8 ⁽⁻¹⁾ - Li ⁽⁺¹⁾	3,000	-227075,240	-227074,890	0,350

É interessante salientar a alta energia requerida para a dissociação do sal iônico, a qual não é compatível com as tensões de operação típicas dos dispositivos. De fato, Gozzi (2011) reportou a existência de uma voltagem de operação ao redor de

3,5 V para PLECs baseadas no sistema F8PV/Tr-Li/PEO, independentemente da concentração de sal (Figura 64).

Figura 64. Resultados experimentais de tensão de operação de dispositivos baseados em F8PV (GOZZI, 2011).



Tal tensão de operação em geral é atribuída ao “*gap*” dos polímeros semicondutores empregados na PLEC, contudo poderia ser também associada, em certo grau, à energia requerida para o início do processo de dopagem eletroquímica do polímero, a qual depende da dissociação do sal iônico (vide Seção 4.3.2). Em geral, a dissociação do Tr-Li é atribuída ao PEO.

Os resultados obtidos indicam uma forte interação entre os componentes do sal iônico, o que sugere o importante papel do condutor iônico no processo de “dissolução” do sal no dispositivo. De fato, cálculos adicionais evidenciam que os valores apresentados na Tabela 8 dependem fortemente da constante dielétrica do meio existente ao redor do sistema em estudo. Por exemplo, a mesma abordagem resulta num valor de $E_{\text{diss}} = 1,66$ eV ao se considerar o sistema Li-Tr num meio dielétrico onde $\epsilon = 4,8$, mais compatível com o meio polimérico. Deste modo, energias de dissociação relativamente menores daquelas apresentadas na Tabela 8 devem ser esperadas nos sistemas reais. No entanto, é difícil estimar estes valores exatamente.

A partir de uma análise comparativa dos dados apresentados na Tabela 8, pode-se notar a existência de uma interação mais fraca entre o $\text{Li}^{(+1)}$ e o polímero carregado em relação ao polímero neutro. Tal fato já era evidenciado na disposição dos orbitais de fronteira e sugere que o processo de transporte de carga no dispositivo pode ser acompanhado do “desarmadilhamento” dos íons adsorvidos sobre a cadeia polimérica, ou seja, a injeção de elétrons no sistema $\text{F8PV-n8}^{(0)}/\text{Li}^{(+1)}$ leva a um aumento da labilidade do íon $\text{Li}^{(+1)}$, facilitando sua dessorção e “*drift*” ao longo da camada orgânica, o que resulta no aumento da densidade de corrente no dispositivo e facilitando sua chegada ao eletrodo, o que pode ser considerado um fator de degradação dos dispositivos ao longo do seu funcionamento. Tais considerações, no entanto, ainda merecem estudos mais aprofundados.

Nota-se também que a energia requerida para a dissociação do sal é de 5 a 15 vezes maior que a dessorção do lítio sobre o polímero semiconductor, o que evidencia a característica aprisionadora destes elementos no processo de transporte iônico no dispositivo. Tal resultado pode sugerir que o papel principal do condutor iônico é estabelecer caminhos alternativos que dificultem o aprisionamento destes íons pela presença de espécies $\text{Tr}^{(-1)}$ adjacentes.

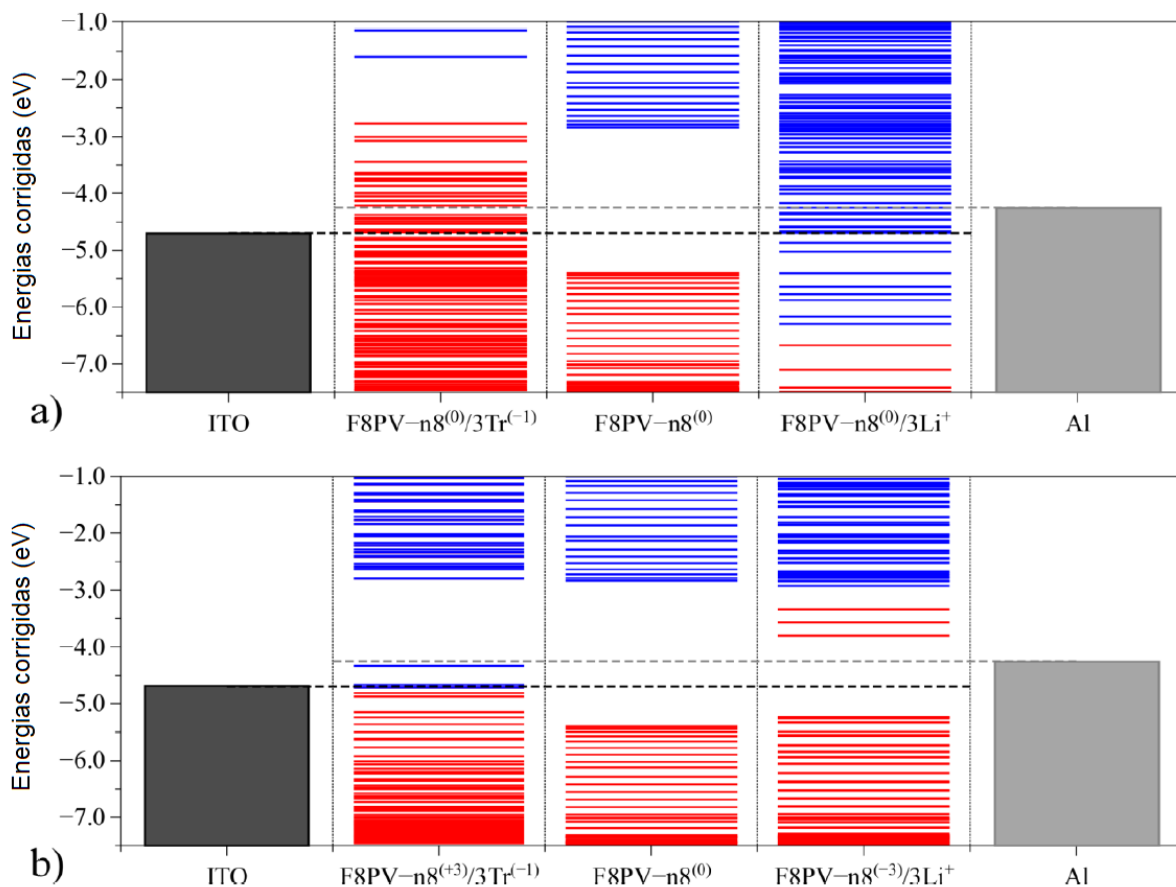
4.4. Considerações acerca dos mecanismos de funcionamento das PLECs

De modo geral, os resultados obtidos sugerem que os principais processos responsáveis pela operação das PLECS baseadas no $\text{F8PV}/\text{PEO}/\text{Tr-Li}$ estão associados à dissociação do sal e à interação de seus componentes com o polímero semiconductor. Em especial, observa-se que a injeção de portadores de carga eletrônica no polímero semiconductor não é necessária para alterar a estrutura eletrônica dos sistemas; apenas a interação entre o polímero semiconductor e cátions e/ou ânions provenientes da dissociação do sal desloca os níveis de energia dos sistemas resultantes (o $\text{Tr}^{(-1)}$ desloca os níveis de fronteira maiores energias e o Li^+ para valores menores).

