UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS
CÂMPUS DE BAURU

JOÃO PAULO CACHANESKI LOPES

EFEITO DE DEFORMAÇÕES MECÂNICAS NAS PROPRIEDADES OPTOELETRÔNICAS DE MATERIAIS ORGÂNICOS: CÁLCULOS DE ESTRUTURA ELETRÔNICA DE POLÍMEROS E FULERENOS

Bauru
2021

JOÃO PAULO CACHANESKI LOPES

EFEITO DE DEFORMAÇÕES MECÂNICAS NAS PROPRIEDADES OPTOELETRÔNICAS DE MATERIAIS ORGÂNICOS: CÁLCULOS DE ESTRUTURA ELETRÔNICA DE POLÍMEROS E FULERENOS

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

Orientador: Prof. Dr. Augusto Batagin Neto

Bauru

2021

C119e

Cachaneski-Lopes, João Paulo

Efeito de deformações mecânicas nas propriedades optoeletrônicas de materiais orgânicos : cálculos de estrutura eletrônica de polímeros e fulerenos / João Paulo Cachaneski-Lopes. -- Bauru, 2021

138 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Ciências, Bauru

Orientador: Augusto Batagin Neto

1. Deformações estruturais. 2. Propriedades optoeletrônicas. 3. Polímeros conjugados. 4. Fulerenos. 5. Teoria funcional da densidade. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Faculdade de Ciências, Bauru. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE JOAO PAULO CACHANESKI LOPES, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 25 dias do mês de junho do ano de 2021, às 14:00 horas, no(a) por videoconferência, realizou-se a defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de JOAO PAULO CACHANESKI LOPES, intitulada **"EFEITO DE DEFORMAÇÕES MECÂNICAS NAS PROPRIEDADES OPTOELETRÔNICAS DE MATERIAIS ORGÂNICOS: CÁLCULOS DE ESTRUTURA ELETRÔNICA DE POLÍMEROS E FULERENOS"**. A Comissão Examinadora foi constituida pelos seguintes membros: Prof. Dr. AUGUSTO BATAGIN NETO (Orientador(a) - Participação Virtual) do(a) Coordenadoria de Curso de Engenharia de Produção / UNESP Câmpus de Itapeva, Prof. Dr. CRISTIANO FRANCISCO WOELLNER (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / Universidade Federal do Paraná, Prof. Dr. HIGOR ROGÉRIO FAVARIM (Participação Virtual) do(a) Coordenadoria de Curso de Engenharia Industrial Madeireira / Câmpus de Itapeva. Após a exposição pelo mestrando e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, o discente recebeu o conceito final:_ _ _APROVADO_ _ _ . Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. AUGUSTO BATAGIN NETO

Dedico este trabalho aos meus amados pais, Léia e João, e a minha irmã Denise que sempre me apoiaram; ao meu filho Gael, que continuamente me mostra que sempre há o que aprender. Vocês são o motivo de eu sempre seguir em frente.

Agradecimentos

Agradeço, primeiramente, aos meus pais, por me darem a vida, e ao restante da minha família por todo o apoio.

Agradeço especialmente à minha mãe Léia (*in memorian*), pelo ponta pé inicial, me incentivando a ir para a universidade mesmo depois de anos longe da escola e a minha Tia Inês por me acolher em sua casa durante os primeiros anos da graduação.

Agradeço, a Profª. Drª. Maristela Gava, minha orientadora durante a graduação e Profª. Drª. Elen Ap. M. Morales, por todo o apoio, ajuda, amizade, conversas e conselhos durante todos estes anos.

Ao Prof. Dr. Augusto Batagin Neto, orientador deste trabalho, por aceitar me orientar neste projeto, pelas caronas, pelas conversas descontraídas, pela amizade e conselhos para vida, também, por toda a ajuda técnica necessária que precisei para o desenvolvimento deste projeto.

Agradeço ao Professores Luiz Carlos Silva Filho, meu primeiro contato dentro do PosMat, aos professores Luis Vicente Scalvi e Nilson Cruz que muito me ensinaram, e a todos os amigos que fiz durante a pós-graduação, dividindo comigo os perrengues e me proporcionando muitas risadas.

Agradeço à toda Seção Técnica de Pós-graduação, em especial à Letícia L. Veronez e Carolline E. B. Rogeri por toda ajuda.

Agradeço aos membros da banca de qualificação, Prof. Dr. Cristiano Francisco Woellner e Prof. Dr. Rafael Plana Simões, que ajudaram a enriquecer este trabalho.

Agradeço à UNIVESP pelo apoio financeiro, pelos cursos fornecidos, e toda a experiência adquirida no ensino EaD.

Agradeço à UNESP - Campus de Itapeva por possibilitar a realização da pesquisa e a todos os envolvidos em seu funcionamento.

"A menos que modifiquemos a nossa maneira de pensar, não seremos capazes de resolver os problemas causados pela forma como nos acostumamos a ver o mundo". (Albert Einstein)

CACHANESKI-LOPES, João Paulo. **Efeito de deformações mecânicas nas propriedades optoeletrônicas de materiais orgânicos: cálculos de estrutura eletrônica de polímeros e fulerenos**. 2021. 138f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Universidade Estadual Paulista - UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru - SP. 2021.

Resumo

O desenvolvimento de materiais para dispositivos optoeletrônicos é uma importante área de pesquisa básica e aplicada, no entanto, um entendimento mais aprofundado dos efeitos induzidos pelas deformações mecânicas sobre as propriedades intrínsecas dos diferentes componentes desses dispositivos ainda é necessário para ampliar a sua aplicabilidade e melhorar a sua durabilidade. De fato, embora existam diversos estudos a respeito de materiais mecano-responsivos, há ainda uma relativa escassez de estudos acerca do efeito das deformações mecânicas nas propriedades intrínsecas de compostos orgânicos. Neste contexto, no presente trabalho, métodos de modelagem molecular foram empregados para avaliar os efeitos das deformações mecânicas nas propriedades estruturais, optoeletrônicas e de reatividade de polímeros conjugados como polianilina (PANI), politiofeno (PT), poli(p-fenileno vinileno) (PPV) e polipirrol (PPy), e moléculas orgânicas aceitadoras baseadas em fulereno: C_{60} e [6,6]-fenil-C_{61} ácido butírico-metil éster (PCBM). Os resultados evidenciam uma forte influência das deformações mecânicas na estrutura eletrônica dos compostos. Nos sistemas poliméricos nota-se uma redução dos níveis de energia da fronteira, com aumento dos *gaps* eletrônicos, efeitos hipsocrômicos no espectro de absorção óptica e pequenas mudanças nas reatividades locais. Nos fulerenos os resultados evidenciam a existência de regimes distintos de mudanças estruturais que influenciam as propriedades dos compostos. Em particular, foi observado que a compressão/estiramento das estruturas pode levar ao estreitamento dos *gaps* eletrônicos, aumento da absorção óptica, diminuição da mobilidade de buracos e leves alterações nas reatividades locais. As alterações observadas podem levar a efeitos significativos no desempenho de dispositivos, por exemplo em sistemas poliméricos, é esperado um aumento nas tensões de circuito aberto, se aplicados em células solares orgânicas, com perda de funcionalidade para alguns sistemas, ao mesmo tempo em que uma redução das barreiras de injeção é esperada em OLEDs e sensores químicos. Os resultados obtidos para os compostos fulerênicos permitem auxiliar na interpretação da formação de estruturas polimerizadas e experimentos balísticos, bem como estimar as respostas de nanodispositivos e sistemas endoédricos, baseados em moléculas isoladas.

Palavras-Chave: deformações estruturais, propriedades optoeletrônicas, polímeros conjugados, fulerenos, teoria funcional da densidade.

Abstract

The development of materials for optoelectronic applications is an important research area, however, a deeper understanding of the effects induced by mechanical deformations on the intrinsic properties of the different components of optoelectronic devices is still necessary to expand their applicability and improve their durability. In fact, although there are several studies regarding mechano-responsive materials, there is a relative scarcity of studies on the effect of mechanical deformations on the intrinsic properties of organic compounds. In this context, here we employ molecular modeling techniques to evaluate the effects of mechanical deformations on the structural, optoelectronic and reactivity properties of conjugated polymers such as polyaniline (PANI), polythiophene (PT), poly (p-phenylene vinylene) (PPV) and polypyrrole (PPy), and organic acceptor molecules based on fullerene: C_{60} and [6.6]-phenyl-C61 butyric acid-methyl ester (PCBM). The results show a strong influence of the mechanical deformations on the electronic structure of the systems. In polymeric systems, there is a reduction in the frontier energy levels, with an increase in electronic gaps, hypsochromic effects in the optical absorption spectrum and small changes in local reactivities. In fullerenes it is noticed the existence of distinct regimes of structural changes that influence the properties of the compounds. In particular, it was observed that the compression/stretching of the structures can lead to the narrowing of the electronic gaps, increased optical absorption, decreased hole mobilities and subtle changes in the local reactivities. The observed changes can lead to significant effects on the performance of devices, for example in polymeric systems, an increase in open circuit voltages in organic solar cells is expected, with loss of functionality for some systems, at the same time it is expected a reduction of the injection barriers in OLEDs and chemical sensors. The results obtained for the fullerene-based compounds help to interpret the formation of polymerized structures and ballistic experiments, as well as estimating the responses of nanodevices and endohedral systems, based on isolated molecules.

Keywords: structural deformations, optoelectronic properties, conjugated polymers, fullerenes, density functional theory.

Lista de siglas

B3LYP: funcional de troca híbrido de 3 parâmetros de Becke e de correlação de Lee-Yang-Parr

BHJ-OSC: células solares orgânicas de heterojunção volumétrica (do inglês *bulk-heterojunction organic solar cells*)

CAFI: índices de Fukui condensados aos átomos (do inglês *condensed-to-atoms Fukui indexes*)

OSC: células solares orgânicas (do inglês *organic solar cell*)

DFT: teoria do funcional da densidade (do inglês *density functional theory*)

DOS: densidade de estados (do inglês *density of states*)

EA: afinidade eletrônica (do inglês *electron affinity*)

EE: estado excitado

FMO: orbitais moleculares de fronteira (do inglês, *frontier molecular orbitals*)

HF: abordagem Hartree-Fock

ICBA: disaduto indeno-C_{60} (do inglês, *indene-C_{60} bisadduct*)

IP: potencial de ionização (do inglês *ionization potential*)

IPS: espectroscopia de fotoemissão inversa (do inglês *inverse photoemission spectroscopy*)

HOMO: orbital ocupado de maior energia (do inglês *highest occupied molecular orbital*)

KS: Kohn-Sham (abordagem empregada nos cálculos DFT)

LUMO: orbital desocupado de menor energia (do inglês *lowest unoccupied molecular orbital*)

MEP: potencial eletrostático molecular (do inglês *molecular electrostatic potential*)

OLEDs: diodos orgânicos emissores de luz (do inglês *organic light emitting diodes*)

OPCBMMB: oligo{(fenil-C_{61}-éster metílico de ácido butírico)-alt-[1,4 - bis (bromometil) - 2,5 - bis (octiloxi) benzeno]} (do inglês *oligo{(phenyl-C_{61}-butyric acid methyl ester)-alt-[1,4 - bis (bromomethyl) - 2,5 - bis(octyloxy)benzene]}*)

PANI: polianilina

PCBM: [6,6]-fenil-C_{61} ácido butírico-metil éster (do inglês *[6,6]-phenyl-C_{61} butyric methyl ester*)

PCBSD: [6,6]-fenil-C_{61}-butírico estiril dendron éster (do inglês *[6,6]-phenyl-C_{61}-butyric styryl dendron ester*)

PPCBMB: poli {[bispirrolidino (éster metílico de ácido fenil-C_{61}-butírico)]-alt-[2,5 - bis (octiloxi) benzeno]} (do inglês *poly{[bispyrrolidino(phenyl-C_{61}-butyric acid methyl ester)]-alt-[2,5 - bis(octyloxy)benzene]}*)

PT: politiofeno

PLEDs: diodos poliméricos emissores de luz

PPV: poli p-fenileno vinileno

PPy: polipirrol

TDOS: densidade de estados total (do inglês *total density of states*)

TD-DFT: teoria do funcional da densidade dependente do tempo (do inglês *time dependent density functional theory*)

UPS: espectroscopia de fotoelétron ultravioleta (do inglês *ultraviolet photoelectron spectroscopy*)

Sumário

1. INTRODUÇÃO 13
1.1 Motivação do estudo 13
1.2 Polímeros Orgânicos Conjugados 17
1.2.1 Polianilina 21
1.2.2 Politiofeno 23
1.2.3 Poli(p-fenileno vinileno) 25
1.2.4 Polipirrol 25
1.3 Fulerenos e seus derivados 27
1.4 Dispositivos orgânicos 31
1.4.1 Células Solares Orgânicas 34
1.4.2 OLEDs 37

2. OBJETIVOS 39
2.1 Objetivos Gerais 39
2.2 Objetivos Específicos 39

3. MATERIAIS E MÉTODOS 39
3.1 Materiais 39
3.2 Metodologia 41
3.2.1 Deformações mecânicas e relaxações estruturais 41
3.2.2 Análise das propriedades opto-eletrônicas dos sistemas 43

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO 49
4.1 Polímeros orgânicos conjugados 49
4.1.1 Efeito das deformações nas propriedades estruturais 49
4.1.2 Efeitos induzidos nos níveis de energia de fronteira 52
4.1.3 Efeitos induzidos na absorção óptica e energia de ligação de éxcitons 57
4.1.4 Efeitos induzidos nas energias de reorganização internas 60
4.1.5 Efeitos induzidos na reatividade dos sistemas 62
4.2 Compostos Fulerênicos 65
4.2.1 Efeito das deformações nas propriedades estruturais 65
4.2.2 Efeitos induzidos nos níveis de energia de fronteira 70
4.2.3 Efeitos induzidos na absorção óptica e energia de ligação de éxcitons 75
4.2.4 Efeitos induzidos nas energias de reorganização internas 77
4.2.5 Efeitos induzidos na reatividade dos sistemas 78
4.3 Considerações acerca do efeito das deformações nos regimes operacionais de dispositivos 82
4.3.1 Efeito da deformação do desempenho de dispositivos: polímeros 82
4.3.2 Efeito da deformação do desempenho de dispositivos: fulerenos 86

5. CONCLUSÕES **89**

LISTA DE PUBLICAÇÕES **91**

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS **92**

APÊNDICE A - DADOS ADICIONAIS OBTIDOS PARA OS SISTEMAS POLIMÉRICOS **112**

A1 - Propriedades estruturais 112

A2 - Propriedades mecânicas 115

A3 - Propriedades optoeletrônicas 118

A4 - Efeito da deformação mecânica no gap eletrônico do PT 123

A5 - Efeito da deformação mecânica na Densidade de Estados (DOS) 124

APÊNDICE B - DADOS ADICIONAIS OBTIDOS PARA OS SISTEMAS FULERÊNICOS **125**

B1 - Resultados provenientes de abordagens teóricas distintas 125

B2 - Alterações conformacionais e propriedades mecânicas 126

B3 - Efeito de pequenas deformações nas propriedades eletrônicas dos sistemas 130

B4 - Espectros de absorção 132

B5 - CAFI e para todos os níveis de deformação 135

1. INTRODUÇÃO

1.1 Motivação do estudo

Desde a descoberta da alta condutividade elétrica do acetileno após exposição a vapores de halogênios, reportada por Shirakawa e colaboradores (1977), a possibilidade de controlar a condutividade de polímeros tem sido considerada uma importante área de pesquisa em ciência básica e aplicada, inclusive na área industrial (GREENHAM; FRIEND, 1996).

