

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

ELIÉZER FERNANDO DE OLIVEIRA

ESTRUTURA ELETRÔNICA DE DERIVADOS DE POLI(3-HEXILTIOFENO) PARA
APLICAÇÕES EM CAMADAS ATIVAS DE CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS

BAURU

2013

ELIÉZER FERNANDO DE OLIVEIRA

ESTRUTURA ELETRÔNICA DE DERIVADOS DE POLI(3-HEXILTIOFENO) PARA
APLICAÇÕES EM CAMADAS ATIVAS DE CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS

Dissertação apresentada como requisito 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”.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Carlos Lavarda

BAURU

2013

Ficha catalográfica elaborada por:

DIVISÃO TÉCNICA DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO

UNESP – Bauru

Oliveira, Eliézer Fernando de.

Estrutura eletrônica de derivados de poli(3-hexiltiofeno) para aplicações em camadas ativas de células solares orgânicas / Eliézer Fernando de Oliveira, 2013
125 f.

Orientador: Francisco Carlos Lavarda

Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2013

1. P3HT. 2. Células solares orgânicas. 3. Modificações químicas. 4. Modelagem de materiais. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

ELIÉZER FERNANDO DE OLIVEIRA

ESTRUTURA ELETRÔNICA DE DERIVADOS DE POLI(3-HEXILTIOFENO) PARA
APLICAÇÕES EM CAMADAS ATIVAS DE CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS

Dissertação apresentada como requisito 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”.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Francisco Carlos Lavarda – Orientador

Faculdade de Ciências – UNESP

Prof. Dr. Júlio Ricardo Sambrano

Faculdade de Ciências - UNESP

Prof. Dr. Fernando Sato

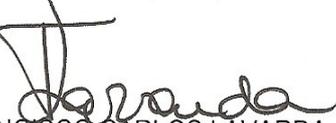
Instituto de Ciências Exatas – UFJF

BAURU

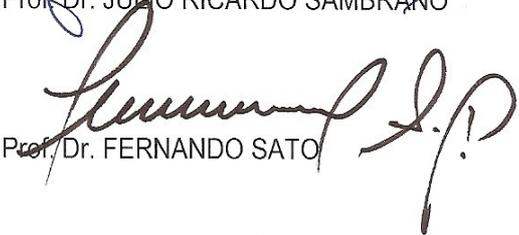
2013

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE ELIEZER FERNANDO DE OLIVEIRA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 04 dias do mês de fevereiro do ano de 2013, às 14:00 horas, no(a) Sala 4 da Pós-graduação / FC, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. FRANCISCO CARLOS LAVARDA do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. JULIO RICARDO SAMBRANO do(a) Departamento de Matemática / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. FERNANDO SATO do(a) Universidade Federal de Juiz de Fora, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de ELIEZER FERNANDO DE OLIVEIRA, intitulado "ESTRUTURA ELETRONICA DE DERIVADOS DE POLI(3-HEXILTIOFENO) PARA APLICAÇÕES EM CAMADAS ATIVAS DE CÉLULAS SOLARES ORGANICAS". 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. FRANCISCO CARLOS LAVARDA


Prof. Dr. JULIO RICARDO SAMBRANO


Prof. Dr. FERNANDO SATO

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho primeiramente a Deus, um ser onisciente, onipotente e onipresente, aos meus pais Luiz e Ester, meus irmãos Luiz Guilherme e Thamires, ao meu avô Ismael (em memória) e toda minha família.

AGRADECIMENTOS

Eu gostaria de agradecer primeiramente ao Prof. Dr. Francisco Lavarda pela orientação paciente deste trabalho, pelo incentivo e tempo dedicado para a minha formação.

Aos amigos do Laboratório de Física Computacional e Teórica, Rodrigo e Leonardo, pela amizade e convivência.

Ao Augusto Batagin Neto pela ajuda em minha transição para o sistema Linux, pelo auxílio na realização dos cálculos de absorção óptica teóricos e pelas conversas e discussões sobre assuntos relacionados a minha pesquisa.

A minha namorada Letícia, por estar sempre ao meu lado em todos os momentos e pelas conversas sobre temas de química orgânica, que muito me auxiliaram em minha pesquisa.

Ao Prof. Carlos Graeff pelos contatos iniciais com o Prof. Roger Hiorns e por tentar me ajudar a realizar um estágio na Universidade de Pau – França, que infelizmente não pode ocorrer.

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

As secretarias do POSMAT, em especial a Andressa, que sempre esteve a disposição.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro disponibilizado no período em que realizei o mestrado.

As minhas tias Ana e Iza, minhas primas Vivian e Fabiane, meus avós Manoel, Ezilda e Cacilda, que sempre me incentivaram a buscar meus sonhos.

E a todos aqueles que de alguma forma me ajudaram e incentivaram na continuidade desta jornada.

“O coração do entendido adquire conhecimento e o ouvido dos sábios busca conhecimento.”

Provérbios 18:15

“A tarefa é, não tanto para ver o que ninguém viu ainda, mas pensar o que ninguém ainda pensou, sobre o que todo mundo vê.”

Erwin Schrödinger

RESUMO

Hoje existe uma necessidade de novos polímeros com propriedades ajustadas para utilização em camadas ativas de células solares, uma vez que os materiais mais utilizados ainda não são eficientes, nem suficientemente estáveis, de modo que possam substituir os dispositivos de silício.

O poli(3-hexiltiofeno) (P3HT), é um polímero amplamente utilizado em dispositivos fotovoltaicos, e muito importante em células solares. Tem sido relatado modificações na posição 4 das suas unidades monoméricas que levaram a novos polímeros com propriedades diferentes daquele sem modificações.

O trabalho que será apresentado visou estudar as propriedades estruturais e ópticas do P3HT e possíveis alterações ocorridas devido às modificações realizadas na posição 4 de suas unidades monoméricas. Tal estudo utilizou ferramentas de cálculo de estrutura eletrônica de materiais, com os métodos PM6 e DFT.

Concluimos que o P3HT em solução e no estado sólido não é planar. Com o nosso modelo para o P3HT, através da conjunção dos métodos ZINDO-S/CIS, obtivemos um pico de absorção óptica teórico em clorofórmio de aproximadamente 385 nm, sendo este em boa concordância com o valor experimental. Em relação às substituições químicas, estudamos teoricamente 15 derivados de P3HT e os cálculos indicaram que é possível obter compostos com uma diminuição significativa do *gap* com estabilidade e solubilidade similares à do P3HT, principalmente com a ligação de átomos de oxigênio ou grupos orgânicos conjugados ao anel tiofênico.

Palavras-Chave: P3HT, células solares orgânicas, modificações químicas, modelagem de materiais.

ABSTRACT

Today there is a need for new polymers with properties adjusted for use in active layers of solar cells since the most employed materials still are not efficient nor stable enough so that they can replace the silicon devices.

The poly(3-hexylthiophene) (P3HT), is a polymer widely used in photovoltaic devices, and very important in solar cells. It has been reported modifications at position 4 of its monomeric units that led to new polymers with different properties than the pristine one.

The work that will be presented aimed to study the structural and optical properties of P3HT and possible changes due to chemical substitutions made in position 4 of the monomer units. This study used tools for calculating the electronic structure of materials, with PM6 and DFT methods.

We conclude that the P3HT, in solution and in the solid state, is not planar. With our model for the P3HT, through the combination of the ZINDO-S/CIS methods, we obtained a theoretical optical absorption peak in chloroform of about 385 nm, in good agreement with the experimental value. In relation to the chemical substitutions, we studied 15 derivatives of P3HT and the calculations indicated that it is possible to obtain compounds with a significant decrease in the gap with stability and solubility similar to that of P3HT, especially with the binding of oxygen atoms or conjugated organic groups to the thiophenic ring.

Keywords: *P3HT, organic solar cells, chemical modifications, materials modelling.*

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1.1:</i> Fórmula estrutural do P3HT.....	pg. 04
<i>Figura 1.2:</i> Fórmulas estruturais de alguns polímeros conjugados.....	pg. 05
<i>Figura 1.3:</i> Esquema da sobreposição ocorrida entre os orbitais π e π^*	pg. 06
<i>Figura 1.4:</i> Representação de um diagrama de energias de um material a) condutor, b) semicondutor e c) isolante.....	pg. 07
<i>Figura 1.5:</i> Esquema do processo de absorção e emissão óptica de uma cadeia polimérica.....	pg. 07
<i>Figura 1.6:</i> Representação de uma seção transversal de um dispositivo ITO/Polímero/Al (monocamada).....	pg. 09
<i>Figura 1.7:</i> Dissociação do éxciton na interface doador-aceitador.....	pg. 09
<i>Figura 1.8:</i> Representação de uma célula solar do tipo blenda.....	pg. 10
<i>Figura 2.1:</i> (a) Superfícies de energia potencial S_0 e S_1 em função dos ângulos diedrais para politiofenos e derivados e (b) estrutura do P3HT no estado fundamental (S_0) e excitado (S_1).....	pg. 20
<i>Figura 2.2:</i> Díades de possíveis regioregularidades para o P3HT: (a) Head-to-Head (HH), (b) Tail-toTail (TT) e (c) Head-to-Tail (HT).....	pg. 20
<i>Figura 2.3:</i> (a) Representação dos átomos que formam o ângulo diedral como referência para a medida manual, e (b) representação dos planos A e B formados por anéis distintos do dímero e os vetores utilizados para realizar o produto vetorial no programa desenvolvido em linguagem Fortran.....	pg. 23
<i>Figura 2.4:</i> Representação do processo de achatamento (planarização) de uma cadeia polimérica do P3HT realizada por outras no processamento do filme fino.....	pg. 26
<i>Figura 2.5:</i> Posição 4 do anel tiofênico do P3HT.....	pg. 27
<i>Figura 2.6:</i> 15 estruturas estudadas do P3HT substituído.....	pg. 28
<i>Figura 2.7:</i> Representação esquemática da transição vertical da absorção ($E_{\text{vert}}(\text{abs})$) e da emissão ($E_{\text{vert}}(\text{em})$) óptica ocorridas entre S_0 e S_1	pg. 30
<i>Figura 3.1:</i> Calor de formação dos 50 confôrmeros otimizados do monômero do P3HT.....	pg. 34

Figura 3.2: Estrutura dos confôrmeros de menor (06, 10, 21 e 29) e maior (23 e 34) energia do monômero do P3HT.....	pg. 35
Figura 3.3: Ângulos diedrais dos 200 confôrmeros otimizados do dímero do P3HT.....	pg. 39
Figura 3.4: Módulo dos ângulos diedrais dos 200 confôrmeros otimizados do dímero do P3HT.....	pg. 40
Figura 3.5: Porcentagem de confôrmeros observados em intervalos de 20° do dímero do P3HT.....	pg. 41
Figura 3.6: Três dos confôrmeros mais estáveis obtidos para o dímero do P3HT.....	pg. 41
Figura 3.7: Calor de formação dos 50 confôrmeros otimizados do tetrâmero do P3HT...	pg. 43
Figura 3.8: Visão frontal e lateral dos dois confôrmeros mais estáveis do tetrâmero do P3HT.....	pg. 43
Figura 3.9: Visão frontal e lateral dos oligômeros após a otimização.....	pg. 46
Figura 3.10: Comportamento do ângulo diedral médio em relação ao aumento de unidades monoméricas do P3HT para disposições das ramificações laterais do (a) Tipo 1 e (b) 2.....	pg. 48
Figura 3.11: Extrapolação do pico máximo de absorção óptica do P3HT em solução para disposições das ramificações laterais do (a) Tipo 1 e (b) Tipo 2.....	pg. 50
Figura 3.12: Extrapolação das energias de transição vertical do P3HT em solução fazendo o uso de ajustes lineares.....	pg. 52
Figura 3.13: Extrapolação das energias de transição vertical do P3HT em solução fazendo o uso de ajustes polinomiais do 3° grau.....	pg. 54
Figura 3.14: Extrapolação das energias de transição vertical do P3HT em solução fazendo o uso da equação 2.16.....	pg. 55
Figura 3.15: Extrapolação das energias de transição vertical do P3HT em solução fazendo o uso da equação 2.19.....	pg. 57
Figura 3.16: Extrapolação dos picos máximos de absorção óptica do P3HT com determinados incrementos no ângulo diedral para estruturas do (a) Tipo 1 e (b) Tipo 2.....	pg. 62
Figura 3.17: Evolução dos picos máximos de absorção óptica do P3HT em função dos incrementos no ângulo diedral para estruturas do (a) Tipo 1 e (b) Tipo 2.....	pg. 65

Figura 3.18: Evolução dos picos máximos de absorção óptica do P3HT em função dos incrementos no ângulo diedral em um intervalo de 0° a 40° para estruturas do (a) Tipo 1 e (b) Tipo 2.....	pg. 66
Figura 3.19: (a) <i>Gap</i> e (b) PI obtido para as substituições no P3HT realizadas através substituintes menores e não conjugados, que contém um semi-metal (P3HT-SH, P3HT-OH, P3HT-NH ₂ , P3HT-PH ₂ , e P3HT-CH ₃) em função da eletronegatividade do substituinte.....	pg. 73
Figura 3.20: <i>Gap</i> obtido em relação (a) à quantidade de carbonos e (b) ao ângulo diedral médio obtidos para as estruturas com ramificações alquílicas inseridas na posição 4.....	pg. 75
Figura 3.21: Momento de dipolo obtido em relação à quantidade de carbonos nas ramificações alquílicas inseridas na posição 4.....	pg. 75
Figura 3.22: <i>Gap</i> obtido em função dos ângulos diedrais médios das estruturas estudadas.....	pg. 77
Figura A.1: Módulo dos ângulos diedrais dos 200 confôrmeros otimizados do dímero do tiofeno.....	pg. 89
Figura A.2: Porcentagem de estruturas observadas em intervalos de 20° do dímero do tiofeno.....	pg. 90
Figura A.3: (a) Dímero de menor energia e (b) de maior energia do politiofeno.....	pg. 90
Figura A.4: Módulo dos ângulos diedrais dos 200 confôrmeros otimizados do dímero do P3MT.....	pg. 91
Figura A.5: Porcentagem de estruturas observadas em intervalos de 20° do dímero do P3MT.....	pg. 92
Figura A.6: (a) Dímero de menor energia e (b) de maior energia do P3MT.....	pg. 92
Figura C.1: Estruturas otimizadas dos derivados do P3HT. Temos: (a) P3HT-Cl, (b) P3HT-Br, (c) P3HT-F, (d) P3HT-SH, (e) P3HT-OH, (f) P3HT-PH ₂ , (g) P3HT-NH ₂ , (h) P3HT-CH ₃ , (i) P3HT-C ₂ H ₅ , (j) P3HT-C ₃ H ₇ , (k) P3HT-C ₄ H ₉ , (l) P3HT-CN, (m) P3HT-Ph, (n) P3HT-TPA e (o) P3HT-PV.....	pg. 98

LISTA DE TABELAS

- Tabela 3.1:*** Alguns resultados selecionados dos confôrmeros de maior e menor energia do monômero do P3HT.....pg. 36
- Tabela 3.2:*** Resultados dos cálculos de propriedades ópticas confôrmeros de maior e menor energia do monômero do P3HT.....pg. 37
- Tabela 3.3:*** Resultados obtidos dos cálculos realizados com o monômero do politiofeno.....pg. 38
- Tabela 3.4:*** Alguns resultados obtidos no estudo do tetrâmero do P3HT.....pg. 45
- Tabela 3.5:*** Resultados obtidos para os ângulos diedrais médios dos oligômeros do P3HT.....pg. 47
- Tabela 3.6:*** Dados do ajuste exponencial realizado para o ângulo diedral médio dos oligômeros.....pg. 48
- Tabela 3.7:*** Resultados obtidos para as propriedades ópticas dos oligômeros de P3HT....pg. 49
- Tabela 3.8:*** Dados do ajuste realizado para os picos máximos de absorção óptica através da Equação 2.14 para o P3HT.....pg. 50
- Tabela 3.9:*** Dados dos ajustes lineares realizados para as energias de transição vertical do P3HT.....pg. 51
- Tabela 3.10:*** Dados dos ajustes polinomiais de 3° grau realizados para as energias de transição vertical do P3HT.....pg. 53
- Tabela 3.11:*** Dados do ajuste realizado para as energias de transição vertical através da Equação 2.16 para o P3HT.....pg. 56
- Tabela 3.12:*** Dados do ajuste realizado para as energias de transição vertical através da Equação 2.19 para o P3HT.....pg. 57
- Tabela 3.13:*** Resultados obtidos para as energias de transição vertical de acordo com as metodologias descritas na Seção 2.7.....pg. 58
- Tabela 3.14:*** Resultados obtidos para o n_{ef} através das Equações 2.15 e 2.17.....pg. 59
- Tabela 3.15(a):*** Resultados obtidos para as extrapolações do pico máximo de absorção óptica em relação aos incrementos ocorridos no ângulo diedral para a estrutura do Tipo 1.....pg. 62
- Tabela 3.15(b):*** Resultados obtidos para as extrapolações do pico máximo de absorção

óptica em relação aos incrementos ocorridos no ângulo diedral para a estrutura do Tipo 2.....	pg. 63
Tabela 3.16(a): Ângulos médios obtidos para as estruturas do Tipo 1 após a adição de incrementos no ângulo diedral.....	pg. 63
Tabela 3.16(b): Ângulos médios obtidos para as estruturas do Tipo 2 após a adição de incrementos no ângulo diedral.....	pg. 64
Tabela 3.17: Dados do ajuste linear para o pico máximo de absorção óptica para a região de incrementos de 0° a 40° para as estruturas do Tipo 1 e 2.....	pg. 65
Tabela 3.18: Dados da estrutura eletrônica do P3HT e seus derivados.....	pg. 69
Tabela 3.19: Ângulos diedrais médios obtidos para as estruturas substituídas do P3HT com ramificações alquílicas.....	pg. 74
Tabela 3.20: Ângulos diedrais médios do P3HT e seus derivados.....	pg. 76
Tabela B.1: Distribuição dos ângulos diedrais em cada díade dos oligômeros do P3HT do Tipo 1.....	pg. 95
Tabela B.2: Distribuição dos ângulos diedrais em cada díade dos oligômeros do P3HT do Tipo 2.....	pg. 96
Tabela B.3: Desvio nos ângulos diedrais dos oligômeros do Tipo 1 e 2 em comparação com o ângulo médio obtido nos estudo do dímero do P3HT.....	pg. 97
Tabela C.1: Distribuição dos ângulos diedrais em cada díade dos decâmeros do P3HT substituídos.....	pg. 102

LISTA DE SÍMBOLOS

BC: Banda de Condução

BV: Banda de Valência

CIS: *Configuration Interaction Singles*

COSMO: *Conductor-like Screening Model*

DFT: *Density Functional Theory*

DM: Dinâmica Molecular

FTO: Óxido de Estanho Dopado com Flúor

HH: *Head-to-Head*

HOMO: *Highest Occupied Molecular Orbital*

HT: *Head-to-Tail*

HT-HT: *Head-to-Tail-Head-to-Tail*

INDO: *Intermediate Neglect of Differential Overlap Aproximation*

ITO: Óxido de Índio Estanho

LUMO: *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*

MM: Mecânica Molecular

n: Quantidade de Unidades Monoméricas

N: Quantidade de Ligações Duplas ao longo da Cadeia Principal

NDDO: *Neglect of Diatomic Differential Overlap Aproximation*

n_{ef}: Comprimento de Conjugação Efetivo

n_{MC}: Comprimento de Cadeia Máxima Conduativa

P3HT: poli(3-hexiltiofeno)

P3MT: poli(3-metiltiofeno)

PI: Potencial de Ionização

PM3: Parametric Method 3

PM6: Parametric Method 6

RHF: *Restrict Hartree-Fock*

SA: *Simulated Annealing*

SAS: Superfície Acessível do Solvente

SCF: *Self-Consistent Field*

TD-DFT: *Time Dependent Density Functional Theory*

TO: Óxido de Estanho

TT: *Tail-to-Tail*

TW: Terawatts

ZINDO/S: *Zerner's Intermediate Neglect of Differential Overlap Spectroscopy*

SUMÁRIO

1. Introdução	pg. 01
1.1 Motivação do Estudo.....	pg. 01
1.2 Polímeros Condutores.....	pg. 05
1.3 Células Solares Orgânicas: Aspectos Gerais.....	pg. 08
2. Metodologia	pg. 11
2.1 Métodos Teóricos.....	pg. 11
2.1.1 Dinâmica Molecular e <i>Simulated Annealing</i> -DM/SA.....	pg. 11
2.1.2 <i>Parametric Method 6</i> – PM6.....	pg. 13
2.1.3 <i>Conductor-like Screening Model</i> – COSMO.....	pg. 14
2.1.4 <i>Zerner's Intermediate Neglect of Differential Overlap Spectroscopy</i> em conjunção com <i>Configuration Interaction Singles</i> (ZINDO/S-CIS).....	pg. 15
2.1.5 <i>Density Functional Theory</i> – DFT.....	pg. 16
2.2 Estudo Conformacional.....	pg. 19
2.2.1 Aspectos Gerais do P3HT.....	pg. 19
2.2.2 Obtenção e Otimização das Estruturas Estudadas em Solução.....	pg. 21
2.2.2.1 Monômero.....	pg. 21
2.2.2.2 Dímero.....	pg. 22
2.2.2.3 Tetrâmero.....	pg. 24
2.2.2.4 Oligômeros.....	pg. 25
2.2.3 Obtenção das Estruturas Estudadas no Estado Sólido.....	pg. 25
2.2.4 Obtenção e Otimização das Estruturas Estudadas com Substituições Químicas.....	pg. 27
2.3 Estudo de Propriedades Ópticas.....	pg. 29
3. Resultados e Discussão	pg. 34
3.1 Estudo do P3HT.....	pg. 34
3.1.1 Estudo Conformacional em Solução.....	pg. 34
3.1.1.1 Monômero.....	pg. 34
3.1.1.2 Dímero.....	pg. 38

3.1.1.3 Tetrâmero.....	pg. 42
3.1.1.4 Oligômeros.....	pg. 45
3.1.2 Propriedades Ópticas do P3HT em Solução.....	pg. 48
3.1.3 Propriedades Ópticas e Estruturais do P3HT no Estado Sólido.....	pg. 61
3.2 Estudo do P3HT com Substituições Químicas.....	pg. 67
3.2.1 Análise das Variações Ocorridas nas Propriedades Eletrônicas dos Derivados do P3HT.....	pg. 68
3.2.2 Análise das Correlações Encontradas entre as Propriedades Eletrônicas dos Derivados do P3HT e Propriedades Intrínsecas dos Substituintes.....	pg. 72
4. Conclusões.....	pg. 78
Referências Bibliográficas.....	pg. 81
Apêndice A – Estudo do Dímero do Politiofeno e Poli(3-metiltiofeno).....	pg. 88
A.1 Estudo do Dímero do Politiofeno.....	pg. 88
A.2 Estudo do Dímero do Poli(3-metiltiofeno) – P3MT.....	pg. 90
A.3 Conclusões.....	pg. 93
Apêndice B – Distribuição dos Ângulos Diedrais nos Oligômeros Obtidos para o P3HT em Solução.....	pg. 94
Apêndice C – Resultados Complementares Obtidos no Estudo dos 15 Derivados do P3HT.....	pg. 98
C.1 Estruturas Obtidas para as 15 Substituições realizadas no P3HT após a Otimização de Geometria.....	pg. 98
C.2 Distribuição dos Ângulos Diedrais nas Estruturas Estudadas com Substituições Químicas.....	pg. 102
Apêndice D – Artigos Resultantes deste Trabalho de Mestrado.....	pg. 105

1. Introdução

1.1 Motivação do Estudo

Atualmente, o uso das principais fontes de energia (petróleo, carvão, urânio) tem nos forçado a substituí-las pelas fontes de energia renováveis. Por exemplo, pesquisas recentes estimam que um inevitável declínio da taxa de produção de petróleo é esperado começar dentro de 10 a 20 anos, acarretando assim um aumento considerável no preço. Portanto, a introdução de fontes de energias renováveis, tais como o uso da energia solar (células solares), eólica, hidráulica, maremotriz, biocombustível, entre outras, torna-se cada vez mais favorecida e necessária [1].

O consumo de energia mundial em média é de 13 terawatts (TW) de potência. Estima-se que no ano de 2050, considerando o crescimento da população mundial e a melhoria da qualidade de vida dos países em desenvolvimento, este consumo poderá aumentar para 30 TW. Se esta potência fosse gerada pela queima de combustíveis fósseis, a concentração de dióxido de carbono na atmosfera iria mais do que duplicar, com consequências indesejáveis. Um dos maiores desafios para os pesquisadores da área é encontrar uma maneira de suprir esta necessidade mundial de 30 TW de potência sem liberar CO₂ na atmosfera [2].

O fornecimento de energia advinda do sol, com uma incidência em torno de 120.000 TW sobre a superfície terrestre, mostra-se uma potência mais do que suficiente se tecnologias eficientes forem desenvolvidas para o seu aproveitamento. Deste modo, a comunidade científica voltou os olhos para o uso de células solares, que tem o papel de converter esta energia solar em energia elétrica.

Nos dias atuais, apenas uma pequena fração de energia é gerada através destes sistemas, devido principalmente ao custo de produção das células, que ainda é muito elevado. Mais de 95 % destas células são feitas de silício cristalino, que apresenta uma eficiência em torno de 30% na conversão de energia solar em elétrica [1] e um custo de aproximadamente R\$ 700/m² [2]. Os altos custos destas células solares inorgânicas estão relacionados ao custo dos métodos de processamento das mesmas, que exigem altas temperaturas (400 a 1.400 °C), alta pureza da matéria-prima, polimento e processos que utilizam alto vácuo entre outros, levando a um encarecimento do produto final. Se o custo de produção pudesse ser reduzido, a

energia solar não seria apenas ecologicamente como também economicamente favorável.

Com as questões do alto custo de células solares produzidas com silício cristalino, tentativas de encontrar materiais que tenham seus produtos finais pós-processados mais baratos e com eficiência comparável aos de células solares convencionais, os pesquisadores da área vem encontrando uma alternativa com o surgimento de semicondutores orgânicos, mais especificamente os poliméricos [3-6]. Os materiais poliméricos, comumente chamados de plásticos, têm uma enorme variedade de aplicações em nossa vida diária. Tais materiais consistem de moléculas com estrutura de cadeias longas, formadas pela repetição de unidades mais simples, chamadas monômeros. Estas cadeias são formadas principalmente por átomos de carbono e hidrogênio, e por isso os polímeros são em geral materiais orgânicos. A riqueza dos polímeros decorre do fato de que pequenas alterações na constituição dos monômeros resultam em profundas modificações em suas propriedades físico-químicas [5].

Materiais poliméricos, em muitos casos, apresentam propriedades mecânicas muito interessantes, como flexibilidade, além de poderem ser processados com relativa facilidade utilizando processos pouco dispendiosos tecnologicamente [7]. Como os plásticos tradicionais são isolantes, causou grande surpresa no fim da década de 1970 a descoberta da condutividade do polímero poliacetileno dopado com iodo por H. Shirakawa e seus colaboradores [5, 6]. A partir daí, novos polímeros condutores de eletricidade têm sido descobertos e estudados apresentando propriedades elétricas que se assemelham às de metais, de semicondutores ou mesmo de supercondutores. Com as características citadas acima associadas à demonstração de que polímeros podem se tornar condutores elétricos e mais recentemente, de que polímeros conjugados podem constituir a camada ativa de diodos emissores de luz (LEDs), desencadeou-se uma atividade de pesquisa muito intensa nessa classe de materiais. Diversos tipos de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos utilizando polímeros conjugados já foram demonstrados, incluindo, além de LEDs, transistores, optoacopladores, fotodiodos, triodos, reguladores de voltagem e até mesmo lasers [3-5].

As primeiras células solares que utilizavam polímeros como camada ativa foram feitas em estrutura bicamada com a utilização de dois polímeros conjugados em 1986 por C.W Tang [8]. Em 1993, N. S. Sariciftci e colaboradores apresentaram a utilização de fulereno para o aumento significativo de eficiência das células, a chamada heterojunção [1, 2]. Atualmente, as células solares orgânicas têm apresentando uma eficiência de 9% para a conversão de energia solar em elétrica, com uma estimativa de que se atinja até 11% dentro de 2-3 anos [9].

Observando a grande utilização dos polímeros em células solares que se utilizam de materiais orgânicos como camada ativa [2, 4-6, 9-11], onde apresentam muitas vantagens sobre aquelas baseadas em materiais inorgânicos, nos deparamos com o maior problema até o momento: a eficiência e o tempo de vida ainda são bem menores em comparação com as células solares que utilizam o silício cristalino. Estes semicondutores poliméricos tem um tempo de vida operacional estimado em 20.000 horas e há vários fatores que influenciam a eficiência destes materiais, como a estrutura do polímero, a morfologia do filme fino, a dissociação de cargas e isolamento do ar atmosférico, entre outros. Também é enfatizado que uma boa eficiência e um longo tempo de vida atualmente não são observados no mesmo material orgânico, incitando a comunidade científica em uma busca de novos materiais que combinem o máximo de propriedades desejáveis, como a fácil processabilidade, boa estabilidade, eficiência, tempo de operação e baixo custo [3].

A maioria dos materiais poliméricos utilizados em células solares geralmente têm um *gap* maior que 2 eV (em torno de 620 nm) o que possibilita a colheita em no máximo 30% do espectro solar disponível. Uma forma de aumentar a eficiência destes materiais é proposta por S. Günes et al [4]: pode-se tentar fazer com que tais materiais possam fazer a colheita de um maior espectro da energia solar incidente via diminuição do *gap* do polímero. Este fato proporcionaria um aumento no número de fótons coletados e elétrons promovidos para os orbitais desocupados do polímero, favorecendo uma maior densidade de corrente elétrica no dispositivo [3, 4].

De acordo com o proposto por S. Günes et al, há de se ressaltar que abre-se um vasto campo de estudos por parte da modelagem computacional de materiais, focando em estudos que possam procurar formas de variar o *gap* de um material acarretando em uma variação da faixa de colheita do espectro solar incidente. Tal fato torna-se interessante partindo da premissa que, através da modelagem computacional de materiais, é possível fazer previsões de novos materiais poliméricos sem que os mesmos já tenham sido processados, fornecendo algumas propostas de modificações que venham a apresentar um material mais atrativo ou não para ser realmente processado.

O trabalho que foi desenvolvido e será logo mais apresentado partiu das seguintes ideias discutidas acima: 1º) pequenas modificações nas unidades monoméricas dos polímeros podem acarretar em profundas modificações nas propriedades do mesmo; 2º) para uma melhora na eficiência de tais materiais poliméricos utilizados em células solares pode-se partir

de uma diminuição do seu *gap* e 3°) a modelagem computacional de materiais é uma ferramenta interessante para tal estudo, sendo que através dela podemos estudar possíveis modificações nos materiais poliméricos e alterações ocorridas no *gap*. Em suma, se alterarmos a estrutura das unidades monoméricas de um determinado polímero, observaremos modificações em sua estrutura eletrônica, acarretando possivelmente em uma modificação no seu *gap*. Para tal análise, pode-se utilizar de ferramentas de modelagem computacional de materiais.

Para tal estudo, optou-se por escolher o polímero conjugado poli(3-hexiltiofeno), mais conhecido pela sigla P3HT, devido ao seu amplo uso em células solares orgânicas, tanto nos tipos monocamada, bicamada, blendas, *double cable*, entre outras [3, 4, 6, 11, 12]. O P3HT tem em sua unidade de repetição um anel tiofênico e uma ramificação hexil (uma alquila) ligada na posição 3 do anel; há também relatos de ramificações maiores como o octil, decil e dodecil [1,4]. O P3HT é apresentado na Figura 1.1.

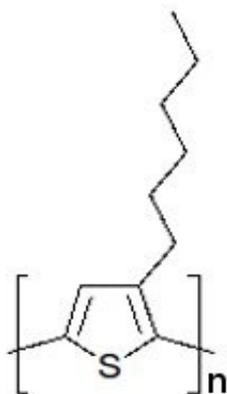


Figura 1.1: Fórmula estrutural do P3HT.

O P3HT é um polímero derivado do politiofeno, mas ao contrário deste último, é solúvel em solventes orgânicos [3, 11, 13]; tem mostrado ter uma maior estabilidade e tempo de vida de uso considerável em comparação com os outros polímeros utilizados em células solares (MEH-PPV, MDMO-PPV, etc), o que torna seu uso mais atrativo [4, 6, 9, 11, 12]. Outro fato que torna o P3HT interessante para tal estudo é que já foi relatado na literatura [14, 15] modificações nas propriedades deste polímero via substituições eletrofílicas na posição 4, enfatizando a possibilidade de se obter novos substituintes em tal posição .

O trabalho que será apresentado procurou investigar a estrutura eletrônica, propriedades ópticas e os efeitos de modificações químicas na estrutura do polímero P3HT

empregando métodos de cálculo da estrutura eletrônica de materiais. Para isso, este trabalho passou pelas seguintes etapas: um estudo estrutural do polímero no solvente e no estado sólido, etapa que compreende a procura de um modelo para o P3HT e a avaliação dos métodos teóricos de obtenção das propriedades ópticas propostos na literatura [16-20] e posteriormente a realização do estudo de substituições químicas no polímero almejando variações relevantes na estrutura eletrônica.

1.2 Polímeros Condutores

Os polímeros condutores pertencem à classe dos polímeros conjugados. Estes materiais combinam propriedades ópticas e elétricas de semicondutores com as propriedades mecânicas e as vantagens de processamento de polímeros. Na Figura 1.2 são apresentados alguns dos polímeros mais conhecidos desta classe de materiais.

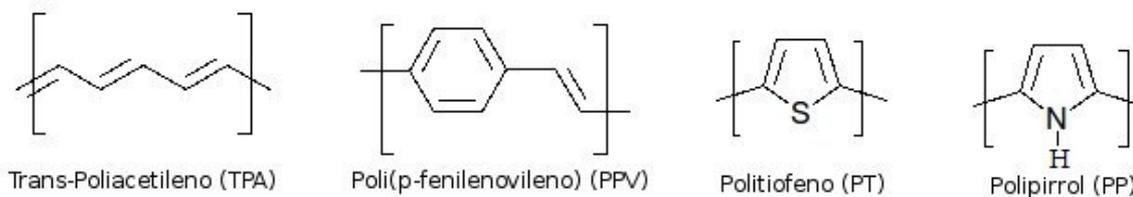


Figura 1.2: Fórmulas estruturais de alguns polímeros conjugados.

Os polímeros conjugados apresentam alternância de ligações químicas simples e duplas ao longo de sua cadeia, sendo que a ligação π é responsável pelas propriedades que tornam esses materiais candidatos potenciais para aplicações em optoeletrônica.

Utilizando terminologias da física do estado sólido, é dito que a interação entre os orbitais π (formação de uma banda π) assemelha-se à uma banda de valência (BV) e a interação entre os orbitais π^* (formação de uma banda π^*) assemelha-se à uma banda de condução (BC) (Figura 1.3) [2, 5]. A primeira delas possui todos os estados eletrônicos ocupados e a segunda, todos os estados eletrônicos desocupados que possibilitam o deslocamento de cargas pelo material. Também é importante enfatizar que o sistema de bandas contínuas é apenas uma aproximação para as cadeias poliméricas idealizadas, onde efeitos de fronteiras e defeitos configuracionais são negligenciados, sendo que dados

experimentais apontam que defeitos físicos aleatórios frequentemente produzem torções na cadeia principal, não permitindo que o sistema π se estenda efetivamente pela cadeia inteira, confinando assim a delocalização em poucas unidades de repetição [21].

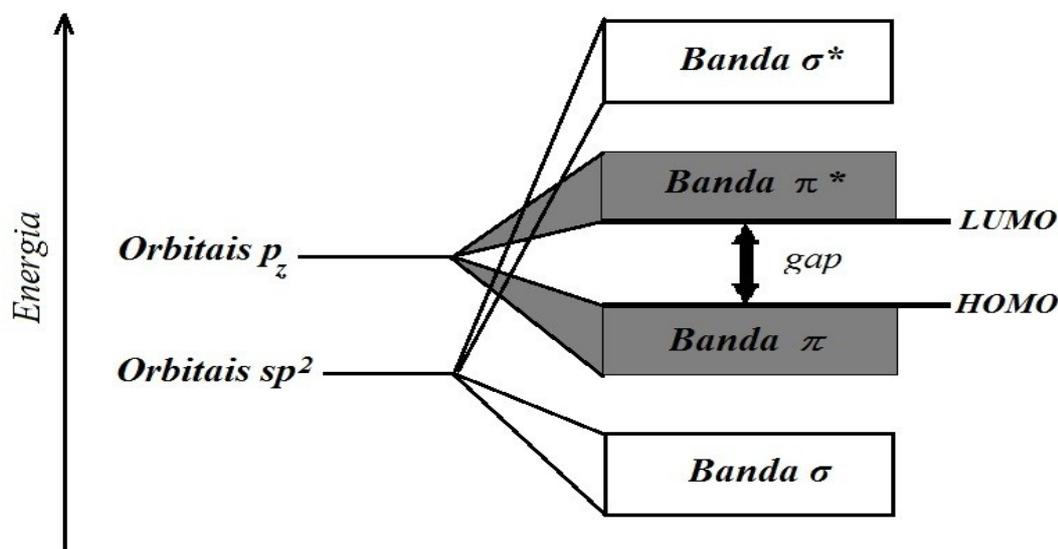


Figura 1.3: Esquema da sobreposição ocorrida entre os orbitais π e π^* . As sobreposições produzem estados eletrônicos semelhantes a uma estrutura de bandas.