Esse resultado indica que mesmo para baixas tensões de excitação (inferiores a tensão de operação, V_0) pode-se estabelecer um bom alinhamento entre os níveis de energia do polímero semicondutor e os níveis de Fermi dos eletrodos (ver Figura 65a), facilitando a injeção de portadores eletrônicos. De fato, observa-se experimentalmente que dispositivos contendo concentrações de sal acima de um dado limiar (em geral acima de 2% em massa com relação ao polímero semicondutor) exibem condutividades aparentes que não apresentam acentuadas dependências com a tensão aplicada, regime de polarização empregado e concentração de sal (GALINDO et al., 2019). Estes resultados experimentais indicam que para estes dispositivos a corrente elétrica não é limitada por injeção de carga, mas apenas pela condutividade intrínseca do semicondutor, o que é reforçado pelos resultados teóricos aqui apresentados.

Em dispositivos contendo menores concentrações de sal (abaixo de um limite entre 1 e 2%), uma forte dependência das condutividades aparentes com a tensão externa é observada para voltagens abaixo de V_0 . Sob esta condição, os resultados teóricos obtidos sugerem que a concentração iônica não é capaz de promover a formação de um número suficiente de novos estados na camada orgânica (vide dados associados ao sistema F8PV-n16) que poderiam facilitar a injeção de portadores eletrônicos, de modo que a corrente elétrica do dispositivo passa a ser limitada pela injeção de carga nas interfaces do eletrodo. Como consequência da baixa injeção de carga, a dopagem eletroquímica do polímero semicondutor não é efetiva em dispositivos com baixas concentrações de sal, de modo que os mesmos passam a apresentar propriedades elétricas não simétricas, típicas de PLEDs e não de PLECs.

Figura 65. Alinhamento de níveis de energia com eletrodos para a) sistemas não dopados e b) sistemas dopados. Os níveis de energia calculados foram corrigidos com base no deslocamento necessário para alinhar os valores teóricos e experimentais do HOMO do F8PV.



Para voltagens acima V_0 , onde a densidade eletrônica dos portadores de carga elétrica são suficientes para promover a dopagem do polímero semiconductor, os resultados teóricos mostram que a estrutura eletrônica do polímero é menos afetada pelos íons. Nessa condição, o LUMO do semiconductor dopado tipo-n, bem como o HOMO do sistema dopado do tipo-p, exibem aproximadamente os mesmos valores do semiconductor intrínseco, como mostrado na Figura 65b. Assim, os contatos não ôhmicos são estabelecidos nas interfaces da camada ativa/eletrodos. Esse resultado teórico lança luz sobre a origem da tensão de injeção, tipicamente observada nestes sistemas sugerindo que ela pode estar associada à injeção de carga auxiliada por íons, conforme descrito pelo modelo eletrodinâmico.

Em especial, para concentrações de sal acima do limite superior (estimado a partir da simulação teórica com 8%-wt) a concentração iônica no material ativo

ultrapassa a concentração máxima de portadores carga eletrônica e o excesso de íons se acumulam nas interfaces da camada ativa/eletrodos, aumentando a tensão de injeção (GALINDO et al., 2019).

5. Conclusões

Na presente dissertação são apresentados resultados advindos de cálculos de estrutura eletrônica empregados na análise de características estruturais, eletrônicas, de reatividade e a interação de componentes empregados em uma célula polimérica eletroquímica emissoras de luz (PLEC) baseada no polímero semicondutor F8PV, no condutor iônico PEO e no sal triflato de lítio.

Um estudo estrutural detalhado do polímero F8PV foi realizado empregando-se diferentes abordagens teóricas. Análises da influência de grupos laterais nas propriedades eletrônicas destes sistemas sugerem que tais ramificações não alteram apreciavelmente as características estruturais e eletrônicas do polímero, o que motivou o uso de cadeias reduzidas no presente trabalho. Observou-se também a plausibilidade do uso do método semi-empírico PM3 para a descrição de propriedades estruturais do polímero. Em particular, o método PM6, sucessor do PM3, leva a estruturas distorcidas (com grupos vinil no formato de “degraus”) não compatíveis com dados experimentais e teóricos reportados para sistemas similares. Estudos de saturação de propriedades ópticas e eletrônicas permitiram estimar um comprimento efetivo de conjugação de cerca de 8 unidades para o F8PV e 6 unidades para o PEO, o que motivou o uso de octâmeros e hexâmeros no estudo de reatividade do semicondutor polimérico e condutor iônico, respectivamente.

Análises de dados de reatividade local permitiram identificar regiões mais reativas dos diferentes componentes da PLEC e delinear sítios relevantes para os subsequentes estudos de adsorção/interação polímero semicondutor - sal iônico (e seus componentes). Em especial pode-se também avaliar a influência do grau de oxidação do F8PV na posição dos sítios de maior reatividade e avaliar diferenças entre interações envolvendo o polímero neutro e carregado. Um padrão de reatividade pode ser identificado para o F8PV, o qual sugere uma proporção máxima de duas moléculas/componentes de sal por octâmero (ou seja, 1 molécula de sal a cada 4 unidades de repetição do polímero). Esta proporção, a qual corresponde a uma concentração aproximada de sal de 8% em massa de sal em relação ao F8PV, pode ser considerada o limite superior para a dopagem do polímero, estando em boa

concordância com resultados experimentais. Dados de reatividade do oligômero de PEO indicam uma maior plausibilidade de interação do condutor iônico com o íon Li^+ .