De fato, a descoberta da capacidade dos polímeros conjugados (Seção 1.2) de apresentarem propriedades elétricas e ópticas semelhantes às de metais e semicondutores, associada às suas propriedades mecânicas otimizadas e facilidade/versatilidade de processamento rendeu o Prêmio Nobel de química do ano 2000 aos pesquisadores Shirakawa, Heeger e MacDiarmid (ROCHA-FILHO, 2000).

A aplicação de polímeros conjugados na camada ativa de dispositivos optoeletrônicos já é uma realidade, isso se deve principalmente ao seu baixo custo relativo, menores impactos ambientais associados a sua produção, possibilidade de controle mais preciso da coloração, tonalidade, saturação, intensidade de brilho, etc (HÜMMELGEN; ROMAN; LIMA, 1998; OSTROVERKHOVA, 2016).

Dentre as estratégias empregadas no controle destas propriedades, destaca-se a possibilidade de funcionalização (ALMEIDA, 2016), protonação (FAEZ et al., 2000) e possivelmente a deformação mecânica (CARUSO et al., 2009; ROLDAO et al., 2018). As alterações nas rotas de síntese podem envolver a inserção de substituintes, como unidades de oligômeros com propriedades específicas (geralmente baseadas em derivados de tiofeno e pirrol), capazes de permitir a absorção e emissão de luz em maiores faixas de comprimento de onda, especialmente na região do espectro eletromagnético visível (ALMEIDA, 2016).

Além dos polímeros orgânicos conjugados, outros materiais baseados em carbono são comumente usados em dispositivos orgânicos. Neste contexto, os derivados do fulereno merecem destaque, dada a sua intensa aplicação como aceitadores eletrônicos em células solares orgânicas de heterojunção volumétrica (BHJ-OSC, do inglês *bulk-heterojunction organic solar cells*) (DANG et al., 2013; GRANCINI et al., 2013; HIRSCH; BRETTREICH, 2005; KAUSAR, 2017; KIPPELEN; BRÉDAS, 2009).

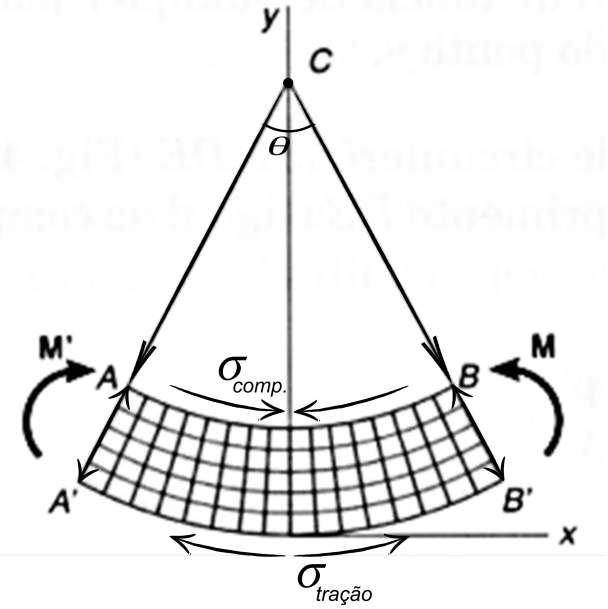
Compostos fulerênicos são materiais baseados em carbono, nos quais a presença de orbitais sp^2 hibridizados leva à formação de subestruturas hexagonais e pentagonais, que, quando fundidas, geram esferas ocas de alta simetria (HIRSCH; BRETTREICH, 2005). Uma característica que dificulta o uso destes materiais na confecção de dispositivos é a sua baixa solubilidade, a fim de contornar essa característica geralmente são adicionados grupos laterais à molécula, facilitando a obtenção de filmes mais homogêneos (vide Seção 1.3). Dentre estes derivados destaca-se o [6,6]-fenil-C_{61} éster metílico butírico (PCBM), material amplamente utilizado em camadas ativas de BHJ-OSCs (AMORIM, 2018; DANG et al., 2013; LOURENÇO, 2012; OLIVEIRA, 2016).

Dado o aprofundamento do nível de compreensão dos mecanismos básicos de funcionamento destes dispositivos e os avanços diversos em seu processamento e encapsulamento, o uso de polímeros orgânicos se tornou cada vez mais comum, de modo que a aplicação destes compostos em diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs, do inglês *organic light emitting diodes*) e em células solares orgânicas (OSC, do inglês *organic solar cells*) já é uma realidade (VERBOVEN; DEFERME, 2020).

Uma das características mais atrativas do uso destes materiais (e tecnologias a eles associados) é a possibilidade de obtenção de dispositivos flexíveis funcionais. Contudo, o avanço desta tecnologia na confecção de dispositivos não tem sido acompanhada por estudos da real influência que esta flexibilidade (e por consequência a deformação dos compostos) tem sobre as propriedades opto-eletrônicas intrínsecas dos materiais que os compõem.

De fato, uma estrutura ao ser sujeita à flexão é submetida a duas tensões principais: tração e compressão (Fig. 1). Isto ocorre devido à variação do comprimento de uma das faces da estrutura em detrimento da outra, a qual ocorre proporcionalmente à sua espessura. Existe também uma linha de transição onde os efeitos de tensão são nulos (linha neutra), localizada à meia espessura no caso de materiais homogêneos com formato simétrico ou no centro de massa em materiais heterogêneos com formatos assimétricos (HIBBELER, 2010).

Figura 1 - Efeitos da deformação.



Fonte: Adaptado de (BEER; JOHNSTON, 2008).

Em se tratando de compostos orgânicos, a nível molecular, tais deformações podem levar a alterações significativas em características estruturais dos diferentes componentes presentes na camada ativa dos dispositivos/estruturas orgânicas, as quais são ainda mais acentuadas em arquiteturas de múltiplas camadas.

Como demonstrado por Roldao e colaboradores (2018), deformações mecânicas podem trazer mudanças significativas nas propriedades opto-eletrônicas de polímeros conjugados. Alterações como mudanças na coloração, respostas eletroquímicas também são observados quando determinadas estruturas são submetidas à cargas e esforços (CARUSO et al., 2009; YANG et al., 2018).

Na presente dissertação buscou-se estender o estudo reportado por Roldao et al. para outros polímeros conjugados e compostos fulerênicos, no sentido de se investigar os possíveis efeitos de deformações estruturais nas propriedades opto-eletrônicas destes materiais. Consideramos que uma maior compreensão acerca desses efeitos pode auxiliar em novas aplicações, na definição de limites de funcionamento de dispositivos bem como compreender outros efeitos associados (desejáveis ou indesejáveis) e possíveis mecanismos de degradação.

Em especial, no caso de fulerenos, apesar da existência de trabalhos abordando sua deformação (BRENNER et al., 1991; GHAVANLOO; IZADI; NAYEBI, 2018; LIU; SUENAGA; IIJIMA, 2007; SAVAGATRUP et al., 2015; SEO; KIM, 2020; SHEN, 2006, 2007; YANG et al., 2019; ZHANG et al., 2003), existe uma lacuna acerca do efeito de estresses mecânicos nas propriedades optoeletrônicas destes sistemas, de modo que muitos dos estudos acabam se limitando à análise de características mecânicas. De fato, apesar da incompatibilidade das tensões internas encontradas em dispositivos com as necessárias para induzir deformações mecânicas em fulerenos, o C_{60} e o PCBM são compostos de interesse do presente trabalho, dada a possibilidade de futuras aplicações destes compostos em nanodispositivos, bem como a interpretação de resultados de estudos de microscopia em moléculas isoladas deformadas.

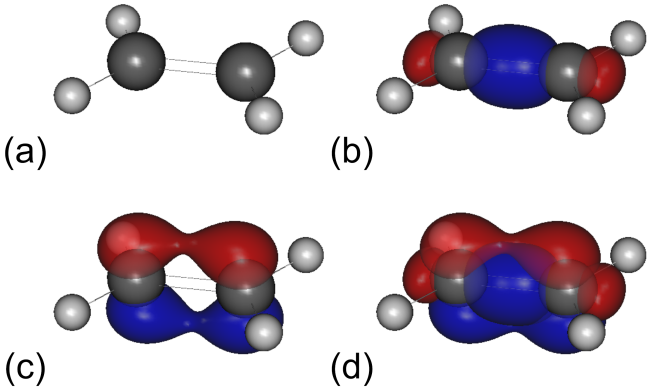
A presente dissertação se encontra estruturada da seguinte forma: *i)* no capítulo 1 apresenta-se a motivação do estudo, os polímeros conjugados, o fulereno e derivados e os dispositivos orgânicos; *ii)* no capítulo 2 são descritos os objetivos gerais e específicos do trabalho; *iii)* no capítulo 3 são apresentados os materiais considerados e a metodologia utilizada na otimização, processo de deformação e análise das propriedades; *iv)* no quarto capítulo são apresentados os resultados do trabalho e discutidos os detalhes acerca da influência da deformação nas propriedades de polímeros conjugados e em seguida dos fulerenos, bem como exemplos da influência da deformação na funcionalidade de dispositivos; *v)* por fim no quinto capítulo apresenta-se as conclusões acerca do trabalho.

1.2 Polímeros Orgânicos Conjugados

Polímeros orgânicos conjugados são compostos poliméricos baseados em carbono constituídos de ligações simples e duplas alternadas ao longo da cadeia principal. Sendo o primeiro elemento da coluna IV da tabela periódica, o carbono, com seus 6 elétrons (4 na camada de valência), apresenta uma facilidade de formação de orbitais hibridizados do tipo *sp, sp*^{2} e *sp*^{3}, possibilitando a formação ligações covalentes e arranjos geométricos variados, resultando em materiais com propriedades diferenciadas (SHARON; SHARON, 2010).

Em especial, no caso dos polímeros conjugados, a presença de orbitais hibridizados sp^2 do carbono (e outros heteroátomos) leva à formação de ligações do tipo σ (Fig. 2b), com alta densidade eletrônica ao longo da linha que une os átomos; e do tipo π (representada como uma ligação dupla na Fig. 2c) formada pela sobreposição dos orbitais não hibridizados (p_z) dos átomos vizinhos. Esta última, apresenta uma densidade eletrônica nula sobre o plano que contém os átomos, o que acaba por restringir os compostos resultantes a configurações planares (COMPANION; GUIMARÃES, 1999). A Figura 2d exemplifica a formação das ligações σ e π no etileno (C_2H_4) para fins de ilustração.

Figura 2 - (a) Estrutura básica do etileno, (b) Ligações σ, (c) Ligação π e (d) Ligações σ e π.