A diferença de energia entre os orbitais HOMO (do inglês *highest occupied molecular orbital*) e LUMO (do inglês *lowest unoccupied molecular orbital*) gera uma banda de energia proibida, sendo esta diferença chamada lacuna de energia ou *gap*. A presença de *gaps* relativamente baixos (ou a sua ausência) possibilitam que os materiais possam ser classificados em isolantes (*gaps* acima de 3 eV), condutores (não apresenta separação entre as bandas de valência e condução) ou semicondutores (*gaps* de, no máximo, 3 eV), como indicado na Figura 1.4. Como os polímeros condutores apresentam *gaps* entre 2 e 3 eV, tais materiais são classificados como semicondutores [22].

Em relação à emissão ou absorção de radiação eletromagnética, polímeros conjugados orgânicos podem apresentar altos coeficientes de absorção, superiores a 10^5 cm^{-1} , o que os tornam bons cromóforos para aplicações optoeletrônicas. Neles a absorção de um fóton transfere um elétron da banda de valência para a banda de condução e na sequência, como isso implica numa redistribuição da densidade eletrônica, ocorre uma relaxação elástica da cadeia (ou segmento de cadeia) polimérica, que corresponde a um forte acoplamento elétron-fônon. Como consequência, se o elétron retornar a banda de valência, o fará de um nível energeticamente mais baixo e emitirá um fóton de energia menor que a daquele absorvido

(Figura 1.5). Por essa razão, picos do espectro de fotoluminescência de polímeros conjugados normalmente são deslocados para maiores comprimentos de onda (menores energias), quando comparados aos do espectro de absorbância [2, 3, 5, 6,].

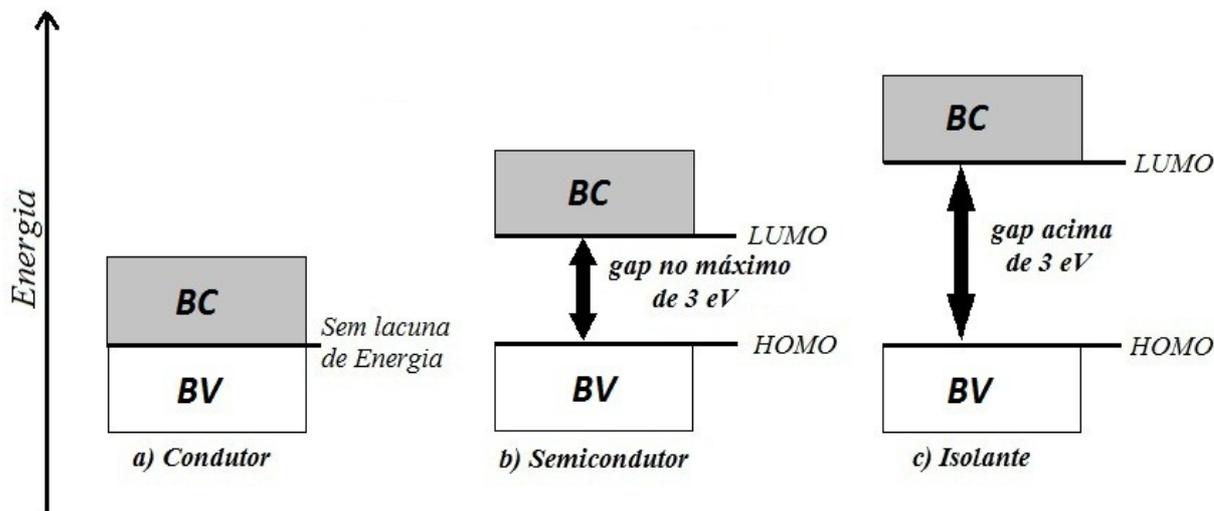


Figura 1.4: Representação de um diagrama de energias de um material a) condutor, b) semicondutor e c) isolante. De forma análoga semicondutores inorgânicos, os polímeros conjugados apresentam um gap de energia que separa a BV (originada pelos orbitais π) da BC (originada pelos orbitais π^*). Os limites dessas bandas, correspondem respectivamente ao HOMO e ao LUMO.

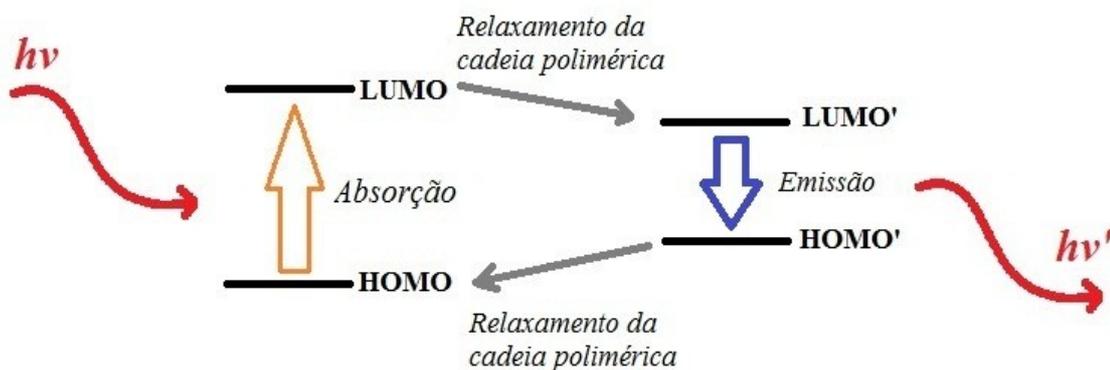


Figura 1.5: Esquema do processo de absorção e emissão óptica de uma cadeia polimérica. Quando a cadeia polimérica em seu estado fundamental absorve fótons de energia $h\nu$, os elétrons são promovidos do orbital HOMO para o LUMO; ocorre um relaxamento da cadeia polimérica (atinge o estado excitado) deslocando os orbitais de fronteira para $LUMO'$ e $HOMO'$, sendo que nestes ocorre a emissão de fótons de energia $h\nu'$. Após este processo, a cadeia polimérica relaxa novamente voltando ao seu estado fundamental.

1.3 Células Solares Orgânicas: Aspectos Gerais

Para o funcionamento de uma célula solar orgânica, é necessário que o material absorva fótons com energia maior ou igual ao *gap* do material; com isso elétrons são promovidos do orbital molecular mais alto ocupado (HOMO) para o orbital molecular mais baixo desocupado (LUMO). Assim, a “falta de um elétron” (ou buraco) no nível HOMO e o elétron do nível LUMO formam um par de portadores de carga ligados pela atração de Coulomb, também chamado éxciton. Na formação da corrente elétrica, esses éxcitons devem ser dissociados na forma de cargas livres para serem coletadas pelos eletrodos metálicos. A dissociação do éxciton é um processo que ocorre em regiões de alto campo elétrico, que normalmente são encontradas próximo de uma interface polímero/metalo ou na presença de moléculas de oxigênio atuando como armadilha para elétrons. Após a geração de portadores de carga, o excesso de energia dos portadores (no caso os fótons com energias maiores que o *gap*) será dissipada por interações com a rede (fônons) [1-4, 6,].

Embora os polímeros conjugados apresentem alto coeficiente de absorção ($> 10^5 \text{ cm}^{-1}$) somente uma pequena fração da luz absorvida contribui para a fotocorrente, basicamente nas regiões onde os éxcitons são criados e podem difundir até um eletrodo metálico. O tamanho dessa zona próxima à interface é dado pelo comprimento de difusão do éxciton (da ordem de 10 – 20 nm) e é chamado de “região ativa” do dispositivo [4].

A célula solar orgânica mais simples é composta por uma única camada semicondutora orgânica (polímero) disposta entre dois eletrodos com diferentes funções trabalho (dispositivo monocamada), como mostrado na Figura 1.6. O primeiro eletrodo deve ser transparente para permitir a entrada de luz no dispositivo e os mais utilizados são feitos de FTO (óxido de estanho dopado com flúor), ITO (óxido de índio estanho) e TO (óxido de estanho). O segundo eletrodo geralmente é de alumínio (Al)(metais como cálcio, ouro e magnésio também podem ser utilizados) [1, 3, 6, 12].

Dispositivos monocamadas não são muito eficientes, pois a dissociação dos éxcitons não ocorre facilmente. Um conceito muito utilizado em dispositivos fotovoltaicos para contornar os problemas das baixas eficiências é o dispositivo bicamada. A ideia é utilizar dois materiais com diferentes valores de afinidade eletrônica e potencial de ionização como camada fotossensível, também chamada de camada ativa. Isso favorece a dissociação do

éxciton: o elétron será aceito pelo material com maior eletroafinidade e o buraco pelo material com menor potencial de ionização.

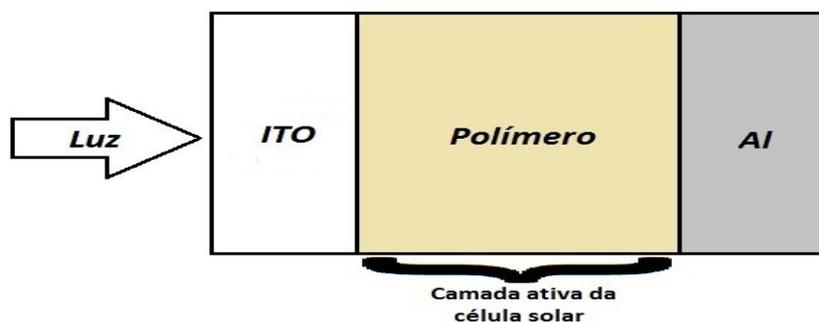


Figura 1.6: Representação de uma seção transversal de um dispositivo ITO/Polímero/Al (monocamada).

Na figura 1.7, é ilustrado o conceito de um dispositivo bicamada e a dissociação do éxciton. A molécula doadora é excitada e o elétron é promovido do HOMO para o LUMO (seta para cima) deixando um buraco para trás (formação do éxciton). O elétron e o buraco podem recombinar produzindo luminescência, ou eles podem se dissociar. Se o LUMO do aceitador é suficientemente menor que o LUMO do doador, o elétron excitado relaxa para o LUMO do aceitador e neste caminho separa-se do buraco. De fato, a separação de cargas é muito mais eficiente na interface doador/aceitador do que na interface com o eletrodo dos dispositivos monocamadas. Tais bicamadas podem ser um conjunto polímero/polímero, polímero/fulereno, polímero/dióxido de titânio, entre outros [12].

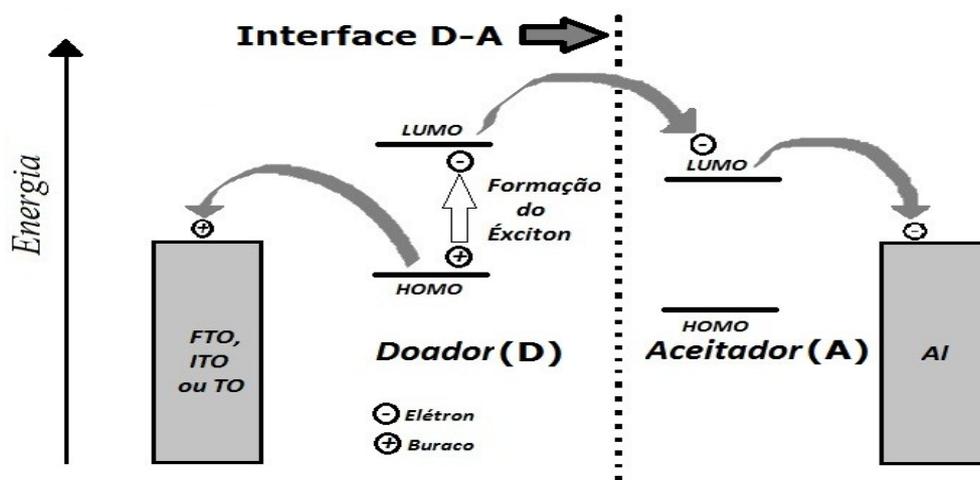


Figura 1.7: Dissociação do éxciton na interface doador-aceitador. O elétron vai para a camada aceitadora enquanto que os buracos ficam na camada doadora.

Outro tipo de célula solar orgânica, a mais eficiente na atualidade, é a chamada de *bulk heterojunction* ou blenda [4, 12]. Nesta, a camada ativa é feita por uma mistura de um polímero doador de elétrons com outro tipo de material aceitador de elétrons em um mesmo solvente e, a partir desta solução, o filme é processado. A ideia é criar uma rede interpenetrante entre os materiais que facilita a dissociação dos éxcitons. Geralmente a separação de fase entre eles tem que ser da ordem do comprimento de difusão dos éxcitons para facilitar a dissociação em forma de cargas livres. Um dos maiores desafios é conseguir um filme a partir da blenda com tais fases totalmente ordenadas, pois tal controle é difícil de ser realizado, uma vez que aglomerações dos materiais podem ocorrer em várias regiões. Tais blendas podem ser feitas em uma combinação polímero/polímero, polímero/fulereno (atualmente a mais eficiente e mais barata), polímero/dióxido de titânio, polímero/sulfeto de cádmio, entre outros [4, 12]. Na Figura 1.8 é apresentada uma representação deste tipo de célula solar com a camada ativa desordenada.

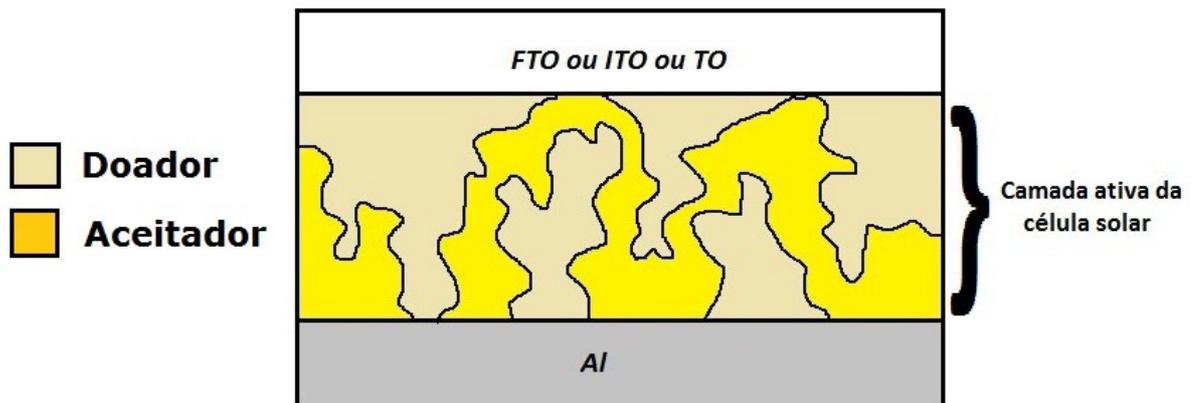


Figura 1.8: Representação de uma célula solar do tipo blenda. Na camada ativa observa-se aglomerações dos constituintes em várias regiões.

Há também outros tipos de células solares orgânicas [12], como, por exemplo, as do tipo *double cable*, mas os mesmos não serão apresentados aqui devido ao seu menor uso na atualidade. Os tipos apresentados acima são os mais comuns [1, 3-6, 9, 11, 12].

2. Metodologia

Nesta seção é feita uma abordagem dos métodos teóricos utilizados para o desenvolvimento deste trabalho, bem como uma explicação de como foi realizada cada etapa para a obtenção do modelo do P3HT e seus derivados.

2.1 Métodos Teóricos

2.1.1 Dinâmica Molecular e *Simulated Annealing* – DM/SA

A Dinâmica Molecular (DM) é um método de simulação computacional na qual sucessivas configurações de um sistema são geradas pela resolução das equações de movimento de Newton de acordo com um determinado potencial e tempo pré determinado [23]. O resultado é uma trajetória que especifica como as posições e velocidades das partículas de um sistema variam com o tempo.

Esta metodologia fornece informações sobre o comportamento microscópico dos átomos de um sistema dependente do tempo. Mas, para se obter informações macroscópicas de interesse, pode-se aplicar métodos de mecânica estatística, que tem a função de calcular propriedades observáveis macroscópicas (como pressão, energia interna, temperatura, entropia, etc) a partir de propriedades microscópicas [24].

A trajetória é obtida resolvendo a equação diferencial incorporada na segunda lei de Newton ($\vec{F} = m \vec{a}$) para um sistema de N partículas interagentes:

$$\frac{\partial^2 \vec{r}_i}{\partial t^2} = \frac{\vec{F}_i}{m_i} \quad (\text{Equação 2.1})$$

sendo que m_i , \vec{r}_i e \vec{F}_i representam respectivamente a massa, o vetor posição e o vetor força resultante sobre o i -ésimo átomo ou molécula do sistema; t representa o tempo da simulação.

As componentes da força resultante sobre cada partícula i é dada por:

$$F_{xi} = -\frac{\partial V}{\partial x_i} \quad (\text{Equação 2.2})$$

sendo que V é o potencial de interação entre as partículas, denominado campo de força, devidamente parametrizado para descrever as ligações entre os átomos; x_i representa uma das 3 componentes do vetor posição do i -ésimo átomo ou molécula.

Na simulação da trajetória do sistema, uma vez definido o campo de força, as novas posições e velocidades das partículas dependem de suas posições e velocidades iniciais. A partir daí, tomando-se determinados intervalos de tempo Δt , comumente chamado de passo da simulação, pode-se descrever a evolução do sistema através da integração das equações de movimento. O método de integração mais simples e mais utilizado é o algoritmo de Verlet [23].

A temperatura do sistema está vinculada à energia cinética média das partículas, e esta última, vinculadas às velocidades calculadas. Deste modo, se aumentarmos a temperatura de simulação de um sistema, automaticamente estaremos aumentando a velocidade de propagação das partículas constituintes, aumentando a entropia do mesmo. A partir desta ideia, há uma técnica dentro da DM amplamente utilizada, que é conhecida como *Simulated Annealing* (SA) [23, 25]

Neste trabalho, a SA é basicamente utilizada para procurar estruturas moleculares que estão ou não na vizinhança de um mínimo global da superfície de energia potencial através de um análogo “reservatório térmico” de temperaturas variáveis. Logo, utilizando a SA podemos gerar uma gama de estruturas iniciais em vários pontos da superfície de energia potencial.

A ideia da SA foca no aumento sucessivo da energia total do sistema através de um aumento da temperatura do ambiente, para que o mesmo possa superar barreiras na superfície da energia potencial. Isso geralmente acontece da seguinte forma: constrói-se a estrutura molecular inicial que se localiza em algum ponto da superfície de energia potencial; logo após, o sistema é submetido a um tratamento térmico com uma temperatura e um tempo Δt de exposição pré-definida; assim, a cada Δt que se passa, a geometria obtida é gravada e novamente, a partir desta, o processo se repete. O número de estruturas que se deseja obter através do SA geralmente é determinada antes se iniciar o processo; as novas posições dos átomos na estrutura molecular são gerados pela DM por meio da temperatura utilizada (que interfere nas velocidades de propagação).

Deste modo, o tratamento térmico em várias temperaturas nos permite obter diferentes estruturas moleculares em vários pontos da superfície de energia potencial, que quando otimizadas, possivelmente resultará alguma estrutura molecular que estará em um mínimo global da superfície de energia potencial, sendo que tal estrutura molecular é a utilizada para estudos posteriores.

Para os cálculos de DM/SA utilizamos o software Gabedit 2.4.0 [26]; o campo de força adotado foi o AMBER [27], já implementado no Gabedit 2.4.0.

2.1.2 Parametric Method 6 – PM6

O PM6 é um método semi-empírico da família *Neglect of Diatomic Differential Overlap Approximation* (NDDO). Os principais melhoramentos que foram feitos em relação ao Parametric Method 3 (PM3) estão no modo de interação núcleo-núcleo e na adição de orbitais d nos elementos do grupo principal [28].

A precisão na previsão do PM6 nos calores de formação para os compostos de interesse em bioquímica é um pouco melhor do que Hartree-Fock ou métodos DFT/B3LYP, usando o conjunto de funções de base 6-31G(d) [28].

Neste trabalho utilizou-se o método PM6 numa abordagem *Restrict Hartree-Fock* (RHF), implementado no pacote computacional MOPAC2009 [29], a fim de se otimizar a geometria de todas as estruturas estudadas. O método também foi utilizado na obtenção de alguns dados da estrutura eletrônica de tais estruturas. A escolha do PM6 deveu-se ao fato de se notar a utilização de tal método em alguns trabalhos recentes que estudam o P3HT, apresentando resultados satisfatórios [30, 31].

O fato de utilizar um método semi-empírico para a otimização de geometria deve-se ao fato do tamanho do sistema estudado, uma vez que a utilização de métodos *ab-initio* tornaria o estudo computacionalmente dispendioso. Contudo, uma abordagem *ab-initio* também seria inviável em função do grande número de conformações avaliadas. Em adição, sabe-se que interações estéricas do tipo Van der Waals, como as esperadas entre as ramificações laterais do P3HT, não são satisfatoriamente descritas por muitos métodos de cálculos quânticos *ab-initio* e Density Functional Theory (DFT). [32, 33].

2.1.3 Conductor-like Screening Model – COSMO

Muitos processos químicos ocorrem inseridos em solventes e de fato é importante considerar como este afeta o comportamento do sistema. Por parte da modelagem computacional, simular o solvente tem sido um desafio e vários métodos tem sido propostos para simular este ambiente no entorno do sistema em estudo (soluto) [23]. Os mais comuns destes são da classe dos meios dielétricos contínuos.

Em tais métodos, basicamente o soluto é inserido em um dielétrico contínuo de permissividade ϵ ; o soluto forma uma cavidade dentro do dielétrico, onde a interface entre o soluto e o dielétrico é geralmente chamada de *superfície acessível do solvente* (SAS). Devido à distribuição de cargas do soluto, o meio dielétrico é polarizado, produzindo uma distribuição de cargas superficiais de polarização ao redor do soluto [34, 35]. Estas cargas superficiais de polarização são distribuídas igualmente em pequenos elementos de superfície da cavidade, que por sua vez produzem um potencial adicional, que é adicionado ao Hamiltoniano do sistema [23, 36].

Para o estudo apresentado, o método *Conductor-like Screening Model* (COSMO), da classe dos dielétricos contínuos, foi utilizado. Sua principal característica está em considerar a cavidade ao redor do soluto como um condutor que acaba por blindar a densidade de carga do soluto. Neste método, a cavidade condutora é construída com base no raio de Van der Waals acrescido de 20% sobre cada átomo e nela o potencial devido ao soluto e as cargas superficiais de polarização é estabelecido ser zero [36]. Tal fato dá origem a condições de contorno convenientes para determinar as cargas superficiais de polarização.

A superfície da cavidade condutora é então dividida em segmentos de área de igual densidade superficial de carga de blindagem q'_i . A fim de reproduzir o efeito dielétrico do solvente, utiliza-se um fator de correção:

$$f(\epsilon) = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon - 0,5} \quad (\text{Equação 2.3})$$

onde ϵ representa o valor da constante dielétrica do solvente a ser simulado. Assim, as cargas superficiais de polarização q_i são corrigidas para o meio dielétrico de forma que:

$$q_i = f(\epsilon) q'_i \quad (\text{Equação 2.4})$$

Como tais cargas superficiais de polarização interagem com o soluto via um potencial externo (que por sua vez é considerado no Hamiltoniano), um processo iterativo é possível em

um cálculo SCF, obtendo assim, a cada ciclo, uma nova densidade de carga do soluto e novas cargas superficiais de polarização na cavidade [23].

Os desvios entre os resultados obtidos utilizando o COSMO, devido às aproximações adotadas, já discutidas acima, são desprezíveis para constantes dielétricas ϵ maiores que 20 (1% para a água, por exemplo) e da ordem de 10% para solventes não polares com constantes dielétricas ϵ menores que 2 [36]. Um desvio de 10% está dentro do erro proveniente de se representar o solvente como um dielétrico contínuo, mas o grande ganho em termos de simplicidade matemática justifica a sua utilização [36, 37]. Utilizou-se o COSMO nos pacotes computacional MOPAC2009 e GAMESS [38].

2.1.4 *Zerner's Intermediate Neglect of Differential Overlap Spectroscopy* em conjunção com *Configuration Interaction Singles* – ZINDO/S-CIS

Em muitos estudos de modelagem molecular, tanto na fase gás como imersa em solventes, é interessante realizar cálculos de espectros de absorção teórico, como via de análise e validação de um modelo. Para isso, atualmente os métodos mais utilizados para tal fim é o *Time Dependent Density Functional Theory* (TD-DFT) [39] e o método semi-empírico *Zerner's Intermediate Neglect of Differential Overlap Spectroscopy* em conjunção com *Configuration Interaction Singles* (ZINDO/S-CIS) [40, 41]. A desvantagem de se utilizar o primeiro é o custo computacional exigido para os cálculos. A qualidade dos resultados de ambos os métodos são relevantes, apresentando desvios relativamente pequenos de seus resultados em comparação com os dados experimentais, fato que torna a conjunção ZINDO/S-CIS mais interessante para o uso, já que o custo computacional é bastante reduzido [41, 42]. Outro fato a ser ressaltado é que para materiais orgânicos cíclicos, a conjunção ZINDO/S-CIS vem apresentando melhores resultados para as energias de transição vertical e *gaps* em comparação aos do TD-DFT [43]; tal fato justifica o uso da conjunção ZINDO/S-CIS neste trabalho.

O método ZINDO/S é na realidade uma reparametrização feita para o *Intermediate Neglect of Differential Overlap Approximation* (INDO). Tais parâmetros foram modificados para se reproduzir dados de espectroscopia [44, 45].

O método CIS é uma forma truncada do método tradicional *Configuration Interaction* (CI). No CI, os estados excitados (orbitais de spin) são incluídos na descrição de um estado eletrônico [23, 46]. Deste modo, a função de onda do sistema será descrito por:

$$\Psi_{CI} = c_0 \Psi_0 + c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2 + \dots \quad (\text{Equação 2.5})$$

onde Ψ_0 representa a função de onda (expressa por um determinante de Slater) do estado fundamental e Ψ_1, Ψ_2, \dots , as funções de onda (também expressas como um determinante de Slater) que representam as configurações de um ou mais orbitais de spin ocupados pela promoção dos elétrons do estado fundamental e c_1, c_2, \dots , representam os coeficientes que dão a combinação linear, que são calculados através do cálculo variacional.

O uso do CI torna os resultados de energia e propriedades eletrônicas do sistema muito precisos, mas ele é computacionalmente dispendioso, devido à consideração de todas as excitações possíveis. Contudo, é uma prática comum limitar os estados excitados considerados truncando a Equação 2.5 [23]. Deste modo, surgiram os métodos CIS (excitações simples), CID (excitações duplas), CISD (excitações simples e duplas), entre outros. O uso de um desses métodos depende do estudo que se deseja realizar.

Em estudos que somente excitações entre e próximas ao HOMO e LUMO sejam relevantes, o uso do método CIS, que considera apenas excitações simples, é suficiente [42, 43]. Deste modo, a função de onda CIS é construída a partir da combinação linear das funções de onda das configurações que envolvam apenas simples excitações:

$$\Psi_{CIS} = \sum_a \sum_b c_{ab} \Psi_a^b \quad (\text{Equação 2.6})$$

onde a e b varrem respectivamente todos os orbitais ocupados e desocupados oriundos de Ψ_0 e c_{ab} , são os coeficientes que dão a combinação linear entre as funções de onda, que também podem ser calculados através do cálculo variacional.

Para o cálculo e análise dos espectros de absorção teóricos, bem como as energias de transição vertical, utilizamos a conjunção ZINDO/S-CIS, ambos implementados no pacote computacional ORCA [47]. Para tal fim, utilizou-se as geometrias otimizadas via RHF/PM6/COSMO, permitindo 10 transições para cada estrutura, sendo considerado apenas transições entre estados singletos.

2.1.5 Density Functional Theory – DFT

Na *Density Functional Theory* (DFT), a ideia central é que há uma relação entre a energia eletrônica total e a densidade eletrônica global do sistema, ou seja, a energia pode ser escrita como um funcional da densidade eletrônica (1º teorema de Hohenberg-Kohn):

$$E = E[\rho(\vec{r})] \quad (\text{Equação 2.7})$$

sendo que E representa a energia total do sistema e $\rho(\vec{r})$ a densidade eletrônica associada a este estado.

Hohenberg e Kohn publicaram um artigo em 1964 (no qual foram apresentados o primeiro e o segundo teorema) mostrando que a energia do estado fundamental e outras propriedades do sistema eram unicamente definidas pela densidade eletrônica [23, 48], diferentemente do método Hartree-Fock, que se baseava na função de onda do sistema. Assim, de acordo com Hohenberg e Kohn, a energia funcional do DFT poderia ser escrita como a soma de dois termos (2º teorema de Hohenberg-Kohn):

$$E[\rho(\vec{r})] = \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + F[\rho(\vec{r})] \quad (\text{Equação 2.8})$$

sendo que o primeiro termo surge da interação dos elétrons com o potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$, que é tipicamente devido à interação de Coulomb com os núcleos. $F[\rho(\vec{r})]$ é um funcional que representa a soma da energia cinética dos elétrons e a contribuição das interações inter-eletrônicas.

Análogo ao método de Hartree-Fock, também utiliza-se o método variacional no DFT. O valor mínimo da energia do sistema corresponde à densidade eletrônica exata do estado fundamental, ou seja, qualquer densidade eletrônica tentativa resultará em uma energia total maior do que o do estado fundamental [23, 46, 48, 49].

Em 1965, Kohn e Shan sugeriram uma forma de resolver o 2º teorema de Hohenberg e Kohn para uma conjunto de elétrons interagentes. Até então a dificuldade com a Equação 2.8 se baseava em conhecer como era o funcional $F[\rho(\vec{r})]$. Assim, sugeriram que $F[\rho(\vec{r})]$ poderia ser escrito, aproximadamente, como a soma de três termos:

$$F[\rho(\vec{r})] = E_{KE}[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{Equação 2.9})$$

onde $E_{KE}[\rho(\vec{r})]$ representa a energia cinética dos elétrons de um sistema de referência não interagente, $E_H[\rho(\vec{r})]$ representa a energia de interação elétron-elétron e $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ representa a energia que contém as contribuições da correlação e troca dos elétrons. As expressões para os dois primeiros termos são conhecidas, mas o último é escolhido de acordo com o cálculo que se deseja realizar. Atualmente, a forma funcional exata para $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ é

desconhecida e ainda vem sendo discutida na comunidade científica, sendo um dos maiores problemas do DFT [23, 46].

Kohn e Shan escreveram a densidade eletrônica a partir de um conjunto ortonormal de orbitais de Kohn e Shan de um elétron (ψ_i^{KS}), que para um sistema de N elétrons pode ser escrito como:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i^{KS}|^2 \quad (\text{Equação 2.10})$$

Através do cálculo variacional e utilizando a Equação 2.10, obtém-se as equações de Kohn e Shan:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} + V_{XC}[\vec{r}_1] \right\} \psi_i(\vec{r}_1) = \varepsilon_i^{KS} \psi_i^{KS}(\vec{r}_1) \quad (\text{Equação 2.11})$$

onde Z_A representa o número atômico do átomo A , $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ representa a distância entre as partículas i e j , ε_i^{KS} representa a energia orbital do elétron i e V_{XC} é conhecido como funcional de correlação e troca, que se relaciona com a energia de correlação e troca por:

$$V_{XC}[\vec{r}] = \left(\frac{\delta E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \right) \quad (\text{Equação 2.12})$$

Para resolver as equações de Kohn e Shan, uma aproximação auto-consistente é adotada. Uma tentativa inicial para a densidade eletrônica é introduzida na Equação 2.11 para que se possa encontrar o conjunto de orbitais de Kohn e Shan; logo após, utilizando estes orbitais, um valor melhorado da densidade eletrônica é obtida, que é então usada na segunda interação, e assim por diante, até que a convergência seja alcançada [23]. Nestes passos, a energia do sistema é obtida através da Equação 2.8.

No presente trabalho, optou-se por utilizar uma abordagem DFT com o funcional híbrido B3LYP [50] para o cálculo de propriedades eletrônicas das estruturas otimizadas via RHF/PM6/COSMO através de um cálculo *single point*. Tal escolha foi adotada devido à literatura apontar que no estudo de polímeros, uma estrutura geométrica otimizada através de um método semi-empírico e as propriedades eletrônicas obtidas através de um DFT/B3LYP apresentam resultados satisfatórios comparados com os experimentais e outros métodos de cálculo de estrutura eletrônica [19], fato que torna esta metodologia favorável a ser utilizada devido ao custo computacional reduzido.

Realizou-se os cálculos através do pacote computacional GAMESS [38] com o auxílio do GRID-UNESP. As funções de bases 6-31G(1p)(2d) [51] foram utilizadas.

2.2 Estudo Conformacional

2.2.1 Aspectos Gerais do P3HT

Antes de iniciar um estudo de modelagem molecular, é interessante conhecer um pouco mais do material que se deseja simular. Tal fato auxilia na obtenção do modelo que será a base do estudo, como também indica características e tendências conformacionais e estruturais do material.

O P3HT é um derivado do politiofeno e também muito flexível, devido às ligações entre os anéis tiofênicos serem de natureza simples; este fato acaba por lhes conferir uma estrutura conformacional sensível a variações de natureza física. A superfície de energia potencial S_0 do estado fundamental dessas moléculas exibe um poço bem raso associado com as torções em torno das ligações simples inter-anéis (ângulos diedrais), de modo que tais variações torcionais na estrutura da molécula podem ser acessadas por pequenas variações de temperatura (Figura 2.1 (a)) [17]. Já na superfície de energia potencial S_1 do estado excitado, as ligações inter-anéis são significativamente encurtadas, devido à transição ocorrida em de um estado aromático para o quinoidal (Figura 2.1 (b)) [17, 52], restringindo o caráter torcional dessas moléculas, tornando-as mais planares. Logo, no estado excitado, a superfície S_1 apresenta uma configuração mais estreita com um poço mais profundo.

Segundo a literatura [3, 54, 55], o P3HT em solução (geralmente clorofórmio) apresenta uma estrutura aproximadamente planar apenas no seu estado excitado, devido a mudança de um estado aromático para o quinoidal, como discutido acima; as estruturas que contribuem mais para o pico máximo de absorção óptica são aproximadamente lineares e com maiores comprimentos de conjugação (extensão do sistema π) [3, 17]. Já no estado sólido, observa-se uma menor variação da estrutura do P3HT devido ao fato de que no empilhamento das cadeias poliméricas nos filmes finos as cadeias se dispõem em conformações mais planares no estado fundamental.

Outra questão a ser ressaltada é a regioregularidade do P3HT, ou seja, a forma em que os anéis tiofênicos estão arranjados no polímero. É conhecido da literatura que o P3HT pode conter díades de anéis tiofênicos com regioregularidades do tipo *Head-to-Head* (HH), *Tail-to-Tail* (TT) e *Head-to-Tail* (HT) (Figura 2.2) [3, 42, 52]. Mas o P3HT que apresenta melhores

resultados (como por exemplo, maiores picos de absorção e emissão ópticos, que estão relacionados aos *gaps*) são aqueles que contém a maior quantidade de díades HT, gerando um P3HT com uma estrutura polimérica conhecida por *Head-to-Tail-Head-to-Tail* (HT-HT), ou seja, um estrutura polimérica com díades HT em longo alcance. Sabe-se que o P3HT não é totalmente HT-HT, sendo que dados experimentais apontam que na síntese deste polímero, as cadeias poliméricas obtidas contém 94-98% de díades HT, sendo que o restante poderá apresentar regioregularidades HH ou TT [42, 52].