Do estudo de interação do polímero semiconductor com a molécula/componentes do sal iônico pôde-se observar uma forte influência da adsorção dos íons na disposição energética e espacial dos níveis de fronteira dos sistemas resultantes. Efeitos mais significativos foram observados para sistemas envolvendo os componentes carregados do sal e o oligômero neutro, o que sugere que o processo de alteração de níveis de energia induzida por íons possa ter início a partir da dissociação do sal na camada orgânica, anteriormente à injeção de carga nos dispositivos. Efeitos menos expressivos na densidade de estados são observados quando estes componentes interagem com o polímero carregado, os quais são mais compatíveis com a resposta elétrica de um semiconductor dopado. Por fim, efeitos muito pouco significativos estão associados à interação do sal não dissociado com o polímero. Cálculos para sistemas com baixa densidade de sal (sistema F8PV-n16) indicam que concentrações de sal ligeiramente inferiores a 2% em massa passam a induzir alterações significativamente menores na estrutura eletrônica do polímero. Tal resultado indica a existência de um limite inferior efetivo de concentração de sal para a dopagem em PLECs.

A partir da análise qualitativa da energia de dissociação dos sistemas Li-Tr e Li-F8PV-n8 pode-se observar que os ânions Tr devem desempenhar um papel relevante no aprisionamento dos íons Li^+ dentro da camada orgânica, o que sugere que o condutor iônico desempenha um papel fundamental no transporte desses íons. Pôde-se também observar uma interação menos efetiva dos sistemas carregados com os componentes do sal, o que sugere que o processo de transporte eletrônico no dispositivo possa apresentar certa influência no transporte iônico dentro da camada orgânica.

De forma geral os resultados obtidos permitiram melhor compreender detalhes da interação sal/F8PV e sua possível influência nas propriedades e respostas optoeletrônicas dos dispositivos resultantes. Em particular permitem interpretar uma série de dados experimentais associados à limites operacionais das PLECs em função da concentração de sal. Em especial, nota-se que razões polímero/sal inferiores à 1:16 levam a sistemas pouco efetivos, o que é compatível com resultados

experimentais que definem limites inferiores de 2% em massa de sal em PLECs operacionais. Limites de saturação experimentalmente delineados entre 5-10% em massa de sal, são também compatíveis com a proporção otimizada de 1:4 observada nos dados de reatividade (correspondendo a 8% em massa). Por fim, os resultados também sugerem uma restrição espacial dos orbitais de fronteira compatível com a definição de sítios de "*hopping*" com distância média entre 2,8 e 2,2 nm, também em boa concordância com resultados experimentais. Além disso a forte influência induzida pela presença dos íons na estrutura eletrônica do sistema permite que novas interpretações possam ser consideradas no que tange o princípio de funcionamento das PLECs.

6. Referências

- ALLOUCHE, A.-R. Gabedit-A graphical user interface for computational chemistry softwares. **Journal of Computational Chemistry**, v. 32, n. 1, p. 174–182, 15 jan. 2011.
- BATAGIN-NETO, A. et al. Modelling polymers with side chains: MEH-PPV and P3HT. **Molecular Simulation**, v. 39, n. 4, p. 309–321, abr. 2013.
- BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 7, p. 5648–5652, abr. 1993.
- BRONZE-UHLE, E. S. et al. Ionizing radiation induced degradation of poly (2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy) -1,4-phenylene vinylene) in solution. **Journal of Applied Physics**, v. 110, n. 7, p. 073510, out. 2011.
- CASIDA, M. E.; HUIX-ROTLANT, M. Progress in Time-Dependent Density-Functional Theory. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 63, n. 1, p. 287–323, 5 maio 2012.
- CLARK, T. **A handbook of computational chemistry: a practical guide to chemical structure and energy calculations**. New York: Wiley, 1985.
- COSTA, R. D. **Light-Emitting Electrochemical Cells: Concepts, Advances and Challenges**. Cham: Springer, 2017.
- DE PROFT, F. et al. Atomic charges, dipole moments, and Fukui functions using the Hirshfeld partitioning of the electron density. **Journal of Computational Chemistry**, v. 23, n. 12, p. 1198–1209, set. 2002.
- DEMELLO, J. C. et al. Ionic space-charge effects in polymer light-emitting diodes. **Physical Review B**, v. 57, n. 20, p. 12951–12963, 15 maio 1998.
- FANG, J. et al. Identifying and Alleviating Electrochemical Side-Reactions in Light-Emitting Electrochemical Cells. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 13, p. 4562–4568, abr. 2008.
- FRISCH, M. et al. Analytic second derivatives for semiempirical models based on MNDO. **Molecular Physics**, v. 107, n. 8–12, p. 881–887, 20 abr. 2009.
- GALINDO, L. A. et al. Investigation of the polymer-salt interactions in polymeric light emitting electrochemical cells: electronic structure calculations and experimental studies, *Journal of Physical Chemistry C*, 2019. Submetido.
- GALVÃO, D. S. et al. A parametric method 3 (PM3) study of *trans* -stilbene. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 4, p. 3016–3021, 15 fev. 1993.
- GANS, J. D.; SHALLOWAY, D. Qmol: a program for molecular visualization on Windows-based PCs. **Journal of Molecular Graphics and Modelling**, v. 19, n. 6, p. 557–559, dez. 2001.

GAO, J. Polymer light-emitting electrochemical cells—Recent advances and future trends. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 7, p. 87–94, jan. 2018.

GIERSCHNER, J.; CORNIL, J.; EGELHAAF, H.-J. Optical Bandgaps of π -Conjugated Organic Materials at the Polymer Limit: Experiment and Theory. **Advanced Materials**, v. 19, n. 2, p. 173–191, 20 jan. 2007.

GOZZI, G. **Estudo das propriedades elétricas de células eletroquímicas emissoras de luz de derivados de polifluoreno**. text—[s.l.] Universidade de São Paulo, 30 nov. 2011.

GOZZI, G. et al. Phenomenological model for the interpretation of impedance/admittance spectroscopy results in polymer light-emitting electrochemical cells. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 18, n. 11, p. 3181–3190, nov. 2014.

GOZZI, G. et al. Electrical properties of electrochemically doped organic semiconductors using light-emitting electrochemical cells. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 20, n. 8, p. 2127–2133, ago. 2016.