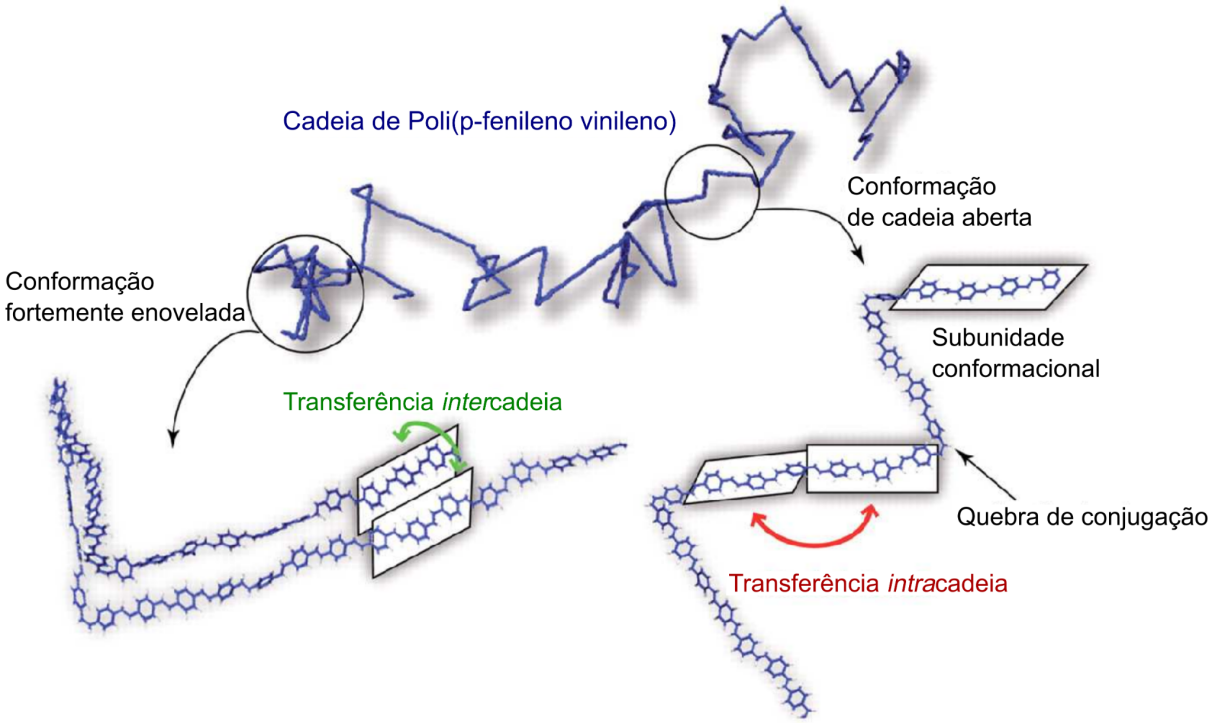


Fonte: Autor.

Tal configuração (presença de ligações simples e duplas alternadas) permite a formação de um sistema π estendido sobre as diversas sub estruturas planares do material, o que leva a uma deslocalização da nuvem eletrônica ao longo de regiões do polímero, associada à formação do orbital molecular π.

De fato, o efeito da conjugação e alternância de ligações simples e duplas permitiria que o sistema π se estendesse por toda a cadeia polimérica, porém, dada a ocorrência de defeitos físicos aleatórios na cadeia principal em sistemas reais, tais orbitais restringem-se apenas a algumas unidades de repetição (SCHWARTZ, 2003) (vide Figura 3).

Figura 3 - Possíveis transferências de carga em uma cadeia polimérica.



Fonte: Adaptado de (COLLINI; SCHOLES, 2009).

Além destes orbitais moleculares (orbitais π) serem estendidos ao longo das cadeias poliméricas (ou pelo menos em sub estruturas planares), frequentemente, em sistemas conjugados, eles também definem os orbitais de fronteira (FMO, do inglês *frontier molecular orbitals*) destes compostos, ou seja, o orbital ocupado de maior energia (HOMO, do inglês *highest occupied molecular orbital*) e o orbital desocupado de menor energia (LUMO, do inglês *lowest unoccupied molecular orbital*) (VESZPRÉMI; FEHÉR, 1999). Tal fato faz com que muitas das propriedades ópticas e eletrônicas dos polímeros orgânicos conjugados sejam governadas por estes orbitais (BATAGIN NETO, 2009), os quais são profundamente dependentes da conformação espacial das cadeias poliméricas.

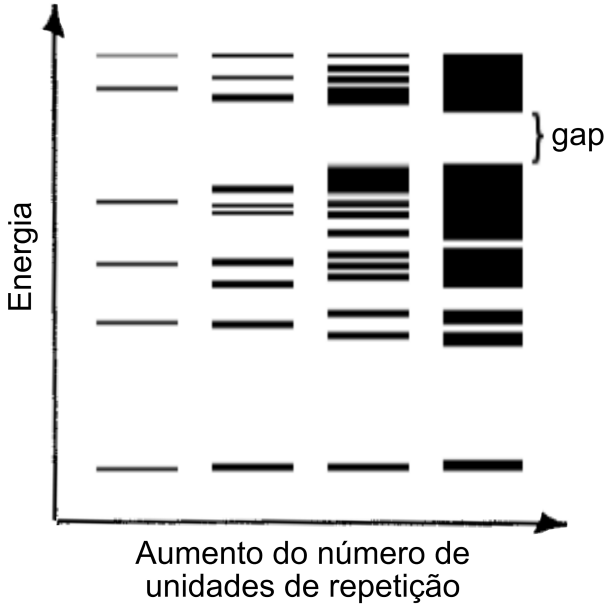
Durante o processo de formação de estruturas volumétricas e/ou filmes finos, a nível microscópico, o material polimérico apresenta uma competição de esforços internos, entre a deformação das cadeias e sua contração como resposta entrópica, neste sentido, para aliviar a tensão as cadeias se deformam, dobrando-se, rotacionando e deslocando-se sobre si mesmas, resultando em porções altamente enoveladas no interior dos materiais (KAUSCH; PLUMMER, 1994), definindo assim domínios amorfos. Apesar deste comportamento, as propriedades optoeletrônicas dos sistemas poliméricos são predominantemente governadas pelos subsegmentos planares presentes nos sistemas resultantes (NGUYEN et al., 2001; SCHWARTZ, 2003), tanto no que diz respeito ao transporte de carga (saltos entre subsegmentos planares) como à resposta óptica (sobreposição não homogênea dos espectros de absorção de subsegmentos planares com distintas extensões).

Outra característica importante associada a estrutura eletrônica de polímeros orgânicos conjugados não dopados é a existência de uma faixa de energias proibidas (*gap* eletrônico) separando os níveis ocupados e desocupados, o que confere propriedades semicondutoras a estes materiais. A Figura 4 ilustra, de forma simplificada, a formação do *gap* eletrônico com o aumento do número de unidades de repetição, bem como faixas de energias permitidas (bandas), constituídas de um grande número de níveis eletrônicos (BATAGIN NETO, 2009). Em estruturas perfeitamente ordenadas, como cristais únicos isentos de defeitos, as funções de onda deslocalizam-se por todo o sistema. No entanto, nas estruturas desordenadas comumente encontradas em filmes finos orgânicos, tais orbitais tendem a se localizar sobre alguns segmentos ou mesmo sobre uma única molécula (BREDAS, 2014).

De forma geral, ao se conectar unidades de repetição com configurações eletrônicas similares, promove-se o desdobramento de estados eletrônicos das unidades monoméricas adjacentes em novos níveis de energia próximos entre si, com isso faixas de energia são formadas a partir dos níveis quantizados (BATAGIN NETO, 2009; COLEONE; LASCANE; BATAGIN-NETO, 2019).

No caso de moléculas orgânicas e materiais orgânicos (ou poliméricos), as interações intermoleculares ampliam os níveis de energia moleculares em bandas eletrônicas, as larguras dessas bandas dependem dos pontos onde ocorrem essas interações fortes, isto é, dos acoplamentos eletrônicos entre moléculas adjacentes (BREDAS, 2014). As bandas de energia ocupadas e desocupadas são denominadas, respectivamente, como bandas de valência e bandas de condução. Tendo como base a posição relativa entre estas bandas e a deslocalização dos elétrons ao longo das cadeias é possível caracterizar um material como um condutor, semicondutor ou isolante (BATAGIN NETO, 2009).

Figura 4 - Influência do número de meros nas bandas.



Fonte: (BATAGIN NETO, 2009).

Deve-se também destacar a relevância dos FMO e a existência do *gap* de energia nas propriedades ópticas destes materiais. Em geral, com a presença de uma excitação luminosa de energia apropriada, $h\nu$ (maior ou igual ao *gap*), é esperada a transição de elétrons de níveis de menor energia para os de maior energia. A probabilidade de absorção da luz depende da sobreposição espacial entre os orbitais envolvidos, sendo os orbitais de fronteira comumente os mais efetivos.

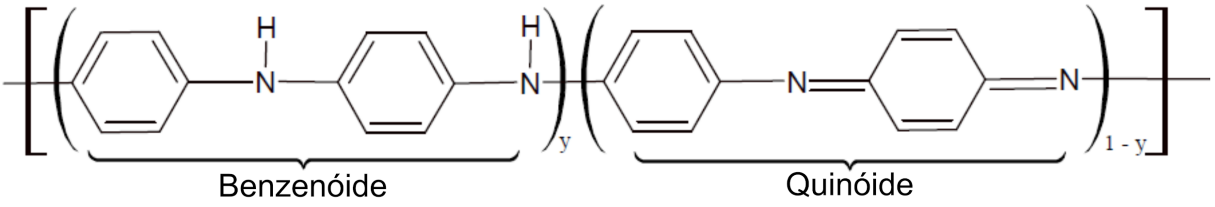
Dada a relevância do sistema π na composição dos FMO, os polímeros conjugados apresentam propriedades ópticas dependentes do comprimento das cadeias poliméricas, de modo que quanto maior o comprimento da cadeia principal, menor será o *gap* (vide Fig. 4), sendo possível a fotoexcitação em frequências (energias) menores. No entanto, comumente pode-se definir um limite de saturação a partir do qual a inserção de um maior número de unidades não leva a alterações significativas das propriedades ópticas dos sistemas, definindo o comprimento efetivo do conjugação dos polímeros (MEIER; STALMACH; KOLSHORN, 1997). Desta forma, geralmente é possível definir um comprimento efetivo a partir do qual propriedades associadas a sistemas oligoméricos (com um número limitado de unidades) passam a reproduzir, em certo grau, propriedades opto-eletrônicas relevantes dos polímeros.

Em sistemas amorfos ou altamente enovelados tal comprimento de conjugação tende a ser mais rapidamente alcançado, dada a menor extensão do sistema π. Devido a estas propriedades, diversos materiais poliméricos têm sido utilizados em dispositivos opto-eletrônicos, em especial em dispositivos flexíveis. Dada a importância destes materiais na confecção destes dispositivos, e a forte influência de modificações mecânicas em suas propriedades, nestes trabalho apresenta-se uma série de cálculos de estrutura eletrônica acerca do efeito de deformações mecânicas nas propriedades estruturais, ópticas, eletrônicas e de reatividade de diferentes polímeros orgânicos conjugados. A fim de melhor contextualizar a relevância tecnológica dos compostos avaliados, nas subseções que seguem são apresentadas algumas características principais e específicas dos polímeros orgânicos considerados no presente trabalho.

1.2.1 Polianilina

A polianilina (PANI) é um polímero formado pela junção de monômeros de anilina, o qual pertence à classe dos polímeros condutores intrínsecos. A polianilina é formada pela junção de anéis de carbono através de átomos de nitrogênio podendo apresentar formas quinoidais e/ou benzenóides, de modo que sua melhor representação é apresentada na Figura 5 (BHADRA et al., 2009; FAEZ et al., 2000; JOSEPH; MADHAVAN PILLAI; JACOB, 1995).

Figura 5 - Estrutura básica da Polianilina.



Fonte: Autor.

A PANI é normalmente preparada pela oxidação direta da anilina, pode-se utilizar uma variedade de agentes oxidantes como ácidos inorgânicos (HCl ou H_2SO_4) ou também ácidos funcionalizados, porém este processo de síntese comumente leva a geração de resíduos, resultando em um material com considerável quantidade de impurezas. Neste contexto, a síntese eletroquímica (eletropolimerização) é interessante na formação de filmes de PANI relativamente puros (BHADRA et al., 2009; FOCKE; WNEK; WEI, 1987; GENIÈS et al., 1990; MATTOSO, 1996).

As propriedades condutoras da PANI são melhoradas por meio de dopagens, assim como as realizadas em materiais semicondutores, como o polifenileno (CHAN, 1998; CHEN; NI, 1992). A PANI pode ser dopada de várias maneiras, sendo uma das mais utilizadas a protonação. Neste processo não ocorrem mudanças no número de elétrons associados à cadeia polimérica, mas apenas nos estágios de oxidação/redução do composto. A PANI é um dos polímeros mais estudados devido a sua facilidade de síntese e dopagem, apresentando uma ampla faixa de condutividade elétrica e baixo custo de produção (FAEZ et al., 2000; REIS, 2016; SANCHES et al., 2013).

A coloração deste material varia de acordo com o seu nível de redução/oxidação, assumindo uma cor amarelada quando totalmente reduzida (y = 1 da Fig. 5), estrutura denominada Leucoesmeraldina, a qual possui propriedades isolantes. Quando apresenta apenas porções oxidadas (anéis quinóides, com y = 0), possui uma cor violeta sendo um isolante elétrico, denominado Pernigranilina. Por fim, a PANI apresenta características semicondutoras quando parcelas reduzidas e oxidadas estão presentes em sua estrutura, situação em que é denominada Esmeraldina (FAEZ et al., 2000; REIS, 2016).

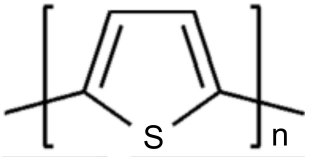
A baixa solubilidade da PANI, característica também observada em outros polímeros condutores intrínsecos, define um relevante problema para a obtenção de filmes homogêneos, sendo este problema parcialmente contornado pelo avanço das técnicas de processamento (BHADRA et al., 2009; SANCHES et al., 2013). Devido às suas propriedades, a PANI é um material de múltiplas aplicações, que vão desde fluidos eletro-reológicos (devido a sua capacidade reversível de transição fluido-sólido na presença de campos magnéticos) até sensores, dispositivos de medição e indicadores diversos (BHADRA et al., 2009).

Com relação à aplicação da PANI em dispositivos flexíveis, Zhao et al. (2019) demonstram a possibilidade de utilização da PANI/MXeno em sensores de gás, destacando a sua eficiência na detecção de etanol. Supercapacitores baseados em filmes contendo nanofibras de grafeno/polianilina flexíveis têm também mostrado bom desempenho (WU et al., 2010). Em especial, o baixo custo de produção e a performance da PANI é um atrativo para a produção de dispositivos eletrocrômicos flexíveis (BESSIÈRE et al., 2004), além da sua conhecida potencialidade de uso como eletrodos flexíveis (GUSTAFSSON et al., 1993).