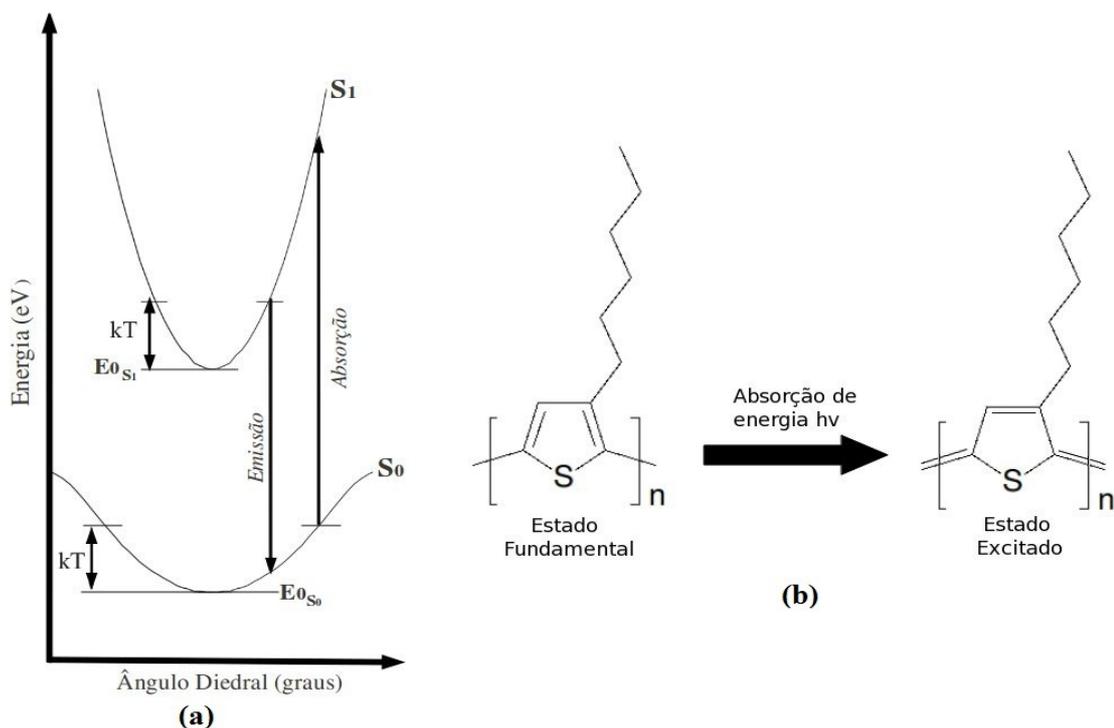


Figura 2.1: (a) Superfícies de energia potencial S_0 e S_1 em função dos ângulos diedrais para politiofenos e derivados e (b) estrutura do P3HT no estado fundamental (S_0) e excitado (S_1).

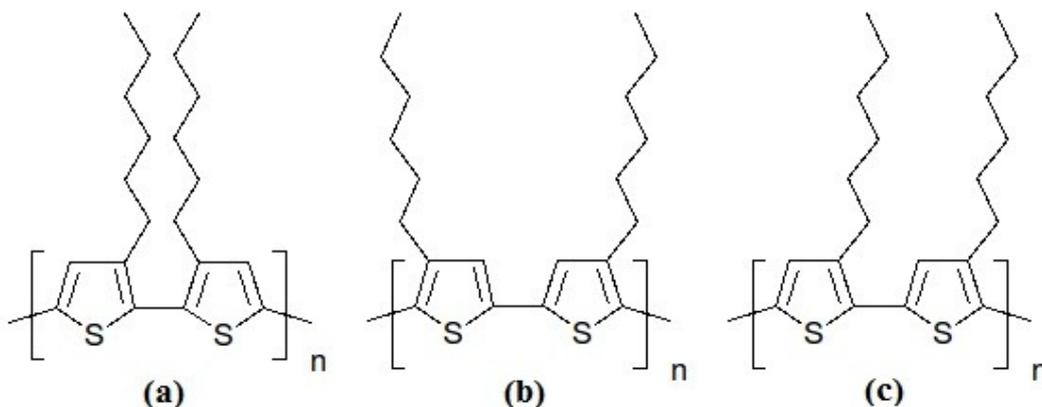


Figura 2.2: Díades de possíveis regioregularidades para o P3HT: (a) Head-to-Head (HH), (b) Tail-to-Tail (TT) e (c) Head-to-Tail (HT).

2.2.2 Obtenção e Otimização das Estruturas Estudadas em Solução

Para a modelagem do P3HT, utilizamos a já conhecida aproximação de oligômeros, amplamente utilizada na modelagem de polímeros [17, 20]; nela, as propriedades do polímero são obtidas através de oligômeros de comprimentos de cadeias de tamanhos crescentes. Após a otimização dos oligômeros, as propriedades do polímero são obtidas através da extrapolação para uma cadeia polimérica idealmente infinita. Contudo, para garantir a confiabilidade dos resultados obtidos, é necessário otimizar todos os oligômeros sobre as mesmas condições (por exemplo, com o mesmo solvente, restrições de simetria caso haja, mesmo nível teórico, entre outros).[17, 19, 20].

Como se pode notar na Figura 1.1, a estrutura do P3HT apresenta ramificações laterais (grupo alquila), compostos inteiramente de ligações simples entre os os átomos de carbono. Tal fato proporciona uma grande variedade de conformação das unidades monoméricas do polímero, de modo que podem apresentar muitas estruturas diferentes, mas com energias relativamente próximas.

Se utilizarmos, por exemplo, uma única conformação para um oligômero do P3HT, poderíamos obter uma estrutura em um mínimo local da superfície de energia potencial, pelo fato de que a otimização de geometria geralmente busca por pontos estacionários ao redor da energia da geometria inicial [25]. Deste modo, observa-se uma impossibilidade de uma análise sistemática de toda a variedade de conformações possíveis devido à flexibilidade das ramificações laterais e ligações inter-monômeros. Como uma forma de contornar esta questão, utilizou-se cálculos de Dinâmica Molecular juntamente com o *Simulated Annealing* (DM/SA).

Assim, estudamos mais especificamente as seguintes estruturas do P3HT em solução: monômero (1 unidade de repetição), dímero (2 unidades de repetição), tetrâmero (4 unidades de repetição) e oligômeros (5 ou mais unidades de repetição). Abaixo é descrito como foram obtidas e simuladas tais estruturas; tal metodologia desenvolvida neste trabalho para simular o P3HT foi publicada recentemente por nós [55]. Para a construção das estruturas aleatórias e pré otimizações foram realizadas através do *software* Gabedit 2.4.0 e as otimizações finais de geometria através do pacote computacional MOPAC2009.

2.2.2.1 Obtenção do Monômero:

O estudo do monômero foi realizado com o fim de avaliar as possíveis configurações

de menor energia das ramificações laterais e se tais configurações causariam relevantes modificações na estrutura eletrônica do mesmo. Os monômeros foram obtidos inserindo-se hidrogênio nas terminações da unidade de repetição do P3HT. Congelou-se o anel tiofênico em uma conformação planar, uma vez que tal conformação já é esperada para o mesmo. Realizou-se cálculos de DM/SA somente nas ramificações laterais a fim de se obter estruturas aleatórias.

Para se obter as estruturas aleatórias, deixava-se o sistema evoluir em contato com um reservatório térmico com temperatura inicial de 1000K, num intervalo de 1ps (com passo de 0,001ps). A cada 5 conformações diferentes das ramificações laterais obtidas, a temperatura do reservatório era aumentada em 500 K, visando apenas a obtenção de várias conformações aleatórias. Obteve-se deste modo 50 conformações iniciais diferentes para posterior otimização. Para cada conformação, uma otimização inicial de todos os parâmetros (distâncias, ângulos e ângulos diedrais) foi realizada através de mecânica molecular com o campo de força AMBER (MM/AMBER), utilizando um gradiente alto com o fim de apenas assegurar a posterior otimização via mecânica quântica. A otimização final das estruturas foi realizada com uma abordagem *Restrict Hartree-Fock* com o método semi-empírico PM6 e em solvente (RHF/PM6/COSMO); foi permitido otimizar todos os parâmetros das estruturas. O solvente utilizado foi o clorofórmio ($\epsilon = 4,8$) e uma norma do gradiente adotado de $0,05 \text{ kcal mol}^{-1}/\text{Å}$, como indicado no manual do MOPAC2009 para quando houver o uso de solventes. O fato de se escolher o clorofórmio para simular as estruturas é devido ao fato de ser o solvente mais utilizado para dissolver o P3HT e também o mais citado na literatura [3, 53, 54]

2.2.2.2 Obtenção do Dímero:

Na busca da conformação de equilíbrio de um polímero é importante realizar o estudo dos ângulos diedrais formados entre dois de seus monômeros (dímero), também chamado de estudo de barreira de torção. No caso do P3HT, tal estudo não é fácil de ser realizado devido aos graus de liberdade das ramificações laterais; dependendo da conformação destas ramificações, pode-se esperar ângulos diedrais diferentes entre os anéis tiofênicos.

Na conformação das ramificações do dímero do P3HT, interações estéricas são esperadas entre as ramificações de unidades vizinhas, as quais possivelmente desempenham um papel relevante na conformação do polímero. Assim, para avaliar tais interações, optou-se por utilizar DM/SA para gerar conformações diferentes para as ramificações laterais do

dímero do P3HT.

Para tal estudo, construiu-se 4 estruturas do dímero do P3HT com a díade HT, devido às questões já apresentada na Seção 2.2.1 e inseriu-se hidrogênio em suas terminações. Nestas estruturas, dispomos os ângulos diedrais em 0° , 90° , 180° e 270° , gerando assim 4 estruturas iniciais para o dímero com ângulos diedrais diferentes. Com cada uma destas estruturas, foi realizado DM/SA de modo análogo ao monômero, como descrito anteriormente; travava-se os anéis tiofênicos em conformações planares e deixava-se apenas as ramificações se conformar em várias estruturas aleatórias. Obteve-se 50 conformações diferentes para cada estrutura, gerando ao todo 200 conformeros para o dímero do P3HT. Foi realizada uma pré-otimização via MM/AMBER e uma otimização final via RHF/PM6/COSMO, com as estruturas imersas em clorofórmio ($\epsilon = 4,8$).

Para a análise dos ângulos diedrais dos dímeros do P3HT após a otimização de geometria, utilizou-se de um programa especificamente desenvolvido em nosso grupo em linguagem Fortran 90. Tais resultados foram comparados com os ângulos diedrais medidos manualmente através do *software* Gabedit 2.4.0. Os ângulos medidos manualmente foram aqueles entre os átomos 1 e 4 da Figura 2.3(a), observados ao longo da conexão entre os átomos 2 e 3. Já o programa desenvolvido em linguagem Fortran mediu o ângulo formado entre os vetores resultantes do produto vetorial $\vec{r}_1 \times \vec{r}_2$ e $\vec{r}_3 \times \vec{r}_4$ nos planos A e B dos anéis distintos. Tais planos e os vetores $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3$ e \vec{r}_4 estão representados na Figura 2.3(b).

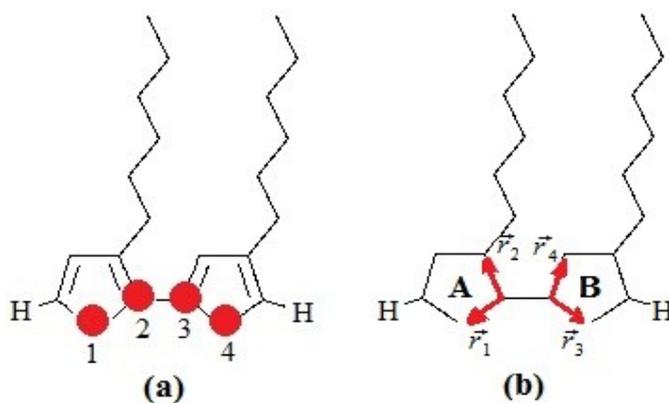


Figura 2.3: (a) Representação dos átomos que formam o ângulo diedral como referência para a medida manual, e (b) representação dos planos A e B formados por anéis distintos do dímero e os vetores utilizados para realizar o produto vetorial no programa desenvolvido em linguagem Fortran.

Para avaliar o ângulo médio entre as unidades de repetição dos dímeros do P3HT, por meio dos ângulos diedrais A_i de cada dímero otimizado, empregou-se a seguinte equação:

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_i (A_i e^{-\frac{\Delta E_i}{kT}})}{\sum_i e^{-\frac{\Delta E_i}{kT}}} \quad (\text{Equação 2.13})$$

sendo que $\langle A \rangle$ representa o ângulo diedral médio, A_i o ângulo diedral encontrado em cada dímero i , $e^{-\Delta E_i/kT}$ é o fator de Boltzmann e $\Delta E_i = E_i - E_0$, sendo que E_i representa a energia do i -ésimo dímero e E_0 a energia média obtida considerando-se todos os dímeros. Para tais cálculos a temperatura ambiente de 300K foi adotada. O fator de Boltzmann representa a probabilidade de encontrar um dímero de energia E_i em uma determinada temperatura T ; se essa temperatura tendesse ao infinito, então a Equação 2.13 se tornaria uma média aritmética, sendo que assim todas as estruturas seriam possíveis de ocorrer.

A Equação 2.13 foi utilizada para realizar a média dos ângulos diedrais pelo fato de ela levar em conta a energia dos dímeros, uma vez que o uso de uma simples média aritmética poderia resultar em um ângulo diedral médio para as estruturas que não correspondesse àqueles que de fato ocorreriam na temperatura ambiente.

2.2.2.3 Obtenção do Tetrâmero:

Almejando construir o oligômero do P3HT, considerando fatores como a interação estérica entre as ramificações laterais, optou-se por investigar as possíveis conformações do tetrâmero do P3HT de maneira análoga ao realizado na obtenção do monômero. Sendo assim, construiu-se o tetrâmero bloqueando a cadeia principal formada pelos anéis tiofênicos em ângulos diedrais iniciais de acordo com o resultado do estudo dos dímeros, inseriu-se hidrogênio em suas terminações e efetuou-se DM/SA nas ramificações laterais para a obtenção de diferentes estruturas (similarmente aos monômeros). Obteve-se assim 50 conformações iniciais distintas, as quais foram pré-otimizadas via MM/AMBER e logo após otimizadas via RHF/PM6/COSMO. O solvente utilizado também foi o clorofórmio ($\epsilon = 4,8$).

2.2.2.4 Obtenção dos Oligômeros:

A fim de posteriormente avaliar se a abordagem utilizada para simular o P3HT permite reproduzir propriedades relevantes do polímero, optou-se por construir os oligômeros do P3HT. Construiu-se oligômeros com 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18 e 20 unidades de repetição. Tais estruturas foram construídas deixando inicialmente todos os ângulos diedrais de acordo com o resultado do estudo do dímero e as ramificações laterais em uma conformação inicial ditada pelo estudo do tetrâmero. Assim, espera-se que tais características observadas no tetrâmero não se alterem significativamente quando comparadas com os resultados dos oligômeros. Os oligômeros foram otimizadas via RHF/PM6/COSMO, com as estruturas imersas em clorofórmio ($\epsilon = 4,8$).

2.2.3 Obtenção das Estruturas Estudadas no Estado Sólido

No processamento de filmes finos de polímeros, geralmente as cadeias poliméricas se tornam mais planares, aumentando o comprimento de conjugação e causando deslocamentos nos picos de absorção e emissão ópticos do polímero [21, 52]. Segundo B. Schuartz [21], as cadeias poliméricas, após o processamento do filme fino, ainda apresentam algumas características de sua conformação anterior na solução, pelo fato da nova conformação depender da anterior. Mas o principal efeito quando o polímero passa para o estado sólido ocorre nas cadeias principais, também chamadas de *backbones* do polímero. Quanto mais planares as cadeias principais se tornarem, maior será o comprimento de conjugação do polímero, as propriedades ópticas mais deslocadas para o vermelho e conseqüentemente, menor o *gap* [3].

Deste modo, a fim de se verificar o efeito ocorrido na estrutura eletrônica e estrutural das cadeias poliméricas do P3HT no estado sólido, optou-se por utilizar as estruturas otimizadas no solvente como ponto de partida. As ramificações laterais foram mantidas congeladas neste estudo devido ao fato de na literatura ser ressaltado que não se sabe qual seria a conformação ideal de tais ramificações no estado sólido, sendo que cada pesquisador que realiza cálculos teóricos com o P3HT no estado sólido adota uma determinada conformação ou desconsidera a mesma [56].

Assim, sabendo-se que as modificações estruturais do polímero no estado sólido se devem quase que exclusivamente a modificações na cadeia principal, realizou-se variações

nos ângulos diedrais inter-anéis de todas as estruturas otimizadas em solução (Seção 2.2.2) a fim de observar quais efeitos ocorreriam nas propriedades ópticas do polímero. Também é sabido da literatura que a interação entre o contato dos orbitais π das cadeias poliméricas aumentam a mobilidade dos portadores de carga entre as cadeias, não interferindo nas propriedades ópticas [41].

Para justificar as variações nos ângulos diedrais, utilizamos o fato de existir agora uma pressão sobre as cadeias poliméricas, efeito ocorrido no processamento do filme fino polimérico. A Figura 2.4 apresenta a forma hipotética de como um achatamento de uma cadeia polimérica do P3HT poderia ocorrer devido a aproximação da vizinhança, fato este que ocasionaria uma planarização das cadeias poliméricas. Logo, desenvolvemos um estudo para o P3HT no estado sólido que se procedeu da seguinte forma: a partir das estruturas dos oligômeros otimizadas em solução, adicionamos incrementos $\Delta\theta$ aos ângulos diedrais das estruturas, com incrementos variando de 10° até 60° , que causavam aberturas crescentes nos ângulos diedrais das estruturas dos oligômeros tornando-os mais planares. A partir destas estruturas, realizou-se uma análise correlacionando os incrementos nos ângulos diedrais dos oligômeros e as variações nas propriedades ópticas.

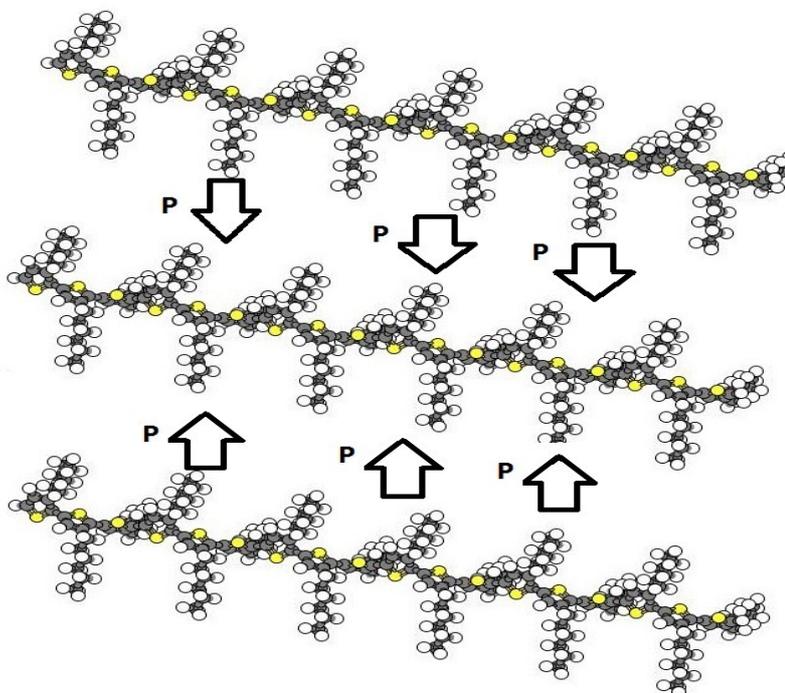


Figura 2.4: Representação do processo de achatamento (planarização) de uma cadeia polimérica do P3HT realizada por outras no processamento do filme fino.

2.2.4 Obtenção e Otimização das Estruturas Estudadas com Substituições Químicas

Como já discutido na Seção 1.1, pequenas modificações nas unidades monoméricas dos polímeros podem acarretar em profundas modificações nas propriedades do mesmo, que por sua vez, interfere no *gap* do polímero. Assim, se modificarmos os monômeros do P3HT, poderíamos encontrar um novo material com propriedades eletrônicas mais atrativas ou não para seu processamento e uso em células solares.

Na literatura encontra-se relatos de modificações químicas ocorridas no P3HT através de substituições ocorridas na posição 4 do anel tiofênico (Figura 2.5) [14, 15]. Até o presente momento, encontram-se relatos de pesquisas que conseguiram retirar o átomo de hidrogênio da posição 4 e inserir um átomo de cloro ou bromo, ressaltando ainda a possibilidade de se inserir outros tipos de átomos ou grupos funcionais [15].

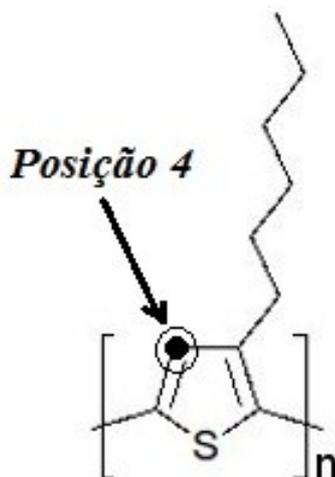


Figura 2.5: Posição 4 do anel tiofênico do P3HT.

Assim, com a finalidade de se obter novos materiais, realizou-se um estudo de substituições químicas no P3HT, com modificações na posição 4 dos anéis tiofênicos. Para tal estudo, optamos em observar tendências na estrutura conformacional e eletrônica do P3HT ocorridas por variantes na posição 4 através de oligômeros com 10 unidades de repetição (decâmero). Utilizando o decâmero do P3HT, já otimizado, modificamos todas as posições 4 dos anéis tiofênicos com alguns materiais pré escolhidos.

Como não há especificamente novas propostas de modificações no P3HT na literatura, investigamos o uso de 15 substituintes orgânicos para tal finalidade (devido ao fato de se obter materiais de baixo custo). Assim, nas posições 4 do P3HT, retiramos o átomo de hidrogênio e inserimos: cloro (P3HT-Cl), bromo (P3HT-Br), flúor (P3HT-F), tiol (P3HT-SH), hidroxila (P3HT-OH), amina (P3HT-NH₂), fosfina (P3HT-PH₂), metila (P3HT-CH₃), etila (P3HT-C₂H₅), propila (P3HT-C₃H₇), butila (P3HT-C₄H₉), ciano (P3HT-CN), 3 monômeros de trans-poliacetileno (P3HT-TPA), fenil (P3HT-Ph) e fenilvinileno (P3HT-PV). Tais estruturas do P3HT substituído são apresentadas na Figura 2.6.

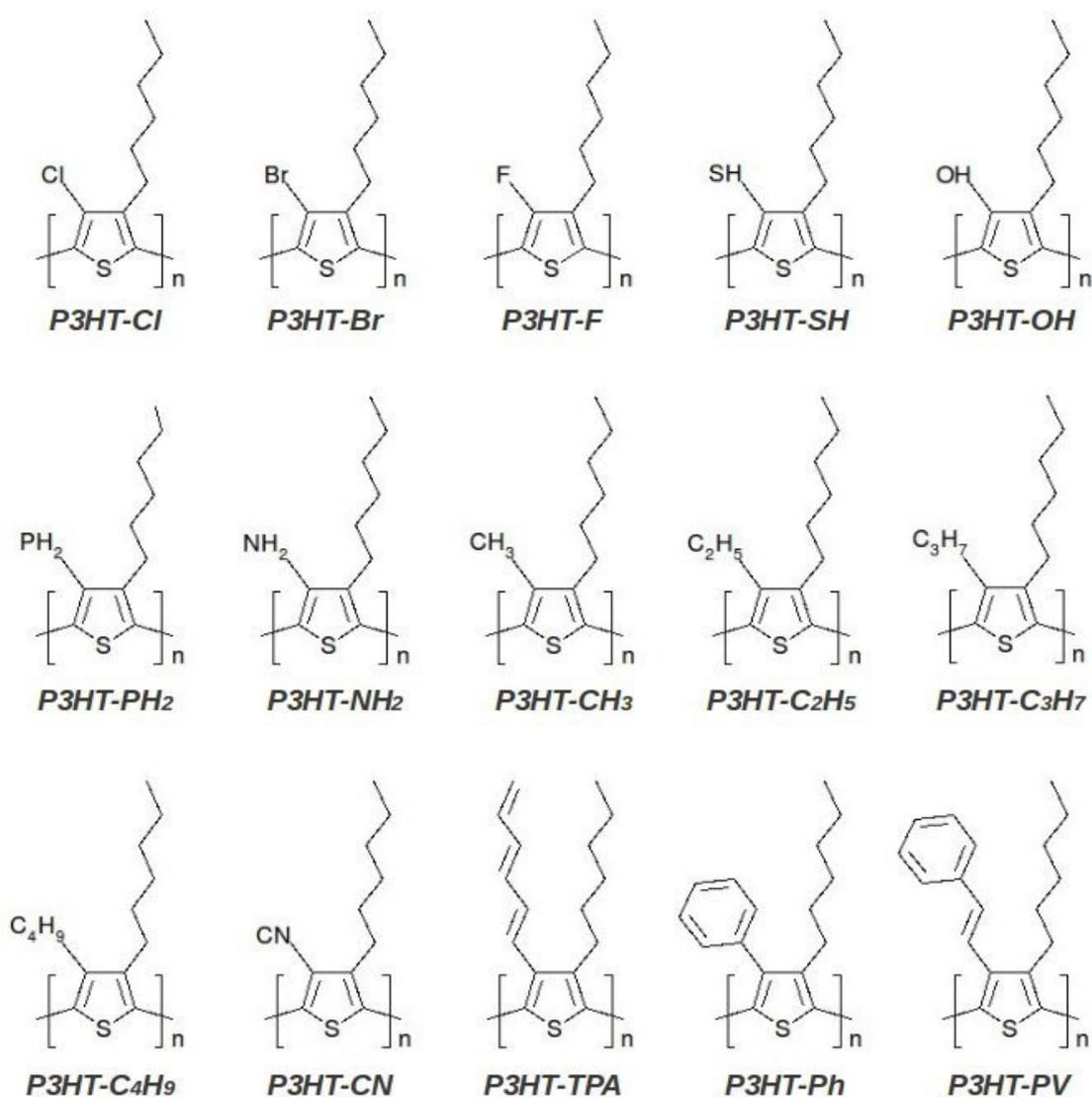


Figura 2.6: 15 estruturas estudadas do P3HT substituído.

A utilização de ramificações de grupos alquila (P3HT-CH₃, P3HT-C₂H₅, P3HT-C₃H₇,

e P3HT-C₄H₉) se deveu ao fato de que há indícios na literatura de que tais substituições poderiam rigidificar a cadeia principal do polímero, possivelmente tornando-a mais planar [57]. Substituições realizadas com o cloro e bromo serviram apenas para a verificação de se os resultados obtidos com esta metodologia apresentariam as mesmas tendências observadas na literatura [14, 15].

As substituições realizadas com alguns grupos orgânicos conjugados (P3HT-CN, P3HT-TPA, P3HT-Ph e P3HT-PV) se deveu ao fato de se tentar aumentar a conjugação do sistema polimérico como uma tentativa de diminuir o *gap*, como sugerido na literatura [58]. Por exemplo, em relação ao grupo ciano, há relatos de sua utilização em outros sistemas poliméricos, como o Poli(p-fenilenovinileno) (PPV) [59, 60], resulta em uma diminuição do *gap*.

A otimização das estruturas com substituições foram realizadas via RHF/PM6/COSMO e o solvente adotado foi o clorofórmio ($\epsilon = 4,8$). Logo após a otimização de geometria, obteve-se alguns dados da estrutura eletrônica das estruturas substituídas via DFT/B3LYP/COSMO/6-31G(1p)(2d).

2.3 Estudo de Propriedades Ópticas

Na modelagem computacional de polímeros, quando se desenvolve a partir da aproximação de oligômeros, é importante analisar se os resultados das grandezas extrapoladas apresentam concordância com os dados experimentais. Neste trabalho, optou-se por utilizar dos picos máximos de absorção óptica e energias de transições verticais das estruturas estudadas. As energias de transições verticais utilizadas neste trabalho são aquelas correspondentes ao pico máximo de absorção óptica (Figura 2.7).

Os cálculos dos picos máximos de absorção óptica e energias de transição vertical das estruturas estudadas foram realizados via ZINDO/S-CIS, implementado no pacote computacional ORCA. Tais propriedades foram calculadas tanto no estudo do P3HT em solução como no estudo em estado sólido.

Para se ter um parâmetro da validade do modelo desenvolvido e metodologia utilizada, foi feita uma extrapolação para uma cadeia polimérica infinita do P3HT com os picos máximos de absorção óptica teórico e as energias de transição vertical das estruturas de 4 à 20 unidades monoméricas e posteriormente comparando os resultados obtidos com os dados

experimentais.

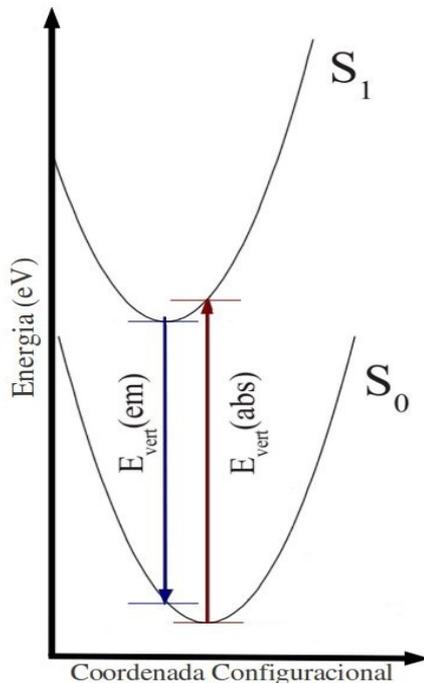


Figura 2.7: Representação esquemática da transição vertical da absorção ($E_{\text{vert}}(\text{abs})$) e da emissão ($E_{\text{vert}}(\text{em})$) óptica ocorridas entre S_0 e S_1 .

Para tais extrapolações, verificou-se na literatura quais tipos de ajustes eram utilizados. Para as extrapolações feitas com os picos máximos de absorção óptica, observa-se que ajustes utilizando funções exponenciais apresentam melhores resultados [16]. Para o trabalho aqui descrito, utilizou-se uma equação empírica proposta por H. Meier *et al* [16] para a análise do pico máximo de absorção óptica do P3HT:

$$\lambda(n) = \lambda_{\infty} - \Delta \lambda e^{-a(n-1)} \quad (\text{Equação 2.14})$$

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 $n \rightarrow \infty$. $\Delta \lambda$ também pode ser relacionado ao efeito de conjugação global [16]. H. Meier *et al.* também ressalta que a Equação 2.14 também pode ser utilizada para estudos de emissão óptica.

Segundo H. Meier *et al.*, através da Equação 2.14 pode-se ainda avaliar o

comprimento de conjugação efetivo (n_{ef}) de polímeros. Eles sugeriram que, considerando-se um limite de detecção de ~ 1 nm, uma forma de avaliar n_{ef} era:

$$\lambda_{\infty} - \lambda_{ef} \leq 1 \text{ nm} \quad (\text{Equação 2.15})$$

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 trabalho utilizou-se a Equação 2.15 para a análise do comprimento de conjugação efetivo do P3HT considerando uma diferença entre λ_{∞} e λ_{ef} igual a 1.

Para a extrapolação e análise das energias de transição vertical, encontra-se quatro tipos de ajustes amplamente adotados na literatura: (1) um ajuste realizado através de uma reta (ajuste linear) em função do inverso do número das unidades monoméricas [19, 40], (2) um ajuste realizado através de equações polinomiais em função do inverso do número das unidades monoméricas [20], (3) um ajuste utilizando uma equação empírica para as energias, proposta por H. Meier *et al* [16] e (4) um ajuste de W. Kuhn (dito *fit* de Kuhn), utilizado tanto para energias de transição vertical como para *gaps* [17, 18]. Para os ajustes lineares e polinomiais também foram realizados em função do inverso de ligações duplas contidas na cadeia principal. A questão é que não há conclusão definitiva sobre qual ajuste é o melhor para se adotar. Logo neste trabalho resolveu-se utilizar de todos estes métodos propostos na literatura com a finalidade de se analisar a concordância de seus resultados em comparação com aqueles obtidos experimentalmente para o P3HT.

O ajuste empírico para as energias de transição vertical proposto por H. Meier *et al*, se assemelha com a Equação 2.14:

$$E(n) = E_{\infty} + \Delta E e^{-b(n-1)} \quad (\text{Equação 2.16})$$

sendo que n representa o número de unidades de repetição do polímero; $\Delta E = E_1 - E_{\infty}$ 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 a energia de transição vertical para $n \rightarrow \infty$. ΔE , análogo ao $\Delta\lambda$, também é relacionado ao efeito de

conjugação global [16]. H. Meier *et al.* também argumenta que a Equação 2.15 pode ser modificada para o uso das energias de transição vertical de modo que:

$$E_{ef} - E_{\infty} \leq 0,006 \text{ eV} \quad (\text{Equação 2.17})$$

sendo que E_{∞} representa a energia de transição vertical para o polímero no limite de uma cadeia infinita ($n \rightarrow \infty$) e E_{ef} é o valor da energia de transição vertical para o comprimento de conjugação efetivo ($n = n_{ef}$). Também utilizou-se a Equação 2.17 para a análise do comprimento de conjugação efetivo do P3HT apenas com a finalidade de comparar com o calculado através do pico máximo de absorção.

O ajuste de Kuhn, como discutido na literatura [17], apresenta uma aproximação mais física, baseada na mecânica clássica. Kuhn considerou que a evolução das energias de excitação eletrônica com comprimentos de cadeias de tamanhos crescentes de polímeros (aproximação dos oligômeros) era baseado no modelo proposto por Lewis e Calvin [61], que consideravam as duplas ligações dos polímeros como N osciladores idênticos, cada um vibrando com uma energia $E_0 = h\sqrt{k_0/8\pi\mu_0}$, sendo que k_0 e μ_0 são, respectivamente, a constante de força e a massa reduzida do oscilador. Deste modo, segundo Kuhn, as energias de excitações eletrônicas podem ser escritas como:

$$E(N) = E_0 \sqrt{1 - A \cos\left(\frac{\pi}{N+1}\right)} \quad (\text{Equação 2.18})$$

sendo que N é o número de ligações duplas ao longo do caminho mais curto que conecta os átomos de carbono na cadeia principal do polímero e A é uma constante da ordem de 0,9. Estudos que utilizam a Equação 2.18 para estudar as energias de transição vertical ou *gaps*, geralmente o fazem plotando gráficos das energias por $1/N$, pela modificação a Equação 2.18 através de uma mudança de variável. Esta abordagem foi adotada neste trabalho.

J. Gierschner *et al.* [17] relataram que a Equação 2.18 não estava ajustada para o uso em estudos de polímeros que continham ramificações, pois a mesma leva em conta apenas a cadeia principal. Deste modo, eles propuseram uma modificação empírica no ajuste de Kuhn adicionando uma parte exponencial, que proporcionava um melhor ajuste aos pontos no gráfico:

$$E(N) = E_0 \sqrt{1 - A \cos\left(\frac{\pi}{N+1}\right)} - B e^{-CN} \quad (\text{Equação 2.19})$$

sendo que os valores das constantes A , B e C são encontrados pelo ajuste.

Através da Equação 2.19, J. Gierschner *et al.* [17] propuseram que se poderia analisar o comprimento de cadeia máxima condutiva (n_{MC}). O n_{MC} seria então obtido através dos gráficos das energias por $1/N$ pela intersecção da extrapolação linear dos pontos contidos no gráfico com uma linha horizontal representando o limite da cadeia polimérica. Deste modo, encontra-se o número de unidades monomérica correspondente ao n_{MC} através do valor de $1/N$ na intersecção. No presente trabalho, comparou-se os resultados obtidos para n_{MC} e n_{ef} .

3. Resultados e Discussão

3.1 Estudo do P3HT

3.1.1 Estudo Conformacional em Solução

3.1.1.1 Monômero

Na Figura 3.1 é apresentado os calores de formação obtidos dos 50 confôrmeros do monômero do P3HT após a otimização, sendo esta realizada da forma descrita na seção 2.2.2.1. Com a finalidade de analisar as variações ocorridas na estrutura eletrônica devido a diferentes conformações das ramificações laterais, optou-se por analisar os confôrmeros de maior e menor energia. As linhas pontilhadas subdividem o gráfico em intervalos de energia kT referentes à temperatura ambiente (0.5765 kcal/mol); os pontos assinalados em vermelho indicam os confôrmeros 23 e 34, os de maior energia e os pontos em azul indicam os confôrmeros 6, 10, 21 e 29, os mais estáveis.

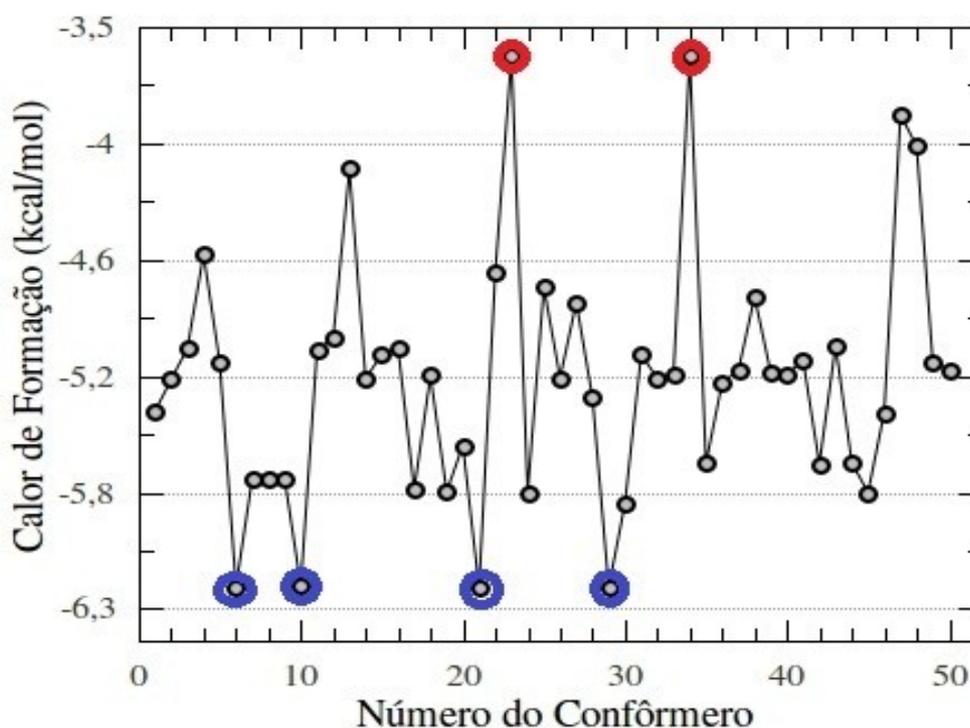


Figura 3.1: Calor de formação dos 50 confôrmeros otimizados do monômero do P3HT.