GÜNES, S.; NEUGEBAUER, H.; SARICIFTCI, N. S. Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 4, p. 1324–1338, abr. 2007.

HEHRE, W. J. **A guide to molecular mechanics and quantum chemical calculations**. Irvine, CA: Wavefunction, Inc, 2003.

HU, Y.; GAO, J. Cationic effects in polymer light-emitting electrochemical cells. **Applied Physics Letters**, v. 89, n. 25, p. 253514, 18 dez. 2006.

JENSEN, F. **Introduction to computational chemistry**. Third edition ed. Chichester, UK; Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2017.

KINKAR ROY, R.; HIRAO, K.; PAL, S. On non-negativity of Fukui function indices. II. **The Journal of Chemical Physics**, v. 113, n. 4, p. 1372–1379, 22 jul. 2000.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, 15 nov. 1965.

KURITA, N.; SEKINO, H. Ab initio and DFT studies for accurate description of van der Waals interaction between He atoms. **Chemical Physics Letters**, v. 348, n. 1–2, p. 139–146, nov. 2001.

LEWARS, E. **Computational chemistry: introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics**. Boston: Kluwer Academic, 2003.

MANDÚ, L. O.; BATAGIN-NETO, A. Chemical sensors based on N-substituted polyaniline derivatives: reactivity and adsorption studies via electronic structure calculations. **Journal of Molecular Modeling**, v. 24, n. 7, jul. 2018.

MANZANARES, J. A.; REISS, H.; HEEGER, A. J. Polymer Light-Emitting Electrochemical Cells: A Theoretical Study of Junction Formation under Steady-State

Conditions. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 22, p. 4327–4336, maio 1998.

MARQUES, M. A. L.; GROSS, E. K. U. TIME-DEPENDENT DENSITY FUNCTIONAL THEORY. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 55, n. 1, p. 427–455, jun. 2004.

MATYBA, P. et al. The dynamic organic p–n junction. **Nature Materials**, v. 8, n. 8, p. 672–676, ago. 2009.

MATYBA, P. et al. Graphene and Mobile Ions: The Key to All-Plastic, Solution-Processed Light-Emitting Devices. **ACS Nano**, v. 4, n. 2, p. 637–642, 23 fev. 2010.

MATYBA, P. et al. Flexible and Metal-Free Light-Emitting Electrochemical Cells Based on Graphene and PEDOT-PSS as the Electrode Materials. **ACS Nano**, v. 5, n. 1, p. 574–580, 25 jan. 2011.

MATYBA, P.; ANDERSSON, M. R.; EDMAN, L. On the desired properties of a conjugated polymer-electrolyte blend in a light-emitting electrochemical cell. **Organic Electronics**, v. 9, n. 5, p. 699–710, out. 2008.

MEIER, H.; STALMACH, U.; KOLSHORN, H. Effective conjugation length and UV/vis spectra of oligomers. **Acta Polymerica**, v. 48, n. 9, p. 379–384, [s.d.].

MOPAC2012 **Home** **Page.** Disponível em:
<<http://www.openmopac.net/MOPAC2012.html>>. Acesso em: 9 mar. 2018.

MULLIKEN, R. S. Electronic Population Analysis on LCAO–MO Molecular Wave Functions. I. **The Journal of Chemical Physics**, v. 23, n. 10, p. 1833–1840, out. 1955.

NGAN, S.-C. et al. Scoring Functions for De Novo Protein Structure Prediction Revisited. In: ZAKI, M. J.; BYSTROFF, C. (Eds.). . **Protein Structure Prediction**. Totowa, NJ: Humana Press, 2008. p. 243–281.

OLIVEIRA, E. F.; LAVARDA, F. C. Molecular design of new P3HT derivatives: Adjusting electronic energy levels for blends with PCBM. **Materials Chemistry and Physics**, v. 148, n. 3, p. 923–932, dez. 2014.

PARR, R. G.; YANG, W. Density functional approach to the frontier-electron theory of chemical reactivity. **Journal of the American Chemical Society**, v. 106, n. 14, p. 4049–4050, jul. 1984.

PAUPITZ, R. et al. Graphene to fluorographene and fluorographane: a theoretical study. **Nanotechnology**, v. 24, n. 3, p. 035706, 25 jan. 2013.

PEI, Q. et al. Polymer Light-Emitting Electrochemical Cells. **Science**, v. 269, n. 5227, p. 1086–1088, 25 ago. 1995.

PEI, Q.; HEEGER, A. J. Operating mechanism of light-emitting electrochemical cells. **Nature Materials**, v. 7, n. 3, p. 167–167, mar. 2008.

PEVERATI, R.; BALDRIDGE, K. K. Implementation and Performance of DFT-D with Respect to Basis Set and Functional for Study of Dispersion Interactions in Nanoscale

Aromatic Hydrocarbons. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 4, n. 12, p. 2030–2048, 9 dez. 2008.

QIAN, H.-J. et al. Reactive Molecular Dynamics Simulation of Fullerene Combustion Synthesis: ReaxFF vs DFTB Potentials. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 7, n. 7, p. 2040–2048, 12 jul. 2011.

ROLDAO, J. C. et al. Theoretical evaluation of chemical substitutions along the main chain of poly(3-hexylthienylene-vinylene) for solar cell applications: Theoretical evaluation of chemical substitutions of P3HTV. **Polymer International**, v. 67, n. 2, p. 197–203, fev. 2018.

ROLDAO, J. C.; OLIVEIRA, E. F.; LAVARDA, F. C. Electronic structure of polythieno[3,4-b]-thiophene-co-benzodithiophene (PTB7) derivatives for organic solar cell applications. **Organic Electronics**, v. 33, p. 246–252, jun. 2016.

RONCALI, J. Molecular Engineering of the Band Gap of π -Conjugated Systems: Facing Technological Applications. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 28, n. 17, p. 1761–1775, 3 set. 2007.

ROY, R. K.; PAL, S.; HIRAO, K. On non-negativity of Fukui function indices. **The Journal of Chemical Physics**, v. 110, n. 17, p. 8236–8245, maio 1999.

RUNGE, E.; GROSS, E. K. U. Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems. **Physical Review Letters**, v. 52, n. 12, p. 997–1000, 19 mar. 1984.

SAHA, S.; ROY, R. K.; AYERS, P. W. Are the Hirshfeld and Mulliken population analysis schemes consistent with chemical intuition? **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 109, n. 9, p. 1790–1806, 2009.