1.2.2 Politiofeno

Formado pela junção de monômeros de tiofeno, o politiofeno (PT) (Fig. 6) é um material também pertencente à classe dos polímeros condutores intrínsecos. Devido a sua cadeia conjugada, este material apresenta propriedades de condução, luminescência e cromismo acentuadas. Apresenta também forte fotoluminescência (emissão de luz gerada pela excitação por radiação) e eletroluminescência (emissão de luz a partir da condução de energia elétrica através do material não dopado), propriedades estas que permitem sua ampla aplicação em diodos poliméricos emissores de luz (PLEDs) e sensores químicos (BIANCHI, 2002; GONÇALVES, 2010). Dentre os polímeros conjugados, o PT não dopado apresenta propriedades crômicas mais pronunciadas, o que permite que alterações reversíveis no espectro de absorção sejam induzidas por estímulo físicos ou químicos, tornando-o um excelente sensor (GONÇALVES, 2006).

Figura 6 - Estrutura básica do Politiofeno.



Fonte: Autor.

Um atrativo adicional do politiofeno é a facilidade de obtenção de derivados com diferentes afinidades químicas por meio da substituição de hidrogênios do anel tiofênico (em geral nas posições 3 e 4) por cadeias laterais de interesse. Aliando as propriedades da cadeia conjugada com as dos substituintes, é possível a obtenção de materiais com propriedades químicas, ópticas e elétricas diferenciadas (CHAN, 1998; CHEN; NI, 1992).

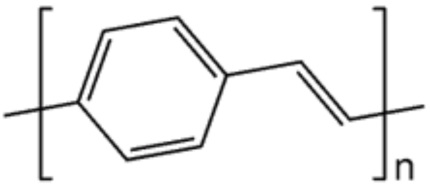
Desde a demonstração de Meisel, Johnson e Hartough (1950), a síntese de derivados do politiofeno é geralmente realizada a partir de dois métodos: *i)* polimerização eletroquímica e *ii)* polimerização química, cada qual com suas vantagens e desvantagens. No processo eletroquímico, obtém-se filmes de PT sobre o anodo por meio da aplicação de um potencial em solução contendo monômeros de tiofeno. O material obtido não precisa ser isolado, porém comumente possui grau variável de irregularidade estrutural e baixa solubilidade. A síntese química depende de agentes oxidantes ou catalisadores especiais e processos de purificação (CHEN; NI, 1992; GONÇALVES, 2010; MAZDI; NORDIN; RAHMAN, 2017).

Com relação a sua aplicação em dispositivos flexíveis, Chaudhary et al. (2019) apresenta a possibilidade de confecção de dispositivos eletrocrômicos flexíveis baseados em PT e PCBM com resposta rápida em baixa tensão. Chen et al. (2019) demonstram uma melhoria considerável na flexibilidade do PT com a adição de polietilenoglicol e *p*-toluenossulfonato de sódio com manutenção da condutividade, viabilizando a obtenção de dispositivos flexíveis. Nanocompósitos de politiofeno/óxido de alumínio mostram-se promissores para na produção de capacitores assimétricos flexíveis (VIJETH et al., 2018). A adição de cadeias laterais de disiloxano no PT tem aumentado consideravelmente sua flexibilidade sem a deterioração de propriedades elétricas (SHEN et al., 2017). Em geral, embora exista uma ampla gama de aplicações do PT em dispositivos flexíveis, destaca-se o seu uso em células solares (OLIVEIRA, 2016).

1.2.3 Poli(*p*-fenileno vinileno)

Polímeros conjugados não dopados da classe dos poli(*p*-fenileno vinileno)s, são comumente utilizados em PLEDs e em OSCs, sendo o PPV (Fig. 7) um dos primeiros polímeros luminescentes a serem utilizados como elementos ativos nestes dispositivos (BIANCHI, 2002).

Figura 7 - Estrutura básica do Poli(p-fenileno vinileno).



Fonte: Autor.

O principal meio de se obter o PPV é através de reação específica aplicada em um precursor, que envolve a preparação de um polímero intermediário solúvel, o qual é convertido no produto final por meio de tratamento térmico. Um método bastante conhecido é o de Wessling (1985) (WESSLING, 2007), entretanto, existem fatores limitantes como odor, toxicidade, geração de HCl durante o tratamento térmico, além de se obter um material insolúvel no processo. Através da reação de Wittig e Geissler, (1953) é possível se obter o PPV de forma direta, a qual envolve a reação de um sal de bis-fosfônio com um bis-aldeído, no entanto somente oligômeros são formados e sistemas com maiores graus de polimerização acabam por precipitar no meio reacional (AKCELRUD, 2003; BURROUGHES et al., 1990; CASSEMIRO, 2008).

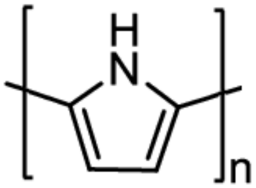
Wee e Hong (2014) apresentam a possibilidade do uso do PPV em supercapacitores flexíveis. Além disso este polímero tem apresentado boa resposta em sensores fotoelétricos (XIE et al., 2020) além de ser usado em PLEDs presentes na camada ativa de displays flexíveis (BANERJEE; DUTTA, 2021; BLOM; VISSENBERG, 2000; HAO et al., 2006).

1.2.4 Polipirrol

O polipirrol (PPy) (Fig. 8) pertence a uma classe de polímeros orgânicos condutores, bastante conhecidos por possuírem propriedades ópticas e elétricas

interessantes para aplicações em dispositivos. Em especial, seu baixo custo relativo, facilidade de processamento e versatilidade de síntese o define como um material promissor para aplicações diversas (YUSSUF et al., 2018).

Figura 8 - Estrutura básica do Polipirrol.



Fonte: Autor.

O PPy é amplamente utilizado em sensores de gás, sendo um dos polímeros conjugados mais aplicados para esse tipo de finalidade, principalmente devido às suas relevantes propriedades elétricas. Em particular, apresenta respostas precisas e rápidas mediante a interação com analitos (BIBI et al., 2015; CHOUGULE et al., 2011).

De forma geral, o PPy é um polímero orgânico que se origina a partir da polimerização de unidades pirrol (composto aromático C_4H_4NH), sendo facilmente obtido através da polimerização por oxidação química ou eletroquímica (CHOUGULE et al., 2011).

Um dos primeiros relatos acerca da síntese de PPy se deu por volta de 1916, por meio da oxidação do pirrol em água oxigenada (H_2O_2). Tal procedimento dá origem a um pó amorfo chamado “pirrol negro” (*black pyrrole*). Posteriormente, em 1968, o PPy foi sintetizado eletroquimicamente em solução de ácido sulfúrico. Contudo, somente em 1979, com a obtenção de filmes através de síntese eletroquímica, que este polímero passou a receber grande atenção, principalmente devido à melhoria considerável de sua condutividade, estabilidade e aderência (DA COSTA BATALHA, 2016).

O PPy é incolor e torna-se escuro quando em contato com o ar, tendo suas propriedades preservadas sob refrigeração. Apresenta pouca solubilidade em água e compostos alcalinos aquosos, porém é bastante solúvel em álcool, benzeno e éter etílico. Quando submetido à temperaturas entre 300 e 350℃ não se funde e se decompõe. A presença de átomos de nitrogênio na cadeia principal ajuda a

aumentar a condutividade do material. Em especial, quando dopado nota-se um aumento expressivo de condutividade (em média de mil vezes) (TEIXEIRA et al., 2014).

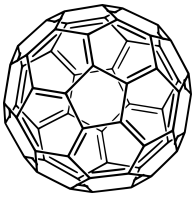
Em especial, vem sendo reportado o uso do PPy em supercapacitores flexíveis de alta capacitância, condutividade e densidade eletrônica, características que se mantêm mesmo após a deformação dos mesmos, o que evidencia a possibilidade de produção de dispositivos flexíveis funcionais (BAI et al., 2019; HUANG et al., 2016; MOON et al., 2017; WU et al., 2014; YUAN et al., 2013; ZHAO et al., 2019).

1.3 Fulerenos e seus derivados

Além dos polímeros orgânicos conjugados, outros materiais baseados em carbono são comumente empregados em dispositivos eletrônicos orgânicos, dentre as nanoestruturas de carbono utilizadas em dispositivos, merecem destaque o fulereno (C_{60}) (Fig. 9) e seus derivados (KROTO et al., 1985). O composto C_{60} foi uma das primeiras nanoestruturas de carbono sintetizadas e caracterizadas, definindo uma nova classe de alótropos do carbono, além do grafite, diamante e carbono amorfo (KRÄTSCHMER et al., 1990). Em especial, devido à sua elevada eletronegatividade, baixa energia e degenerescência do LUMO, o C_{60} é capaz de receber até 6 elétrons por molécula, sendo considerados bons aceitadores eletrônicos (ECHEGOYEN; ECHEGOYEN, 1998) o que permite a sua aplicação em BHJ-OSCs (KAUSAR, 2017).

Com o desenvolvimento de novas técnicas de funcionalização, fulerenos quimicamente modificados foram propostos e aplicados em várias áreas, incluindo dispositivos optoeletrônicos (DANG et al., 2013; HE et al., 2010; KOTADIYA et al., 2019), baterias recarregáveis (GRĄDZKA; WYSOCKA-ŻOŁOPA; WINKLER, 2020; JIANG et al., 2021), biossensores (GERGEROGLU; YILDIRIM; EBEOGLUGIL, 2020), retardadores de chama (PAN et al., 2020), estabilizadores térmicos (ZUEV; BERTINI; AUDISIO, 2005) revestimentos antidesgaste (SEO; KIM, 2020; YANG et al., 2019) e dispositivos/materiais biológicos e médicos (CASTRO et al., 2017).

Figura 9 - Estrutura básica do Fulereno C_{60}.



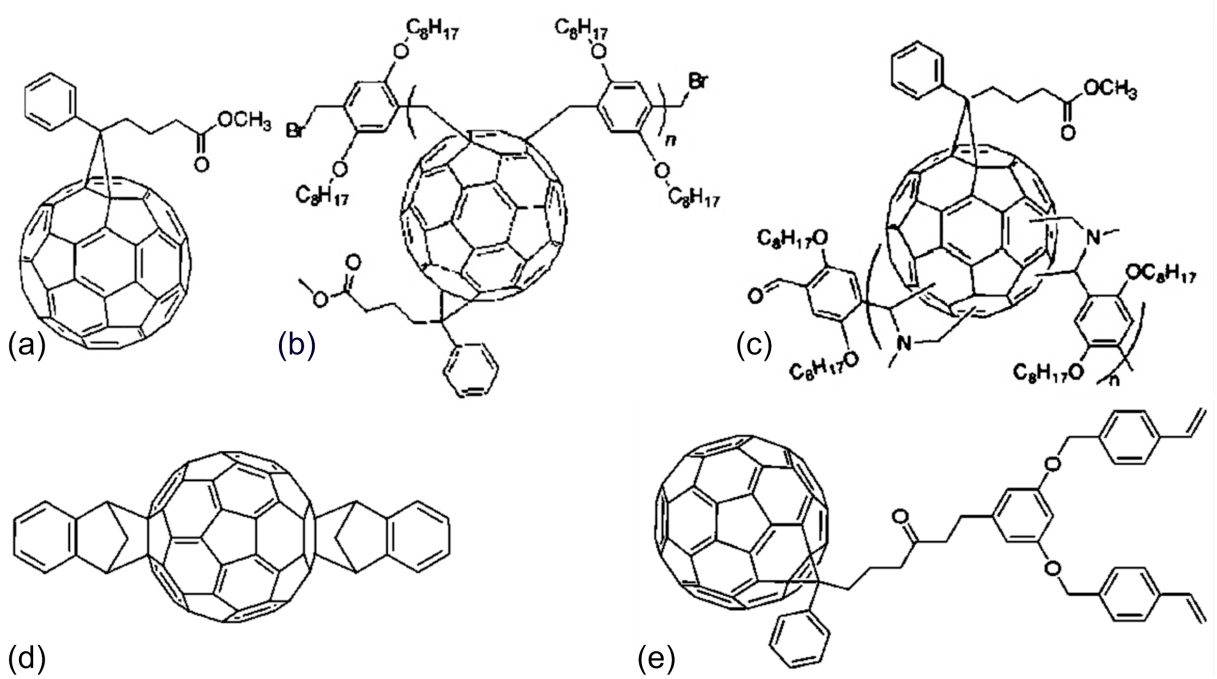
Fonte: Autor.

Krätchmer et al., (1990) apresentou um método para a síntese do C_{60} em quantidades “macroscópicas”, facilitando o seu estudo e influenciando apreciavelmente diversas áreas de aplicação envolvendo supercondutividade, biologia e ciência dos materiais. Tal método consiste na aplicação de um arco voltaico entre tubos de grafite de alta pureza em atmosfera controlada a altas temperaturas, permitindo a obtenção de C_{60}, C_{70} e fulerenos superiores (KRÄTSCHMER et al., 1990; SANTOS et al., 2010).

A elevada simetria do fulereno é responsável por muitas de suas propriedades, sendo os 60 átomos de carbono equivalentes entre si (BILLUPS, 2005). Este composto apresenta absorção óptica entre 190 e 410 nm, e transições proibidas entre 410 e 620 nm, possuindo uma cor púrpura em solução (BILLUPS, 2005; SANTOS et al., 2010). Desde a sua descoberta, uma das principais desvantagens associada ao C_{60}, principalmente no que tange a confecção de dispositivos, é a sua baixa solubilidade, sendo essencialmente insolúvel em solventes polares (BILLUPS, 2005; CHOHO et al., 1995; HIRSCH, 1999; KRÄTSCHMER et al., 1990; SANTOS et al., 2010). Neste sentido, diversos derivados têm sido propostos visando reduzir a hidrofobicidade típica deste material e aumentar a sua processabilidade, principalmente por meio da adição de ramificações (SANTOS et al., 2010).