Através da Figura 3.1 aferiu-se que uma variação relativamente baixa pode ser observada na energia dos confôrmeros otimizados entre os extremos dos de maiores e menores energia ($2,6 \text{ kcal/mol} = \sim 5 \text{ kT}$ à 300K). Observa-se que os confôrmeros de menor e maior energia apresentam quase o mesmo calor de formação.

Na Figura 3.2 são apresentadas as estruturas dos confôrmeros de menor (06, 10, 21 e 29) e maior (23 e 34) energia do monômero do P3HT. Notou-se que as estruturas de menor energia apresentaram uma conformação bastante similar das ramificações laterais, com uma conformação antiperiplanar [62], apesar da otimização da geometria se iniciar com conformações diferentes. Já as conformações menos estáveis apresentam ramificações laterais distorcidas.

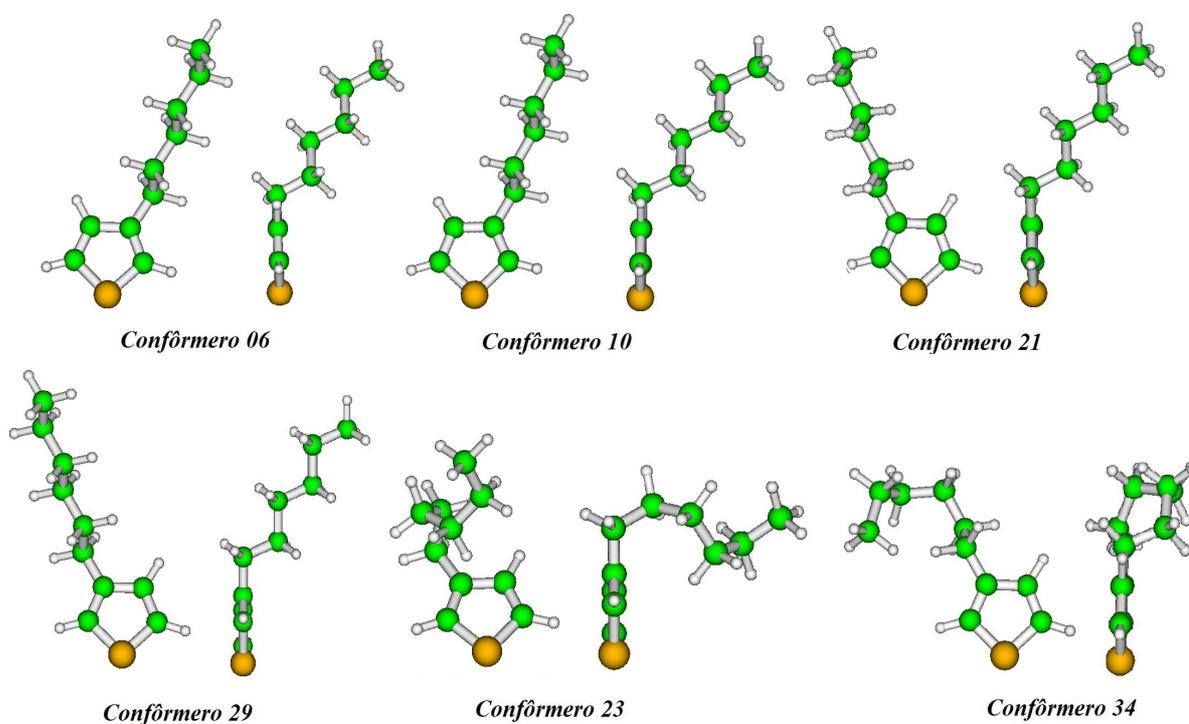


Figura 3.2: Estrutura dos confôrmeros de menor (06, 10, 21 e 29) e maior (23 e 34) energia do monômero do P3HT.

Na Tabela 3.1 são apresentados alguns dados da estrutura eletrônica dos confôrmeros de menor e maior energia, bem como os valores médios e desvios padrões das grandezas. Como se pode notar pela Tabela 3.1, pequenos desvios são observados, o que evidencia que a posição das ramificações laterais não alteraram significativamente a estrutura eletrônica do monômero. Ao se analisar o momento de dipolo destes confôrmeros, tais estruturas apresentaram valores relativamente próximos, mesmo com ramificações em conformações

diferentes, sugerindo que este fato também não interfere significativamente no momento de dipolo do monômero. Já os orbitais HOMO e LUMO, bem como a diferença entre eles ($|LUMO-HOMO|$), também apresentaram desvios relativamente pequenos pelo fato de tais orbitais serem formados pela sobreposições dos orbitais π e π^* das ligações duplas do anel tiofênico.

Tabela 3.1: Alguns resultados selecionados dos conformêros de maior e menor energia do monômero do P3HT.

Confômero	Calor de Formação (kcal/mol)	Momento de Dipolo (D)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	 LUMO-HOMO (eV)
06	-6,226	1,839	-9,006	-0,107	8,899
10	-6,232	1,744	-9,006	-0,095	8,911
21	-6,235	1,721	-9,030	-0,121	8,909
29*	-6,236	1,792	-9,007	-0,096	8,911
23	-3,602	1,763	-9,028	-0,122	8,906
34	-3,601	1,754	-9,009	-0,097	8,912
Valor Médio	-5,201	1,762	-9,013	-0,106	8,906
Desvio Padrão	0,605	0,044	0,018	0,016	0,005

* estrutura mais estável

Com os resultados observados acima, também pode-se analisar a influência das ramificações laterais na absorção óptica do monômero. Deste modo, calculou-se o espectro de absorção óptica teórica, bem como as energias de transição vertical, dos conformêros analisados anteriormente com o uso do ZINDO/CIS. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 3.2.

Como pode-se notar na Tabela 3.2, os conformêros com diferentes ramificações laterais não apresentam propriedades ópticas com desvios largos, indicando que tais conformações também não interferem significativamente nas propriedades ópticas do monômero. Tal resultado era esperado, uma vez que as propriedades ópticas dos polímeros estão relacionadas ao sistema π das ligações duplas do anel tiofênico.

Tabela 3.2: Resultados dos cálculos de propriedades ópticas confôrmeros de maior e menor energia do monômero do P3HT.

Confôrmero	Pico Máximo de Absorção Óptica (nm)	Energia de Transição Vertical (eV)
06	194,715	6,367
10	194,711	6,368
21	194,712	6,368
29*	194,724	6,367
23	195,430	6,344
34	194,708	6,368
Valor Médio	194,833	6,364
Desvio Padrão	0,292	0,009

* estrutura mais estável

Para se realizar uma comparação com o monômero do P3HT, otimizou-se um monômero do politiofeno (RHF/PM6/COSMO) e logo após calculou-se as propriedades ópticas teóricas de tal estrutura (ZINDO/CIS). Para isso, através de um confôrmero do P3HT, retirou-se a ramificação lateral e inseriu-se em tal posição um átomo de hidrogênio. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 3.3, bem como as dispersões observadas de algumas propriedades em relação ao monômero do P3HT.

Pode-se perceber pela Tabela 3.3 que o calor de formação e o momento de dipolo se mostram bem diferentes quando comparados com os obtidos para o monômeros do P3HT. Tal fato ocorre devido a tais propriedades dependerem da quantidade de átomos e diferentes conformações das ramificações laterais nos confôrmeros. Em relação às outras propriedades, percebe-se pequenas variações em relação ao monômero do P3HT. Este fato realça mais uma vez que tais propriedades estão quase que exclusivamente ligadas ao anel tiofênico, que contém as ligações duplas (sistema π) e que as ramificações laterais interferem levemente em tais propriedades. Tais desvios observados para o monômero do tiofeno em relação ao do P3HT podem ocorrer devido à ramificação lateral, que de algum modo pode causar mudanças nos níveis eletrônicos do monômero [17].

Tabela 3.3: Resultados obtidos dos cálculos realizados com o monômero do politiofeno.

Calor de Formação (kcal/mol)	Momento de Dipolo (D)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	 LUMO-HOMO (eV)	Pico Máximo de Absorção Óptica (nm)	Energia de Transição Vertical (eV)
28,921	0,907	-9,230	-0,178	9,052	189,122	6,556
<i>Diferença em relação ao valor médio do P3HT:</i>		0,217	0,072	0,146	5,711	0,192

Em suma, a conformação das ramificações laterais não interferem significativamente nas propriedades eletrônicas e ópticas do monômero, mas isso não significa que as mesmas não interfiram na conformação de cadeias maiores, mais especificamente nos ângulos diedrais inter-anéis. Também observou-se que uma configuração antiperiplanar para tais ramificações levava a uma estrutura de menor energia do monômero, mostrando que tal tendência não deve ser descartada para quando se analisar estruturas com mais unidades de repetição. Contudo, o estudo do monômero pode apresentar uma forma ideal para a ramificação lateral sem levar em conta o efeito da vizinhança, ou seja, as interações advindas das ramificações laterais dos outros monômeros no polímero. Portanto, o estudo com mais unidades de repetição se mostram necessários.

3.1.1.2 Dímero

Um passo importante na obtenção de um modelo para o P3HT é o estudo de barreira de torção. Além disso, neste estudo pode-se observar o efeito das ramificações laterais na conformação de monômeros adjacentes, mais especificamente nos ângulos diedrais e a conformação das ramificações laterais devido à presença de outra ramificação próxima.

Na Figura 3.3 é apresentado os ângulos diedrais obtidos após a otimização dos 200 confôrmeros do dímero do P3HT, sendo a obtenção e otimização das estruturas realizadas como descrito na Seção 2.2.2.2. As linhas pontilhadas subdividem o gráfico em intervalos de energia kT referentes a temperatura ambiente (0.5765 kcal/mol). Como se pode notar, a maior quantidade dos confôrmeros otimizados apresentaram ângulos diedrais entre os intervalos de 100° a 120° e -100° a -120° , sendo que os confôrmeros que estão dentro destes intervalos

apresentam calores de formação próximos. O fato de haver confôrmeros com ângulos diedrais positivos e negativos significa que, em relação a 0° , houve uma rotação no sentido horário ou anti-horário dos anéis tiofênicos.

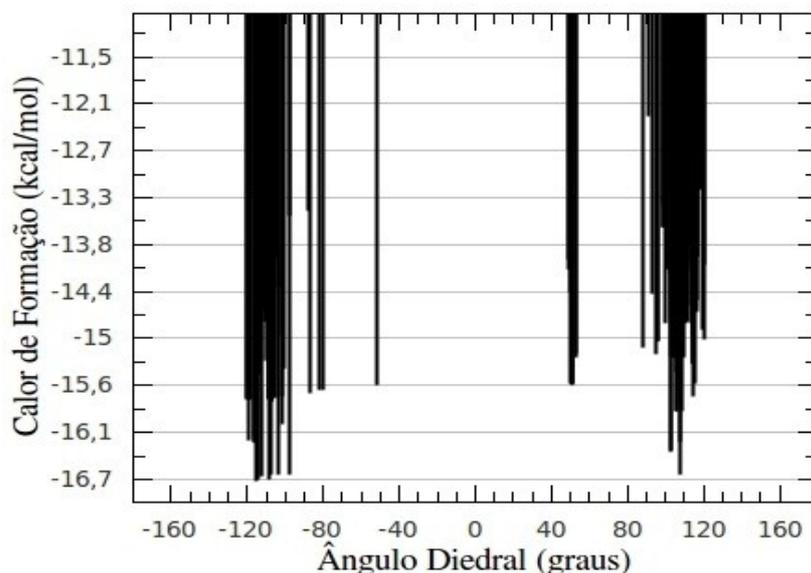


Figura 3.3: Ângulos diedrais dos 200 confôrmeros otimizados do dímero do P3HT.

Segundo J. Gierschner *et al.* [17], a superfície de energia potencial dos derivados do politiofeno em relação aos ângulos torcionais apresenta uma forma espelhada em torno de 0° com energias equivalentes. Tal fato indica que as estruturas que contém ângulos diedrais positivos e negativos são isômeros equivalentes. Deste modo, optou-se por utilizar para o estudo do dímero do P3HT o módulo dos ângulos diedrais obtidos dos confôrmeros otimizados. A Figura 3.4 apresenta o módulo dos ângulos diedrais obtidos.

Percebe-se na Figura 3.4 que a maioria dos confôrmeros se encontram inseridos no intervalo compreendido entre 100° e 120° ; isto sugere que os ângulos diedrais mais prováveis de serem observados entre os anéis tiofênicos do P3HT se compreendem nesta região. A porcentagem de estruturas contidas em intervalos de 20° é apresentada na Figura 3.5, mostrando que mais de 80% dos confôrmeros se encontram entre 100° e 120° .

Outro fato observado através da Figura 3.4, é que o calor de formação das estruturas no intervalo entre 100° e 120° se encontram entre -16,7 e -16,1 kcal/mol, uma variação entre elas de $\sim 1kT$ à temperatura ambiente. Isso sugere que tal região corresponde a um poço raso na superfície de energia potencial, onde leves alterações na temperatura ambiente fariam com

que se acessasse outros confôrmeros com ângulos diedrais próximos. Tal observação está de acordo com o relatado na literatura a respeito da superfície de energia potencial de politiofenos e seus derivados [17].

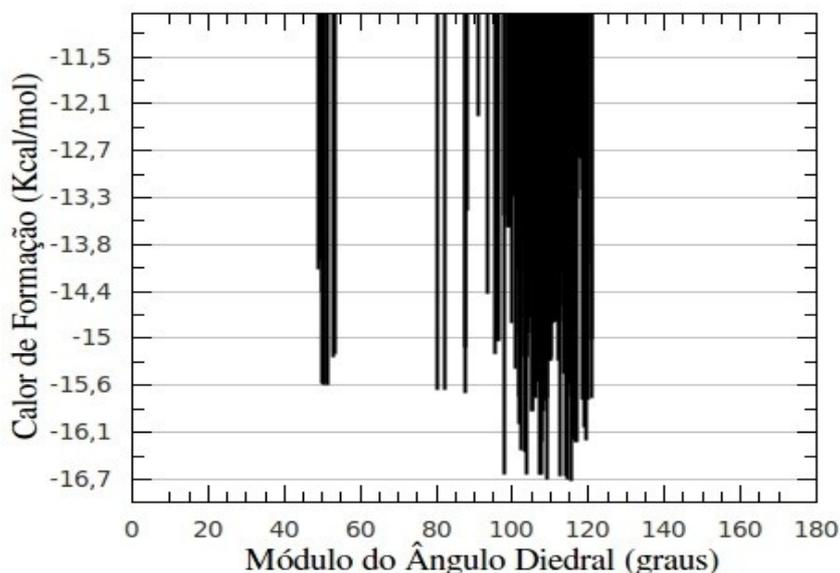


Figura 3.4: Módulo dos ângulos diedrais dos 200 confôrmeros otimizados do dímero do P3HT.

De acordo com a literatura [42, 63, 64], pode-se encontrar díades nas cadeias poliméricas de politiofenos e seus derivados com estruturas *syn* (ângulos diedrais próximos a 0°) e *anti* (ângulos diedrais próximos a 180°), sendo este último o mais provável de ocorrer pois confere uma maior estabilidade a díade. Através das Figuras 3.4 e 3.5 tal fato é confirmado: as estruturas nos intervalos menores que 90° existem, mas com uma menor estabilidade e quantidade, sendo que tais estruturas apresentam calores de formação em torno de $\sim 2kT$ acima das mais estáveis. Tal resultado está de acordo com cálculo teóricos realizados através de métodos *ab-initio* [42].

A Figura 3.6 apresenta três dos confôrmeros mais estáveis obtidos para o dímero do P3HT. Observa-se novamente em tais estruturas que as ramificações laterais apresentam conformações antiperiplanar, como apresentado no estudo do monômero, sugerindo que tal conformação promova uma maior estabilidade aos confôrmeros. Nota-se também que um dos confôrmeros apresenta uma orientação das ramificações diferente (o último), ambas voltadas para cima.

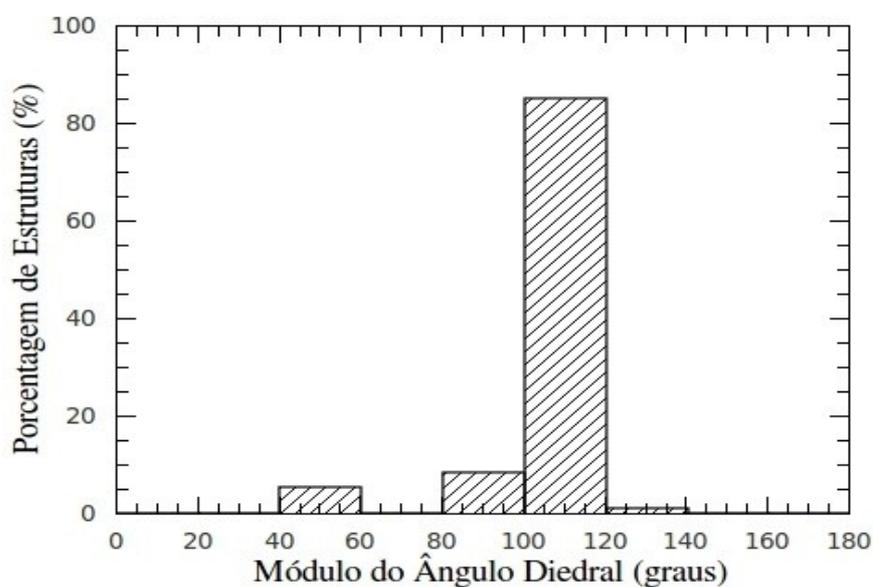


Figura 3.5: Porcentagem de conformeros observados em intervalos de 20° do dímero do P3HT.

Utilizando a Equação 2.13, com um $E_0 = 15,037$ kcal/mol, pode-se obter um ângulo diedral médio de aproximadamente 106,5° entre estruturas adjacentes, apresentando um desvio padrão de 14,7° em relação ao ângulo diedral médio. Este resultado está de acordo com resultados de estudos Hartree-Fock/6-31G (e 6-31G*) no vácuo [42] onde um ângulo diedral médio de 108° é sugerido. Tal diferença entre estes resultados pode ter contribuição do efeito do solvente, que foi considerado no presente estudo.

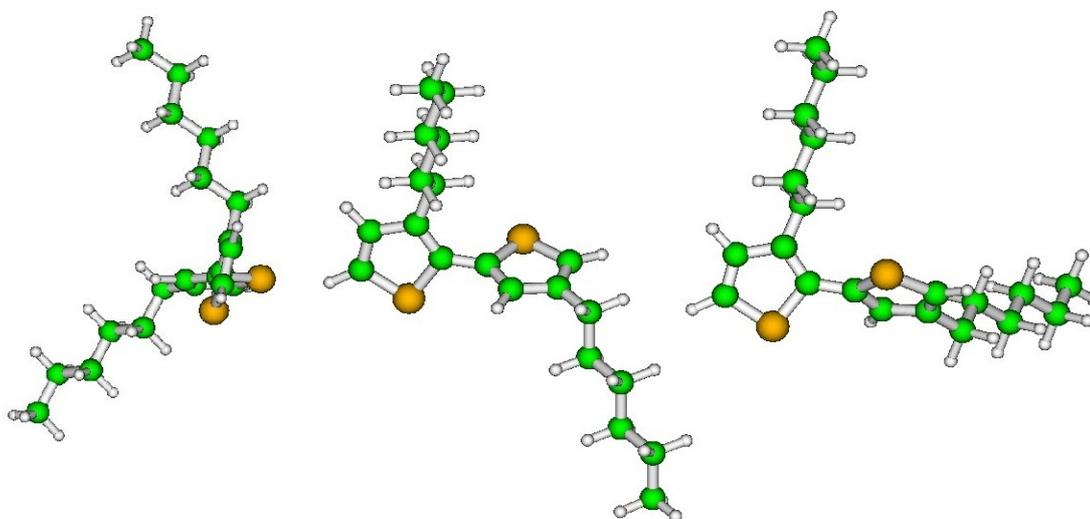


Figura 3.6: Três dos conformeros mais estáveis obtidos para o dímero do P3HT.

De acordo com alguns relatos na literatura [14, 41], muitos cálculos teóricos realizados com o P3HT utilizando vários níveis teóricos, desconsideram as ramificações laterais afirmando que as mesmas não interferem na conformação do polímero, além de aumentar o custo computacional. Assim, realizou-se um estudo com o dímero do poli(3-metil tiofeno) (P3MT) e do politiofeno, sendo que um apresenta uma ramificação lateral pequena e o outro não apresenta nenhuma. Tal estudo teve a finalidade de averiguar se o tamanho das ramificações laterais interfeririam ou não na conformação do polímero. De acordo com os resultados obtidos, confirmou-se que é importante considerar as ramificações laterais com os tamanhos reais para simular o P3HT, uma vez que, se diminuíssemos o tamanho das ramificações laterais, estaríamos desprezando as interações do tipo Van der Waals que apresentam um papel importante na conformação da cadeia principal do polímero. Tais cálculos e seus resultados são apresentados no Apêndice A.

Assim, através do estudo do dímero do P3HT pode-se concluir que é mais provável encontrar no P3HT díades próximas de uma conformação *anti* e com ângulos diedrais em torno de um ângulo médio de $106,5^\circ$. Em relação às ramificações laterais, a conformação antiperiplanar ainda é observada, de acordo com o estudo do monômero, mas talvez a vizinhança considerada ainda pode ser pequena para que tal conformação possa ser a mais provável.

3.1.1.3 Tetrâmero

Na Figura 3.7 são apresentados os calores de formação obtidos dos 50 confôrmeros do tetrâmero do P3HT após a otimização, sendo esta realizada da forma descrita na seção 2.2.2.3. As linhas pontilhadas subdividem o gráfico em intervalos de energia kT referentes a temperatura ambiente (0.5765 kcal/mol).

Da Figura 3.7, pode-se observar que os dois confôrmeros otimizados com mais baixa energia apresentam calores de formação próximos, sendo que uma diferença de $\sim 4kT$ os separam do próximo confôrmero com energia mais baixa.

Na Figura 3.8 são apresentados os dois confôrmeros mais estáveis. Pode-se notar que as ramificações laterais apresentam uma conformação antiperiplanar. A partir das Figuras 3.7 e 3.8 podemos aferir que uma conformação correta das ramificações laterais é importante para a estabilização do confôrmero. Aqui confirmou-se mais uma vez que a conformação

antiperiplanar para a ramificação é a mais provável. Este tipo de conformação para as ramificações laterais já foi relatada ser a mais provável em cálculos utilizando abordagens *ab-initio* [42]. Assim, para a confecção dos oligômeros, esta conformação foi utilizada.

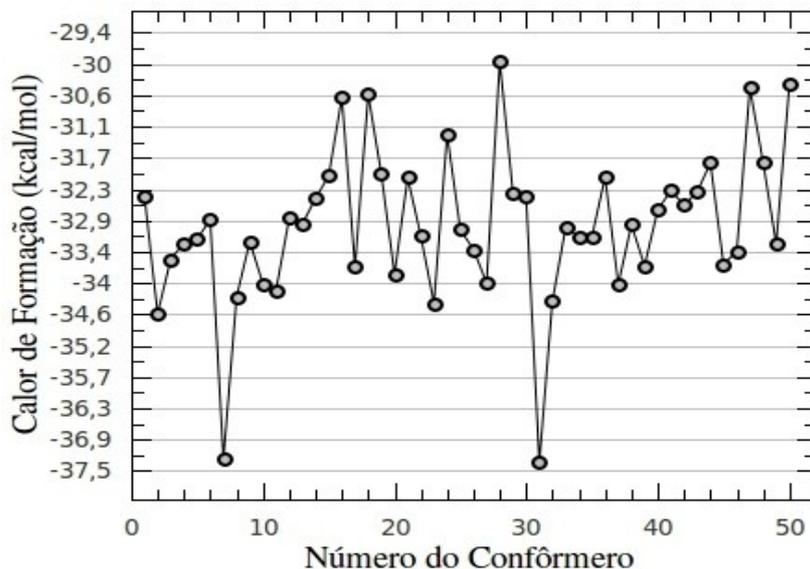


Figura 3.7: Calor de formação dos 50 conformeros otimizados do tetrâmero do P3HT.

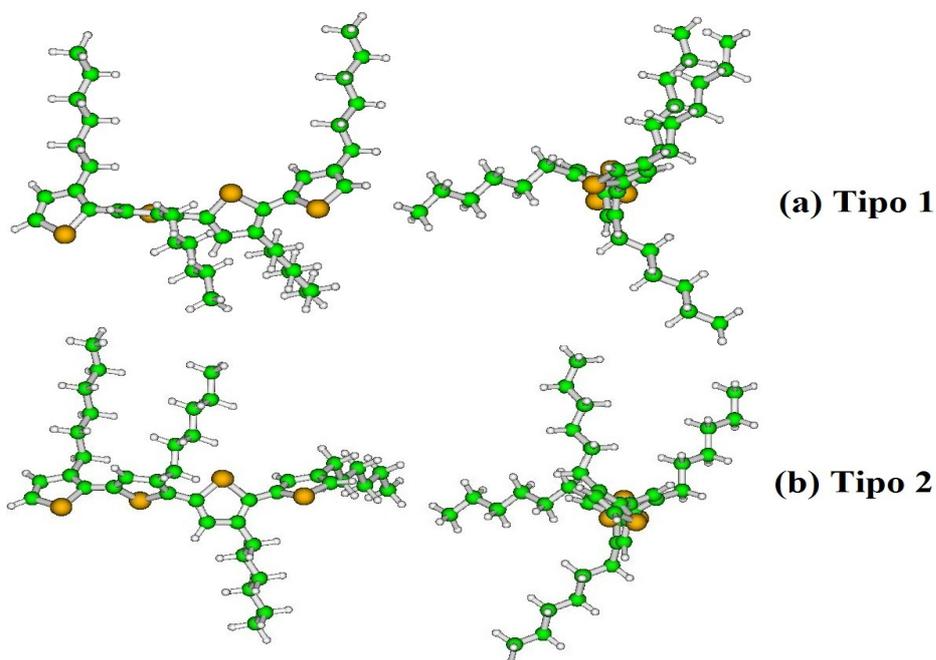


Figura 3.8: Visão frontal e lateral dos dois conformeros mais estáveis do tetrâmero do P3HT. Devido as disposições das ramificações laterais, obtemos conformeros do tetrâmero do (a) Tipo 1 (b) Tipo 2.

Ainda na Figura 3.8, nota-se que além das ramificações laterais estarem em uma conformação antiperiplanar, as mesmas também estão dispostas de forma diferente nos confôrmeros (como também notado no estudo do dímero). O primeiro confôrmero (Figura 3.8(a)) apresentou díades com ramificações apontando em sentidos diferentes; por exemplo, se notarmos nas duas primeiras díades do primeiro confôrmero, uma ramificação está apontando para cima e a outra para baixo, sendo que na segunda díade isso se inverte. Já o segundo confôrmero (Figura 3.8(b)), apresenta díades apontando para o mesmo sentido; por exemplo, as duas primeiras díades estão apontando para cima e as outras duas para baixo. As diferenças observadas nos confôrmeros mais estáveis também podem ser notadas através da disposição lateral dos mesmos.

Como deseja-se construir estruturas maiores para o P3HT utilizando características e tendências observadas no estudo do tetrâmero, optou-se por utilizar as disposições para as ramificações laterais notadas acima, devido ao fato de promover uma maior estabilização. Para isso, as estruturas que apresentarem disposições para as ramificações laterais semelhantes as do primeiro confôrmero do tetrâmero (Figura 3.8(a)) será chamado de estrutura do Tipo 1 e ao do segundo (Figura 3.8(b)) será chamado de estrutura do Tipo 2.

Como o estudo do dímero nos indica apenas um ponto de partida para a configuração inicial dos ângulos diedrais, também pode-se analisar como os ângulos diedrais no tetrâmero variaram devido ao aumento do número de unidades monoméricas. Na Tabela 3.4 são apresentados alguns dados da estrutura eletrônica e os ângulos diedrais médios obtidos para os tetrâmeros mais estáveis (Tipo 1 e 2). Pode-se notar que o ângulo diedral médio nos confôrmeros do tetrâmero apresentou um leve aumento em relação ao do estudo do dímero, que pode estar relacionado a maior repulsão entre as ramificações laterais devido ao aumento da vizinhança. Os ângulos diedrais nos confôrmeros do tetrâmero apresentaram desvios padrões em relação ao médio de $\sim 3^\circ$ para a estrutura do Tipo 1 e de $\sim 6,71^\circ$ do Tipo 2, ainda dentro do desvio previsto no estudo do dímero ($\sim 14^\circ$). Em relação aos dados da estrutura eletrônica, mesmo os confôrmeros apresentando disposições diferentes para as ramificações laterais, pode-se perceber valores bem próximos em virtude da pouca diferença de energia.

Tabela 3.4: Alguns resultados obtidos no estudo do tetrâmero do P3HT.

Estrutura do Tetrâmero	Calor de Formação (kcal/mol)	Ângulo Diedral Médio (graus)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	 LUMO-HOMO (eV)
Tipo 1	-37,268	110,524	-9,033	-0,876	8,157
Tipo 2	-37,316	109,956	-9,024	-0,894	8,130

Portanto, através deste estudo pode-se concluir que uma conformação antiperiplanar para as ramificações laterais realmente trazem uma maior estabilidade aos confôrmeros, indicando que, mesmo com o aumento da vizinhança, tal conformação não é alterada significativamente. Também observou-se duas disposições diferentes para as ramificações laterais (do Tipo 1 e 2), indicando que tais disposições poderiam ser encontradas no P3HT. Em relação aos ângulos diedrais, houve pequenas variações dos mesmos apresentando desvios que estão dentro do previsto no estudo do dímero. As características e tendências descritas nesta seção servem de ponto de partida para a construção das estruturas maiores do P3HT.

3.1.1.4 Oligômeros

Através de todos os resultados obtidos até o momento, construiu-se confôrmeros maiores para o P3HT (6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, e 20 unidades monoméricas). Tais confôrmeros foram divididos em duas classes de acordo com a disposição inicial das ramificações laterais observadas no estudo do tetrâmero: do tipo 1 e 2. Tal escolha se deve ao fato de tais conformações serem possíveis de ocorrer. Outra questão a se ressaltar é que no presente estudo optou-se por utilizar cadeias polimérica 100% HT-HT. A obtenção e otimização dos oligômeros foi descrito na seção 2.2.2.4 e na Figura 3.9 são apresentados os oligômeros otimizados do Tipo 1 e 2.

Na Tabela 3.5 são apresentados os ângulos diedrais médios obtidos para os oligômeros do P3HT, bem como os seus desvios. Como pode-se notar, todos os ângulos diedrais médios encontrados para os oligômeros estão dentro do desvio previsto no estudo do dímero, sendo o fato do aumento da vizinhança de ramificações laterais serem o principal causador desta diferença. Em relação aos desvios observados nos ângulos diedrais em cada oligômero, pode-se perceber que com o aumento das unidades monoméricas, tais valores foram diminuindo, fato que sugere que em uma cadeia polimérica infinita os ângulos diedrais poderão convergir

para um ângulo aproximadamente constante. Como apresentamos apenas as médias dos ângulos diedrais dos oligômeros, a distribuição individual dos ângulos diedrais são apresentados no Apêndice B.

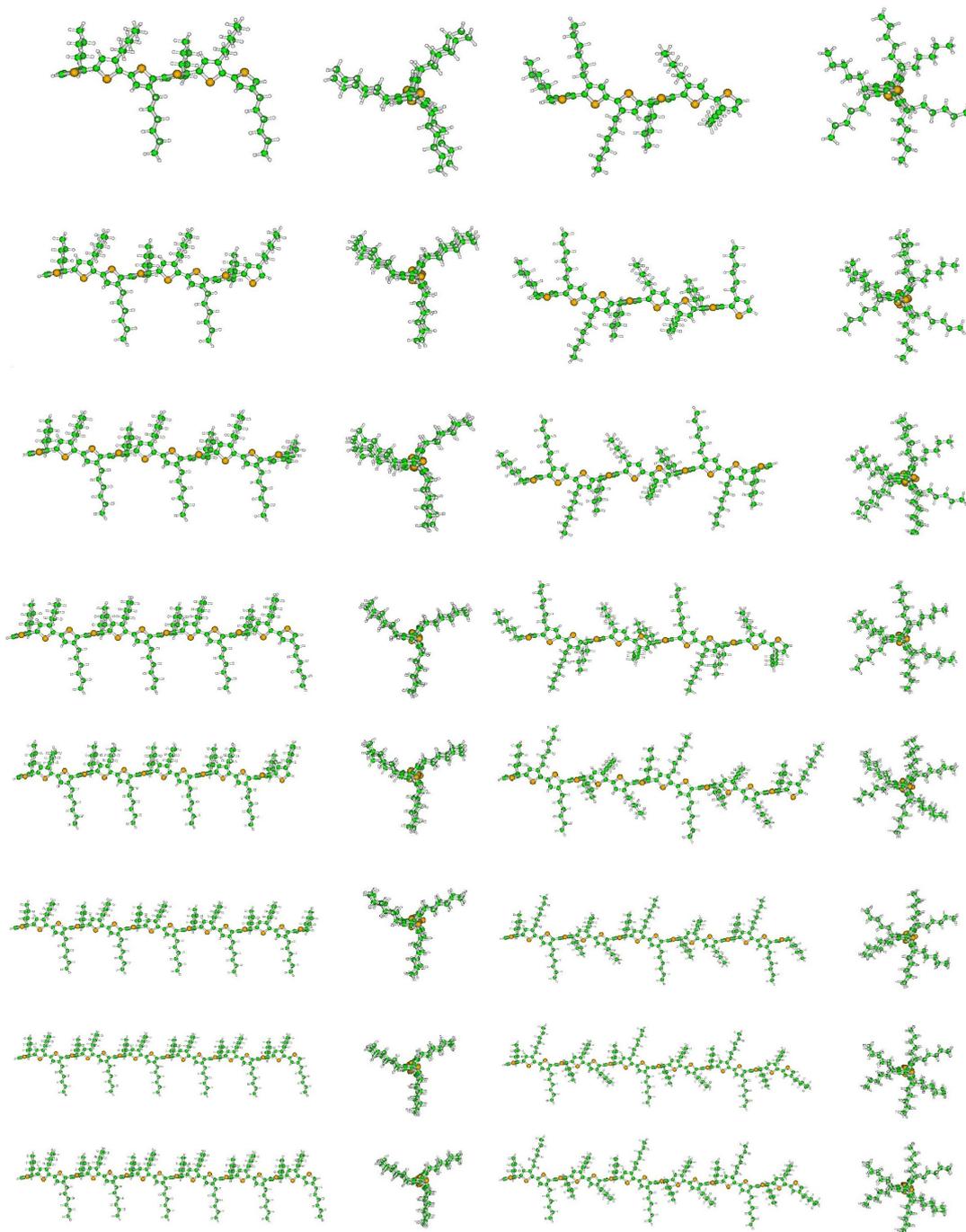


Figura 3.9: *Visão frontal e lateral dos oligômeros após a otimização. Cada linha apresenta dois oligômeros, um do tipo 1 e outro do 2, com a mesma quantidade de unidades monoméricas; de cima para baixo tem-se os oligômeros com 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18 e 20 unidades monoméricas.*

Tabela 3.5: Resultados obtidos para os ângulos diedrais médios dos oligômeros do P3HT.

Nome do Confômero	Unidades Monoméricas	Tipo 1		Tipo 2	
		Ângulo Diedral Médio (graus)	Desvio dos Ângulos Diedrais (graus)	Ângulo Diedral Médio (graus)	Desvio dos Ângulos Diedrais (graus)
Hexâmero	6	112,110	1,362	112,362	5,146
Octâmero	8	113,006	1,494	113,241	4,676
Decâmero	10	113,327	1,787	114,106	4,855
Dodecâmero	12	114,281	0,691	114,713	4,970
Tetradecâmero	14	113,996	1,598	114,158	5,311
Hexadecâmero	16	114,753	1,447	115,199	4,591
Octadecâmero	18	115,018	0,879	115,182	4,618
Icosâmero	20	114,701	1,364	114,724	4,517

Em relação às disposições das ramificações laterais nos oligômeros, nota-se que os que são do Tipo 1 apresentam menores desvios nos ângulos diedrais contidos em cada oligômero, sugerindo que neste há regiões com interações entre os braços laterais mais balanceados, com distâncias entre eles da mesma ordem (Figura 3.9). Já os oligômeros que contém disposições das ramificações laterais do Tipo 2, apresentam regiões onde algumas ramificações podem estar mais próximas, aumentando a repulsão entre elas, resultando em ângulos diedrais levemente maiores nestas regiões.