SANDSTRÖM, A. et al. Ambient fabrication of flexible and large-area organic light-emitting devices using slot-die coating. **Nature Communications**, v. 3, n. 1, jan. 2012.

SANDSTRÖM, A. et al. Spraying Light: Ambient-Air Fabrication of Large-Area Emissive Devices on Complex-Shaped Surfaces. **Advanced Materials**, v. 26, n. 29, p. 4975–4980, ago. 2014.

SANTEN, R. A. VAN (ED.). **Computational methods in catalysis and materials science: an introduction for scientists and engineers**. Weinheim: Wiley-VCH, 2009.

SCHWARTZ, B. J. CONJUGATED POLYMERS AS MOLECULAR MATERIALS: How Chain Conformation and Film Morphology Influence Energy Transfer and Interchain Interactions. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 54, n. 1, p. 141–172, out. 2003.

SHAMOV, G. A.; BUDZELAAR, P. H. M.; SCHRECKENBACH, G. Performance of the Empirical Dispersion Corrections to Density Functional Theory: Thermodynamics of Hydrocarbon Isomerizations and Olefin Monomer Insertion Reactions. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 6, n. 2, p. 477–490, 9 fev. 2010.

SHIN, J.-H. et al. Polymer Light-Emitting Electrochemical Cells: Doping Concentration, Emission-Zone Position, and Turn-On Time. **Advanced Functional Materials**, v. 17, n. 11, p. 1807–1813, 23 jul. 2007.

SHOLL, D. S.; STECKEL, J. A. **Density functional theory: a practical introduction**. Hoboken, N.J: Wiley, 2009.

SLINKER, J. D. et al. Direct measurement of the electric-field distribution in a light-emitting electrochemical cell. **Nature Materials**, v. 6, n. 11, p. 894–899, nov. 2007.

SMITH, D. L. Steady state model for polymer light-emitting electrochemical cells. **Journal of Applied Physics**, v. 81, n. 6, p. 2869–2880, 15 mar. 1997.

SOUSA, S. F.; FERNANDES, P. A.; RAMOS, M. J. General Performance of Density Functionals. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 111, n. 42, p. 10439–10452, out. 2007.

STEWART, J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods I. Method. **Journal of Computational Chemistry**, v. 10, n. 2, p. 209–220, mar. 1989.

SZABO, A.; OSTLUND, N. S. **Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory**. Mineola, N.Y: Dover Publications, 1996.

TANG, S. et al. Identifying Key Properties of Electrolytes for Light-Emitting Electrochemical Cells. **Chemistry of Materials**, v. 26, n. 17, p. 5083–5088, 9 set. 2014.

TANG, S.; EDMAN, L. Quest for an Appropriate Electrolyte for High-Performance Light-Emitting Electrochemical Cells. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 1, n. 18, p. 2727–2732, 16 set. 2010.

VAN DUIN, A. C. T. et al. ReaxFF: A Reactive Force Field for Hydrocarbons. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 105, n. 41, p. 9396–9409, out. 2001.

VAN REENEN, S. et al. A Unifying Model for the Operation of Light-Emitting Electrochemical Cells. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 39, p. 13776–13781, 6 out. 2010.

VAN REENEN, S. et al. Salt Concentration Effects in Planar Light-Emitting Electrochemical Cells. **Advanced Functional Materials**, v. 21, n. 10, p. 1795–1802, 24 maio 2011.

WANG, J. et al. Development and testing of a general amber force field. **Journal of Computational Chemistry**, v. 25, n. 9, p. 1157–1174, 15 jul. 2004.

YANG, S.; OLISHEVSKI, P.; KERTESZ, M. Bandgap calculations for conjugated polymers. **Synthetic Metals**, v. 141, n. 1–2, p. 171–177, mar. 2004.

YANG, WEITAO.; MORTIER, W. J. The use of global and local molecular parameters for the analysis of the gas-phase basicity of amines. **Journal of the American Chemical Society**, v. 108, n. 19, p. 5708–5711, set. 1986.

ZADE, S. S.; BENDIKOV, M. From Oligomers to Polymer: Convergence in the HOMO–LUMO Gaps of Conjugated Oligomers. **Organic Letters**, v. 8, n. 23, p. 5243–5246, nov. 2006.

Apêndice A - Mecânica Molecular (MM)

A Mecânica Molecular (MM) é um método de simulação computacional onde a interação entre átomos e moléculas é descrita por um determinado potencial clássico (ou campo de força) o qual não envolve qualquer conhecimento das funções de ondas ou a distribuição espacial dos elétrons.

Uma das hipóteses desse método é que moléculas podem ser definidas como uma coleção de massas (correspondentes aos átomos), ligadas por molas (que correspondem às ligações químicas). A ideia principal é que, em equilíbrio, as moléculas possuem comprimentos de ligação e ângulos entre átomos que minimizam a sua energia. Dentro da estrutura deste modelo, a energia da molécula é alterada com a mudança de sua geometria o que é associada a resistência da mola em assumir valores distintos de sua conformação de equilíbrio (comprimento ou ângulo de torção) (CLARK, 1985).