Dentre os derivados fulerênicos mais utilizados destacam-se os apresentados na Figura 10: (a) PCBM, (b) oligo{(fenil-C_{61}-éster metílico de ácido butírico)-alt-[1,4 -bis(bromometil)-2,5-bis(octiloxi) benzeno]} (OPCBMMB), (c) poli{[bis pirrolidino (éster metílico de ácido fenil-C_{61}-butírico)]-alt-[2,5-bis(octiloxi) benzeno]} (PPCBMB), (d) disaduto indeno-C_{60} (ICBA) e (e) [6,6]-fenil-C_{61}-butírico estiril dendron éster (PCBSD).

Figura 10 - Estrutura básica de derivados fulerênicos.



Fonte: Compilação do autor [1].

Dentre estes compostos, merece destaque o PCBM (Fig. 10a), composto sendo empregado em fotodiodos (GULLU et al., 2020), memórias (HSU et al., 2011), e especialmente em BHJ-OSC (GRANCINI et al., 2013; KIPPELEN; BRÉDAS, 2009). De fato, dada a sua interessante fotoquímica, os derivados de fulereno são comumente empregados como doadores de elétrons (PRADO, 2018). Em BHJ-OSC, estes materiais formam heterojunções com polímeros semicondutores opticamente ativos e possuem o papel de promover a foto-geração de portadores de carga (HEEGER, 2014; NELSON, 2011; PROCTOR; KUIK; NGUYEN, 2013; RAND et al., 2007). Maiores detalhes acerca do mecanismo de funcionamento de BHJ-OSC são apresentados na Seção 1.3.2.

Em geral, sabe-se que materiais à base de fulereno apresentam alta dureza, a qual é comparável à do diamante em condições específicas (RUOFF; RUOFF, 1991a, 1991b; WOO et al., 1992). O módulo de bulk do C_{60} foi estimado a partir de moléculas individuais, estando situado entre 600 a 850 GPa (AMER; MAGUIRE, 2009; RUOFF; RUOFF, 1991a, 1991b; WOO et al., 1992) dependendo do ambiente químico externo (AMER; MAGUIRE, 2009). Sob compressão, as moléculas de

[1] Montagem de imagens coletadas de: (KOTADIYA et al., 2019; PURIFICAÇÃO; MARCHI; AMADO, 2020; WANTZ et al., 2014).

fulereno tendem a ser comprimidas umas contra as outras, com uma pequena deformação das estruturas básicas. Em pressões muito altas as estruturas cristalinas podem deformar (estruturas CFC para HC) (SEO; KIM, 2020) podendo levar a polimerização dos compostos via cicloadições [2+2], com a formação de estruturas poliméricas 2D e 3D (MAKAROVA, 2001; MARQUES, 1999; RAO et al., 1997). Tal efeito pode ser acompanhado por uma leve deformação das gaiolas de fulereno (ÁLVAREZ-MURGA; HODEAU, 2015; MARQUES, 1999; SEO; KIM, 2020; YANG et al., 2019). Alguns estudos teóricos e experimentais sugerem que a compressão de moléculas únicas pode modular as respostas elétricas dos fulerenos, destacando sua possível aplicação em nanodispositivos e nanosensores (JOACHIM et al., 1995; NISHINO; ITO; UMEZAWA, 2005).

Na verdade, há uma relativa escassez de estudos acerca do efeito da deformação estrutural nas propriedades eletrônicas dos fulerenos, embora alguns estudos sugiram sua existência em algum grau (FONSECA et al., 2019; FUEST et al., 2019; MONAZAMI et al., 2015; YANG; HU; HEEGER, 2006). Li e Zhang mostraram que a compressão do C_{60} promove uma redução do gap fundamental, alterando a resposta elétrica da molécula (LI; ZHANG, 2008). Uma série de estudos sobre as propriedades mecânicas dos fulerenos também foram conduzidos por outros (BRENNER et al., 1991; SEO; KIM, 2020; SHEN, 2006, 2007a, 2007b; ZHANG et al., 2003) mostrando que as deformações compressivas podem levar a pequenas mudanças nos níveis de fronteira do C_{60} (JOACHIM et al., 1995; SHEN, 2007a; YANG; LIU; GAO, 2013). Estudos teóricos recentes sugerem a existência de deformações estruturais significativas (de até 57%) do fulereno quando coberto por uma folha de grafeno sobre superfícies de cobre (FONSECA et al., 2019), a qual é compatível com resultados experimentais (LU et al., 2012; MONAZAMI et al., 2015). Outros dados experimentais sugerem a existência de distorções muito leves da simetria esférica em compósitos de polímero/fulereno (YANG; HU; HEEGER, 2006) e alongamento transiente induzido por laser (de até 6%) (FUEST et al., 2019).

A avaliação dos efeitos das mudanças conformacionais nas propriedades eletrônicas do fulereno pode ajudar na interpretação da formação de estruturas (2D ou 3D) em pressões e temperaturas muito altas (ÁLVAREZ-MURGA; HODEAU, 2015; MARQUES, 1999) e experimentos balísticos (BRANDOLT; PAUPITZ, 2020),

bem como fornecer informações relevantes acerca da resposta de nanodispositivos, compósitos e sistemas fulerênicos endoédricos (JOACHIM et al., 1995; LIU; SUENAGA; IIJIMA, 2007; SABIROV, 2013; SABIROV; TUKHBATULLINA; BULGAKOV, 2015), os quais têm alto potencial tecnológico. Além disso, o estudo de deformações estruturais de fulerenos pode ajudar na interpretação de dados de microscopia de tunelamento e/ou força atômica conduzidos sobre moléculas únicas e monocamadas (CHIUTU et al., 2012; DUTTA; SAMANTA; NARLIKAR, 1993; JOACHIM et al., 1995; NARLIKAR; SAMANTA; DUTTA, 1994; NISHINO; ITO; UMEZAWA, 2005; PAWLAK et al., 2011).

Nesse contexto, foram aqui empregados cálculos de estrutura eletrônica no sentido de se avaliar a influência de deformações estruturais progressivas nas propriedades ópticas, eletrônicas e de reatividade do C_{60} e do PCBM. Para tando foram avaliados os efeitos induzidos sobre os comprimentos de ligação, os níveis de energia de fronteira, densidade de estados (DOS), espectros de absorção, dissociação de excitons, energias de reorganização e reatividades locais. Os resultados mostram que as mudanças estruturais têm forte influência nas propriedades optoeletrônicas dos materiais. Em particular, mudanças significativas são notadas apenas em estruturas muito distorcidas (entre 5% e 15%), as quais requerem altas pressões relativas para ocorrer (entre 35 e 100 GPa), sugerindo que a deformação mecânica dos fulerenos não pode levar a mudanças significativas no desempenho de dispositivos flexíveis comuns. Além disso, nossos dados podem auxiliar na interpretação de processos eletrônicos e mudanças das reatividades locais em experimentos onde moléculas individuais são submetidas a altas pressões (DUTTA; SAMANTA; NARLIKAR, 1993; JOACHIM et al., 1995; NARLIKAR; SAMANTA; DUTTA, 1994; SEO; KIM, 2020; YANG et al., 2019).

1.4 Dispositivos orgânicos

A confecção de dispositivos eletrônicos como televisores e celulares com telas e displays flexíveis já é uma realidade. Diversas empresas já há alguns anos desenvolvem painéis flexíveis baseados em materiais orgânicos (CAPELAS, 2019; CARDOZO, 2018; JUNQUEIRA, 2019).

De fato, o uso de materiais orgânicos em dispositivos opto-eletrônicos tem alcançado grande destaque, tanto do ponto de vista de ciência básica como tecnológico. Dentre as principais vantagens associadas a estes materiais destacam-se o baixo custo relativo de produção, facilidade de processamento, versatilidade de síntese e propriedades mecânicas únicas. Em particular, dada suas propriedades mecânicas, há um crescente interesse no desenvolvimento de dispositivos flexíveis baseados em materiais orgânicos (JØRGENSEN et al., 2012; MA et al., 2017; OSTROVERKHOVA, 2016).

Dentre as diferentes classes de materiais orgânicos, os polímeros conjugados caracterizam-se como materiais promissores para o desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos flexíveis, como OSCs e OLEDs (ETXEBARRIA; AJURIA; PACIOS, 2015; KIM et al., 2015; SUN et al., 2020; ZHANG et al., 2018). No entanto, visando-se obter dispositivos totalmente funcionais, uma compreensão mais aprofundada acerca da influência de deformações mecânicas nas propriedades opto-eletrônicas destes materiais, bem como outros componentes presentes na camada ativa dos dispositivos, é de vital importância no sentido de se identificar regimes e limites operacionais.

A nível macroscópico, a resposta à deformação da maioria dos polímeros é viscoelástica, exibindo características tanto de um sólido elástico (resposta mecânica reversível) quanto de um líquido viscoso (resposta mecânica irreversível), a reação do polímero a carga não depende apenas de sua estrutura mas também da velocidade de aplicação da mesma e da temperatura do sistema (SHAW; MACKNIGHT, 2018). Durante um estímulo externo, a nível microscópico, a mobilidade das cadeias poliméricas depende do grau de reticulação e emaranhamentos presentes na rede (PORTER; JOHNSON, 1966; WOOL, 1995, CARUSO et al. 2009). Existe uma competição entre a deformação da cadeia como uma resposta ao estresse externo e a contração da cadeia como uma resposta entrópica dentro de uma rede polimérica. A energia de deformação é armazenada no polímero até que as cadeias se deformem, ou até que ocorra a rotação da ligação para aliviar a tensão (dissipação de energia) (KAUSCH; PLUMMER, 1994). Em geral, após a deformação, ocorre a formação de tensões localizadas, causadas por emaranhamentos ou ligações cruzadas no material. As redes de polímero

deformadas passam, eventualmente, por outras reações de reticulação ou quebra de ligações, também conhecidas como envelhecimento químico (SVANEBORG et al., 2008).

A nível molecular, de fato, mesmo sendo uma realidade, não existe ainda uma completa compreensão acerca dos efeitos de estresses mecânicos nas propriedades opto-eletrônicas intrínsecas dos diferentes materiais que compõem a camada ativa dos dispositivos orgânicos flexíveis, o que acaba por dificultar a sua efetiva aplicação.

Neste contexto, métodos de modelagem molecular podem ser de grande relevância, tanto na identificação de fatores associados a respostas deletérias dos sistemas quando submetidos a deformações, como na proposição de alternativas para a sua minimização, guiando assim o desenvolvimento de materiais otimizados.

Como mostrado por Roldao et al. (2018), o alongamento mecânico de cadeias poliméricas leva a alterações das propriedades optoeletrônicas destes materiais, o que ocorre em diferentes níveis e domínios. Por exemplo, para pequenos níveis de alongamento, respostas optoeletrônicas úteis poderiam ser obtidas, especialmente para P3HT, o que sugere o uso de alongamentos mecânicos como uma rota alternativa para a confecção de dispositivos orgânicos flexíveis aprimorados. Tais análises são especialmente interessantes em dispositivos baseados em materiais poliméricos, principalmente devido ao alto grau de flexibilidade estrutural desses compostos e a forte relação tipicamente observada entre as suas propriedades conformacionais e optoeletrônicas.

De fato, muitos sistemas biológicos são mecano-responsivos, os quais estímulos mecânicos são transformados em sinais elétricos (CARUSO et al., 2009; FRENCH, 1992). Em outros casos, estímulos luminosos podem resultar em respostas mecânicas (UĞUR et al., 2012). Em uma escala maior, polímeros mecano-responsivos podem indicar dano estrutural, sinalizando que um reparo é necessário para evitar a falha completa do material. Neste contexto, mudanças na coloração de um sistema polimérico após estresses mecânicos podem ser úteis como um sensores de falha (SCHÄFER et al., 2013). Quando a estrutura química ou as interações intermoleculares são alteradas por meio de estresse mecânico, a mudança pode ser usada para identificar a presença de cadeias

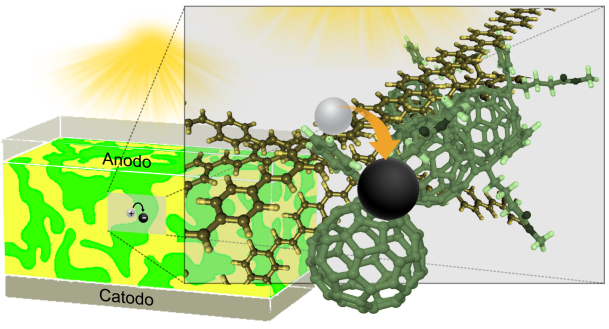
deformadas/danificadas (ANUCHAI; WEDER; MAGARAPHAN, 2008; DAVIS et al., 2009; POTISEK et al., 2007).

A fim de melhor contextualizar o leitor acerca dos processos relevantes a serem considerados em dispositivos orgânicos, alguns aspectos básicos associados ao mecanismo de funcionamento de OLEDs e OSCs são brevemente discutidos nas subseções que seguem. Para maiores detalhes indica-se as referências (CLARKE; DURRANT, 2010; GEFFROY; LE ROY; PRAT, 2006; GREENHAM; FRIEND, 1996; HUANG et al., 2020).

1.4.1 Células Solares Orgânicas

Dentre as diferentes células solares orgânicas existentes, uma das mais comumente utilizadas são as BHJ-OSC (ZHANG et al., 2018). Tais dispositivos são compostos de uma camada ativa baseada na mistura de materiais com características doadoras e aceitadoras de elétrons, processados em filmes finos a partir de soluções. Nestes dispositivos, elétrons são excitados para níveis desocupados (banda de condução) por meio da absorção de radiação luminosa (radiação solar), deixando uma lacuna (ou buraco) na banda de valência do material. O par elétron-buraco formado é fortemente acoplado, sendo denominado éxciton. Portadores de carga livres são gerados no interior dos dispositivos por meio da dissociação dos éxcitons induzida por potenciais químicos internos (ETXEBARRIA; AJURIA; PACIOS, 2015). A estrutura de uma BHJ-OSC típica é apresentada na Figura 11.