Pelos resultados obtidos para os ângulos diedrais médios, nota-se que os valores tendem a ficar próximos de 115°. Para tentar observar alguma tendência, optou-se por montar um gráfico dos ângulos diedrais médios em relação a quantidade de unidades monoméricas. Na Figura 3.10 é apresentado o gráfico para as estruturas de ramificações laterais do Tipo 1 e 2 sendo um simples ajuste exponencial adotado. Na tabela 3.6 são apresentados os dados do ajuste exponencial. Pode-se notar através do ajuste que o ângulo diedral médio na cadeia polimérica 100% HT-HT em solvente tende a se aproximar de 115°, sugerindo que em uma cadeia polimérica real os ângulos diedrais tendam a se estabilizarem.

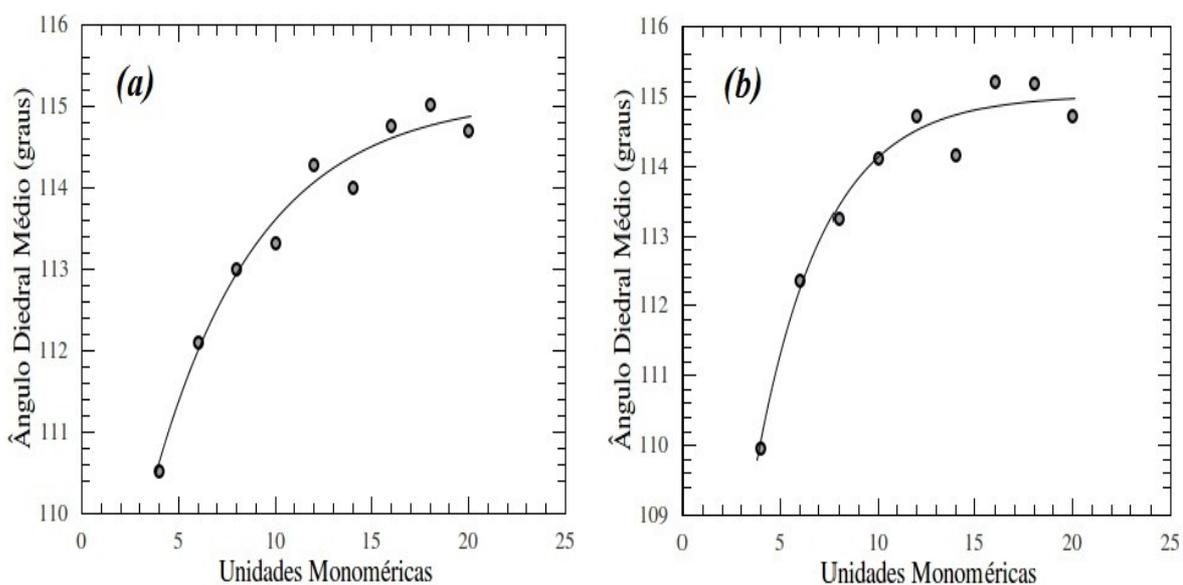


Figura 3.10: Comportamento do ângulo diedral médio em relação ao aumento de unidades monoméricas do P3HT para disposições das ramificações laterais do (a) Tipo 1 e (b) 2.

Tabela 3.6: Dados do ajuste exponencial realizado para o ângulo diedral médio dos oligômeros.

Equação: $y = A - Be^{-(x/t)}$				
(a) Tipo 1			(b) Tipo 2	
Parâmetros	Valor	Desvio	Valor	Desvio
A	115,109	0,298	115,006	0,220
B	9,328	1,209	15,708	3,358
t	5,511	1,087	3,495	0,627
R²	0,975	----	0,971	----

3.1.2 Propriedades Ópticas do P3HT em Solução

Para a verificação e validação do modelo obtido para o P3HT, optou-se por estudar as propriedades ópticas do mesmo. Para isso, calculou-se todos os picos máximos de absorção

óptica e energias de transição vertical dos oligômeros de 4 a 20 unidades de repetição com disposições das ramificações laterais do tipo 1 e 2. O cálculo foi realizado de acordo com o descrito na Seção 2.3. Optou-se por não utilizar o monômero e o dímero para o estudo de propriedades ópticas, devido a não obtermos apenas um confôrmero mais estável para os mesmos e também devido a relatos da literatura, que dizem que as propriedades ópticas de tais estruturas não interferem na extrapolação para uma cadeia infinita [42, 65].

Na Tabela 3.7 são apresentados os resultados obtidos para as propriedades ópticas dos oligômeros, sendo que todas corresponderam a transições HOMO-LUMO. Pode-se notar pelos resultados obtidos que as propriedades ópticas para as estruturas do Tipo 1 e 2 são bastantes próximas.

Tabela 3.7: Resultados obtidos para as propriedades ópticas dos oligômeros de P3HT.

Nome do Confôrmero	Unidades Monoméricas	Tipo 1		Tipo 2	
		Pico Máximo de Absorção Óptica (nm)	Energia de Transição Vertical (eV)	Pico Máximo de Absorção Óptica (nm)	Energia de Transição Vertical (eV)
Tetrâmero	4	348,807	3,554	350,684	3,535
Hexâmero	6	361,822	3,426	365,721	3,390
Octâmero	8	370,007	3,350	373,216	3,322
Decâmero	10	374,649	3,309	378,267	3,278
Dodecâmero	12	378,798	3,273	381,727	3,248
Tetradecâmero	14	380,189	3,261	383,150	3,236
Hexadecâmero	16	382,662	3,240	384,476	3,225
Octadecâmero	18	383,806	3,230	385,488	3,216
Icosâmero	20	384,107	3,228	385,843	3,213

Com os resultados apresentados acima, pode-se então utilizar dos métodos de extrapolação discutidos na Seção 2.3. Primeiramente iniciou-se com uma análise dos dados obtidos para o pico máximo de absorção óptica. Na Figura 3.11 são apresentados os gráficos

da extrapolação para uma cadeia polimérica infinita utilizando a Equação 2.14 para as estruturas do Tipo 1 e 2; na Tabela 3.8 são apresentados os dados do obtidos para o ajuste.

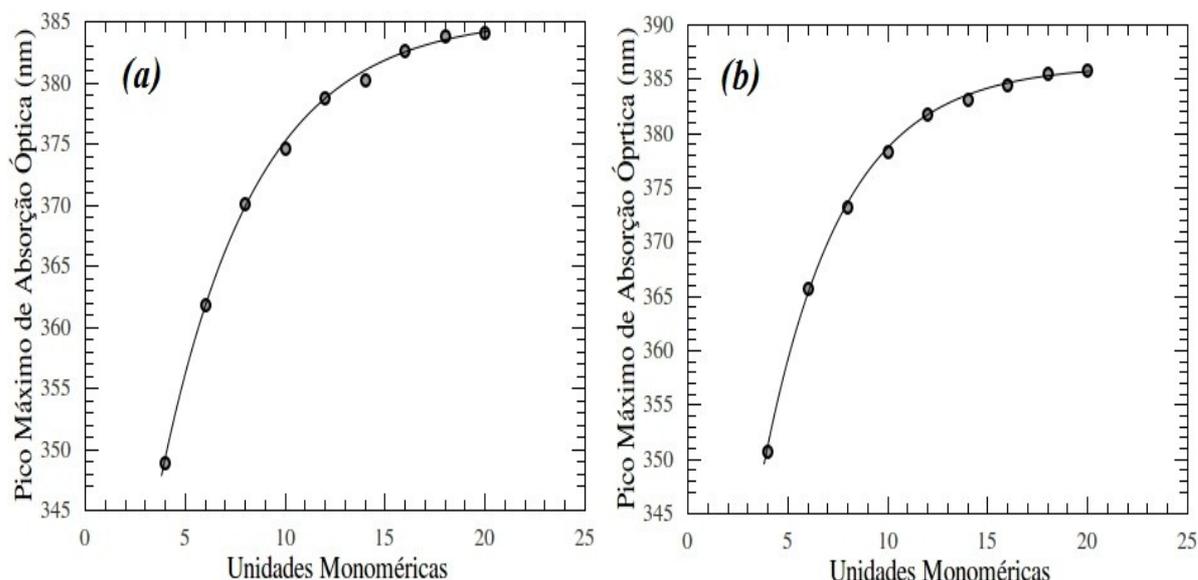


Figura 3.11: Extrapolação do pico máximo de absorção óptica do P3HT em solução para disposições das ramificações laterais do (a) Tipo 1 e (b) Tipo 2.

Tabela 3.8: Dados do ajuste realizado para os picos máximos de absorção óptica através da Equação 2.14 para o P3HT.

Equação: $\lambda(n) = \lambda_{\infty} - \Delta\lambda e^{-a(n-1)}$				
(a) Tipo 1			(b) Tipo 2	
Parâmetros	Valor	Desvio	Valor	Desvio
λ_{∞}	385,334	0,409	386,241	0,293
$\Delta\lambda$	68,464	1,629	75,763	1,926
a	0,211	0,008	0,254	0,008
R²	0,998	----	0,999	----

Com os resultados acima encontramos um pico máximo de absorção óptica de aproximadamente 385 nm e 386 nm para as estruturas do Tipo 1 e 2, respectivamente. Os dados experimentais utilizando P3HT em clorofórmio apontam um pico máximo de absorção

óptica em torno de 435 nm [66]; assim, no modelo para o P3HT proposto neste trabalho, obtemos um desvio para os picos máximos de absorção óptica de aproximadamente 11,4% e 11,2% para o Tipo 1 e 2, respectivamente.

Com os resultados para os picos máximos de absorção óptica, pode-se também analisar o comprimento de conjugação efetivo (n_{ef}). Para isso, utilizando a equação 2.15 encontra-se um n_{ef} de aproximadamente 21 unidades e 18 unidades para as estruturas do Tipo 1 e 2, respectivamente. Nota-se valores diferentes para ambas as estruturas; tal fato pode ter ocorrido devido às ramificações laterais das estruturas do Tipo 2 interagirem mais em certas regiões, causando uma saturação e a quebra do sistema π .

Outra forma de análise de modelos teóricos para polímeros é o uso das energias de transição vertical. Assim, neste trabalho também optou-se por utilizar tais grandezas para a análise do modelo aqui proposto para o P3HT. Como descrito na Seção 2.3, encontra-se 4 tipos de ajustes amplamente adotados na literatura para as energias de transição vertical, sendo que aqui fez-se o uso desses métodos.

Na Figura 3.12 são apresentados os gráficos das extrapolações das energias de transição vertical para as estruturas do Tipo 1 e 2 fazendo o uso de ajustes lineares em função do inverso da quantidade de unidades monoméricas ($1/n$) e em função do inverso da quantidade de ligações duplas da cadeia principal ($1/N$). Através da Figura 1.1 podemos rapidamente concluir que o número de ligações duplas que haverá em uma cadeia polimérica do P3HT é igual ao dobro de unidades monoméricas, resultando em $N=2n$. Na Tabela 3.9 são apresentados os resultados para os ajustes lineares.

Tabela 3.9: Dados dos ajustes lineares realizados para as energias de transição vertical do P3HT.

	Equação: $y = A/n + B$					Equação: $y = A/N + B$			
	(a) Tipo 1		(b) Tipo 2			(c) Tipo 1		(d) Tipo 2	
	Valor	Desvio	Valor	Desvio		Valor	Desvio	Valor	Desvio
A	1,677	0,027	1,634	0,037	A	3,354	0,053	3,269	0,074
B	3,139	0,003	3,121	0,005	B	3,139	0,003	3,121	0,005
R²	0,998	----	0,996	----	R²	0,998	----	0,996	----

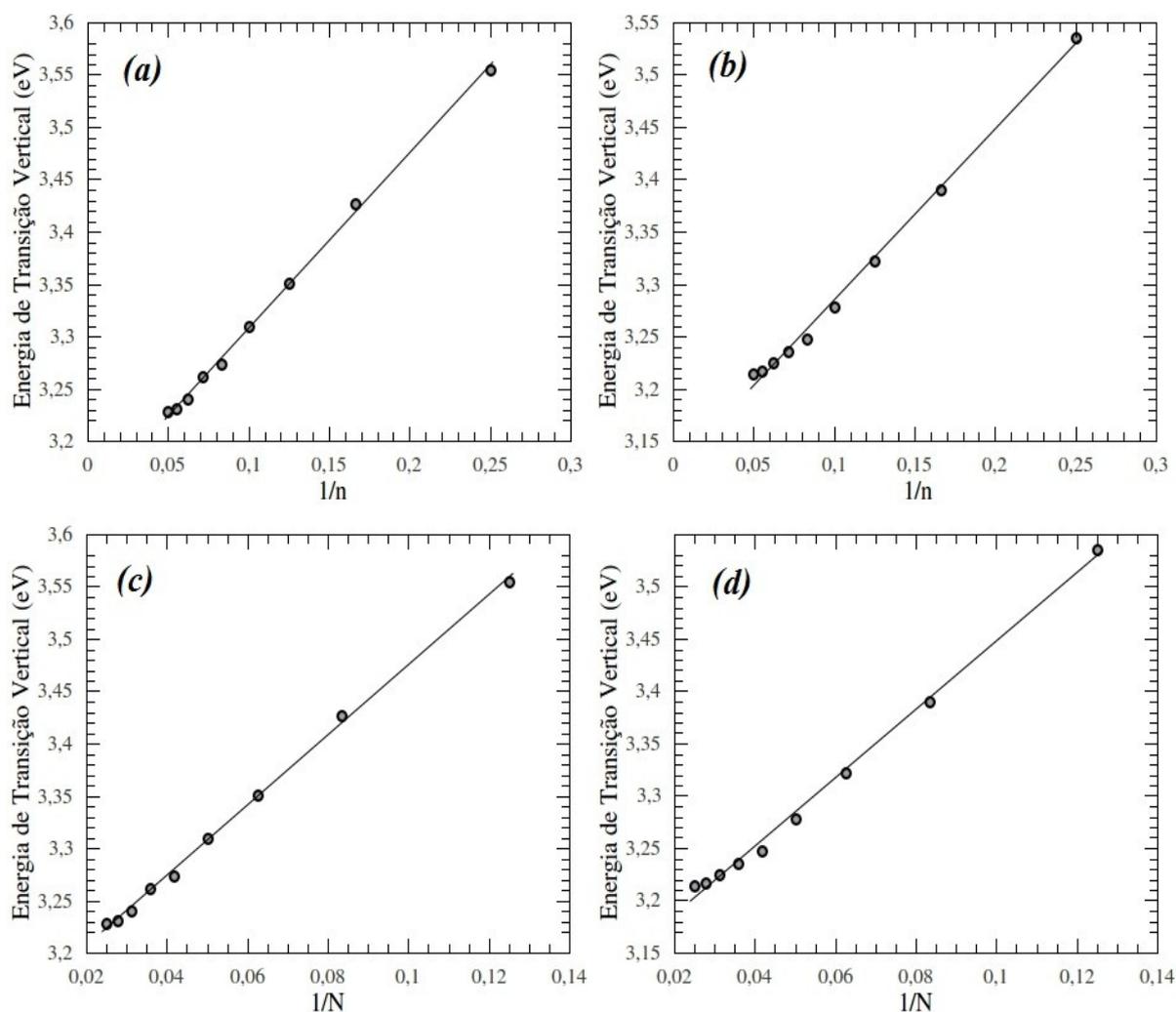


Figura 3.12: Extrapolação das energias de transição vertical do P3HT em solução fazendo o uso de ajustes lineares; (a) e (b) apresentam os ajustes em função do inverso da quantidade de unidades monoméricas para as ramificações laterais do Tipo 1 e 2 respectivamente; (c) e (d) apresentam os ajustes em função do inverso da quantidade de ligações duplas na cadeia principal para as ramificações laterais do Tipo 1 e 2, respectivamente.

Com os resultados dos ajustes apresentados na Tabela 3.9, obtemos uma energia de transição vertical de aproximadamente de 3,14 eV e 3,12 eV para estruturas do Tipo 1 e 2 respectivamente, com o uso de um ajuste linear em função de $1/n$. Para os ajustes em função de $1/N$ encontramos os mesmos valores. Isto sugere que não há diferença em utilizar o ajuste em função de $1/n$ ou $1/N$, pois o resultado obtido será o mesmo. Na literatura, dados experimentais apontam uma energia de transição vertical do P3HT em clorofórmio de

aproximadamente 2,85 eV [66]; deste modo, encontra-se um desvio de 10,16% e 9,47% para as estruturas do Tipo 1 e 2, respectivamente.

Apesar do uso de ajustes lineares apresentarem desvios pequenos em relação aos dados experimentais, percebe-se que os pontos que representam as estruturas com maiores quantidade de unidades monoméricas (de 16 a 20 unidades) não se ajustam bem na reta, apresentando uma leve curvatura. Tal fato sugere que o resultado obtido pode estar um pouco superestimado.

Na Figura 3.13 são apresentados os gráficos das extrapolações das energias de transição vertical para as estruturas do Tipo 1 e 2 fazendo o uso de ajustes polinomiais em função do inverso da quantidade de unidades monoméricas ($1/n$) e em função do inverso da quantidade de ligações duplas da cadeia principal ($1/N$). S. S. Zade e M. Bendikov sugerem o uso de polinômios do 3° ou 4° grau [20], optando assim por aquela que se ajustar melhor aos pontos no gráfico. Neste trabalho, utilizou-se de polinômios do 3° grau. Na Tabela 3.10 são apresentados os resultados para os ajustes.

Tabela 3.10: Dados dos ajustes polinomiais de 3° grau realizados para as energias de transição vertical do P3HT.

$y = a_0 + a_1(1/n) + a_2(1/n)^2 + a_3(1/n)^3$					$y = a_0 + a_1(1/N) + a_2(1/N)^2 + a_3(1/N)^3$				
(a) Tipo 1		(b) Tipo 2			(c) Tipo 1		(d) Tipo 2		
	Valor	Desvio	Valor	Desvio		Valor	Desvio	Valor	Desvio
a₀	3,16	0,02	3,18	0,01	a₀	3,16	0,01	3,18	0,01
a₁	0,84	0,46	0,21	0,37	a₁	1,69	0,92	0,42	0,75
a₂	7,29	3,56	9,51	2,91	a₂	29,16	14,24	38,05	11,63
a₃	-17,85	8,07	-18,64	6,60	a₃	-142,83	64,62	-149,13	52,81
R²	0,999	----	0,999	----	R²	0,999	----	0,999	----

Com os resultados dos ajustes apresentados na Tabela 3.10, obtemos uma energia de transição vertical de aproximadamente de 3,16 eV e 3,18 eV para estruturas do Tipo 1 e 2, respectivamente, com o uso de um ajuste linear em função de $1/n$. Para os ajustes em função de $1/N$ encontramos os mesmos valores, como também notado nos ajustes lineares. Isto sugere que tanto faz o uso de $1/n$ como $1/N$ para as extrapolações polinomiais. Como a

energia de transição vertical do P3HT em clorofórmio é de aproximadamente 2,85 eV, encontra-se um desvio de 10,88% e 11,57% para as estruturas do Tipo 1 e 2, respectivamente.

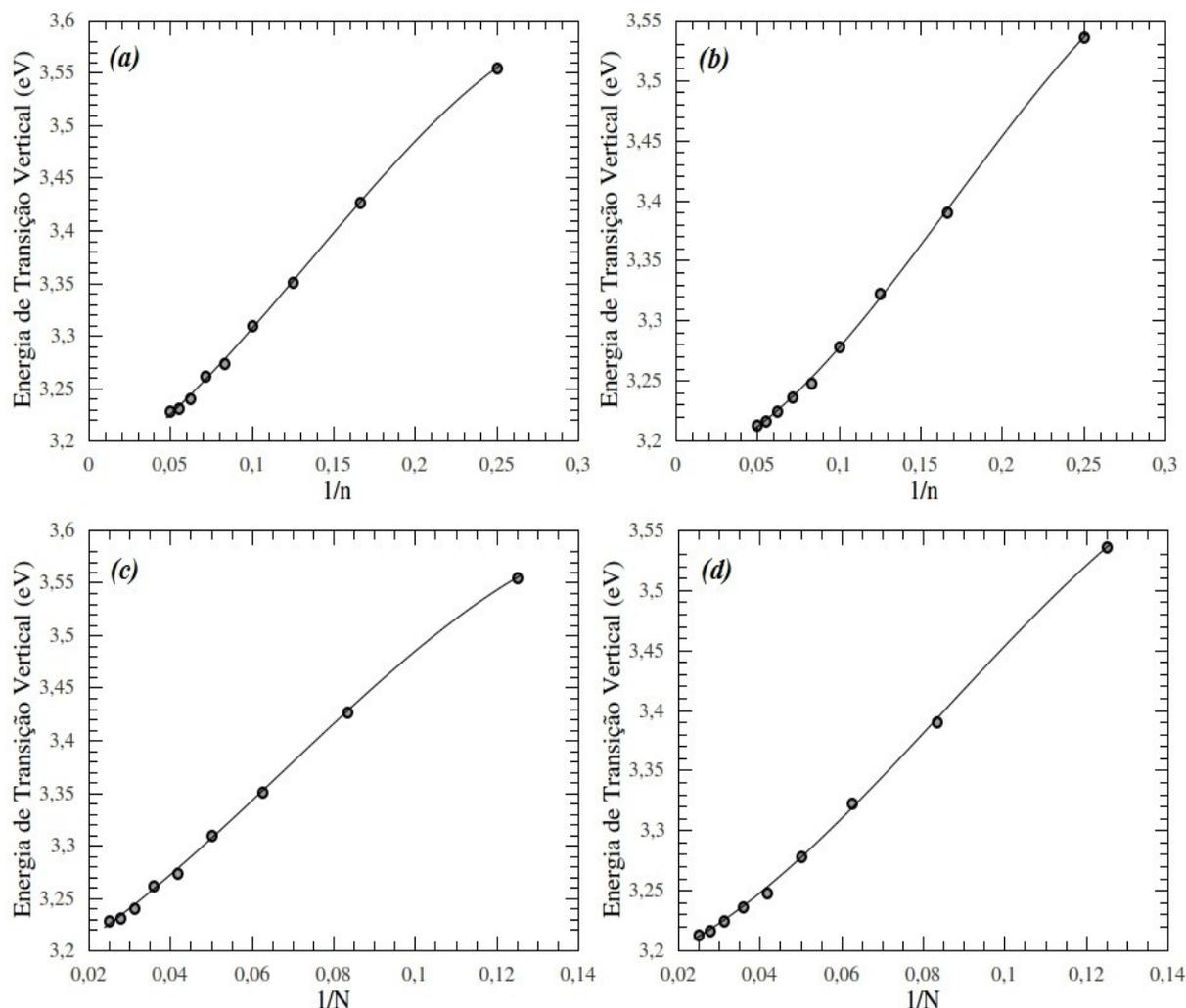


Figura 3.13: Extrapolação das energias de transição vertical do P3HT em solução fazendo o uso de ajustes polinomiais do 3º grau; (a) e (b) apresentam os ajustes em função do inverso da quantidade de unidades monoméricas para as ramificações laterais do Tipo 1 e 2 respectivamente; (c) e (d) apresentam os ajustes em função do inverso da quantidade de ligações duplas na cadeia principal para as ramificações laterais do Tipo 1 e 2 respectivamente.

Ao comparar os gráficos apresentados na Figura 3.12 e 3.13, percebe-se que o uso de equações polinomiais apresentam uma melhor ajuste aos pontos, ao contrário do uso de equações lineares. O fato dos desvios aumentarem com os ajustes polinomiais podem estar

relacionados à melhor descrição dos pontos referentes às estruturas com maior quantidade de unidades monoméricas (16 a 20 unidades), que como observado nos gráficos, apresentam uma leve curvatura, o que resultaria em um valor da energia de transição vertical levemente maior do que a encontrada com os ajustes lineares. Outro fato a ser ressaltado é que, como descrito na literatura [16, 65], as propriedades ópticas saturam com um determinado tamanho de cadeia polimérica; este fato é observado com o uso dos ajustes polinomiais.

Na Figura 3.14 são apresentados os gráficos das extrapolações das energias de transição vertical para as estruturas do Tipo 1 e 2 fazendo o uso da Equação 2.16, apresentada na Seção 2.3. Na Tabela 3.11 são apresentados os resultados para os ajustes.

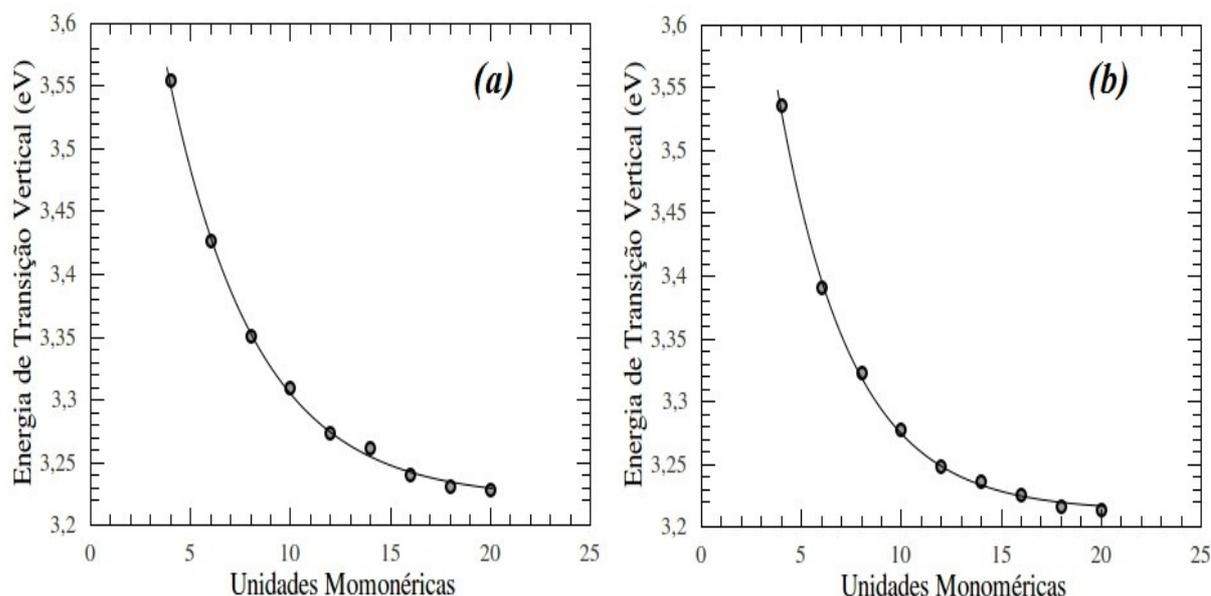


Figura 3.14: Extrapolação das energias de transição vertical do P3HT em solução fazendo o uso da equação 2.16; (a) e (b) apresentam os ajustes para as ramificações laterais do Tipo 1 e 2, respectivamente.

Os resultados dos ajustes apresentados na Tabela 3.11 nos indica uma energia de transição vertical de aproximadamente de 3,2 eV para as estruturas do Tipo 1 e 2. Deste modo, em comparação ao valor da energia de transição vertical experimental em clorofórmio (2,85 eV), desvios de 12,98% e 12,63% são obtido para as estruturas do Tipo 1 e 2, respectivamente. Neste método, como em seu análogo para os picos máximos de absorção óptica, pode-se observar a saturação das grandezas estudadas.

Tabela 3.11: Dados do ajuste realizado para as energias de transição vertical através da Equação 2.16 para o P3HT.

Equação: $E(n) = E_{\infty} + \Delta E e^{-b(n-1)}$				
(a) Tipo 1			(b) Tipo 2	
Parâmetros	Valor	Desvio	Valor	Desvio
E_{∞}	3,220	0,004	3,212	0,003
ΔE	0,659	0,017	0,729	0,023
b	0,228	0,009	0,273	0,009
R^2	0,998	----	0,998	----

Com os resultados para as energias de transição vertical, pode-se também analisar o n_{ef} , mas agora utilizando a Equação 2.17. Deste modo, encontra-se um n_{ef} de aproximadamente 22 unidades e 18 unidades para as estruturas do Tipo 1 e 2, respectivamente. Nota-se que os valores obtidos aqui estão de acordo com aqueles obtidos anteriormente através da Equação 2.15, sugerindo que o uso do pico máximo de absorção óptica ou das energias de transição vertical se adequam para a obtenção do n_{ef} . Tal fato também é comprovado pelos estudos de H. Meyer *et al.* [16].

Na Figura 3.15 são apresentados os gráficos das extrapolações das energias de transição vertical para as estruturas do Tipo 1 e 2 fazendo o uso da Equação 2.19, apresentada na Seção 2.3. Nos gráficos também é apresentado um ajuste linear do pontos e uma linha horizontal (que representa o limite da cadeia polimérica) a fim de calcular o comprimento de cadeia máximo condutivo (n_{MC}), também apresentado na Seção 2.3. Na Tabela 3.12 são apresentados os resultados para os ajustes.

Através dos dados apresentados na Tabela 3.12, pode-se calcular as energias de transição vertical para quando $I/N \rightarrow \infty$, utilizando a Equação 2.19. Deste modo, obtém-se as energias de transição vertical teóricas de aproximadamente 3,21 eV e 3,19 eV para as estruturas do Tipo 1 e 2 respectivamente. Em comparação com a energia de transição vertical experimental do P3HT em clorofórmio (2,85 eV), um desvio de 12,63% e 11,92% é obtido.

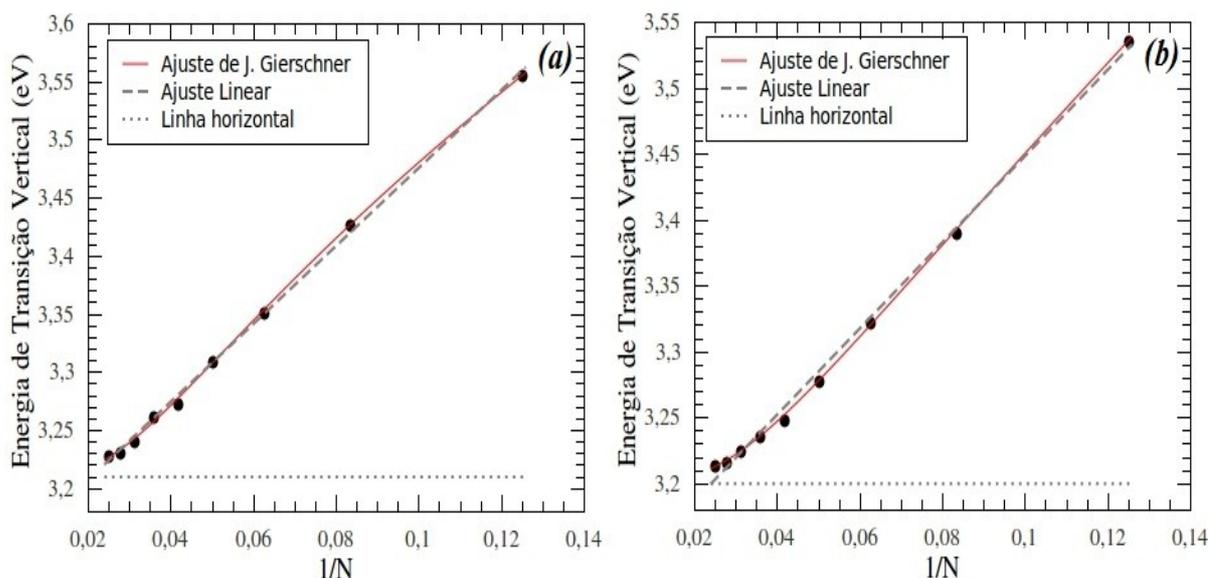


Figura 3.15: Extrapolação das energias de transição vertical do P3HT em solução fazendo o uso da equação 2.19; (a) e (b) apresentam os ajustes para as ramificações laterais do Tipo 1 e 2 respectivamente. Os ajustes lineares e as linhas horizontais contidos nos gráficos tem a finalidade de encontrar o n_{MC} .

Tabela 3.12: Dados do ajuste realizado para as energias de transição vertical através da Equação 2.19 para o P3HT.

Equação: $E(N) = E_0 \sqrt{1 - A \cos\left(\frac{\pi}{N+1}\right)} - B e^{-C N}$				
(a) Tipo 1			(b) Tipo 2	
Parâmetros	Valor	Desvio	Valor	Desvio
E₀	4,593	0,051	5,175	0,036
A	0,511	0,011	0,617	0,054
B	0,523	0,012	0,442	0,011
C	0,094	0,011	0,110	0,009
R²	0,999	----	0,999	----

Pelos gráficos apresentados na Figura 3.15, calculou-se também os n_{MC} . Segundo o descrito na Seção 2.3, através da intersecção entre um ajuste linear e uma linha horizontal que representa o limite da cadeia polimérica, encontra-se primeiro a quantidade de ligações duplas

do tamanho máximo da cadeia principal e através deste último, encontra-se o n_{MC} . Deste modo, obteve-se um valor para n_{MC} de aproximadamente 24 e 20 unidades para as estruturas do Tipo 1 e 2 respectivamente. Percebe-se também através dos gráficos que a Equação 2.19 se ajusta bem aos pontos.

A Tabela 3.13 sumariza todos os resultados obtidos para as energias de transição vertical através das metodologias abordadas acima, bem como os desvios observados em comparação com os dados experimentais.

Tabela 3.13: Resultados obtidos para as energias de transição vertical de acordo com as metodologias descritas na Seção 2.7.

Metodologia Utilizada	Tipo 1		Tipo 2	
	Energia de Transição Vertical (eV)	Desvio (%)	Energia de Transição Vertical (eV)	Desvio (%)
Ajuste Linear (1/n)	3,14	10,16	3,12	9,47
Ajuste Linear (1/N)	3,14	10,16	3,12	9,47
Ajuste Polinomial (1/n)	3,16	10,88	3,18	11,57
Ajuste Polinomial (1/N)	3,16	10,88	3,18	11,57
Equação 2.16 (H. Meyer et.al.)	3,22	12,98	3,21	12,63
Equação 2.19 (J. Giershner et al.)	3,21	12,63	3,19	11,92

Dentre todos do dados obtidos para a energia de transição vertical para o P3HT, os ajustes realizados com as Equações 2.16 e 2.19, apresentaram resultados próximos, sugerindo que tais métodos são capazes de atingir uma saturação de mesma ordem. Como discutido anteriormente, os ajustes realizados com equações lineares não se ajustaram bem aos pontos do gráfico, sendo que os resultados obtidos por esta metodologia podem estar um pouco superestimados, sugerindo que o uso deste método possa ser um pouco duvidoso.

Em comparação aos ajustes realizados com uma equação polinomial e a Equação 2.19, percebe-se ambas se ajustam muito bem aos pontos, mas os resultados obtidos com o ajuste

polinomial apresentaram menores desvios em relação aos da Equação 2.19 sugerindo que o uso de polinomiais possa ser uma boa escolha para estudos de propriedades ópticas e polímeros. A crítica contra os ajustes polinomiais está no fato de que não há um sentido físico por traz deles, de modo que, dependendo do grau do polinômio, pode-se conseguir ajustar muito bem em uma determinada distribuição de pontos [18]. Contudo, pesquisas recentes preferem optar por ajustes que contenham algum sentido físico, mesmo que empírico [17, 18].

Em relação ao ajuste realizado através da Equação 2.16, observa-se que ela se ajusta bem aos pontos do gráfico, resultando em valores de energias de transição vertical próximas da Equação 2.19. Como para o estudo dos picos máximos de absorção óptica foi utilizado uma equação irmã da Equação 2.16, talvez tal combinação possa ser a mais adequada para o uso em estudos de propriedades ópticas de polímeros. Outro fato a ser observado é que os desvios obtidos para as energias de transição óptica pelo uso da Equação 2.16, apresentam desvio relativamente semelhantes dos obtidos para o pico máximo de absorção óptica (11,4% e 11,2% para estruturas do tipo 1 e 2 respectivamente) realizados pelo uso da Equação 2.14.

A Tabela 3.14 sumariza os resultados obtidos para o n_{ef} utilizando as Equações 2.15 e 2.17. Nota-se que os resultados são praticamente os mesmos, confirmando mais uma vez que a combinação das equações propostas por H. Meyer *et al.*, tanto para a análise os picos máximos de absorção como para as energias de transição óptica, favorecem resultados compatíveis.

Tabela 3.14: Resultados obtidos para o n_{ef} através das Equações 2.15 e 2.17.

Equação Utilizada	n_{ef} – Tipo 1 (unidades de repetição)	n_{ef} – Tipo 2 (unidades de repetição)
2.15	21	18
2.17	22	18

O n_{ef} pode ser considerado, aproximadamente, como o comprimento de conjugação observado experimentalmente para o polímero, uma vez que ele nos indica qual o tamanho da cadeia polimérica em que é observado o início da saturação das propriedades ópticas. Segundo o observado na literatura, há estimativas de um comprimento de conjugação para politiofenos e seus derivados em torno de 21-27 unidades de repetição [63], dependendo das condições em que se faça a medida (solução ou no estado sólido). Comparando os resultados

obtidos com o proposto pela literatura, percebe-se que os resultados obtidos estão coerentes.

Já o comprimento de cadeia máxima condutiva (n_{MC}), calculado através dos gráficos obtidos pela Equação 2.19, foi obtido como 24 e 20 unidades monoméricas para o Tipo 1 e 2, respectivamente. Esta grandeza apresenta o número de unidades monoméricas a partir do qual não haja mais modificações nas propriedades ópticas (depois da saturação). Assim, pode-se afirmar que o n_{MC} e o n_{ef} , em essência, podem aproximadamente representar o comprimento de conjugação do polímero. Também nota-se que os valores obtidos para o n_{MC} são um pouco maiores do que os obtidos para o n_{ef} , o que seria esperado.