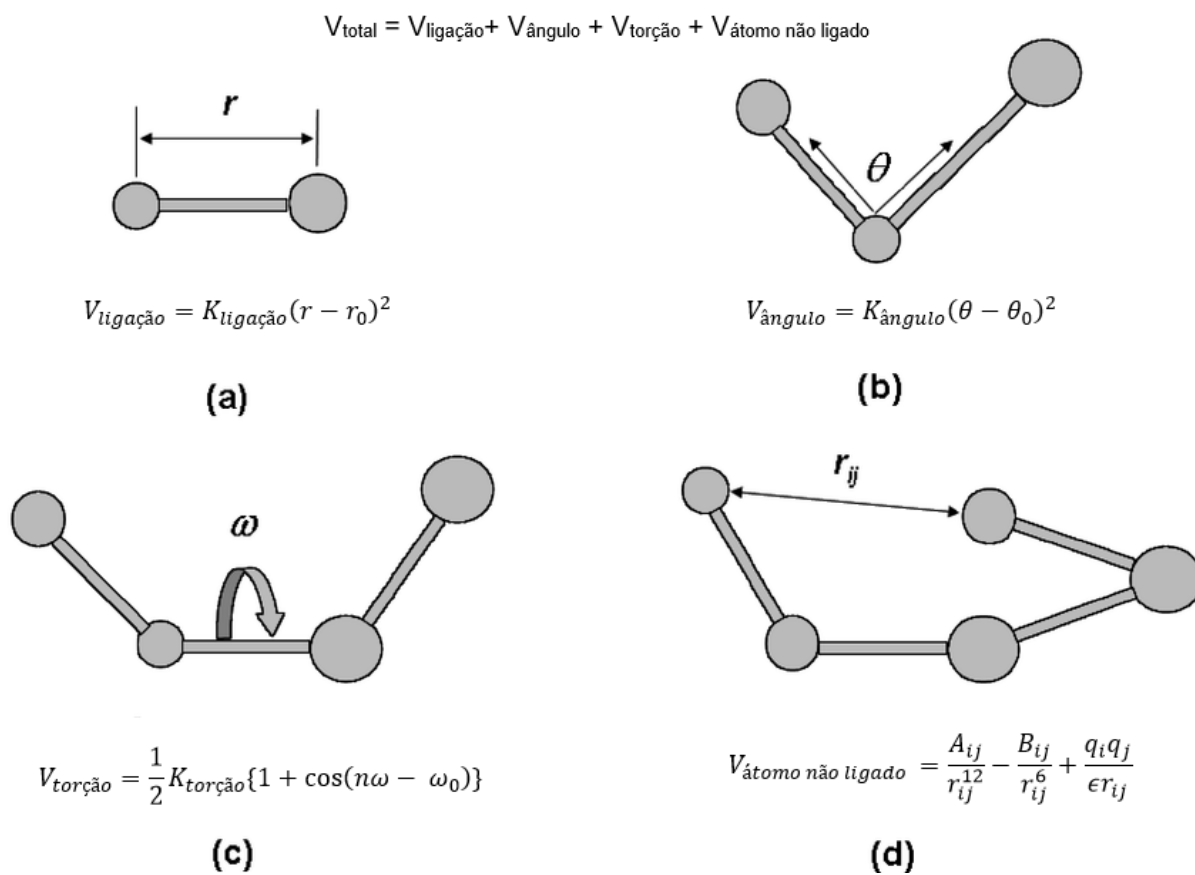
Em outras palavras, a MM emprega um modelo conceitualmente mecânico para encontrar geometrias (e configurações/arranjos) de mínima energia de uma molécula (ou conjunto de moléculas). O método requer a definição de um campo de força associado às “constantes elásticas das molas” e massa relativa dos átomos. Uma das vantagens de usar a MM é a capacidade de lidar com moléculas de grande extensão ou em grande número a um custo computacional bastante reduzido em relação aos métodos mecânico quânticos (semi-empíricos, DFT e “*ab initio*”).

Recentemente, métodos de MM empregando-se campos ditos reativos tem sido também empregados no estudo de processos envolvendo reações químicas (rearranjos moleculares) (PAUPITZ et al., 2013; QIAN et al., 2011; SANTEN, 2009; VAN DUIN et al., 2001). Tais abordagens, em oposição aos métodos clássicos permitem o rompimento de ligações químicas, baseando-se em parametrizações advindas de cálculos mecânico-quânticos (PAUPITZ et al., 2013; QIAN et al., 2011; SANTEN, 2009; VAN DUIN et al., 2001). Contudo tal abordagem não foi empregada neste estudo.

No presente trabalho empregou-se o método de MM com campo não-reactivo na pré-otimização das estruturas obtidas a partir de softwares de design de estruturas

moleculares tridimensionais. Todas as estruturas obtidas por este método foram utilizadas como ponto inicial para os cálculos semi-empíricos e/ou DFT. O campo de força utilizado foi o AMBER (WANG et al., 2004), implementado no pacote computacional Gamedit (ALLOUCHE, 2011), cujas componentes são ilustradas na Figura A.1.

Figura A.1. Modelo físico para o campo de força AMBER.



Fonte: (NGAN et al., 2008)

Apêndice B - Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

A teoria do funcional da densidade (DFT, do inglês “*Density Functional Theory*”) define uma forma alternativa de se expressar a energia total de um sistema sem a utilização direta da função de onda, a qual culmina em um método mecânico quântico de modelagem computacional, utilizado na física, química, ciência dos materiais entre outras áreas. Tal método é utilizado para investigar a estrutura eletrônica principalmente do estado fundamental de sistemas de muitos corpos. Sua aplicabilidade se estende a átomos, moléculas e sólidos, incluindo núcleos atômicos e fluídos.

A teoria DFT afirma que a energia total de um sistema, em seu estado fundamental, pode ser escrita como um funcional da densidade eletrônica deste sistema, ou seja, indica a existência de uma relação biunívoca entre a energia eletrônica total e a densidade eletrônica global de um sistema (considerando uma determinada distribuição dos núcleos). Neste contexto, qualquer densidade eletrônica tentativa, resultará em um valor de energia maior ou igual ao da energia do estado fundamental real do sistema. Assim, o método prevê que apenas uma densidade eletrônica específica (ρ_0) promove a minimização da energia (E_0).

Dentro da abordagem DFT, as propriedades de um sistema de muitos elétrons podem ser determinadas através de funcionais da densidade (funções dependentes da função ρ) ao invés de valores esperados advindos de complexas integrais envolvendo a função de onda do sistema. A estrutura eletrônica é avaliada considerando-se distintos potenciais: i) v_{ext} , o potencial definido pela posição dos núcleos, o qual é determinado unicamente pela estrutura e a composição do sistema, e ii) v_{ef} , o potencial efetivo que representa as interações eletrônicas (BECKE, 1993). Assim sendo, podemos escrever a equação da energia da seguinte maneira:

Equação B. 1

$$E_0 = E[\rho]$$

Esta equação é conhecida como o 1º Teorema de Hohenberg-Kohn (PARR; YANG, 1989). Entretanto, a equação da energia é dividida em muitos termos:

Equação B. 2

$$E_0 = T_e^{ref}[\rho_0] + V_{n-e}[\rho_0] + V_{e-e}^{clas}[\rho_0] + E_{xc}[\rho_0]$$

sendo $T_e^{ref}[\rho_0]$ representa a energia cinética dos elétrons do sistema desprezando-se a correlação entre eles, $V_{n-e}[\rho_0]$ é a interação Coulombiana entre os elétrons e núcleos, $V_{e-e}^{clas}[\rho_0]$ representa a repulsão entre nuvens eletrônicas, descrita de forma clássica e $E_{xc}[\rho_0]$ representa um termo de energia, à princípio desconhecido, que descreve a correlação eletrônica. Todos os termos relacionados às interações elétron-elétron, com exceção do $V_{e-e}^{clas}[\rho_0]$, são representados por $E_{xc}[\rho_0]$.