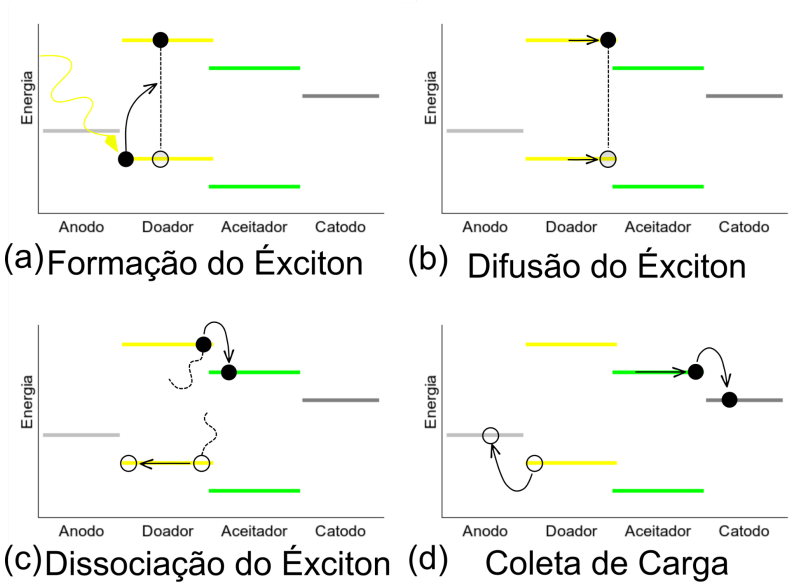
Figura 11 - Estrutura básica de uma BHJ-OSCs.



Fonte: Autor.

A Figura 12 demonstra um esquema básico do processo de separação e transporte de carga em uma BHJ-OSC.

Figura 12 - Esquema básico do funcionamento de um bulk de heterojunção: (a) formação do éxciton, (b) difusão do éxciton, (c) dissociação do éxciton e (d) coleta de carga.

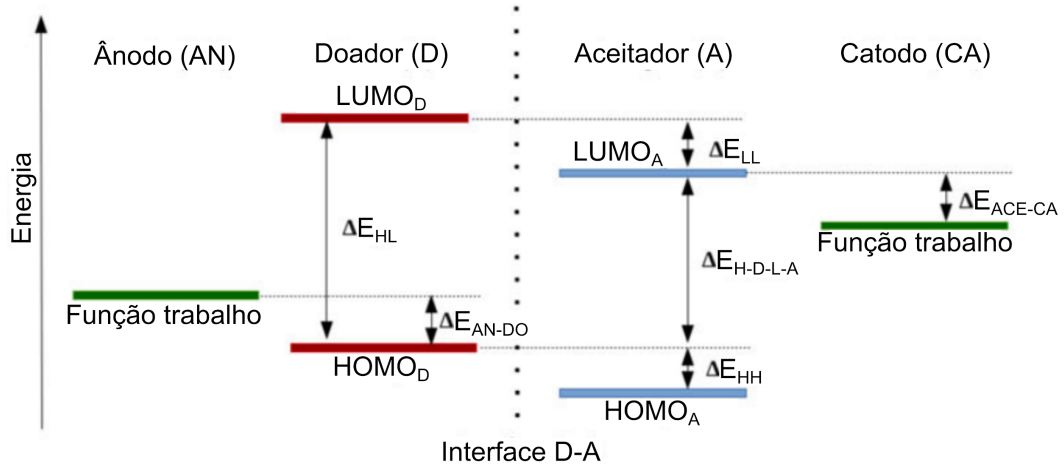


Fonte: Autor.

Com a fotoexcitação ocorre a formação de éxcitons na camada ativa dos dispositivos, os quais difundem até a interface doador-aceitador (Figura 12b). Nesta região ocorre a dissociação do éxciton, por meio da transferência de elétrons do composto doador para o material aceitador, gerando portadores de carga livres no sistema (Figura 12c). O transporte de carga então ocorre por meio de domínios estendidos e contínuos dos materiais doadores e aceitadores ao longo da camada ativa até os eletrodos, onde os portadores são coletados (Figura 12d): o buraco no ânodo e o elétron no cátodo (DOU et al., 2013; MIKHNENKO; BLOM; NGUYEN, 2015; OLIVEIRA, 2016; ZHANG et al., 2018).

A Figura 13 resume alguns dos fatores relevantes para o funcionamento e performance de uma célula solar orgânica.

Figura 13 - Esquema de alinhamento de níveis de energias e seus parâmetros em células solares orgânicas.



Fonte: Adaptado de Roldao et al., 2018.

ΔE_{LL} (ΔE_{HH}) representa a diferença entre os níveis de energia do LUMO (HOMO) do material doador e o LUMO (HOMO) do material aceitador, que descreve a probabilidade da dissociação (recombinação) de éxcitons. ΔE_{HL} representa o gap eletrônico do material doador, associado à sua capacidade de absorção óptica. $\Delta E_{H\text{-}D\text{-}L\text{-}A}$ representa a diferença entre $LUMO_A$ e $HOMO_D$, proporcional à tensão de circuito aberto V_{OC} do sistema. Por fim, $\Delta E_{AN\text{-}D}$ e $\Delta E_{A\text{-}CA}$ descrevem a diferença entre o $HOMO_D$ e a função trabalho do ânodo (FT_A) e o $LUMO_A$ e a função trabalho do cátodo (FT_C), respectivamente.

V_{OC} representa o valor de tensão máxima que um dispositivo fotovoltaico pode entregar a uma carga sob determinadas condições de radiação e temperatura. Em BHJ-OSC pode ser estimada de acordo com a Equação 1, de modo que uma maior $E_{H\text{-}D\text{-}L\text{-}A}$ (vide Figura 13) resultaria em um maior valor de V_{OC} (BRÉDAS et al., 2009; OLIVEIRA, 2016; YOSHIDA, 2014).

$$V_{OC} = [\frac{1}{e}(|E_{HOMO,D} - E_{LUMO,A}|)] - 0,3\,V \quad (1)$$

Os níveis de fronteira apresentam relação direta na eficiência de células solares orgânicas. Assim, a desejada diminuição de ΔE_{HL} pode causar diminuição na V_{OC}, o que não é bom. O ideal seria ter ΔE_{LL} e ΔE_{HH} grande o suficiente para a dissociação e não recombinação do éxciton, e também, pequeno o suficiente para

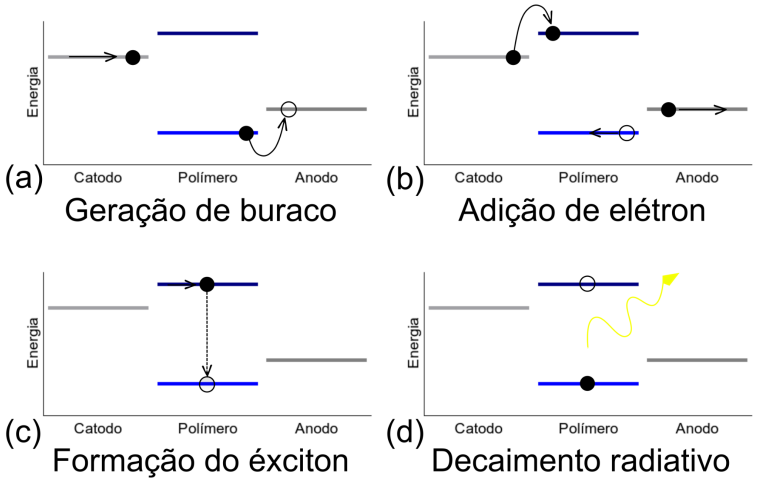
não se ter um $\Delta E_{H\text{-}D\text{-}L\text{-}A}$ pequeno, diminuindo a V_{OC}. E além dos parâmetros descritos na Figura 13, em materiais orgânicos há outras propriedades que devem ser analisadas que influenciam na eficiência final do dispositivo, como propriedades de transporte de carga, solubilidade, a estabilidade à oxidação, morfologia, processamento e síntese (BRÉDAS et al., 2009; LI; ZHU; YANG, 2012; OLIVEIRA, 2016; ROLDAO et al., 2018).

Para a obtenção de dispositivos eficientes é necessário que os níveis de energia dos orbitais de fronteira do material doador sejam maiores que os do doador, ao mesmo tempo em que $\Delta E_{LL} > E_{LEx}$ e $\Delta E_{HH} > E_{LEx}$ para possibilitar a dissociação do éxciton e reduzir a sua recombinação. Com relação a ΔE_{HL}, nota-se que, quanto menores os *gaps* mais efetiva a absorção óptica, porém não pequeno demais para reduzir apreciavelmente ΔE_{LL} e ΔE_{HH}, e mantendo $FT_A > HOMO_D$ e $FT_C < LUMO_A$ (DANG et al., 2013; ROLDAO et al., 2018; ZHANG et al., 2018).

1.4.2 OLEDs

OLEDs são geralmente compostos de uma camada ativa emissora, transportadora e bloqueadora de portadores de carga. De modo simplificado, elétrons/buracos são injetados nas camadas transportadoras, sendo direcionados até a camada emissora, onde ocorre a formação de éxcitons, os quais após recombinarem levam a emissão de fótons (luz) pelo dispositivo. Há também a possibilidade de existência de camadas bloqueadoras a fim de evitar que os portadores de carga atravessem os dispositivos sem se recombinar. Em especial, em se tratando de PLEDs, a camada orgânica polimérica desempenha o papel da camada transportadora e emissora. Desta forma, para que um OLED consiga converter energia elétrica em energia luminosa é necessário o decaimento radiativo dos éxcitons gerados na camada emissora. A Figura 14 exemplifica este processo.

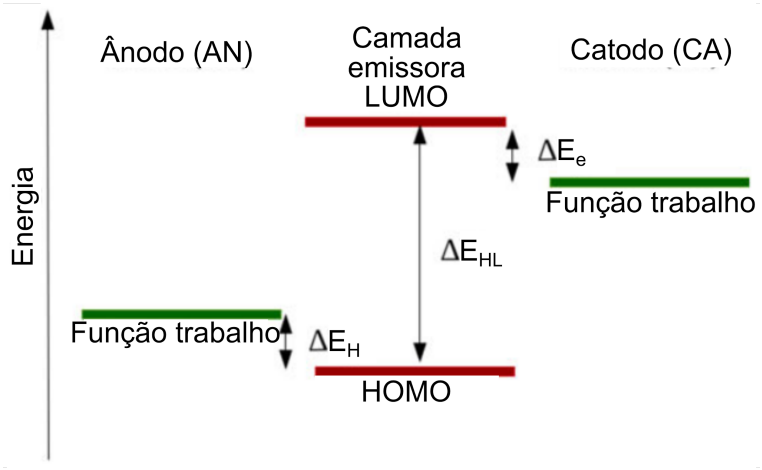
Figura 14 - Esquema básico da eletroluminescência em uma PLED. Inserção de buraco (a), Inserção de elétron (b), Formação do éxciton (c) e Decaimento radiativo (d).



Fonte: Autor.

De forma geral, a eficiência de PLEDs depende de parâmetros associados à injeção de carga, dominados pelas ditas barreiras de injeção (ΔE_e e ΔE_H, vide Figura 15), bem como as diferenças de mobilidade dos portadores de carga no material polimérico, o qual pode influenciar no perfil de recombinação dos dispositivos (BURROUGHES et al., 1990; GEFFROY; LE ROY; PRAT, 2006; ROLDAO et al., 2018).

Figura 15 - Esquema de alinhamento de níveis de energia e seus parâmetros em diodos emissores de luz orgânicos.



Fonte: Adaptado de (ROLDAO et al., 2018).

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

Obter informações em nível molecular acerca da influência de deformações mecânicas nas propriedades optoeletrônicas intrínsecas de polímeros orgânicos conjugados e derivados de fulerenos utilizando cálculos de estrutura eletrônica.

2.2 Objetivos Específicos

Dentre os objetivos específicos da presente dissertação pode-se destacar:

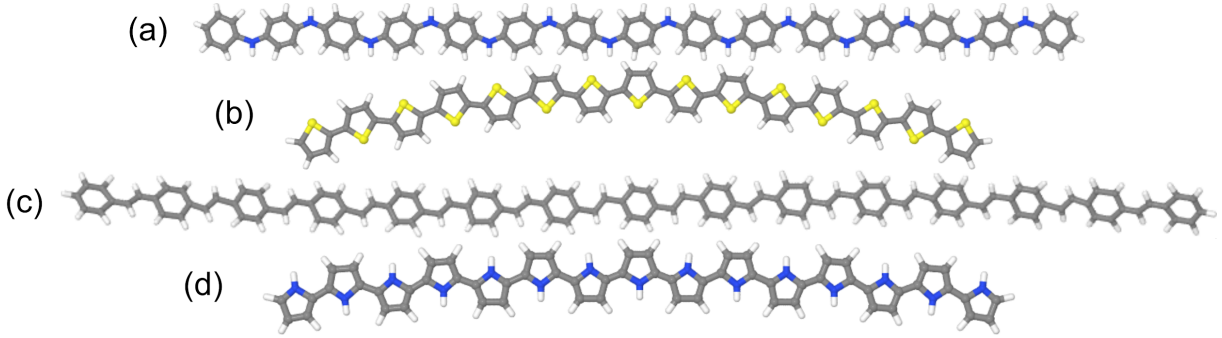
- Avaliar propriedades ópticas, eletrônicas e de reatividade dos polímeros conjugados PANI, PT, PPV e PPy sujeitos a processos de tração ao longo da cadeia principal;
- Avaliar propriedades ópticas, eletrônicas e de reatividade do C_{60} e PCBM sujeitos a processos de tração e compressão;
- Avaliar limites de funcionamento de dispositivos (OLEDs e OSCs) por meio do alinhamento entre níveis de energia dos compostos após deformações mecânicas;
- Avaliar outras características e possíveis aplicações tecnológicas associadas à deformação destes materiais.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Na Figura 16 são apresentadas as estruturas oligoméricas associadas aos polímeros orgânicos considerados no presente trabalho: (a) PANI, (b) PT, (c) PPV e (d) PPy. A Figura 17 ilustra a estrutura dos materiais fulerênicos estudados: (a) C_{60} e (b) PCBM.