Os desvios observados nos resultados obtidos para as propriedades ópticas podem estar relacionados a uma série de fatores, tanto por parte dos métodos utilizados, como aproximações adotadas. Em relação a variações estruturais dos oligômeros, não considerou-se os efeitos da temperatura, que como discutido anteriormente, pode deslocar os ângulos diedrais sobre o poço raso da superfície S_0 , atingindo valores maiores do que os obtidos; as interações do tipo polímero-polímero e polímero-solvente não foram contabilizadas na otimização de geometria, uma vez que foi considerado uma única cadeia polimérica imersa em clorofórmio, sendo este último representado por um modelo contínuo (COSMO). Outro fato a ser ressaltado é que neste estudo utilizou-se as cadeias dos oligômeros totalmente HT-HT, fato que é sabido da literatura não ocorrer [42, 52].

Em relação aos cálculos de propriedades ópticas, as mesmas foram calculadas sem o uso do solvente, mas com as geometrias otimizadas em solvente. É sabido da literatura que o uso desta metodologia pode gerar desvios de 15-35 nm para os espectros de absorção de materiais orgânicos [67]. Assim, com o uso desta metodologia, os resultados sempre apresentarão um deslocamento para o azul das propriedades ópticas. No presente trabalho, observou-se uma variação em torno de 50nm dos dados obtidos para o pico máximo de absorção óptica em comparação ao experimental, um pouco acima do previsto na literatura.

Em relação ao ZINDO/S-CIS, é relatado na literatura que ele superestima a superfície S_1 da energia potencial [17]. No caso dos politiofenos e derivados, em um cálculo de transições ópticas, a superfície S_1 construída seria mais estreita do que a verdadeira, causando transições verticais mais energéticas do que as que deveriam realmente ocorrer.

De fato, os resultados obtidos até o momento são considerados razoáveis. Contudo, se todas as aproximações discutidos acima pudessem ser incorporadas nos cálculos, bem como

se retirar os erros observados em alguns métodos, esperaríamos obter resultados mais próximos dos experimentais para o pico máximo de absorção óptica, as energias de transição vertical e o comprimento de conjugação do polímero.

3.1.3 Propriedades Ópticas do P3HT no Estado Sólido

Quando obtido o modelo para o P3HT em solução, pode-se realizar um estudo sobre seu comportamento no estado sólido, que é o interesse no caso de células solares. Como discutido na Seção 2.2.3, o principal efeito nas cadeias poliméricas quando o polímero passa para a fase sólida ocorre nas cadeias principais. Neste estudo adotou-se uma abordagem na qual as conformações das ramificações laterais foram mantidas fixas e focou-se principalmente na variação dos ângulos diedrais da cadeia principal dos oligômeros, sendo este apontado como o mais relevante na literatura [3, 21].

Com as estruturas otimizadas em solução, adicionou-se incrementos $\Delta\theta$ aos ângulos diedrais em cada oligômero, para assim tentar observar alguma correlação das propriedades ópticas com as variações nos ângulos diedrais. Para este estudo optou-se por utilizar os picos máximos de absorção óptica para realizar as análises e incrementos de 10° a 60° aos ângulos diedrais como descrito na Seção 2.2.3. Os ângulos diedrais foram medidos utilizando átomos de referência análogos aos apresentados na Seção 2.2.2.2, ou seja, entre anéis adjacentes os ângulos diedrais foram medidos de enxofre a enxofre.

Na Figura 3.16 são apresentadas as extrapolações dos picos máximo de absorção óptica dos oligômeros com determinados incrementos aos ângulos diedrais por meio da Equação 2.14 (H. Meyer *et al.*) para as estruturas do Tipo 1 e 2. Os picos máximos de absorção óptica das estruturas foram calculados através do ZINDO/S-CIS. Nas Tabelas 3.15(a) e (b) são apresentados os resultados de tais extrapolações para as estruturas do Tipo 1 e 2, respectivamente.

São apresentados na Tabela 3.16(a) e (b) os novos ângulos diedrais médios obtidos para as estruturas do Tipo 1 e 2, respectivamente, após adicionar-se os incrementos. Percebe-se pelos valores obtidos para os ângulos diedrais médios nos incrementos de 10° , 20° , 30° , 40° , 50° e 60° tendem a se aproximar de, respectivamente, 125° , 135° , 145° , 155° , 165° e 175° para ambas as estruturas do Tipo 1 e 2. Também notou-se que com um incremento de

60° obtêm-se ângulos diedrais para os oligômeros próximos a 180°, tornando a cadeia polimérica quase planar; se aumentássemos os incrementos para valores maiores de 60°, os ângulos diedrais passariam de 180° apresentando uma aproximação aos 360° (=0°).

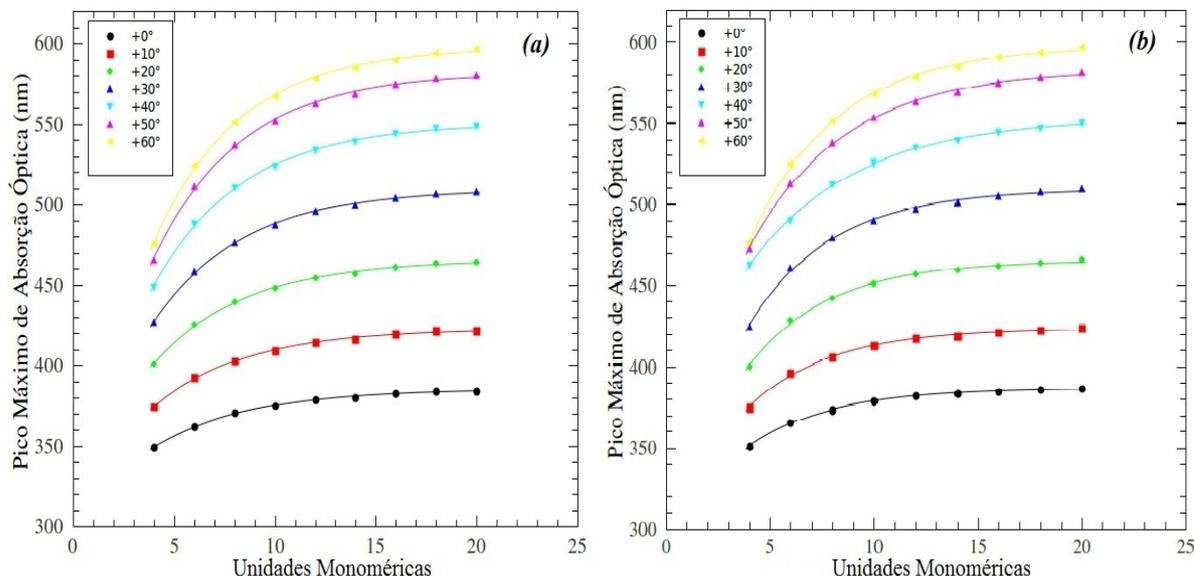


Figura 3.16: Extrapolação dos picos máximos de absorção óptica do P3HT com determinados incrementos no ângulo diedral para estruturas do (a) Tipo 1 e (b) Tipo 2.

Tabela 3.15(a): Resultados obtidos para as extrapolações do pico máximo de absorção óptica em relação aos incrementos ocorridos no ângulo diedral para a estrutura do Tipo 1.

Equação: $\lambda(n) = \lambda_{\infty} - \Delta\lambda e^{-a(n-1)}$							
(a) Tipo 1							
Incrementos	λ_{∞}	Desvio	$\Delta\lambda$	Desvio	a	Desvio	R ²
0°	385,334	0,409	68,464	1,629	0,211	0,008	0,998
10°	422,774	0,532	93,216	2,315	0,218	0,008	0,998
20°	465,115	0,677	125,019	3,123	0,223	0,008	0,998
30°	509,295	0,838	162,145	3,996	0,225	0,007	0,999
40°	550,297	0,998	199,625	4,876	0,227	0,007	0,999
50°	581,739	1,139	229,870	5,723	0,229	0,007	0,999
60°	587,609	1,214	245,326	6,438	0,235	0,008	0,998

Tabela 3.15(b): Resultados obtidos para as extrapolações do pico máximo de absorção óptica em relação aos incrementos ocorridos no ângulo diedral para a estrutura do Tipo 2.

Equação: $\lambda(n) = \lambda_{\infty} - \Delta\lambda e^{-a(n-1)}$							
(b) Tipo 2							
Incrementos	λ_{∞}	Desvio	$\Delta\lambda$	Desvio	a	Desvio	R ²
0°	386,241	0,293	75,763	1,926	0,254	0,008	0,999
10°	423,508	0,618	104,245	4,061	0,255	0,012	0,997
20°	465,348	0,848	139,642	5,636	0,256	0,013	0,997
30°	509,013	1,098	178,553	7,086	0,253	0,013	0,997
40°	553,418	0,970	162,883	3,025	0,193	0,006	0,999
50°	582,939	0,828	211,176	3,573	0,217	0,005	0,999
60°	597,409	1,279	245,586	7,017	0,238	0,009	0,998

Tabela 3.16(a): Ângulos médios obtidos para as estruturas do Tipo 1 após a adição de incrementos no ângulo diedral.

Tipo 1							
Ângulos Diedrais Médios Obtidos (graus) para Incrementos de:							
Confôrmero	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°
Tetrâmero	110,52	120,52	130,52	140,52	150,52	160,52	170,52
Hexâmero	112,11	122,11	132,11	142,11	152,11	162,11	172,11
Octâmero	113,01	123,01	133,01	143,01	153,01	163,01	173,01
Decâmero	113,32	123,32	133,32	143,32	153,32	163,32	173,32
Dodecâmero	114,28	124,28	134,28	144,28	154,28	164,28	174,28
Tetradecâmero	113,99	123,99	133,99	143,99	153,99	163,99	173,99
Hexadecâmero	114,75	124,75	134,75	144,75	154,75	164,75	174,75
Octadecâmero	115,01	125,01	135,01	145,01	155,01	165,01	175,01
Icosâmero	114,70	124,70	134,70	144,70	154,70	164,70	174,70

Tabela 3.16(b): Ângulos médios obtidos para as estruturas do Tipo 2 após a adição de incrementos no ângulo diedral.

Tipo 2							
Ângulos Diedrais Médios Obtidos (graus) para Incrementos de:							
Confôrmero	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°
Tetrâmero	109,96	119,96	129,96	139,96	149,96	159,96	169,96
Hexâmero	112,36	122,36	132,36	142,36	152,36	162,36	172,36
Octâmero	113,24	123,24	133,24	143,24	153,24	163,24	173,24
Decâmero	114,10	124,10	134,10	144,10	154,10	164,10	174,10
Dodecâmero	114,71	124,71	134,71	144,71	154,71	164,71	174,71
Tetradecâmero	114,15	124,15	134,15	144,15	154,15	164,15	174,15
Hexadecâmero	115,19	125,19	135,19	145,19	155,19	165,19	175,19
Octadecâmero	115,18	125,18	135,18	145,18	155,18	165,18	175,18
Icosâmero	114,72	124,72	134,72	144,72	154,72	164,72	174,72

Com os dados obtidos acima, pode-se fazer uma previsão de como o pico máximo de absorção óptica da cadeia polimérica infinita se comportaria em função da modificação nos ângulos diedrais. Deste modo, construiu-se um gráfico dos picos máximos de absorção óptica para o P3HT em função dos incrementos nos ângulos diedrais. Na Figura 3.17 são apresentados tais gráficos para as estruturas do Tipo 1 e 2. Como pode-se notar através de um ajuste polinomial do 3° grau, tais gráficos apresentam uma região aproximadamente linear no intervalo de 0° a 40°, sendo que a partir daí ocorre uma saturação no pico máximo de absorção óptica. Tal saturação se deve ao fato de que a partir dos incrementos de 50° nos ângulos diedrais da cadeia polimérica se aproxima da planaridade (180°), o que ocasionaria uma máxima extensão do sistema π . Espera-se que quando os ângulos diedrais atinjam valores maiores do que 180°, tais ângulos se tornem mais fechados ocasionando em uma diminuição do pico máximo de absorção óptica e conseqüentemente uma menor extensão do sistema π .

Com os resultados obtidos até o momento podemos realizar algumas estimativas desconsiderando inicialmente os erros da metodologia utilizada neste trabalho. Na literatura encontra-se que um filme fino polimérico processado via *spin coating* (método mais utilizado

no processamento de filmes poliméricos [68]) apresenta um pico máximo de absorção óptica em torno de 537nm [69]. Através deste dado, pode-se prever qual seria o incremento que ocorreria nos ângulos diedrais da cadeia principal do P3HT para que se possa atingir tal pico máximo de absorção óptica. Para isso, através dos dados apresentados na Figura 3.17, construiu-se um gráfico dos picos máximos de absorção óptica do P3HT em função dos incrementos nos ângulos diedrais apenas para os resultados de 0° a 40°. Tal fato se deve pela observação de que nesta região obtém-se um comportamento aproximadamente linear e que o pico máximo de absorção óptica experimental se encontra entre os picos correspondentes a tal região. Deste modo, pode-se utilizar um ajuste linear, já que o ajuste polinomial tornaria as análises mais complicadas. Na Figura 3.18 são apresentados os ajustes lineares e na Tabela 3.17 os resultados dos ajustes para as estruturas do Tipo 1 e 2.

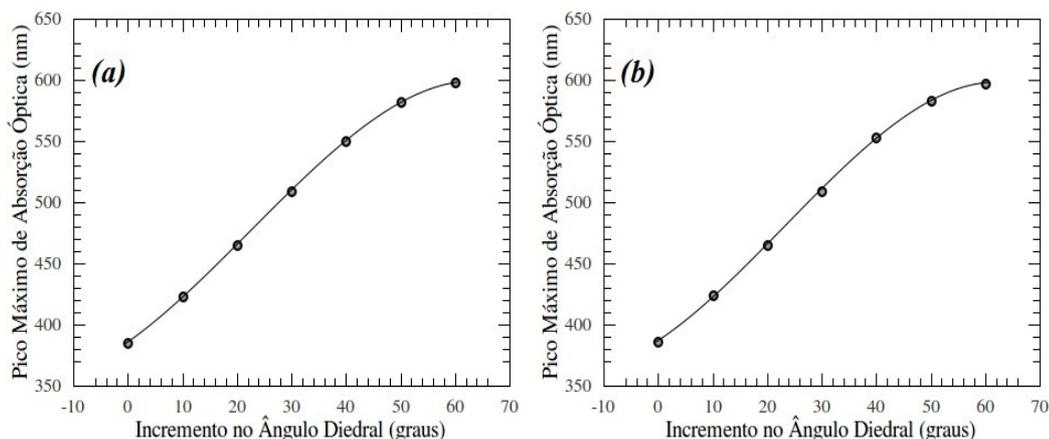


Figura 3.17: Evolução dos picos máximos de absorção óptica do P3HT em função dos incrementos no ângulo diedral para estruturas do (a) Tipo 1 e (b) Tipo 2.

Tabela 3.17: Dados do ajuste linear para o pico máximo de absorção óptica para a região de incrementos de 0° a 40° para as estruturas do Tipo 1 e 2.

Equação: $y = Ax + B$				
(a) Tipo 1			(b) Tipo 2	
	Valor	Desvio	Valor	Desvio
A	4,165	0,064	4,198	0,082
B	383,262	1,578	383,534	2,001
R²	0,998	----	0,998	----

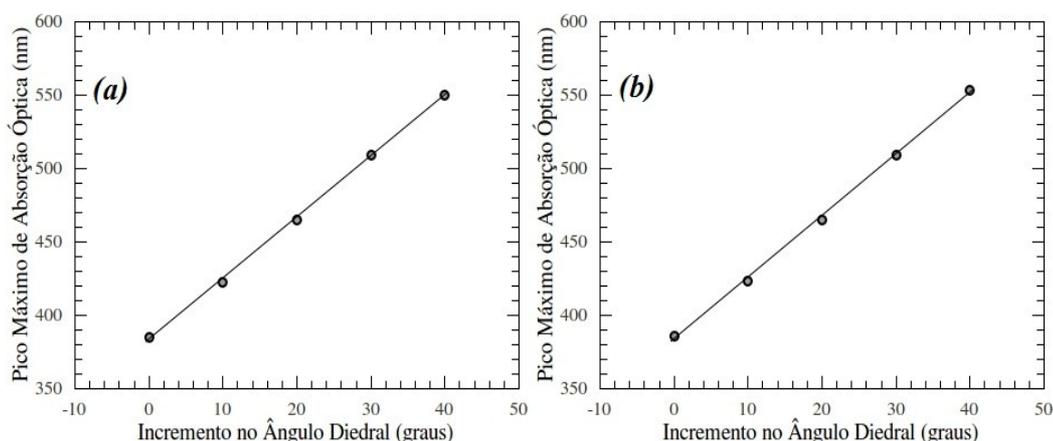


Figura 3.18: Evolução dos picos máximos de absorção óptica do P3HT em função dos incrementos no ângulo diedral em um intervalo de 0° a 40° para estruturas do (a) Tipo 1 e (b) Tipo 2.

Com os resultados apresentados na Tabela 3.17, temos que y representa o pico máximo de absorção óptica do P3HT e x representa o incremento nos ângulos diedrais nas cadeias poliméricas. Através das equações obtidas na Tabela 3.17 pode-se perceber que um incremento de 1° no ângulo diedral causa um aumento de 4,165 nm no pico máximo de absorção óptica. Sabendo que o pico máximo de absorção óptica no filme fino do P3HT é 537nm, encontra-se que um incremento de aproximadamente $36,914^\circ$ e $36,552^\circ$ para as estruturas do Tipo 1 e 2, respectivamente, deveria ser adicionado aos ângulos diedrais para que se atinja o pico máximo de absorção óptica experimental, o que representaria o P3HT no estado sólido. Utilizando tais incrementos, obteríamos um ângulo diedral médio para o filme fino do P3HT de aproximadamente 152° e 151° para as cadeias poliméricas do Tipo 1 e 2, respectivamente. Tal resultado sugere que mesmo no estado sólido, o P3HT não apresenta uma estrutura planar em seu estado fundamental.

Através dos dados obtidos na Tabela 3.17, também pode-se prever qual seria o aumento que deveria ocorrer nos ângulos diedrais do P3HT em solução para que se pudesse aproximar os resultados obtidos anteriormente com os experimentais. Sabendo que o pico máximo de absorção óptica do P3HT em clorofórmio é em torno de 435nm, encontra-se que, a partir das estruturas obtidas no estudo em solução, ainda deveria ser adicionado em torno de $12,43^\circ$ e $12,26^\circ$ aos ângulos diedrais das estruturas do Tipo 1 e 2, respectivamente. Esse aumento poderia ser relacionado a interações não contabilizadas no cálculo teórico, como as do tipo polímero-polímero, solvente-polímero e o efeito da temperatura. Assim, como o

ângulo diedral médio para tais estruturas eram de aproximadamente 115° , se adicionasse os incrementos encontrados anteriormente pode-se concluir que na realidade o P3HT em solução teria ângulos diedrais inter-anéis de aproximadamente 128° .

Contudo, sabemos que os métodos de cálculo de propriedades ópticas utilizados neste trabalho apresentam resultados para as propriedades ópticas deslocadas para o azul, portando temos que ressaltar que os incrementos encontrados acima para o P3HT no estado sólido e solução estão superestimados e podendo ser referidos somente como valores limites, sendo que na realidade possivelmente encontraríamos valores menores para tais incrementos. Deste modo, espera-se que o P3HT no estado sólido apresente ângulos diedrais menores e próximos de 150° e que em solução menores e próximos de 128° .

A metodologia aqui proposta para estudar o P3HT no estado sólido se mostrou interessante, ao passo que pode-se prever como as propriedades ópticas e os ângulos diedrais variam com as modificações estruturais na cadeia polimérica. Também deve ser ressaltado que os resultados obtidos nesta seção estão superestimados, devido a questões relacionadas às superestimações das superfícies de energia potencial S_1 ocorridas na conjunção dos métodos ZINDO/S-CIS (também relatado na seção 3.1.2) e por não considerar os possíveis defeitos ocorridos no processamento de filmes finos poliméricos.

Contudo neste estudo pode-se, a grosso modo, incorporar na conformação da cadeia polimérica os efeitos da interação de uma cadeia com a sua vizinhança e o efeito da temperatura, bem como fazer previsões para os ângulos diedrais no solvente ($<128^\circ$) e para um filme fino processado via *spin coating* ($<150^\circ$). Mesmo que os resultados obtidos possivelmente apresentem valores limites, espera-se que estruturalmente a cadeia polimérica no solvente e no estado sólido possam ter uma conformação da cadeia principal próximas dos resultados obtido aqui.

3.2 Estudo do P3HT com Substituições Químicas

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos para o estudo de substituições químicas na posição 4 do anel tiofênico do P3HT, como descrito na Seção 2.2.4. Como utilizou-se de decâmeros para tal estudo, ressaltamos mais uma vez que queremos apenas

observar tendências na estrutura conformacional e na estrutura eletrônica que podem ocorrer devido a tais modificações. Os decâmeros do Tipo 1 foram adotados arbitrariamente.

Como descrito na seção 2.2.4, todas as estruturas estudadas nesta etapa foram otimizadas via RHF/PM6/COSMO adotando o clorofórmio como o solvente ($\epsilon = 4,8$). Para a realização das análises, utilizou-se os dados da estruturas eletrônica de tais estruturas obtidos através de um cálculo *single point* via DFT/B3LYP/COSMO/6-31G(1p)(2d), pelo fato de resultar em uma melhor correlação eletrônica [19]. Todas as estruturas com substituições após a otimização de geometria são apresentadas no Apêndice C.1.

Para facilitar nossas análises, dividimos esta seção em duas partes, sendo que a primeira se refere as variações ocorridas nas propriedades eletrônicas das estruturas substituídas e a segunda é uma tentativa de buscar alguma correlação entre os resultados obtidos para as estruturas substituídas e as propriedades intrínsecas dos substituintes inseridos.

3.2.1 Análise das Variações Ocorridas nas Propriedades Eletrônicas dos Derivados do P3HT

Na Tabela 3.18 abaixo, apresentamos os resultados para o P3HT e os 15 derivados estudados obtidos via os cálculos DFT/B3LYP/COSMO/6-31G(2d)(1p). Além do *gap*, temos resultados também para o momento de dipolo (MD) e potencial de ionização (PI) dos decâmeros.

O momento de dipolo está relacionado com a solubilidade do material [62], propriedade importante para o processamento de filmes finos poliméricos [68]. A solubilidade é referente sempre a um determinado tipo de solvente (polar ou apolar). No caso do P3HT, o tipo de solvente mais usado é o clorofórmio, que é um solvente polar e portanto seria desejável que o derivado possuísse um MD maior ou igual ao do P3HT de modo a não prejudicar o processamento.

O potencial de ionização é calculado segundo o Teorema ou aproximação de Koopmans [25] e é igual a aproximadamente o negativo da energia do último orbital molecular ocupado (HOMO). Quanto maior o PI, mais difícil será oxidar o material. Deste modo, o PI está ligado à estabilidade do material [41].

Tabela 3.18: Dados da estrutura eletrônica do P3HT e seus derivados.

Estrutura	Momento de Dipolo (D)	Potencial de Ionização (eV)	Gap (eV)	Variação Percentual no Gap (%)
P3HT	2,355	5,540	4,591	-----
P3HT-Cl	10,111	6,166	4,931	+7,409
P3HT-Br	10,709	6,209	4,906	+6,876
P3HT-F	11,361	5,584	4,133	-9,958
P3HT-SH	8,008	5,567	4,479	-2,431
P3HT-OH	8,743	4,231	2,898	-36,876
P3HT-PH ₂	4,145	5,855	4,786	+4,267
P3HT-NH ₂	2,562	4,677	4,076	-11,203
P3HT-CH ₃	1,341	5,594	4,966	+8,181
P3HT-C ₂ H ₅	1,793	5,602	4,976	+8,417
P3HT-C ₃ H ₇	1,993	5,586	4,977	+8,417
P3HT-C ₄ H ₉	2,194	5,575	4,974	+8,358
P3HT-CN	23,578	6,501	4,138	-9,839
P3HT-Ph	0,655	5,453	4,531	-1,304
P3HT-TPA	3,618	5,096	3,755	-18,197
P3HT-PV	1,609	5,374	4,313	-6,046

O valor experimental do *gap* do P3HT para medidas ópticas é 1.9-2.0 eV para o estado sólido [3, 4, 6, 17]. Por outro lado, dados experimentais apontam uma energia de transição vertical do P3HT em clorofórmio de aproximadamente 2.85 eV [66]. O valor teórico que obtivemos é 4.6 eV. Este resultado era esperado uma vez que no estado sólido o polímero geralmente se encontra numa configuração mais planar o que aumenta a conjugação e diminui o *gap*. Além disso, um decâmero, por ter um comprimento de 10 monômeros, apresenta um *gap* maior que o polímero, para o qual estima-se um comprimento de conjugação de 21 a 27 monômeros [63]. De qualquer modo, estamos interessados em uma ferramenta teórica que

possa avaliar a variação do *gap* para os derivados, e sabe-se que o funcional B3LYP apresenta bons resultados em se considerando a variação do *gap* para polímeros conjugados [19, 70]. O mesmo pode ser dito para o momento de dipolo [45] e potencial de ionização [41].

Como pode ser notado da Tabela 3.18, as substituições realizadas com halogênios (P3HT-Cl, P3HT-Br e P3HT-F) tendem a apresentar materiais mais solúveis e estáveis a oxidação em comparação com o P3HT. Somente o P3HT-F apresenta uma redução de *gap* de aproximadamente 10%, que pode ser considerada significativa e que resulta em um material final com todas as propriedades desejadas melhoradas em relação ao P3HT. Nota-se que as substituições realizadas com o cloro e bromo apresentaram as mesmas tendências observadas em experimentos [14, 15], com *gaps* maiores e uma maior estabilidade em relação aos efeitos de oxidação, pois apresentam maiores PI [3, 14, 15, 41] em comparação com o P3HT. Tais resultados sugerem que a metodologia aqui adotada é válida para o estudo de substituições químicas no P3HT.

Os grupos hidroxila e amina (P3HT-NH₂ e P3HT-OH) apresentam o mesmo tipo de comportamento que os halogênios, apresentando uma diminuição de *gap* significativa. O resultado para o *gap* do P3HT-OH chama a atenção pois é o composto com o menor *gap* entre todos os estudados, com uma diminuição de 37% em relação ao P3HT. Ao analisar este resultado, percebemos que ele decorre de um aumento de conjugação da cadeia principal, uma vez que a conformação geométrica otimizada para o decâmero em solução é próxima da planar, o que não ocorre com os demais compostos (observar no Apêndice C.1). Aparentemente a ligação de átomos de oxigênio em polímeros derivados de tiofeno tende a diminuir o *gap*, como observado recentemente. Para medidas feitas em solução, o poli[3-(4-octilfenoxi)tiofeno], que possui um átomo de oxigênio diretamente ligado ao anel de tiofeno, possui um *gap* cerca de 15% menor que o P3HT e 14% menor que o poli[3-(4-octilfenil)tiofeno], que não tem oxigênio ligado ao tiofeno [71]. Em outro trabalho, em que derivados de P3HT são criados a partir da inserção de um outro átomo entre o anel de tiofeno e a ramificação hexil, observa-se que a inserção de um átomo de oxigênio também diminuiu o *gap* em relação ao P3HT da ordem de 17% [69]. É interessante notar que neste mesmo trabalho observou-se que a inserção de um átomo de enxofre entre o anel tiofeno e a ramificação hexil também reduz o *gap* em relação ao P3HT, só que com uma intensidade menor. No nosso trabalho, a substituição realizada com o tiol (P3HT-SH) causou uma diminuição de aproximadamente 2,4% no *gap*. Estes resultados observados na literatura são

compatíveis com o que obtivemos em nosso trabalho, em que observamos esta mesma relação em relação à diminuição do *gap*.

Os derivados baseados em substituições com grupos alquila possuem praticamente a mesma estabilidade que o P3HT, sendo que a solubilidade e o *gap* são piores. Afora estes dados, observamos que a conformação geométrica otimizada em solução dos decâmeros não aponta para uma maior rigidificação em função de uma maior planaridade como sugerido [57], pois o resultado obtido apresenta um decâmero menos planar que o P3HT. Através do Apêndice C.1, percebe-se que tais estruturas adquirem conformações mais complexas das ramificações laterais, devido à interação estérica entre ramificações vizinhas.

A inserção de grupos conjugados promoveu em todos os casos estudados uma diminuição do *gap*, o que é um resultado muito interessante em termos de estratégia para diminuir o *gap* do P3HT. Isto parece confirmar que este tipo de substituição tende a aumentar a conjugação do sistema [58] bem como vai de encontro a resultados já obtidos para o sistema PPV+ciano [59, 60]. Enquanto o P3HT-TPA apresenta uma grande variação de *gap*, o P3HT-CN apresenta o melhor conjunto resultado entre os substituintes conjugados estudados, com melhorias na solubilidade, estabilidade e *gap*. Nota-se também que os derivados que apresentaram um menor momento de dipolo são aqueles que contém fenil como substituinte.

Outro fato a ressaltar é que, como discutido na Seção 1.1, um dos desejos da comunidade científica é combinar uma boa eficiência (menor *gap*) e longo tempo de vida (maior PI) em um mesmo material orgânico. Através dos resultados aqui apresentados, notou-se que os derivados P3HT-F, P3HT-SH e P3HT-CN apresentam uma melhora em tais propriedades em relação ao P3HT, sugerindo que se optássemos em apenas utilizar um material que pudesse apresentar uma maior eficiência, solubilidade e um maior tempo de vida, estes derivados do P3HT seriam indicados para o uso. Contudo, se focássemos apenas em um material que apresentasse um menor *gap* possível, sem nos preocuparmos com as demais propriedades, os derivados P3HT-OH e P3HT-TPA seriam os mais indicados.

Todos os derivados do P3HT estudados neste trabalho estavam imersos em solvente. Se estes novos derivados do P3HT fossem processados em forma de filme fino, espera-se que as propriedades ópticas sofram um deslocamento para o vermelho e uma diminuição do *gap* (devido a possível planarização sofrida pela cadeia principal polimérica), como observado experimentalmente [69].

3.2.2 Análise das Correlações Encontradas entre as Propriedades Eletrônicas dos Derivados do P3HT e Propriedades Intrínsecas dos Substituintes

Segundo J. Roncali [57], substituições realizadas utilizando materiais que retiram ou doam elétrons para a cadeia principal podem apresentar características distintas, sugerindo que os tipos de substituições realizadas podem não apresentar correlação alguma com as propriedades dos substituintes. Mesmo tendo o conhecimento deste fato, neste trabalho tentou-se observar alguma correlação entre as propriedades dos substituintes (eletroafinidade e eletronegatividade, por exemplo) e os resultados obtidos. Nesta seção serão apresentados apenas alguns resultados que se mostraram interessantes e que talvez poderiam influenciar na escolha de alguns substituintes de acordo com a propriedade final desejada do novo material.

No caso dos substituintes menores e não conjugados, que contém um semi-metal ligado no anel tiofênico (P3HT-SH, P3HT-OH, P3HT-NH₂, P3HT-PH₂, e P3HT-CH₃), encontramos uma relação entre o *gap* e o PI obtido em função da eletronegatividade do substituinte. Na Figura 3.19 (a) e (b) são apresentados os gráficos do *gap* e do PI obtido para tais estruturas substituídas em função da eletronegatividade do substituinte inserido na posição 4. Os dados para a eletronegatividade para os compostos foram obtidos na literatura [72-76]. Como pode-se notar através de um ajuste linear, que quanto maior a eletronegatividade de tais substituintes, menor será o *gap* e o PI obtido. Deste modo, se utilizarmos outros substituintes com características parecidas a estes, mas com uma maior eletronegatividade, poderemos obter um novo polímero que apresentará um *gap* menor e um PI maior (mais estável à oxidação).

Em relação aos substituintes do grupo alquila utilizados neste trabalho (P3HT-CH₃, P3HT-C₂H₅, P3HT-C₃H₇ e P3HT-C₄H₉), de acordo com J. Roncali [57], a inserção de substituintes de tal grupo na posição 4 do anel tiofênico do P3HT poderia causar uma rigidificação da cadeia principal, devido às interações estéricas entre as ramificações próximas; estas ramificações adicionais poderiam ser inseridas em todos os anéis ou fazê-la de forma alternante. Este fato poderia, possivelmente, resultar em estruturas mais planares. Sendo assim, tentou-se investigar se isso ocorreria de fato através dos cálculos realizados neste trabalho.

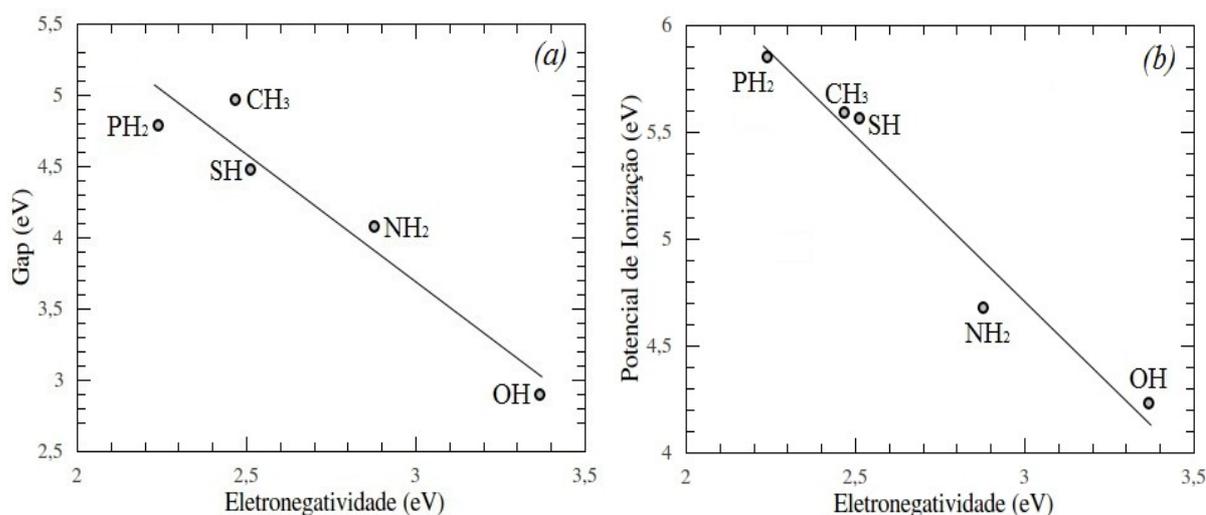


Figura 3.19: (a) Gap e (b) PI obtido para as substituições no P3HT realizadas através substituintes menores e não conjugados, que contém um semi-metal (P3HT-SH, P3HT-OH, P3HT-NH₂, P3HT-PH₂, e P3HT-CH₃) em função da eletronegatividade do substituinte.

Na Figura 3.20 (a) é apresentado um gráfico do *gap* obtido em relação à quantidade de carbonos contidos nas ramificações alquílicas inseridas na posição 4. Podemos notar no gráfico que quando utilizamos uma ramificação alquílica com mais de um carbono o *gap* aumenta, se estabilizando em ramificações C₂H₅ e C₃H₇ e voltando a cair a partir daí. Tais informações no gráfico não apresentam correlação alguma, mas o aumento do *gap* com ramificações maiores pode ter ocorrido devido à interações estéricas entre as ramificações alquílicas próximas, interferindo na conformação da cadeia principal.

Na Tabela 3.19 são apresentados os ângulos médios obtidos para as estruturas obtidas com substituições com ramificações alquílicas, bem como o do P3HT puro. Na Figura 3.20 (b) é apresentado o gráfico que relaciona o ângulo diedral médio com o *gap* obtido devido às substituições realizadas. Como podemos notar, fazer o uso de ramificações alquílicas de tamanhos crescentes inseridas na posição 4 não deixam a cadeia polimérica mais planar; as interações estéricas entre as ramificações originais e as inseridas na posição 4 a partir de uma substituição com C₂H₅ tendem a estabilizar a cadeia principal, como visto na Figura 3.20 (b), sendo que o ângulo diedral médio tende a se estabilizar próximo aos 77°, resultando em ângulos inter-anéis próximos de 90°.

Neste trabalho, concluiu-se que não ocorre uma planarização da cadeia polimérica do

P3HT utilizando substituintes do grupo alquila, discutido anteriormente, mas todas as análises foram feitas baseadas nas estruturas obtidas em solução. Através da literatura, como discutido na seção 2.2.3, a estrutura polimérica final obtida através do processamento do filme fino depende da conformação anterior do polímero no solvente, bem como observa-se no produto final características mantidas da conformação anterior [21]. Portanto, se processasse filmes finos de alguns dos materiais substituídos com ramificações alquila, poderia resultar em uma maior planarização da cadeia polimérica, mas esta talvez não sendo suficiente para apresentar propriedades interessantes para seu emprego em dispositivos eletrônicos orgânicos (interações entre as cadeias alquílicas ainda podem se tornar muito mais complexas e emaranhadas). Talvez em trabalhos futuros pode-se tentar o uso da inserção de ramificações em anéis alternantes, como também proposto por J. Roncali [57], que talvez possa apresentar resultados melhores.