No entanto, apesar da abordagem DFT afirmar que as propriedades do sistema podem todas ser descritas como funcionais da densidade eletrônica em detrimento da função de onda do sistema, o método prático de obtenção da densidade eletrônica baseia-se no uso de funções (Ψ_i^{KS}) conhecidas como orbitais de Kohn-Sham (KS) (KOHN; SHAM, 1965), por meio da seguinte relação:

Equação B. 3

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

Equação B. 4

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + v_{xc}(r_1) \right\} \Psi_i^{KS}(r_1) = \varepsilon_i^{KS} \Psi_i^{KS}(r_1)$$

sendo Z_A o número atômico do átomo A, $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ é a distância entre as partículas i e j , ε_i^{KS} são os níveis de energia de KS e $v_{xc}(r_1)$ é o potencial de correlação e troca dado pela derivada funcional da energia E_{xc} .

Equação B. 5

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)}$$

Neste trabalho utilizou-se uma abordagem DFT com o funcional híbrido B3LYP (BECKE, 1993) e o conjunto de funções de base 6-31G na avaliação de dados de estrutura eletrônica dos materiais. Todos os cálculos foram realizados com o auxílio do pacote computacional GAUSSIAN09 e GAUSSIAN16 (FRISCH et al., 2009). Para uma descrição mais detalhada do DFT o leitor é encaminhado a livros textos como Parr e Yang (1989).

Apêndice C – DFT dependente do tempo

Ao se avaliar sistemas que não se encontram no estado fundamental, correções devem ser aplicadas do método DFT acima apresentado. Dentre elas, a mais amplamente utilizada é o método TD-DFT (do inglês “*Time-dependent density functional theory*”). O TD-DFT define um método mecânico quântico de modelagem, utilizado na investigação das propriedades de sistemas de muitos corpos na presença de potenciais elétricos ou campos magnéticos dependentes do tempo. Em geral tal método permite avaliar energias de excitação e outros dados de absorção óptica (CASIDA; HUIX-ROTLLANT, 2012; RUNGE; GROSS, 1984).

O TD-DFT pode ser compreendido como uma extensão do DFT. Sob a influência de um potencial externo dependente do tempo, a função de onda de um sistema deve também apresentar uma dependência temporal a qual é também incorporada na sua densidade eletrônica.

Equação C. 1

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} + \int \frac{\rho(r_2, t)}{r_{12}} dr_2 + v_{xc}(r_1, t) + v_{ext}(t) \right\} \Psi_i^{KS}(r_1, t) = i \frac{\partial}{\partial t} \Psi_i^{KS}(r_1, t)$$

A teoria formal do TD-DFT é o teorema de Runge-Gross (RG), o qual prova que, para uma determinada função de onda inicial, existe um mapeamento único entre o potencial externo dependente do tempo e a densidade eletrônica de um dado sistema (também dependente do tempo).

Neste trabalho empregou-se a abordagem TD-DFT na previsão das energias de transição vertical (E_{vert}) com o objetivo de estimar o comprimento de conjugação efetivo do polímero F8PV. Utilizou-se uma abordagem TD-DFT com o funcional híbrido B3LYP (BECKE, 1993) e o conjunto de funções de base 6-31G. Todos os cálculos foram realizados com o auxílio do pacote computacional GAUSSIAN09 e GAUSSIAN16 (FRISCH et al., 2009).

Apêndice D - Métodos de partição de carga

Apêndice D.1 - Partição de Hirshfeld

Para qualquer análise populacional uma boa maneira de descrever uma molécula é dividi-la em átomos e examinar como suas características diferem das esperadas em átomos livres. Dentro desta abordagem, a carga em cada átomo se torna uma propriedade que depende apenas da distribuição de carga molecular. Para tanto deve-se definir um sistema molecular base, composto de átomos no estado fundamental sobrepostos não interagentes (sem a relaxação de carga), denominado "pró-molécula".

A densidade eletrônica total da "pró-molécula" é uma soma ponto a ponto das contribuições de todos os átomos constituintes, cuja densidade eletrônica, ρ_i^{at} , é distribuída de forma esférica ao redor da posição do centro de carga do átomo i (DE PROFT et al., 2002; KINKAR ROY; HIRAO; PAL, 2000; SAHA; ROY; AYERS, 2009).

Equação D. 1

$$\rho^{pro}(r) = \sum_i \rho_i^{at}(r)$$

Com base na densidade total da pró-molécula, calcula-se uma função de compartilhamento para cada átomo, dada por

Equação D. 2

$$w_i(r) = \frac{\rho_i^{at}(r)}{\rho^{pro}(r)}$$

a qual especifica sua participação relativa na densidade eletrônica da "pró-molécula" em cada ponto r . Tal contribuição é então considerada no particionamento da

densidade eletrônica da molécula “relaxada” (densidade eletrônica molecular real), de modo que a carga sobre cada átomo i possa ser estimada por:

Equação D. 3

$$q_i = Z_i - \int \frac{\rho_i^{at}(r)}{\sum_i \rho_i^{at}(r)} \rho^{mol}(r) dv$$

sendo ρ^{mol} a densidade eletrônica molecular do sistema real (com o relaxamento da distribuição eletrônica).

Dessa maneira, a densidade eletrônica molecular é dividida em cada ponto entre os átomos da molécula proporcionalmente às suas respectivas contribuições para a densidade da "pró-molécula" naquele local. A literatura trata a partição de Hirshfeld, comparando os átomos do sistemas a sócios de uma corporação, neste contexto, cada átomo participa do ganho ou perda local numa proporção direta à sua participação no investimento de capital (DE PROFT et al., 2002; KINKAR ROY; HIRAO; PAL, 2000; SAHA; ROY; AYERS, 2009).