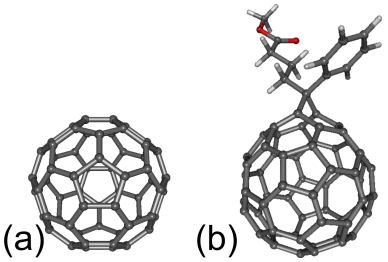
Figura 16 - Polímeros estudados em suas condições iniciais. PANI (a), PT (b), PPV (c) e PPy (d).



Fonte: Autor.

Todos os sistemas poliméricos foram confeccionados como estruturas planares e retilíneas e então submetidos à optimização de geometria sem nenhuma restrição espacial, resultando nas conformações apresentadas na Figura 16. Mais detalhes sobre as estruturas são apresentadas no Apêndice A (Seção A1). Sistemas oligoméricos com comprimento médio da ordem do comprimento efetivo de conjugação foram considerados uma vez que as propriedades optoeletrônicas destes materiais são comumente governadas por subsegmentos planares desta ordem (HE et al., 2010; MEIER; STALMACH; KOLSHORN, 1997; RISSLER, 2004; SCHWARTZ, 2003). Em especial, foram considerados oligômeros com 15 unidades de repetição, estimados com base em estudos preliminares realizados por nosso grupo de pesquisa (BARBOZA; GOMES; BATAGIN-NETO, 2021; COLEONE; LASCANE; BATAGIN-NETO, 2019; MAIA; VENTORIM; BATAGIN-NETO, 2019; OLIVEIRA, 2019).

Figura 17 - Fulerenos estudados, (a) C_{60}, (b) PCBM.



Fonte: Autor.

Para avaliar o efeito da deformação mecânica nas propriedades dos materiais, os oligômeros foram submetidos a deformações percentuais graduais ao longo de suas cadeias principais num processo de tração até o seu rompimento. No caso do C_{60} e PCBM, deformações mecânicas graduais foram realizadas tanto na tração como na compressão até o colapso das estruturas. Maiores detalhes acerca do processo de deformação dos compostos são apresentados na Seção 3.2.

3.2 Metodologia

3.2.1 Deformações mecânicas e relaxações estruturais

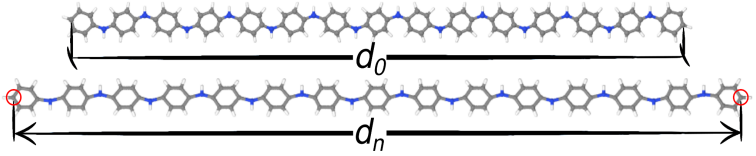
Os processos de deformação mecânica foram conduzidos a partir das estruturas totalmente otimizadas. Para os polímeros, pequenas alterações foram realizadas na distância relativa entre os átomos de carbono mais externos das cadeias (estiramento), aumentando gradualmente o comprimento dos oligômeros. No caso dos materiais fulerênicos, processos de estiramento e compressão foram realizados alterando-se as distâncias relativas entre as faces hexagonais opostas das estruturas básicas. Permitiu-se então o relaxamento da estrutura resultante, restringindo-se a distância alterada, d_n (Equação 2), em cada caso, todas as alterações nas distâncias relativas foram realizadas manualmente (sem o auxílio de *scripts*) utilizando o pacote computacional Gaussview (DENNINGTON; KEITH; MILLAM, 2009).

$$d_n = d_0 \times (1 \pm \frac{n}{100}) \quad (2)$$

onde d_0 ilustra a distância de equilíbrio obtida dos sistemas otimizados sem restrições espaciais, enquanto que *n* define a porcentagem da variação estrutural imposta sobre os sistemas.

A Figura 18 ilustra o processo de deformação mecânica imposto aos oligômeros tomando-se a PANI como exemplo. Para tanto, as estruturas foram submetidas a um alongamento gradativo imposto aos átomos de carbono terminais de acordo com a Equação 2 (para *n = 1, 2, 3,...*,) até o rompimento das cadeias.

Figura 18 - Processo de deformação das cadeias poliméricas.

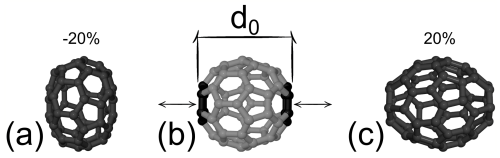


○ Carbonos terminais

Fonte: Autor.

A Figura 19 ilustra o processo de deformação mecânica imposto aos compostos fulerênicos. Dada a distância de equilíbrio entre as faces hexagonais opostas (d_0), foram realizadas modificações gradativas conforme Equação 2.

Figura 19 - Ilustração do processo de deformação estrutural imposto ao C_{60}: (a) comprimido, (b) não modificado (com bases de suporte hexagonais destacadas) e (c) estruturas alongadas.



Fonte: Autor.

Para os fulerenos, as compressões foram realizadas entre 1 e 80% (de -1 a -5% com *n* = 1 e de -5 a -80% com passo *n* = 5), enquanto os alongamentos foram realizados entre 5 a 30% (com passo *n* = 5).

A otimização parcial de geometria e o cálculo das propriedades eletrônicas de ambos os sistemas (poliméricos e fulerênicos) foram conduzidos em uma abordagem DFT, usando o funcional híbrido de correlação e troca B3LYP (BECKE, 1993; LEE; YANG; PARR, 1988; STEPHENS et al., 1994; VOSKO; WILK; NUSAIR, 1980) e funções de base 6-31G sobre todos os átomos. Cálculos adicionais mostram que as alterações relativas induzidas nos sistemas não são sensíveis aos funcionais

e funções de base empregados (conforme ilustrado no Apêndice B). Uma vez que o trabalho aqui apresentado não busca a reprodução precisa de valores absolutos, mas a racionalização das mudanças relativas induzidas pelas deformações mecânicas, a abordagem B3LYP/6-31G foi escolhida com base em sua melhor relação custo-benefício. Todos os cálculos foram realizados com o auxílio do pacote computacional Gaussian 09 (FRISCH et al., 2009).

3.2.2 Análise das propriedades opto-eletrônicas dos sistemas

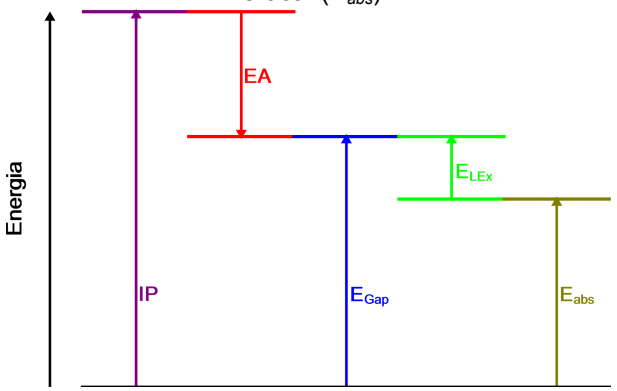
A fim de identificar o efeito das alterações estruturais nas propriedades opto-eletrônicas dos sistemas, diversas propriedades foram avaliadas, em especial: *i)* gap eletrônico e níveis de energia/distribuição espacial dos FMOs; *ii)* densidade de estados; *iii)* espectro de absorção óptica; *iv)* energia de ligação do éxciton, *v)* energia de reorganização interna e *vi)* índices de reatividade. Tais propriedades são brevemente discutidas abaixo.

O *gap* fundamental ou eletrônico (E_{gap}) de um sistema é definido como a diferença entre o seu potencial de ionização (*IP*, do inglês *ionization potential*) e afinidade eletrônica (*EA*, do inglês *electron affinity*), ou seja, $E_{gap} = IP - EA$ (Fig. 20). Experimentalmente, tais grandezas (*IP* e *EA*) podem ser estimadas por meio da combinação de espectroscopia de fotoelétrons ultravioleta (UPS) e espectroscopia de fotoemissão inversa (IPES) (BREDAS, 2014). O valor do gap obtido pela diferença entre as energias dos FMOs fornece apenas uma aproximação do *gap* fundamental, cuja qualidade depende fortemente dos modelos utilizados. Apesar do uso controverso de autovalores de Kohn-Sham (KS) para estimar as energias dos FMOs (HOMO e LUMO) (STOWASSER; HOFFMANN, 1999), estes valores foram utilizados, pois apresentaram boa concordância com o E_{gap} reportado na literatura para a maioria dos materiais (vide Seções 4.1.2 e 4.2.2 para uma discussão mais detalhada).

A Figura 20a apresenta os níveis de energia em um dado sistema de interesse M, com N elétrons, sendo que E_N define a energia total de M em seu estado fundamental, $E_N + E_{foton}$ representa a energia do sistema M acrescido da energia de um fóton (sistema fotoexcitado), E_{N+1} representa a energia total do

sistema M após receber um elétron (M^-) e E_{N-1} representa a energia total do sistema após perder um elétron (M^+).

Figura 20 - Esquema dos principais níveis energéticos: potencial de ionização (*IP*), afinidade eletrônica (*EA*), *gap* eletrônico (E_{gap}), energia de ligação do éxciton (E_{LEx}) e energia de transição vertical (E_{abs}).



Fonte: Autor.

A fim de avaliar a influência da deformação dos compostos nos níveis de energia ao redor dos FMOs, representações gráficas das densidades de estados (DOS, do inglês *density of states*) totais dos sistemas foram plotadas com o auxílio do pacote computacional Gabedit (ALLOUCHE, 2011). Dada a relevância destes níveis nas respostas opto-eletrônicas dos materiais orgânicos, a análise da influência do estresse mecânico ao redor dos FMO permite prever, em certo grau, o efeito da deformação na resposta elétrica dos sistemas, principalmente no que tange processos de transferência de carga eletrodo/material orgânico e aceitador/doador.

As análises das alterações ópticas foram conduzidas no sentido de identificar limites de funcionamento de OLEDs e OSCs. Os cálculos teóricos dos espectros de absorção óptica dos sistemas foram realizados numa abordagem DFT dependente do tempo (TD-DFT, do inglês *time dependent density functional theory*) com funcional de correlação e troca B3LYP e funções de base 6-31G sobre cada átomo. Foram calculadas 10 (dez) transições para os sistemas poliméricos e 50 para os derivados de fulereno (dado o grande número de estados escuros - *dark states*). O tratamento de dados e confecção dos gráficos foram realizados por meio dos pacotes computacionais Gabedit e Qtiplot (VASILEF, 2011).

O gap óptico, ou a energia recebida pela absorção do fóton E_{abs} é, em geral, consideravelmente menor que a do *gap* fundamental (vide Fig. 20b), a razão para

isso situa-se no fato de que, no estado excitado (ao contrário do estado ionizado), o elétron e o buraco permanecem eletrostaticamente ligados um ao outro (éxciton). A diferença entre o *gap* fundamental e o *gap* óptico (quando este reflete a transição do estado fundamental para o estado excitado mais baixo) permite então estimar a energia de ligação do par elétron-buraco, ou simplesmente a energia de ligação do éxciton, E_{LEx}. Tal valor pode ser estimado por meio da Equação 3, a partir da diferença o *gap* eletrônico (E_{gap} = E_{LUMO} - E_{HOMO}) e a energia do menor estado singleto excitado (E_{abs}), provenientes dos cálculos TD-DFT (ALVES et al., 2018; GRANCINI et al., 2013; ROLDAO et al., 2018; ZHU et al., 2008).

$$E_{LEx} = E_{gap} - E_{abs} \tag{3}$$

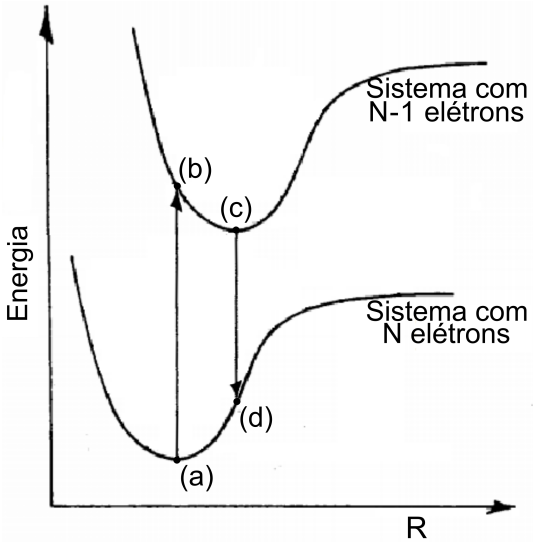
Para avaliar a influência que a deformação e o processo de relaxação da estrutura têm sobre o transporte de carga, foram também avaliadas as mudanças na energia de reorganização interna associada ao transporte de elétrons (λ_e) e buracos (λ_h). O transporte de carga em materiais orgânicos é frequentemente dominado por processos de salto (ou *hopping*, em inglês), a probabilidade de mobilidade de cargas (*hopping* por unidade de tempo, k_{tc}) é descrita pela Equação 4 denominada taxa de transporte de carga (BRITO, 2019; GENG et al., 2011; OLIVEIRA, 2016).

$$k_{tc} = \left(\frac{\pi}{\lambda k_B T}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2\pi <H_{ab}>^2}{h}\right) e^{\frac{-\lambda}{4k_B T}} \tag{4}$$

sendo que λ representa a energia de reorganização, k_B a constante de Boltzman, T a temperatura, h a constante de Planck e $<H_{ab}>$ o acoplamento eletrônico entre moléculas adjacentes interagentes. A energia de reorganização λ é a soma de duas contribuições, a energia de reorganização interna (λ_{int}), que surge das mudanças geométrica sofridas pelo sistema durante o transporte de carga, e a energia de reorganização externa (λ_{ext}) relacionada às variações do ambiente químico ao redor da molécula. Por simplicidade aqui considerou-se $\lambda = \lambda_{int}$ (estruturas no vácuo).