Tabela 3.19: Ângulos diedrais médios obtidos para as estruturas substituídas do P3HT com ramificações alquílicas.

Estrutura	Ângulo Diedral Médio (graus)	Desvios Padrão dos ângulos diedrais (graus)
P3HT	114,039	2,075
P3HT-CH ₃	94,106	7,027
P3HT-C ₂ H ₅	77,331	1,134
P3HT-C ₃ H ₇	77,542	1,081
P3HT-C ₄ H ₉	77,656	1,056

Também notou-se, através dos resultados obtidos para as estruturas substituídas com ramificações alquílicas, uma relação entre o momento de dipolo e a quantidade de carbono na ramificação. Na Figura 3.21 é apresentado um gráfico mostrando tal relação. Nota-se que quanto mais comprida for a ramificação alquila inserida (mais átomos de carbono), maior será o momento de dipolo da estrutura resultante. Este resultado é coerente, uma vez o momento de dipolo depende da quantidade de átomos e diferentes conformações das ramificações laterais. Através de uma análise de população eletrônica das ramificações alquila adicionais, percebe-se que a carga transferida para o anel tiofênico é praticamente a mesma, independente

do tamanho da ramificação. Contudo, os grupos CH_3 finais de tais ramificações se tornam cada vez mais positivos com o aumento do tamanho da ramificação; o crescimento desta carga positiva que é cada vez mais distante do centro de cargas negativas no anel tiofênico também explica o comportamento do momento de dipolo. Logo, se desejássemos um derivado do P3HT mais solúvel em solventes polares utilizando a inserção de ramificações alquílicas na posição 4, então quanto maior for a ramificação alquílica inserida, mais solúvel seria o polímero resultante. Este fato só é interessante no caso de se querer melhorar o processamento do filme fino.

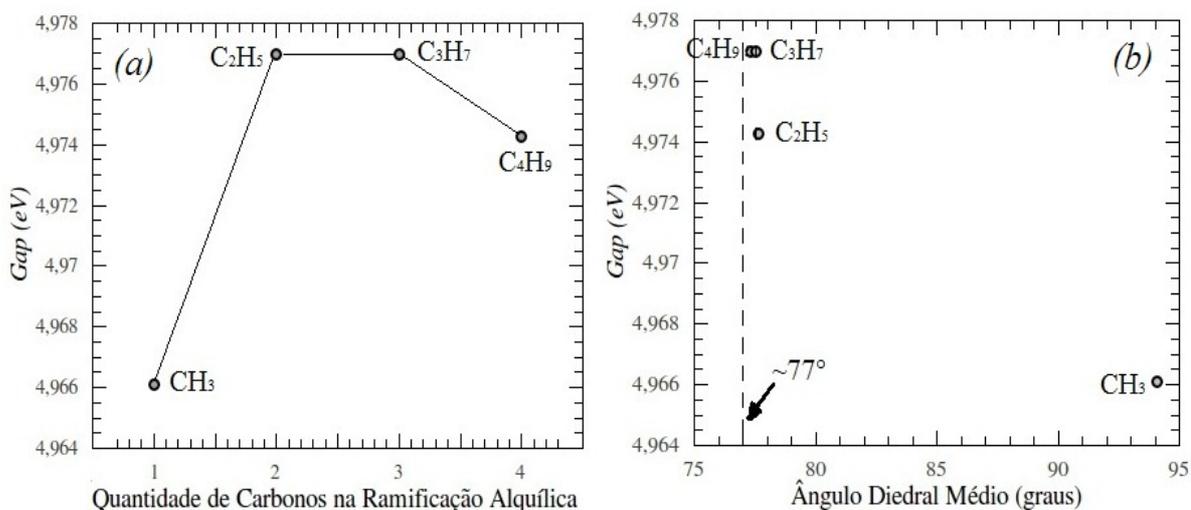


Figura 3.20: Gap obtido em relação (a) à quantidade de carbonos e (b) ao ângulo diedral médio obtidos para as estruturas com ramificações alquílicas inseridas na posição 4.

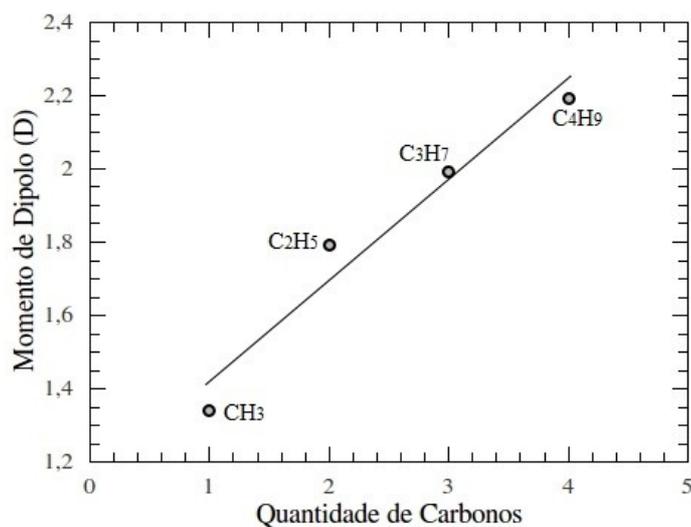


Figura 3.21: Momento de dipolo obtido em relação à quantidade de carbonos nas ramificações alquílicas inseridas na posição 4.

Como notado na literatura [21, 52, 71], quanto maior for a planarização da cadeia principal, menor será o *gap* obtido. Assim, fez-se uma análise do que ocorreu com o *gap* em função dos ângulos diedrais obtidos das estruturas substituídas estudadas neste trabalho. Na Tabela 3.20 são apresentados os ângulos diedrais médios de todas as estruturas estudadas, bem como o desvio padrão de tais medidas. Como aqui apresentamos apenas os ângulos diedrais médios, no Apêndice C.2 são apresentados os ângulos diedrais individuais em cada estrutura, bem como algumas considerações sobre os desvios padrões obtidos.

Tabela 3.20: Ângulos diedrais médios do P3HT e seus derivados.

Estrutura	Ângulo Diedral Médio (graus)	Desvios Padrão dos ângulos diedrais (graus)
P3HT	114,039	2,075
P3HT-Cl	83,374	0,574
P3HT-Br	88,662	0,651
P3HT-F	114,757	12,127
P3HT-SH	94,138	2,049
P3HT-OH	153,437	26,852
P3HT-PH ₂	86,541	4,478
P3HT-NH ₂	113,153	6,206
P3HT-CH ₃	94,106	7,027
P3HT-C ₂ H ₅	77,331	1,134
P3HT-C ₃ H ₇	77,542	1,081
P3HT-C ₄ H ₉	77,656	1,056
P3HT-CN	112,741	1,045
P3HT-Ph	101, 754	6,314
P3HT-TPA	99,295	1,781
P3HT-PV	98,717	1,850

Na Figura 3.22 é apresentado o gráfico que relaciona o ângulo diedral médio com o *gap* obtido devido a substituições realizadas. Como podemos notar através do gráfico, encontramos uma relação entre eles aproximadamente linear, indicando que quanto maior o ângulo diedral, menor será o *gap* do material resultante, confirmando o que se nota na literatura. Também nota-se que algumas estruturas que continham substituintes com grupos conjugados apresentaram pontos mais distantes da reta de ajuste, com um *gap* menor e um ângulo diedral médio maior do que o P3HT. Este fato indica que a diminuição do *gap* ocorrido em tais estruturas podem não ter apenas uma relação com o ângulo diedral médio; talvez a característica captor-mesomérica de tais substituintes conjugados podem estar influenciando nos resultados aqui obtidos para o *gap*, mas uma exploração mais detalhada para se tentar entender a influência das propriedades dos substituintes conjugados no *gap* poderá ser realizada em pesquisas futuras.

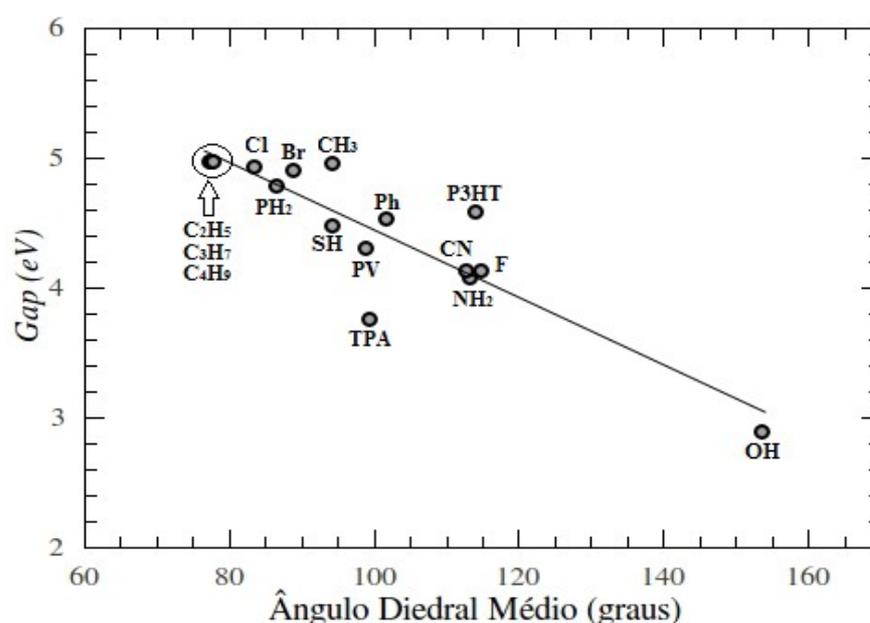


Figura 3.22: Gap obtido em função dos ângulos diedrais médios das estruturas estudadas.

4. Conclusões

Neste trabalho visou-se realizar um estudo estrutural, óptico e de substituições químicas com o polímero Poli(3-hexiltiofeno), mais conhecido como P3HT, buscando possíveis melhorias no mesmo para um futuro uso em camadas ativas de células solares.

Em relação ao estudo estrutural e óptico do P3HT em solução pode-se concluir que o mesmo adquire uma estrutura aproximadamente linear e não planar, sendo que nos oligômeros os ângulos diedrais tendem a se estabilizar próximos a 115° . Também pode-se observar a importância do uso do tamanho real da ramificação alquílica do P3HT para a obtenção do modelo, pois a utilização de ramificações menores apresentam resultados diferentes.

Através do estudo óptico, concluiu-se que a metodologia utilizada para tal finalidade se mostrou interessante. Encontramos um valor de aproximadamente 385 nm para o pico máximo de absorção óptica, apresentando um desvio em torno de 11% dos dados experimentais; em relação as transições verticais, através das equações de Meier *et al.* e de J. Gierschner *et al.* encontramos valores de aproximadamente 3,22 eV e 3,21 eV, com desvios em torno de 13%. Os desvios apresentados estão dentro do esperado para as aproximações adotadas e dos métodos utilizados; caso esses desvios pudessem ser removidos, nossos resultados possivelmente se aproximariam dos valores obtidos experimentalmente. Convém ressaltar que nossas estimativas apontam valores menores que o valor experimental, o que é esperado pelos métodos utilizados.

Através do ajuste de Meier *et al.* (Equações 2.14 e 2.16) também pode-se analisar o comprimento de conjugação efetivo (n_{ef}), encontrando valores de aproximadamente 20 e 18 unidades para estruturas do Tipo 1 e 2, respectivamente. Através do ajuste de J. Gierschner *et al.* (Equação 2.19) analisamos o comprimento de cadeia máxima condutiva (n_{mc}), encontrando valores de 24 e 20 unidades para estruturas do Tipo 1 e 2, respectivamente. Estes valores encontrados também apresentaram concordância com os dados experimentais.

Com o estudo do P3HT no estado sólido pudemos observar a dependência das propriedades ópticas com a variação dos ângulos diedrais. Também conseguiu-se indicar uma tendência para o ângulo diedral para o P3HT processado em forma de filme fino ($<150^\circ$), lembrando que obtemos apenas valores limites (na realidade os valores devem ser menores),

devido aos desvios e aproximações incluídos na metodologia.

O estudo de substituições químicas partiu do observado na literatura, que indicava possíveis substituições na posição 4 do anel tiofênico do P3HT. Assim, propomos algumas substituições que possivelmente poderiam apresentar novos polímeros com propriedades interessantes para o uso em células solares.

Os resultados das substituições químicas indicam que pode ser muito interessante a modificação do P3HT com o objetivo de obter materiais de menor *gap* para ser empregado como elemento doador em camadas ativas de células solares.

A substituição de H por OH na posição 4 do anel de tiofeno chegou a apresentar uma redução no valor do *gap* de 37% em relação ao P3HT. Embora o potencial de ionização tenha sido reduzido em 1.31 eV, o que implica em uma provável redução da estabilidade à oxidação do material, o tamanho da redução do *gap* é tão grande que talvez valha a pena a sua síntese e caracterização.

A substituição com grupos orgânicos conjugados talvez seja a melhor linha de trabalho para se obter derivados do P3HT com *gap* mais baixo, uma vez que todos os grupos que empregamos apresentam um material com *gap* reduzido em relação ao P3HT.

Os melhores resultados que obtivemos para substituições na posição 4 do P3HT, em que as propriedades de estabilidade e solubilidade provavelmente são melhoradas, são para os substituintes flúor, tiol e ciano, com reduções no *gap* de aproximadamente 2,5 % para o P3HT-SH e de aproximadamente 10% para o P3HT-F e P3HT-CN. Já os menores *gaps* são observados para os derivados P3HT-OH (-37%) e P3HT-TPA (-18%), só que com redução do potencial de ionização.

Nas tentativas de se encontrar correlações entre propriedades intrínsecas dos substituintes com os resultados obtidos, notou-se que quanto maior for a eletronegatividade dos substituintes menores e não conjugados, que contém um semi-metal, o polímero resultante apresentará um menor *gap* e maior estabilidade à oxidação. Já o uso de substituintes alquila sugeriu que com o aumento da quantidade de carbonos na ramificação haveria uma estabilização dos ângulos diedrais da cadeia polimérica próximos a 77° e um aumento do momento de dipolo, sendo este último interessante para o processamento do filme fino polimérico.

Os resultados aqui obtidos para os substituintes conjugados indicam que a diminuição do *gap* ocorrido em tais estruturas podem não ter apenas uma relação com o ângulo diedral

médio. Deste modo, uma exploração mais detalhada para se tentar entender a influência das propriedades dos substituintes conjugados no *gap* poderá ser realizada em pesquisas futuras.

Referências Bibliográficas

- [1] PETRITSCH, K. Organic solar cells architectures. 2000. 159f. Tese (PhD em Engenharia) - Technisch-Naturwissenschaftliche Fakultät der Technischen Universität Graz, Graz, 2000.
- [2] CANESTRARO, C. D. Dispositivos fotovoltaicos orgânicos: Estudo de camadas ativas e eletrodos. 2010. 193f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.
- [3] BUNDGAARD, E.; KREBS, F. C. Low band gap polymers for organic photovoltaics. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, 91, 954-985, 2007.
- [4] GÜNES, S.; NEUGEBAUER, H.; SARICIFTICI, N. S. Conjugated polymer-based organic solar cells. *Chem. Rev.*, 107, 1324-1338, 2007.
- [5] NODARI, F. M. Propriedades Opto-elétricas de dispositivos fotovoltaicos orgânicos em bicamadas. 2005. 95f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.
- [6] HUMMELEN, J. C.; SARICIFTICI, N.S.; BRABEC, C. J. Plastic solar cells. *Adv. Funct. Mater.*, 11, 15-26, 2001.
- [7] HÜMMELGEN, I. A.; ROMAN, L. S.; LIMA, J. R. Polímeros conjugados como camada ativa de diodos emissores de luz e fotodetectores. *Polímeros: Ciência e Tecnologia - Jul/Set* – 98.
- [8] TANG, C. W. Two-layer organic photovoltaic cell. *Appl. Phys. Lett.*, 48, 183-185, 1986.
- [9] GAUDIANA, R. Organic photovoltaics: challenges and opportunities. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 50, 1018–1044, 2012.
- [10] BLOM, P. W. M. et al. Device physics of polymer: Fullerene bulk heterojunction solar cells. *Adv. Mat.*, 19, 1551-1566, 2007.
- [11] DENNLER, G.; SARICIFTICI, N.S.; BRABEC, C. J. Conjugated polymer-based organic solar cells. *Semiconducting Polymers: Chemistry, Physics and Engineering, Volume I, Segunda Edição.*
- [12] COAKLEY, K. M.; MCGEHEE, M.D. Conjugated polymer photovoltaic cells. *Chem. Mater.*, 16, 4533-4542, 2004.

- [13] LINTON, J.R.; FRANK, C.W. Fluorescence studies of poly(3-hexylthiophene) solutions. *Synt. Met.*, 28, 393-398, 1989.
- [14] HAYASHI, S. et al. Post-funcionalization of poly(3-hexylthiophene) via anodic chlorination. *Synt. Met.*, 159, 1792-1795, 2009.
- [15] LI, Y.; VAMVOUNIS, G.; HOLDCROFT, S. Facile functionalization of poly(3-hexylthiophene) via electrophilic substitution. *Macromolecules*, 34, 141-143, 2001.
- [16] MEIER, H.; STALMACH, U.; KOLSHORN, H. Effective conjugation length and UV/vis spectra of oligomers. *Acta. Polymer*, 48, 379-384, 1997.
- [17] GIERSCHNER, J.; CORNIL, J.; EGELHAAF, H. Optical bandgaps of π -conjugated organic materials at the polymer limit: Experiment and theory. *Advanced Materials*, 19, 179-191, 2007.
- [18] TORRAS, J.; CASANOVAS, J.; ALEMÁN, C. Reviewing extrapolation procedures of the electronic properties on the π -conjugated polymer limit. *J. Phys.Chem. A*, 116, 7571-7583, 2012.
- [19] YANG, S.; OLISHEVSKI, P.; KERTESZ, M. Bandgap calculations for conjugated polymers. *Synt. Met.*, 141, 171-177, 2004.
- [20] ZADE, S.; BENDIKOV, M. From oligomers to polymers: Convergence in the HOMO-LUMO gaps of conjugated oligomers. *Org. Lett.*, 8, 5243-5246, 2006.
- [21] SCHUARTZ, B. Conjugated polymers as molecular materials: How chain conformation and film morphology influence energy transfer and interchain interactions. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 54, 141-172, 2003.
- [22] PEREIRA, M. V. M. Propriedades ópticas de blendas e bicamadas de polímeros semicondutores e aplicações em dispositivos emissores de luz. 2008. 101f. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.
- [23] LEACH, A. *Molecular Modelling: Principles and applications*. 2. ed. Nova Jersey: Prentice Hall, 2001. 744 p.

- [24] NAMBA, A. M.; SILVA, V. B.; SILVA, C. H. T. P. Dinâmica molecular: Teoria e aplicações em planejamento de fármacos. *Ecl. Quím.*, 33, 13-24, 2008.
- [25] HEINE, T.; JOSWIG, J.; GELESSUS, A. *Computational Chemistry workbook*. 1. ed. Nova Jersey: John Wiley & Sons, 2009. 250 p.
- [26] ALLOUCHE, A. R. Gabedit-A graphical user interface for computational chemistry softwares, *J. Comput. Chem.* 32, 174–182, 2011.
- [27] CORNELL, W. D. et al. A second generation force field for the simulation of proteins, nucleic acids, and organic molecules. *J. Am. Chem. Soc.* 117, 5179-5197, 1995.
- [28] STEWART, J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements. *J. Mol. Model.* 13, 1173–1213, 2007.
- [29] STEWART, J. J. P. *MOPAC2009: Molecular Orbital Package*, Stewart Computational Chemistry, 2009.
- [30] HIORNS, R. C. et al. Main-chain fullerene polymers for photovoltaic devices. *Macromolecules* 42, 3549-3558, 2009.
- [31] HIORNS, R. C. et al. Alternatively linking fullerene and conjugated polymers. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 47, 2304–2317, 2009.
- [32] KURITA, N.; SEKINO, H. Ab initio and DFT studies for accurate description of van der Waals interaction between He atoms. *Chem. Phys. Lett.* 348, 139–146, 2001.
- [33] PEVERATI, R.; BALBRIDGE, K.K. Implementation and performance of DFT-D with respect to basis set and functional for study of dispersion interactions in nanoscale aromatic hydrocarbons. *J. Chem. Theory and Comput.* 4, 2030–2048, 2008.
- [34] REITZ, J. R.; MILFORD, F. J.; CHISTY, R. W. *Fundamentos da Teoria Eletromagnética*. 1. ed. Rio de Janeiro: Editora Campus, 1982. 516 p.
- [35] JACKSON, J. D. *Eletrodinâmica clássica*. 2. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1983. 602 p.
- [36] KLANT, A.; SCHÜÜRMAN. A new approach to dielectric screening in solvents with

explicit expressions for the screening energy and its gradient. *J. Chem. Soc. Perkin. Trans. 2*, 799-805, 1993.

[37] EUQUERES, J. S. Estimativas dos pK_a da rutina empregando modelos semi-empíricos de cálculo mecânico quântico. 2009. 79f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2009.

[38] SCHMIDT, M. W. et al. GAMESS: General atomic and molecular electronic structure systems. Version 21 Nov. 1995. *J. Comput. Chem.* 14, 1347-1363, 1993.

[39] MARQUES, M.A. L.; GROSS, E. K. U. Time-dependent density functional theory. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 5, 427-455, 2004.

[40] LI, Q. et al. A ZINDO/1-CI study of substituted triphenylamines for use as charge transfer materials. *Chin. Chem. Lett.* 16, 693-696, 2005.

[41] MEDINA, B. M. et al. Electronic structure and charge-transport properties of polythiophene chains containing thienothiophene units: A joint experimental and theoretical study. *Chem. Mater.* 19, 4949-4956, 2007.

[42] OLIVEIRA, M. A.; ALMEIDA, W. B.; SANTOS, H. F. Structure and electronic properties of alkylthiophenes coupled by head-to-tail and head-to-head regioselectivity. *J. Braz. Chem. Soc.* 15, 832-838, 2004.

[43] HUTCHISON, G. R.; RATNER, M. A.; MARKS, T. J. Accurate prediction of band gaps in neutral heterocyclic conjugated polymers. *J. Phys. Chem. A.* 106, 10596-10605, 2002.

[44] LEVINE, I. N. *Quantum Chemistry*. 5. ed. Nova Jersey: Prentice Hall, 2000. 739 p.

[45] LEWARS, E. *Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*. 2. ed. New York: Kluwer Academic Publishers, 2004. 471 p.

[46] JENSEN, F. *Introduction to computational chemistry*. 2. ed. Nova Jersey: John Wiley & Sons, 2007. 620 p.

[47] NEESE, F. *ORCA: An ab initio, DFT and semiempirical SCF-MO*, 2010.

[48] MORGON, N. H., CUSTÓDIO, R. Teoria do funcional de densidade. *Quim. Nova.* 18, 44-55, 1995.

[49] SHOLL, D. S.; STECKER, J. A. *Density functional theory: A practical introduction.* 1. ed. Nova Jersey: John Wiley & Sons, 2009. 253 p.

[50] BECKE, A. D. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. *J. Chem. Phys.* 98, 1372-1377, 1993.

[51] HEHRE, W. J. *A Guide to Molecular Mechanics and Quantum Chemical Calculations;* 1. ed. Wavefunction, 2003. 796 p.

[52] XU, B.; HOLDCROFT, S. Molecular control of luminescence from poly(3-hexylthiophenes). *Macromolecules.* 26, 4457-4460, 1993.

[53] HOLDCROFT, S. A photochemical study of poly(3-hexylthiophene). *Macromolecules.* 24, 4834-4838, 1991.

[54] HEFFNER, G. W.; PEARSON, D. S. Molecular characterization of poly(3-hexylthiophene). *Macromolecules.* 24, 6295-6299, 1991.

[55] BATAGIN-NETO, A., OLIVEIRA, E. F., GRAEFF, C. F. O., LAVARDA, F. C., Modelling Polymers with side chains: MEH-PPV and P3HT. *Mol. Simul.*, v. 38, 1-13, 2012.

[56] COLLE, R. et al. Structure and x-ray spectrum of crystalline poly(3-hexylthiophene) from DFT- Van der Walls calculations. *Phys. Status Solidi B.* 6, 1360-1368, 2011.

[57] RONCALI, J. Molecular engineering of the band gaps of π -conjugated systems: Facing technological applications. *Macromol. Rapid Commun.* 28, 1761-1775, 2007.

[58] VIJAYA, R. et al. Optical nonlinearities in substituted polymers. *Opt. Quant. Electron.* 25, 723-731, 1993.

[59] PINTO, M. R et al. Light-emitting copolymers of cyano-containing PPV-based chromophores and a flexible spacer. *Polym.* 41, 2603-2611, 1999.

[60] SANTOS, D. A., QUATTROCCHI, C., BRÉDAS, J. L. Electronic Structure of

Polyparaphenylene Vinylene Copolymers and Derivatives: Aspects Related to Electroluminescence Characteristics. *Braz. J. Phys.* 24, 755-763, 1994.

[61] LEWIS, G. N.; CALVIN, M. The color of organic substances. *Chem. Rev.* 25, 273-328, 1939.

[62] MC-MURRY, J. *Química orgânica*. 6. ed. São Paulo: Cenage Learning, 2004. 1006 p.

[63] NAKANISHI, H. et al. Synthesis and Properties of the Longest Oligothiophenes: The Icosamer and Heptacosamer. *J. Org. Chem.* 63, 8632–8633, 1998.

[64] SAMDAL, S.; SAMUELSEN, E. J.; VOLDEN, H. V. Molecular conformation of 2,2'-bithiophene determined by gas phase electron diffraction and *ab initio* calculations. *Synt. Met.* 59, 259-265, 1993.

[65] RISSLER, J. Effective conjugation length of π -conjugated systems. *Chem. Phys. Lett.* 395, 92-96, 2004.

[66] HU, X.; XU, L. Structure and properties of 3-alkoxy substituted polythiophene synthesized at low temperature. *Polymer*. 41, 9147-9154, 2000.

[67] FRIEDRICH, L.E.; EILERS, J.E. Progress toward calculation of the hues of azomethine dyes. *J. Imaging Sci. Technol.* 38, 24–27, 1994.

[68] KREBS, F. C. Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells.* 93, 394-412, 2009.

[69] HUO, L.; ZHOU, Y.; LI, Y. Alkylthio-substituted polythiophenes: Absorption and photovoltaic properties. *Macromol. Rapid Commun.* 30, 925-931, 2009.

[70] SALZNER, U. et al. Design of Low Band Gap Polymers Employing Density Functional Theory - Hybrid Functionals Ameliorate the Band Gap Problem. *J. Comput. Chem.* 18, 1943-1953, 1997.

[71] DKHISSI, A. et al. Theoretical and experimental study of low band gap polymers for organic solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14, 5613–5619, 2012.

[72] ELLISON, G.B.; ENGELKING, P.C.; LINEBERGER, W.C. An experimental determination of the geometry and electron affinity of CH₃. J. Am. Chem. Soc. 100, 2556, 1978.

[73] SMITH, J.R.; KIM, J.B.; LINEBERGER, W.C., High-resolution threshold photodetachment spectroscopy of OH⁻. Phys. Rev. A. 55, 203, 1997.

[74] CHAIBI, W. et al. High precision measurement of the ³²S electron affinity by laser detachment microscopy. J. Mol. Spectros. 239, 11-15, 2009.

[75] GARNER-O'NEALE, L. et al. Calculating group electronegativities using revised Lewis-Langmuir equation. Theochem. 639, 151-156, 2003.

[76] ORTIZ, J. V. Electron affinity calculations on NH⁻², PH⁻², CN⁻, SH⁻, OH⁻, Cl⁻, and F⁻: Basis sets and direct vs indirect methods. J. Chem. Phys. 86, 308-312, 1987.

[77] STEWART, J. J. P. Application of the PM6 method to modelling the state solid. J. Mol. Model. 6, 499-535, 2008.

[78] HUTCHISON, G. R. et al. Electronic structure of conducting polymers: Limitations of oligomer extrapolation approximations and effects of heteroatoms. Phys. Rev. B. 68, 035204/1-035204/13, 2003.

Apêndice A – Estudo do Dímero do Politiofeno e Poli(3-metiltiofeno)

De acordo com o descrito na Seção 3.1.1.2, muitos cálculos teóricos realizados com o P3HT costumam desconsiderar o tamanho real das ramificações do polímero, alegando que o mesmo não interfere significativamente na conformação do polímero e ainda assim haveria um ganho no custo computacional. Neste trabalho utilizamos as ramificações do P3HT completas, com a quantidade real de átomos. Deste modo, optou-se em realizar um estudo com o dímero do politiofeno e do poli(3-metiltiofeno) (P3MT) – o utilizado em cálculo teóricos no lugar do P3HT – a fim de verificar se os resultados obtidos com tais estruturas seriam parecidos ou não com os obtidos para o dímero do P3HT, fato que justificaria o uso ou não do tamanho real das ramificações laterais.

A.1 Estudo do Dímero do Politiofeno

Utilizando um dímero do P3HT, retirou-se a ramificação lateral do mesmo e inseriu-se no lugar um átomo de hidrogênio, obtendo assim um dímero do politiofeno. Para realizar este estudo poderíamos utilizar de uma abordagem sistemática, fazendo as estruturas varrerem todos os ângulos diedrais, observando assim as energias correspondentes. Mas, como neste trabalho estávamos utilizando de DM/SA, optou-se por ainda aqui utilizar este método. Deste modo, com o dímero do politiofeno, dispomos os ângulos diedrais em 0° , 90° , 180° e 270° , obtendo assim 4 estruturas iniciais diferentes. Com cada uma destas estruturas, foi realizado DM/SA, de modo análogo ao dímero do P3HT, mas deixava-se todos os átomos livres para se moverem (ao contrario do P3HT, em que se travava o anel). Obteve-se assim 50 conformações diferentes para cada estrutura, totalizando assim 200 confôrmeros para o dímero do politiofeno. Com todos estes confôrmeros foi realizada uma pré-otimização via MM/AMBER e uma otimização final via RHF/PM6/COSMO, adotando o clorofórmio como o solvente ($\epsilon = 4,8$). Na Figura A.1 são apresentados o módulo dos ângulos diedrais obtidos após a otimização dos 200 confôrmeros do politiofeno. As linhas horizontais subdividem o gráfico em intervalos de energia kT referente à temperatura ambiente (0,5765 kcal/mol).

Como pode-se observar, os confôrmeros mais estáveis se encontram próximos de 140° e 180°, sugerindo que os ângulos diedrais mais prováveis de serem observados se encontram nesta região. Na Figura A.2 é apresentada a porcentagem de confôrmeros do tiofeno contidos em intervalos de 20°.

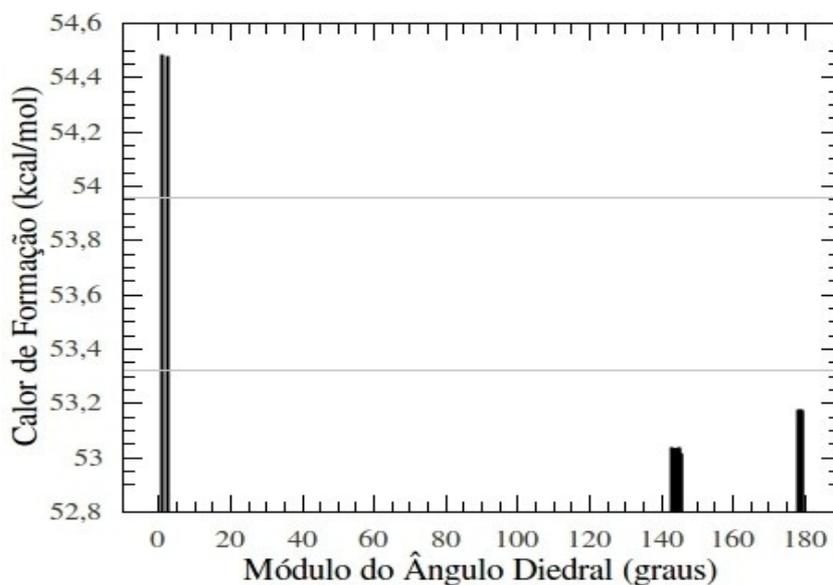


Figura A.1: Módulo dos ângulos diedrais dos 200 confôrmeros otimizados do dímero do tiofeno.

Como podemos observar pela Figura A.2, a maior parte dos confôrmeros se encontram inseridos em um intervalo de ângulos diedrais entre 140° e 160°, sugerindo é mais provável encontrar um dímero do tiofeno nesta região. Outro fato a ser ressaltado é que também há confôrmeros próximos ao 0° (estrutura *syn*), mas menos estáveis (diferindo de $\sim 2kT$ dos mais estáveis), significando que estruturas nesta região também existem. Tal resultado está de acordo com observações experimentais [57, 58].

Utilizando a Equação 2.13, com $E_0 = 53,032$ kcal/mol, obtém-se um ângulo diedral médio de aproximadamente 144,4° entre as estruturas adjacentes, apresentando um desvio de 10,2° em relação ao ângulo diedral médio. Percebe-se que este resultado difere daquele obtido para o dímero do P3HT (ângulo médio de 106,5°). Na Figura A.3 são apresentadas as estruturas de maior e menor energia do dímero do politiofeno.

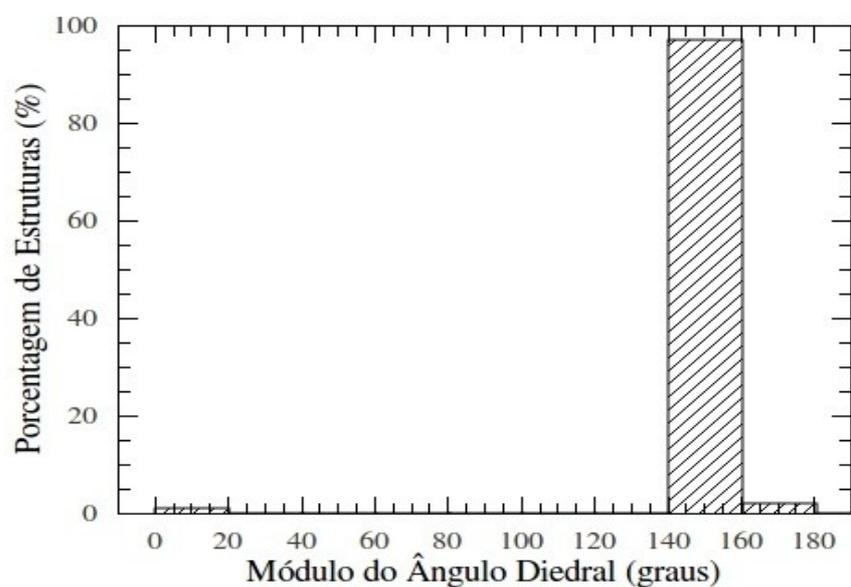


Figura A.2: Porcentagem de estruturas observadas em intervalos de 20° do dímero do tiofeno.

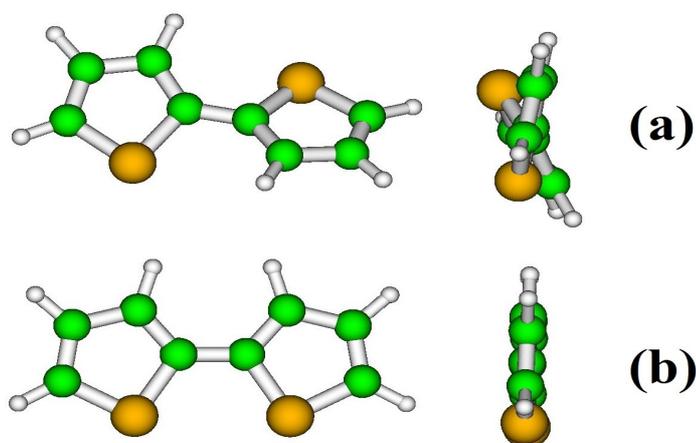


Figura A.3: (a) Dímero de menor energia e (b) de maior energia do politiofeno.

A.2 Estudo do Dímero do Poli(3-metiotiofeno) – P3MT

Através um dímero do P3HT, reduziu-se a ramificação lateral do mesmo para um metil, obtendo assim um dímero do P3MT. Optou-se por aqui utilizar DM/SA para obter

estruturas aleatórias. Assim, dispomos os ângulos diedrais do dímero do P3MT em 0°, 90°, 180° e 270°, obtendo 4 estruturas iniciais diferentes. Com cada uma destas estruturas, foi realizado DM/SA, de modo análogo ao dímero do P3HT, mas aqui também deixou-se todos os átomos livres para se moverem (ao contrario do P3HT, em que se travava o anel). Obteve-se deste modo 50 conformações diferentes para cada estrutura, totalizando assim 200 confôrmeros para o dímero do P3MT. Foi realizada em cada confôrmero uma pré-otimização via MM/AMBER e uma otimização final via RHF/PM6/COSMO, adotando o clorofórmio como o solvente ($\epsilon = 4,8$).