Apêndice D.2 - Partição de Mulliken

A função de onda descreve o estado quântico de um sistema de uma ou mais partículas e contém todas as informações sobre o sistema considerado. A função de onda obtida de cálculos de orbitais moleculares “*ab initio*” ou semi-empíricos não pode ser interpretada fisicamente. Por outro lado, conhecendo a densidade de carga ou a distribuição de densidade eletrônica numa molécula, representada por $\rho(r)$, esta possui uma interpretação física clara. A densidade de carga eletrônica é definida para cada ponto no espaço dado pelo vetor posição r e ela pode ser calculada através da teoria dos orbitais moleculares (MULLIKEN, 1955; SAHA; ROY; AYERS, 2009).

A densidade eletrônica fornece a informação sobre a distribuição probabilística eletrônica contida na função de onda. Ela pode ser medida experimentalmente através da técnica de difração de raios-X. A densidade de carga é um dos fatores que influenciam nas propriedades físicas e químicas de uma molécula (MULLIKEN, 1955; SAHA; ROY; AYERS, 2009).

De acordo com a literatura, a análise populacional de Mulliken é o método mais tradicional é o mais conhecido. Este método que leva o nome de seu próprio criador é baseado na teoria dos orbitais moleculares, sendo que um conjunto de orbitais moleculares $\{\Psi_i\}$ é definido por uma combinação linear de K orbitais atômicos, também chamados funções de base, $\{X_j\}$, cuja a qual os coeficientes são determinados pelo método de HF (MULLIKEN, 1955; SAHA; ROY; AYERS, 2009).

Equação D. 4

$$\Psi_i = \sum_{j=1}^K C_{ij} X_j$$

Expressando a densidade eletrônica total em termos de orbitais atômicos:

Equação D. 5

$$\rho_i(r) = |\Psi_i|^2 \sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^K P_{ij} X_i X_j$$

Equação D. 6

$$\int \rho_i(r) dr = |\Psi_i|^2 \sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^K P_{ij} S_{ij} = N$$

sendo que: $S_{ij} = \int X_i X_j dr$ a integral de sobreposição entre os orbitais.

Supondo que os orbitais atômicos são normalizados, em outras palavras

Equação D. 7

$$S_{ij} = \int |X_i|^2 dr = 1$$

Portanto, a população eletrônica total pode ser separada em contribuições associadas a cada orbital atômico X_i .

Equação D. 8

$$n_i = P_{ii} = \sum_{j=1}^K (C_{ij})^2$$

em uma população de recobrimento n_{i-j} entre os orbitais atômicos X_i e X_j que está associada a região de ligação dos átomos i e j .

Equação D. 9

$$n_{i-j} = 2 P_{ij} S_{ij} = 2 \sum_{k=1}^K (C_{ik} C_{jk}) S_{ij} \text{ para } i \neq j$$

Esta população eletrônica atribuída às regiões de ligação são divididas entre átomos individuais. Logo, a definição da população bruta, N_j , no orbital atômico X_i é definida como:

Equação D. 10

$$N_j = n_j + \frac{1}{2} \sum_{j \neq k} n_{j-k}$$

sendo que cada população de recobrimento contribui com a metade de seu valor para a população bruta de cada orbital atômico. Dessa forma, a soma de todas as populações brutas para todos os orbitais atômicos de uma molécula deve ser igual ao número de elétrons (N) da molécula, assim sendo, $\sum_i^k N_i = N$. Dessa maneira, a população bruta para um determinado átomo A de uma molécula (N_A) é obtida da deste modo:

Equação D. 11

$$N_A = \sum_{i \in A} N_i$$

e a carga sobre este átomo dada por:

Equação D. 12

$$q_A = Z_A - N_A$$

sendo q_A sua carga líquida e Z_A é a carga do núcleo de A .

Apêndice E - Métodos Semiempíricos

Mesmo com o uso de um grande número de aproximações, a solução da Equação de Schoëndinger por meio de métodos baseados em primeiros princípios (“*ab initio*”) geralmente envolve a resolução de um grande número de integrais, o que, dependendo da base empregada, pode ser relativamente custoso do ponto de vista computacional. Neste contexto, aproximações paramétricas, conhecidas como aproximações semi-empíricas são de grande valia, principalmente no que tange a redução do número de integrais e outros cálculos a serem realizados.

Os métodos semi-empíricos reduzem o custo computacional substituindo elementos a serem computados por parâmetros advindos de experimentos ou propostos no sentido de reproduzir dados experimentais, ou mesmo desprezando alguns deles. Um dos fatores essenciais na redução do custo computacional é a simplificação do sistema, obtida ao se considerar apenas os elétrons de valência no problema. Nestes métodos frequentemente também é definido um conjunto de funções de base reduzido, composto de um mínimo de funções necessárias para acomodar todos os elétrons.

Nas subseções que seguem são descritas características básicas que definem alguns métodos semi-empíricos. Tais métodos foram desenvolvidos ao longo de décadas, sendo a qualidade das aproximações empregadas testadas e modificadas em seus sucessores ao longo de seu desenvolvimento. Neste sentido, optou-se por se apresentar de forma simplificada nesta seção a evolução de uma família de métodos semi-empíricos que acabaram por culminar nos métodos empregados no presente trabalho, PM3 e PM6. Detalhes acerca dos parâmetros empregados, aproximações específicas e operadores de Fock resultantes podem ser encontrados nas referências (JENSEN, 2017; LEWARS, 2003)

- **CNDO**

A característica básica do CNDO é desprezar todas as integrais envolvendo funções de base diferentes (JENSEN, 2017).

- **INDO**

Neste método, as integrais de troca entre orbitais diferentes centrados no mesmo átomo passam a ser consideradas. Tal aproximação (e suas parametrizações posteriores, por exemplo o ZINDO) teve bastante êxito na descrição de propriedades ópticas de sistemas orgânicos, sendo ainda empregada com sucesso em sistemas extensos (JENSEN, 2017).

- **NDDO**

Neste método são desprezadas as integrais de dois elétrons, cujos orbitais estejam centrados em átomos diferentes (JENSEN, 2017).

- **Modelo NDDO modificado**

Os métodos MNDO, AM1 e PM3 (e posteriormente o PM6) são reparametrizações do modelo do NDDO baseadas em variáveis atômicas, isto é, associadas a átomos isolados. Deste modo tais aproximações possuem uma mesma base (NDDO), diferindo somente na maneira como a repulsão entre os núcleos são tratados e como os parâmetros são atribuídos. Cada método considera somente a camada de valência s e as funções p , as quais são tomadas como os orbitais de Slater com correspondentes exponenciais (para detalhes vide Jensen).