Na Figura A.4 são apresentados o módulo dos ângulos diedrais obtidos após a otimização dos 200 confôrmeros do P3MT. As linhas horizontais subdividem o gráfico em intervalos de energia kT referênte à temperatura ambiente (0,5765 kcal/mol). Como pode-se observar os confôrmeros mais estáveis se encontram com ângulos diedrais próximos de 120°, sugerindo que os ângulos mais prováveis de serem observados se encontram nesta região.

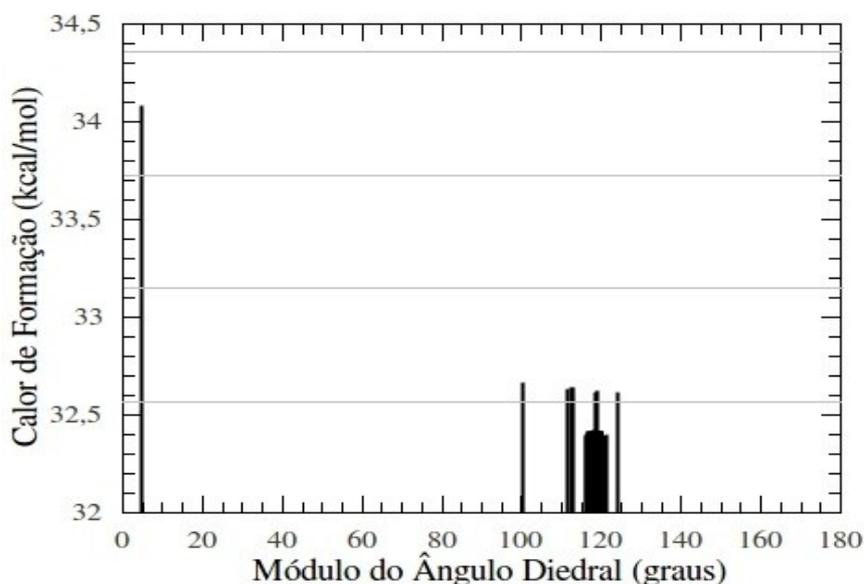


Figura A.4: Módulo dos ângulos diedrais dos 200 confôrmeros otimizados do dímero do P3MT.

Na Figura A.5 é apresentada a porcentagem de confôrmeros do P3MT contidos em intervalos de 20°. Como podemos observar, a maior parte dos confôrmeros se encontram inseridos no intervalo de ângulos diedrais de 100° a 120°, sugerindo é mais provável encontrar um ângulo diedral do P3MT nesta região. Outro fato a ser ressaltado é que também há confôrmeros próximos ao 0° (estrutura *syn*), mas menos estáveis (diferindo de ~3,5 kT dos

mais estáveis), significando que estruturas nesta região também existem. Tal resultado está de acordo com observações experimentais para politiofenos e derivados [63, 64] e cálculos teóricos *ab-initio* [40].

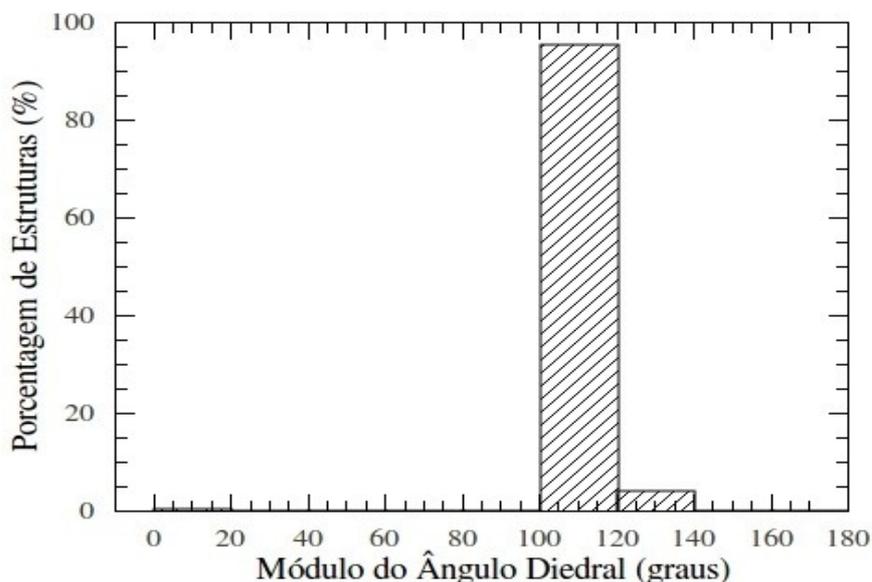


Figura A.5: Porcentagem de estruturas observadas em intervalos de 20° do dímero do P3MT.

Utilizando a Equação 2.13, com um $E_0 = 32,408$ kcal/mol, obtém-se um ângulo diedral médio de aproximadamente 119° entre as estruturas adjacentes, apresentando um desvio padrão de 8,3° em relação ao ângulo diedral médio. Percebe-se que este resultado também difere daquele obtido para o dímero do P3HT (ângulo médio de 106,5°). Na Figura A.6 são apresentadas as estruturas do dímero de maior e menor energia do dímero do P3MT.

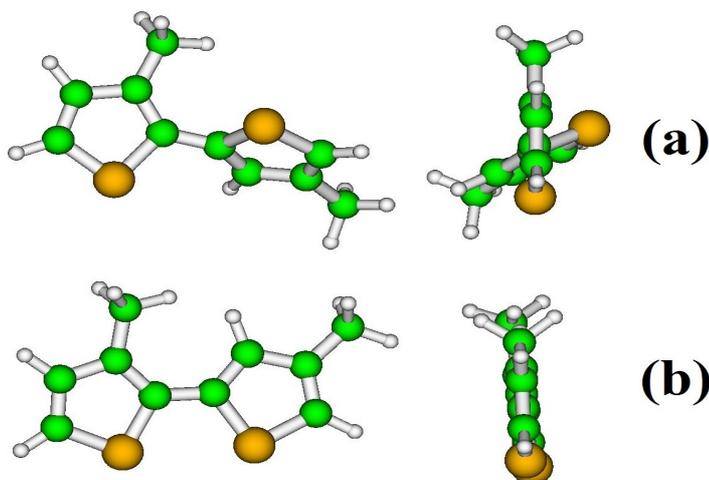


Figura A.6: (a) Dímero de menor energia e (b) de maior energia do P3MT.

A.3 Conclusões

Como pode-se observar, para todos os estudos do dímero realizados neste trabalho conseguimos apresentar resultados compatíveis com dados experimentais ou cálculos teóricos. Também podemos concluir que o uso de ramificações laterais menores do que as originais do P3HT apresentam resultados diferentes (144,4° para tiofeno, 119° para P3MT e 106,5° para P3HT), sugerindo que o uso do tamanho real de tais ramificações é importante para a qualidade dos resultados dos cálculos teóricos. Outro fato interessante é que o método semi-empírico PM6 demonstra levar devidamente em conta interações de Van der Waals (já citado literatura [77]) devido aos resultados diferentes para tamanhos de ramificações diferentes. O método de obtenção de estruturas aleatórias e otimização também demonstra-se viável por obter resultados concordantes com a literatura (encontrar estruturas *syn* e *anti*, prováveis de serem vistas nos politiofenos e derivados).

Apêndice B – Distribuição dos Ângulos Diedrais nos Oligômeros Obtidos para o P3HT em Solução

Para as análises realizadas na Seção 3.1.1.4 utilizou-se dos ângulos diedrais médios dos oligômeros. Neste apêndice apresentamos a distribuição dos ângulos diedrais resultantes nas cadeias dos oligômeros após a otimização em solução.

As estruturas iniciais dos oligômeros tinham cada um dos ângulos diedrais fixados no valor do ângulo médio previsto pelo estudo do dímero (Seção 3.1.1.2) para, a partir daí, realizar uma otimização de geometria. Com os resultados que aqui serão apresentados, pode-se observar como cada ângulo diedral variou em relação ao seu valor inicial.

Na Tabela B.1 são apresentadas as distribuições dos ângulos diedrais nas estruturas dos oligômeros do Tipo 1 e na Tabela B.2 dos oligômeros do Tipo 2. Como pode-se notar em tais Tabelas, os ângulos diedrais que se situam entre os anéis das extremidades apresentam valores menores do que os outros para ambas as estruturas (Tipo 1 e 2); tal fato ocorre devido os anéis das extremidades não apresentarem anéis vizinhos em um dos lados, o que gera uma repulsão menor entre as ramificações laterais dos anéis tiofênicos e, conseqüentemente, ângulos diedrais mais abertos.

Como previsto na Seção 3.1.1.4 através dos ângulos diedrais médios dos oligômeros, em uma cadeia tendendo ao infinito, o ângulo diedral médio se aproxima de 115° . Com base neste resultado, podemos fazer uma análise desta tendência através da distribuição dos ângulos diedrais. Podemos observar na Tabela B.1, para as estruturas do Tipo 1, que os ângulos diedrais que residem mais ao centro das cadeias oligoméricas apresentam ângulos diedrais próximos de 115° (de acordo com o já previsto), sugerindo que nestas regiões as interações com a vizinhança estejam mais estabilizadas. Mas ao observar a Tabela B.2, percebemos que mais ao centro das cadeias oligoméricas os ângulos diedrais alternam de valores próximos a 110° e 120° ; tal fato pode ter ocorrido devido à disposição das ramificações laterais das estruturas do Tipo 2, havendo regiões em que a interação repulsiva é maior resultando em um ângulo diedral maior, como também discutido na Seção 3.1.1.4. Contudo, mesmo com os resultados mencionados, através das distribuições dos ângulos

diedrais, pode-se esperar que os mesmos estabilizem próximos à 115°.

Tabela B.1: Distribuição dos ângulos diedrais em cada díade dos oligômeros do P3HT do Tipo 1.

Ângulos Diedrais (graus) em cada Oligômero – Tipo 1									
Número do Ângulo Diedral	Unidades Monoméricas								
	4	6	8	10	12	14	16	18	20
1	110,45	110,47	110,70	110,54	111,17	112,18	112,50	112,29	112,19
2	113,56	114,35	115,11	114,73	114,82	114,01	114,95	114,81	114,42
3	107,56	113,26	114,26	114,14	114,81	115,15	115,47	114,98	115,03
4	---	111,46	112,56	113,88	114,40	114,07	114,72	114,12	114,33
5	---	111,01	114,34	115,69	114,43	115,05	116,13	116,09	115,78
6	---	---	113,51	113,09	115,01	115,37	115,34	115,85	115,32
7	---	---	110,57	113,54	115,07	114,16	115,28	115,84	115,75
8	---	---	---	114,89	114,58	116,14	115,24	115,32	115,28
9	---	---	---	109,41	113,06	114,65	114,19	115,23	115,12
10	---	---	---	---	115,06	113,81	115,61	114,82	115,91
11	---	---	---	---	113,66	115,52	116,36	115,03	115,60
12	---	---	---	---	---	110,75	112,49	114,50	114,07
13	---	---	---	---	---	111,07	115,46	116,48	114,80
14	---	---	---	---	---	---	116,48	115,02	116,87
15	---	---	---	---	---	---	111,01	113,50	112,27
16	---	---	---	---	---	---	---	117,03	114,85
17	---	---	---	---	---	---	---	114,33	117,04
18	---	---	---	---	---	---	---	---	112,39
19	---	---	---	---	---	---	---	---	112,20
Ângulo Médio	110,52	112,11	113,01	113,32	114,28	113,99	114,75	115,01	114,70
Desvio Padrão	3,00	1,36	1,49	1,78	0,69	1,59	1,44	0,87	1,36

Tabela B.2: Distribuição dos ângulos diedrais em cada díade dos oligômeros do P3HT do Tipo 2.

Ângulos Diedrais (graus) em cada Oligômero – Tipo 2									
Número do Ângulo Diedral	Unidades Monoméricas								
	4	6	8	10	12	14	16	18	20
1	104,64	108,28	108,46	106,98	110,49	111,45	111,50	111,13	111,30
2	119,14	119,80	121,24	120,69	121,70	120,31	120,27	120,51	120,32
3	106,08	109,73	110,75	109,41	111,83	111,95	112,19	112,05	112,09
4	---	116,82	117,59	116,19	119,20	118,95	118,82	117,95	112,08
5	---	107,16	111,90	113,73	112,90	112,03	111,29	111,41	111,02
6	---	---	115,63	119,10	119,86	120,69	120,41	120,76	119,91
7	---	---	107,09	110,32	109,63	109,88	111,43	111,14	111,44
8	---	---	---	121,66	119,02	122,35	120,32	120,40	120,37
9	---	---	---	108,82	110,06	110,69	109,97	111,42	111,13
10	---	---	---	---	119,59	117,96	120,80	119,64	119,42
11	---	---	---	---	107,52	110,79	112,36	111,11	112,28
12	---	---	---	---	---	113,28	117,11	120,25	120,01
13	---	---	---	---	---	104,29	111,25	112,04	111,89
14	---	---	---	---	---	---	121,39	120,33	122,02
15	---	---	---	---	---	---	108,81	110,30	111,51
16	---	---	---	---	---	---	---	119,52	120,85
17	---	---	---	---	---	---	---	108,01	111,71
18	---	---	---	---	---	---	---	---	112,50
19	---	---	---	---	---	---	---	---	107,84
Ângulo Médio	109,95	112,36	113,24	114,10	114,71	114,15	115,19	115,18	114,72
Desvio Padrão	6,71	5,15	4,68	4,85	4,97	5,31	4,59	4,62	4,52

Pode-se também analisar qual foi o desvio obtido para os ângulos diedrais em relação ao ângulo médio obtido no estudo do dímero (aproximadamente 106,5° na Seção 3.1.1.2). Na Tabela B.3 são apresentados os desvios ocorridos no ângulo médio, em módulo, de cada oligômero em relação àquele obtido no estudo do dímero para as estruturas do Tipo 1 e 2.

Tabela B.3: Desvio nos ângulos diedrais dos oligômeros do Tipo 1 e 2 em comparação com o ângulo médio obtido nos estudo do dímero do P3HT.

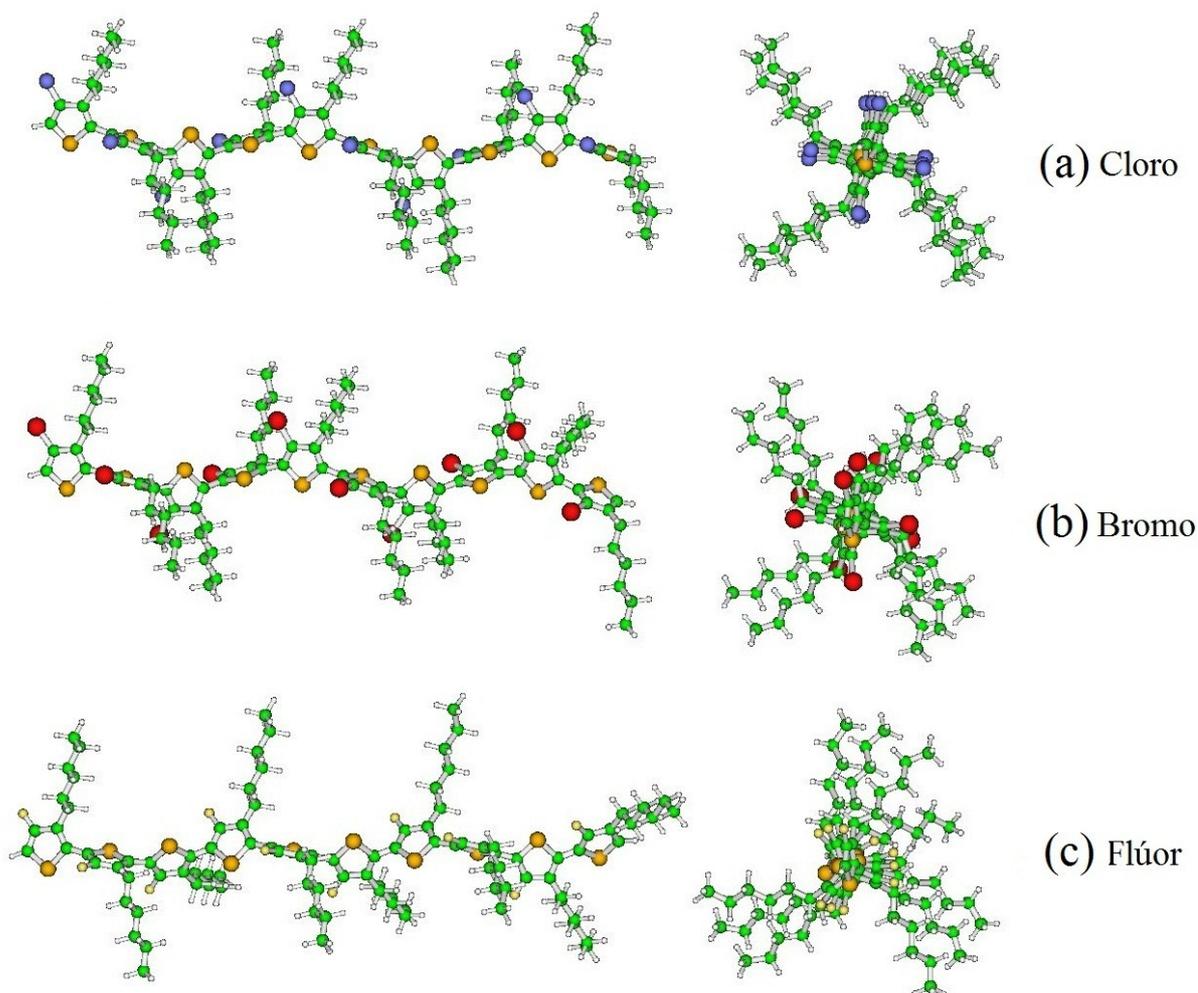
		Tipo 1	Tipo 2
Nome do Confômero	Unidades Monoméricas	Desvio dos Ângulos Diedrais em Relação ao Estudo do Dímero	Desvio dos Ângulos Diedrais em Relação ao Estudo do Dímero
Tetrâmero	4	4,03°	3,45°
Hexâmero	6	5,61°	5,86°
Octâmero	8	6,51°	6,74°
Decâmero	10	6,82°	7,60°
Dodecâmero	12	7,78°	8,31°
Tetradecâmero	14	7,49°	7,65°
Hexadecâmero	16	8,25°	8,69°
Octadecâmero	18	8,52°	8,68°
Icosâmero	20	8,20°	8,22°
Desvio Total	---	7,16°	7,41°

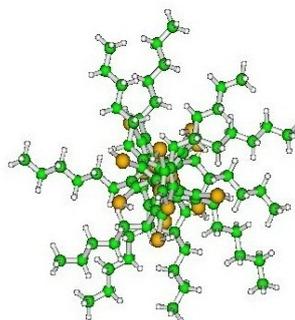
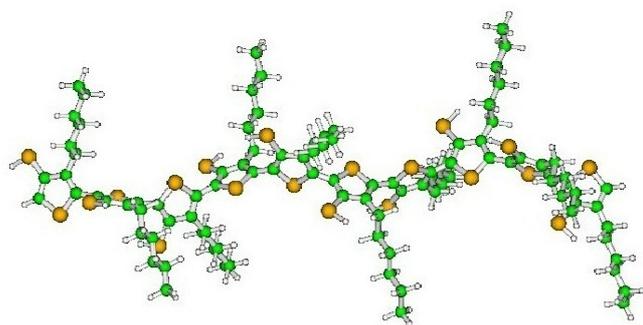
Como pode ser notado na tabela acima, os desvios obtidos para os ângulos diedrais dos oligômeros estão dentro do previsto no estudo do dímero (14,7°), sugerindo que para estruturas maiores os ângulos diedrais sofram alterações devido ao aumento da vizinhança (como esperado). Mesmo com o aumento da vizinhança de díades, os desvios obtidos ainda estão dentro do previsto no estudo do dímero, ressaltando a validade de se realizar tal estudo.

Apêndice C – Alguns Resultados Obtidos no Estudo dos 15 Derivados do P3HT

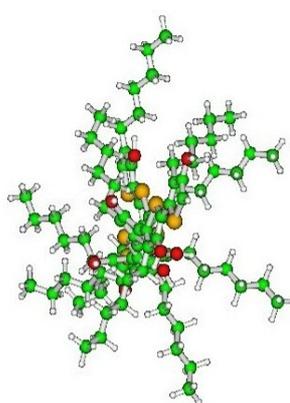
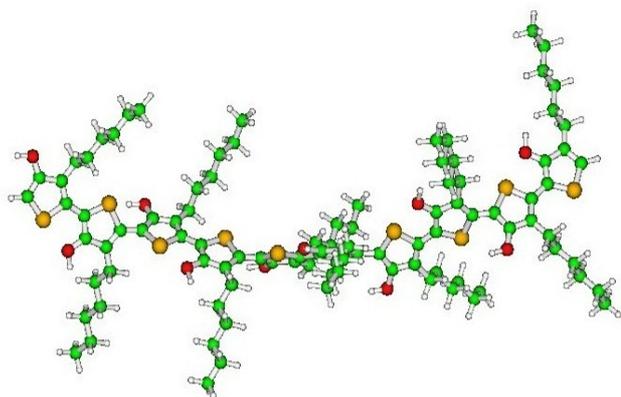
C.1 Estruturas Obtidas para as 15 Substituições realizadas no P3HT após a Otimização de Geometria

Na Figura C1 são apresentadas as estruturas otimizadas dos 15 derivados do P3HT estudados neste trabalho.

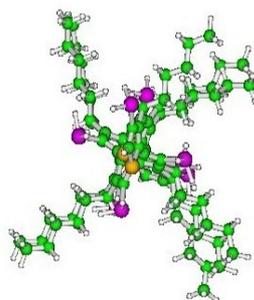
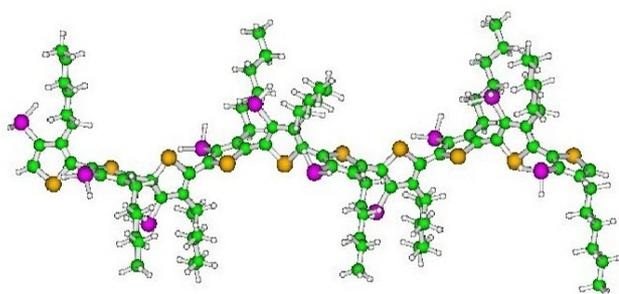




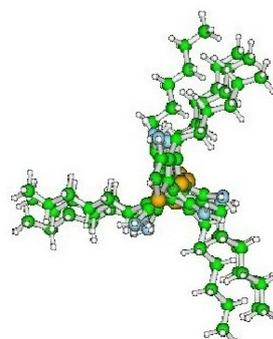
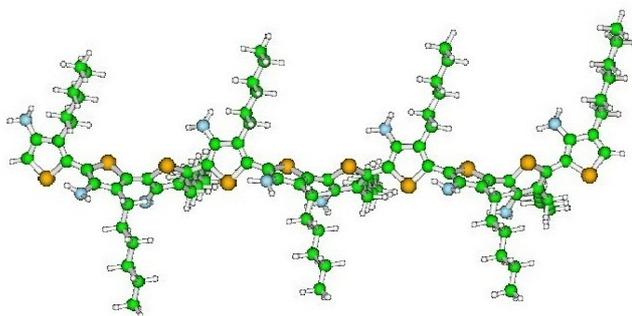
(d) SH



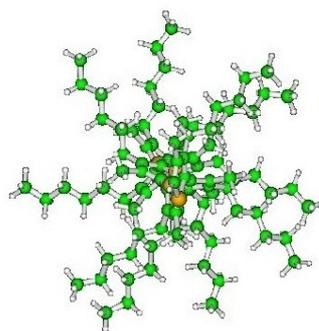
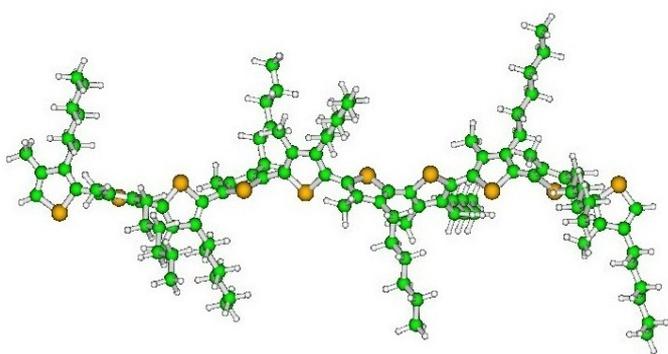
(e) OH



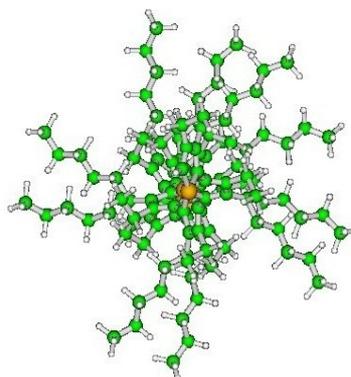
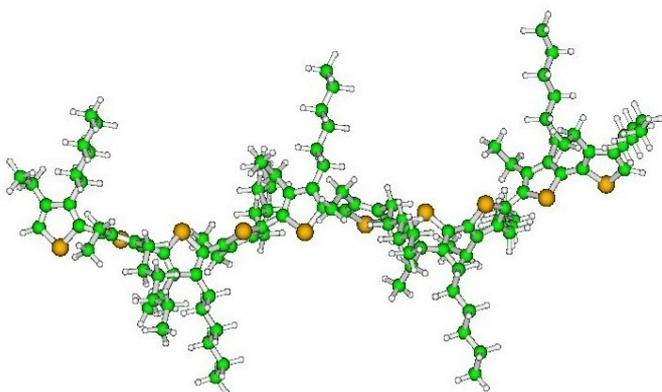
(f) PH₂



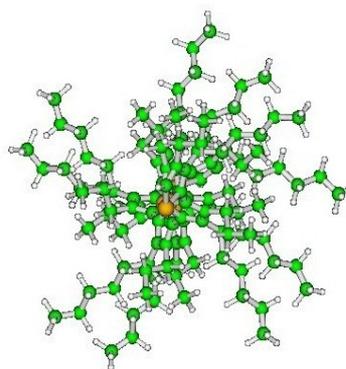
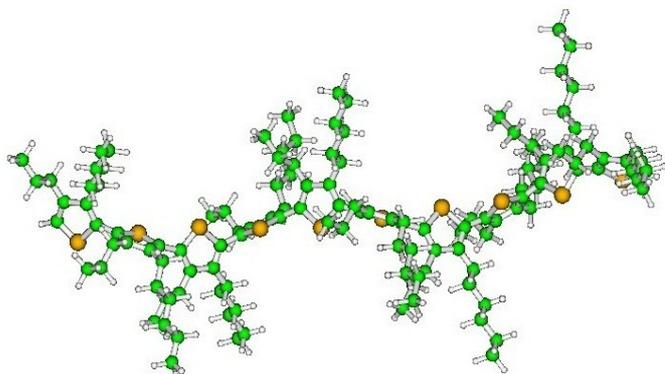
(g) NH₂



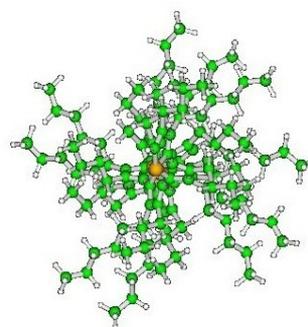
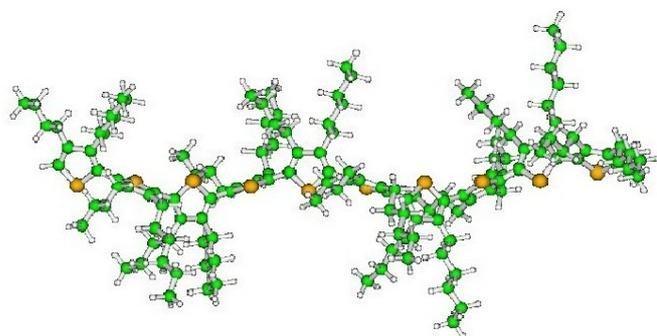
(h) CH_3



(i) C_2H_5



(j) C_3H_7



(k) C_4H_9

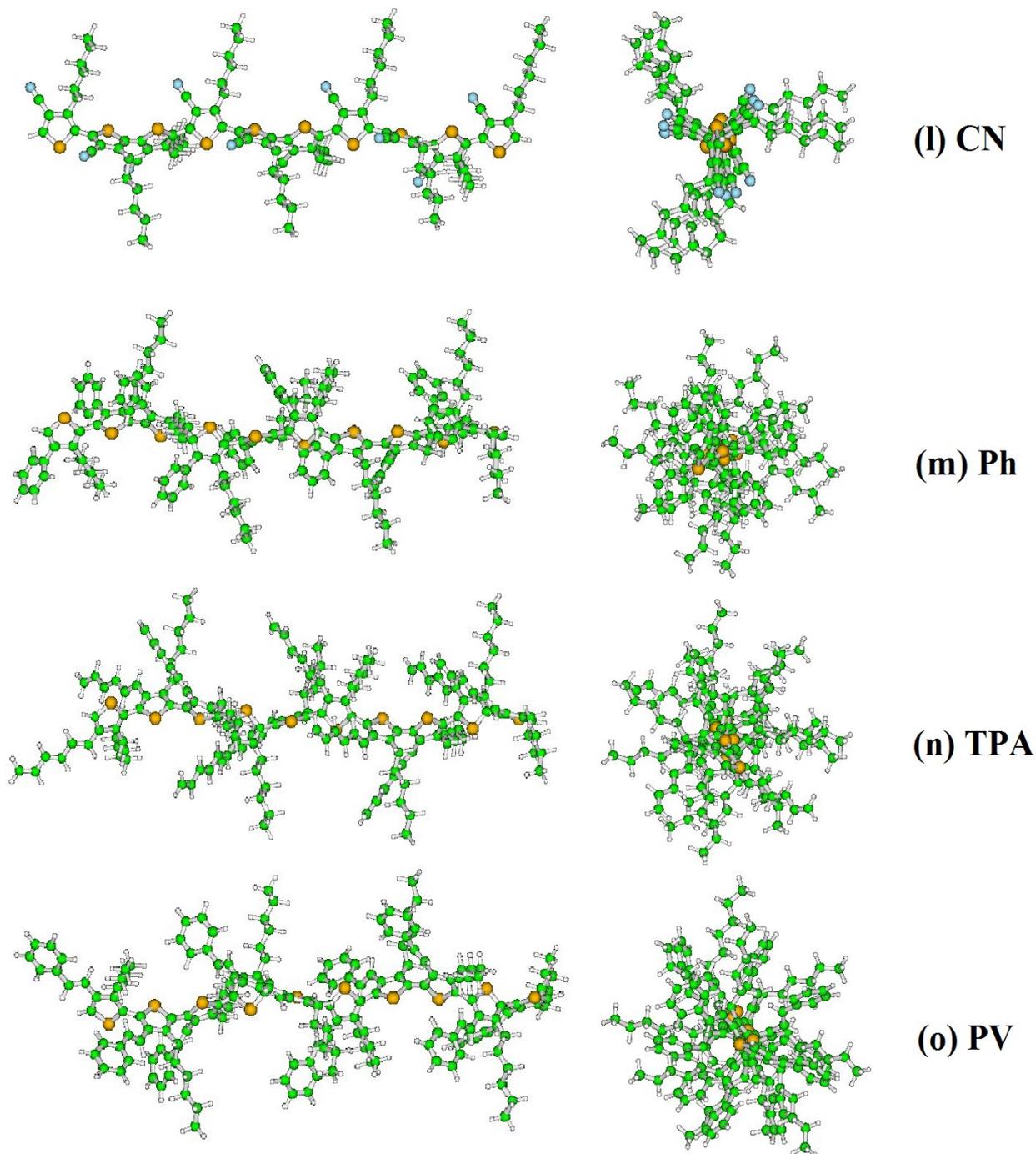


Figura C1: Estruturas otimizadas dos derivados do P3HT. Temos: (a) P3HT-Cl, (b) P3HT-Br; (c) P3HT-F, (d) P3HT-SH, (e) P3HT-OH, (f) P3HT-PH₂, (g) P3HT-NH₂, (h) P3HT-CH₃, (i) P3HT-C₂H₅, (j) P3HT-C₃H₇, (k) P3HT-C₄H₉, (l) P3HT-CN, (m) P3HT-Ph, (n) P3HT-TPA e (o) P3HT-PV.

C.2 Distribuição dos Ângulos Diedrais nas Estruturas Estudadas com Substituições Químicas

Na Tabela C.1 são apresentados as distribuições dos ângulos diedrais nas estruturas dos decâmeros do P3HT substituídos.

Tabela C.1: Distribuição dos ângulos diedrais em cada díade dos decâmeros do P3HT substituídos.

		Ângulos Diedrais de cada Estrutura (graus)				
Número do Ângulo Diedral	Estrutura					
	P3HT-Cl	P3HT-Br	P3HT-F	P3HT-SH	P3HT-OH	
1	83,951	89,186	146,812	93,041	174,136	
2	82,820	87,852	113,808	90,727	128,142	
3	82,283	88,215	111,442	92,345	174,458	
4	83,084	89,522	109,785	95,826	125,688	
5	83,745	88,878	111,717	94,038	177,076	
6	83,278	89,946	110,754	93,284	124,796	
7	83,851	88,964	109,675	97,409	176,481	
8	83,959	89,356	110,832	95,791	122,188	
9	83,395	88,043	107,969	94,777	177,968	
Ângulo Médio	83,374	88,662	114,757	94,138	153,437	
Desvio	0,574	0,651	12,127	2,049	26,852	

Número do Ângulo Diedral	Estrutura				
	P3HT-PH₂	P3HT-NH₂	P3HT-CH₃	P3HT-C₂H₅	P3HT-C₃H₇
1	85,965	123,860	105,976	77,466	78,331
2	78,980	104,075	93,995	77,249	77,459
3	86,163	114,392	93,008	75,281	75,362
4	86,790	114,840	99,171	75,621	76,128
5	83,194	117,921	95,892	77,812	78,267
6	82,971	108,098	92,543	78,307	78,285

7	90,449	116,877	93,849	77,858	77,708
8	92,206	106,649	93,269	77,888	77,888
9	92,145	111,668	79,244	78,498	78,407
Ângulo Médio	86,541	113,153	94,106	77,331	77,542
Desvio	4,478	6,206	7,027	1,134	1,081
Número do Ângulo Diedral	Estrutura				
	P3HT-C₄H₉	P3HT-CN	P3HT-Ph	P3HT-TPA	P3HT-PV
1	78,401	113,979	104,419	98,342	98,355
2	77,719	112,726	97,706	99,886	99,965
3	75,545	112,816	105,474	100,147	99,708
4	76,192	111,907	92,239	97,994	97,376
5	78,281	112,925	104,279	99,342	99,425
6	78,443	112,104	108,305	101,433	100,679
7	77,836	110,741	105,995	97,246	95,904
8	78,098	113,553	91,440	97,111	96,219
9	78,391	112,992	105,927	102,151	100,819
Ângulo Médio	77,656	112,742	101,754	99,295	97,717
Desvio	1,056	1,045	6,314	1,781	1,850

Pode-se perceber pela Tabela C.1 que os ângulos diedrais nos decâmeros substituídos com cloro e bromo não apresentaram muita variação, sugerindo ser estruturas com interações inter-cadeias parecidas. Em relação à substituição realizada com o flúor, os ângulos diedrais médios apresentaram um maior desvio, sendo que é visível a diferença ocorrida nos diedrais entre os anéis das bordas; mas no centro da cadeia percebe-se ângulos diedrais em torno de 110°.

Também pode-se notar que os ângulos diedrais nos decâmeros substituídos apresentam efeitos de terminações, com valores levemente diferentes dos ângulos diedrais centrais; contudo, como muitas vezes em estudos dos oligômeros costuma-se desprezar as terminações da cadeia [78]. Em relação à estrutura do P3HT-OH, os ângulos diedrais médios apresentaram um maior desvio de todos, devido ao fato de haver uma alternância entre os ângulos diedrais de aproximadamente 175° e 126°.

Em relação as estruturas substituídas com ramificações alquílicas, os ângulos diedrais

nos decâmeros apresentam ângulos diedrais em um intervalo de 75° - 78° , sendo que o efeitos das terminações não são observados. Em relação ao ângulo médio, percebe-se que com o aumento da ramificação alquila substituída não o altera significativamente, como discutido na Seção 3.2.

Apêndice D – Artigos Resultantes deste Trabalho de Mestrado

1. BATAGIN-NETO, A., **OLIVEIRA, E. F.**, GRAEFF, C. F. O., LAVARDA, F. C. Modelling Polymers with side chains: MEH-PPV and P3HT. *Molecular Simulation*, v. 38, 1-13, 2012. Artigo submetido no dia 17 de junho de 2012, aceito no dia 11 de agosto de 2012 e publicado no dia 12 de outubro de 2012.
2. **OLIVEIRA, E. F.**, CAMILO-JR, A., SILVA-FILHO, L. C., LAVARDA, F. C. Effect of chemical modifications on the electronic structure of poly(3-hexylthiophene). Artigo submetido no dia 05 de dezembro de 2012 e aceito para publicação no dia 30 de janeiro de 2013 na revista *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*.
3. **OLIVEIRA, E. F.**, LAVARDA, F. C., Structure of P3HT in solid state. Artigo em preparação para submissão.