Em geral, a taxa de transferência de carga é inversamente proporcional à energia de reorganização, de modo que a energia de reorganização interna desempenha um importante papel na resposta elétrica de grande parte dos materiais orgânicos. Para a obtenção destes descritores, se faz necessário conhecer a energia da estrutura de interesse neutra e ionizada, com e sem relaxamento estrutural. Tal procedimento possibilita estimar a energia consumida pela estrutura durante a relaxação estrutural advinda do processo de doação ou recebimento de carga, possibilitando mensurar a capacidade de transporte de portadores eletrônicos. A Figura 21 ilustra este processo.

Figura 21 - Curvas de energia potencial para as estruturas neutra e carregada positivamente.



Fonte: Autor.

Na Figura 21, R representa uma possível coordenada conformacional alterada pela transferência de carga, $E_T(v_N, N)$ representa a energia total do sistema de interesse M, com N elétrons e potencial externo v_N (posição dos átomos otimizada de M). Ao se ionizar o sistema (recebimento de um buraco ou doação de um elétron), temos a formação de um cátion (M^+) agora com $N - 1$ elétrons, o qual instantaneamente, continua com uma conformação estrutural descrita por v_N, e energia total $E_T(v_N, N - 1)$. Tal estrutura carregada, contudo, não se encontra (geralmente) em sua conformação estrutural de menor energia, tal estado é alcançado no ponto (c), onde o sistema M^+ passa a ter uma energia total $E_T(v_{N-1}, N - 1)$. Em um segundo momento, onde o sistema transfere a carga recebida e recupera

sua condição inicial (com N elétrons), atinge-se o ponto (d) (com $E_T(v_{N-1}, N)$ e tem-se novamente o relaxamento estrutural para o estado inicial $E_T(v_N, N)$. Tal transição entre estados ionizados e não ionizados leva a um “consumo” de energia a qual é denominada de energia de relaxação ou de reorganização interna, no caso apresentado, associada a buracos (λ_h). Uma descrição similar pode ser realizada se tratando do transporte de elétrons (λ_e). Processos mais efetivos de transferência de carga são obtidos quando tais energias são baixas, de modo que é possível estimar quão eficiente é o transporte de carga pela análise dos valores relativos de λ_e e λ_h nos sistemas. Tais valores foram obtidos por meio das Equações 5 e 6.

$$\lambda_h = [E_T(v_{N-1}, N) - E_T(v_N, N)] + [E_T(v_N, N-1) - E_T(v_{N-1}, N-1)] \quad (5)$$

$$\lambda_e = [E_T(v_{N+1}, N) - E_T(v_N, N)] + [E_T(v_N, N+1) - E_T(v_{N+1}, N+1)] \quad (6)$$

Por fim, estudos de reatividade local sobre a estrutura dos compostos foram realizados por meio da análise dos índices de Fukui condensados aos átomos (*CAFI*, do inglês *condensed-to-atoms Fukui indexes*) (YANG; MORTIER, 1986) e mapas de potencial eletrostático molecular (*MEP*, do inglês *molecular electrostatic potential*).

*CAFI*s descrevem como a densidade eletrônica varia quando o número de elétrons de um dado sistema é alterado, permitindo avaliar quais regiões da molécula são mais propensas a doar ou receber de elétrons. Esta informação é importante pois fornece uma previsão da reatividade de sistemas, e tem sido utilizada com bastante êxito na previsão de sítios reativos de polímeros (BARBOZA; GOMES; BATAGIN-NETO, 2021; BATAGIN NETO, 2013; BATAGIN-NETO et al., 2013; LASCANE et al., 2020; MANDÚ; BATAGIN-NETO, 2018).

Os *CAFI* apresentam uma relação direta com o tipo de reação a ser observada: com a inserção (Eq. 7), a retirada (Eq. 8) ou sem alteração do número de elétrons do sistema (Eq. 9). Para um sistema M, cuja reatividade se deseja estudar, com N elétrons, M^- conterá $(N + 1)$ elétrons (ânion), enquanto M^+ conterá $(N - 1)$ elétrons (cátion). Com isso os *CAFI* são expressos por:

$$f_k^+ = q_k(N + 1) - q_k(N) \quad (7)$$

$$f_k^- = q_k(N) - q_k(N - 1) \quad (8)$$

$$f_k^0 = 1/2[q_k(N + 1) - q_k(N - 1)] \quad (9)$$

onde $q_k(N + 1)$, $q_k(N)$ e $q_k(N - 1)$ representam, respectivamente, as populações eletrônicas sobre o átomo *k* nas espécies M^- , M e M^+. Dada a forma como são definidos, os índices f^+, f^- e f^0 são usados para a análise de reações que envolvem a interação de M com agentes nucleofílicos, eletrofílicos ou com radicais livres, respectivamente.

Os *CAFI* foram calculados para todas as estruturas estudadas por meio de uma abordagem DFT/B3LYP/6-31G. As populações eletrônicas foram estimadas por meio do particionamento de carga de Hirshfeld (HIRSHFELD, 1977), visando evitar a obtenção de índices negativos de difícil interpretação (DE PROFT et al., 2002; ROY; PAL; HIRAO, 1999). Os cálculos foram conduzidos com o auxílio do pacote computacional Gaussian 09 (FRISCH et al., 2009).

Os *MEP*s foram também considerados, pois fornecem informações detalhadas acerca da distribuição espacial do potencial eletrostático ao redor dos compostos, e frequentemente determinam sítios propensos à interação com espécies químicas externas que antecedem as reações químicas (GASTEIGER et al., 1994). Cargas estimadas por meio do método CHELP foram utilizadas para a confecção dos *MEP*s (BRENEMAN; WIBERG, 1990). Neste método as cargas pontuais centradas nos M núcleos são obtidas de modo a se reproduzir o potencial eletrostático molecular, considerando-se uma grade de pontos ao redor do composto, conforme apresentado na Equação 10 (HAIDUKE, 1999).

$$v_q(r_p) = \sum_{i=1}^{M} \frac{Z_i}{|r_p - R_i|} - \int \frac{\rho(r)}{|r_p - r|} dr \quad (10)$$

sendo que v_q descreve o potencial eletrostático em um *grid* (r_p), Z_i define a carga do *i*-ésimo núcleo localizado em R_i e ρ(r) é a densidade eletrônica total do sistema.

As cargas atômicas são então definidas por métodos de ajuste de mínimos quadrados (maiores detalhes podem ser encontrados em (BRENEMAN; WIBERG, 1990; HAIDUKE, 1999). Tal estimativa foi realizada utilizando o pacote computacional Gaussian 09 (FRISCH et al., 2009) e os mapas de MEP confeccionados com o auxílio do pacote computacional Gabedit (ALLOUCHE, 2011).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Por simplicidade os resultados obtidos para os sistemas poliméricos e fulerênicos são apresentados separadamente nas Seções 4.1 e 4.2.

4.1 Polímeros orgânicos conjugados

4.1.1 Efeito das deformações nas propriedades estruturais

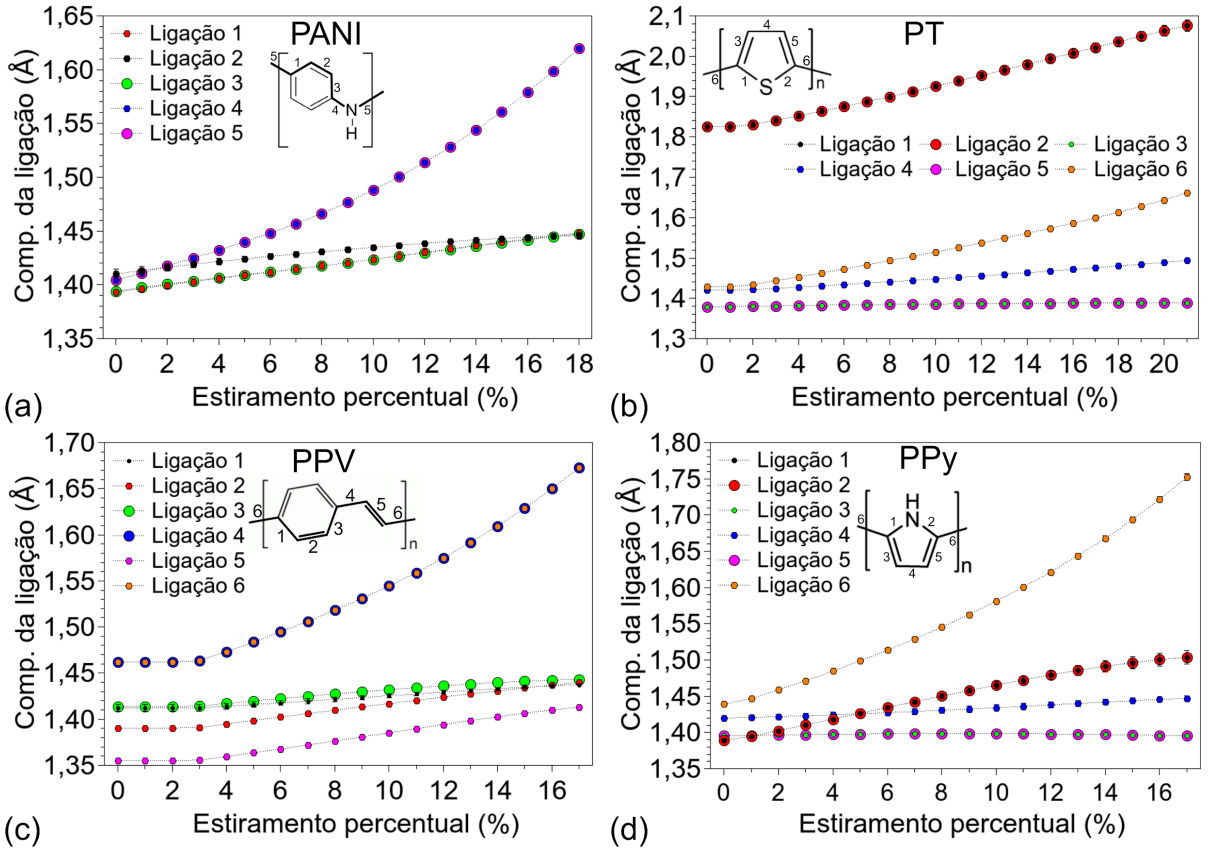
A Tabela 1 sumariza os dados estruturais associados aos sistemas antes e após as deformações estruturais. d_0 indica a distância entre os carbonos das extremidades da cadeia otimizada, não submetida a deformação; d_u representa a distância obtida na iminência do rompimento das cadeias e Δd_{max} a variação percentual máxima obtida para cada sistema. Dados associados às forças relativas são apresentados no Apêndice B. Vale ressaltar que tais dados são relativos ao estiramento de cadeias individuais isoladas não podendo ser diretamente comparados com dados experimentais de estudos de tração.

Tabela 1 - Comprimentos iniciais das cadeias poliméricas, e na iminência do rompimento.

Composto	d_0 em Å	d_u em Å	Δd_{max} (%)
PANI	77,447	92,162	19,0
PT	57,192	70,472	22,0
PPV	94,046	110,974	18,0
PPy	52,588	62,054	18,0

As Figuras 22 (a-d) ilustram como os comprimentos das ligações químicas presentes na cadeia principal dos diferentes polímeros são alterados ao longo do processo de estiramento dos sistemas. As ligações estão enumeradas nas respectivas estruturas apresentadas em destaque. As evoluções dos comprimentos de ligação são sumarizadas na Figura 23.

Figura 22 - Comprimento das ligações ao longo do processo de estiramento: (a) PANI, (b) PT, (c) PPV e (d) PPy.



Fonte: Autor.

Para a PANI (Fig. 22a) pode-se observar um aumento exponencial no comprimento das ligações **4** e **5**, da ordem de 0,22 Å, enquanto que as demais ligações apresentam variações de até 0,05 Å. Nota-se inicialmente que a ligação **2** não apresenta um comprimento de ligação compatível com as ligações **1** e **3** (~1,39 Å) as quais também e encontram no anel, tal diferença, no entanto, vai diminuindo ao longo do processo de estiramento, convergindo a valores ao redor dos 17% de estiramento.

Para o PT (Fig. 22b) é possível observar a ausência de variações significativas nos comprimentos de ligação para pequenas deformações (entre 0 e 1%). Tal efeito deve-se ao fato da cadeia deste polímero apresentar uma pequena curvatura após a otimização sem restrições espaciais, o que leva a uma cadeia inicial de menor comprimento. Esta configuração faz com que a estrutura seja primeiramente alinhada durante o estiramento, fazendo com que os efeitos da deformação sejam notados apenas num segundo momento. De forma geral nota-se

que as ligações **3** e **5** sofrem um aumento muito pouco significativo do início do estiramento até o rompimento da estrutura. Embora o rompimento ocorra na ligação **6** (após um aumento de cerca de 0,22 Å), as ligações que apresentaram um aumento mais significativo foram **1** e **2** (~0,24 Å). A ligação **4** apresenta um pequeno aumento de cerca de 0,04 Å até o rompimento da estrutura.

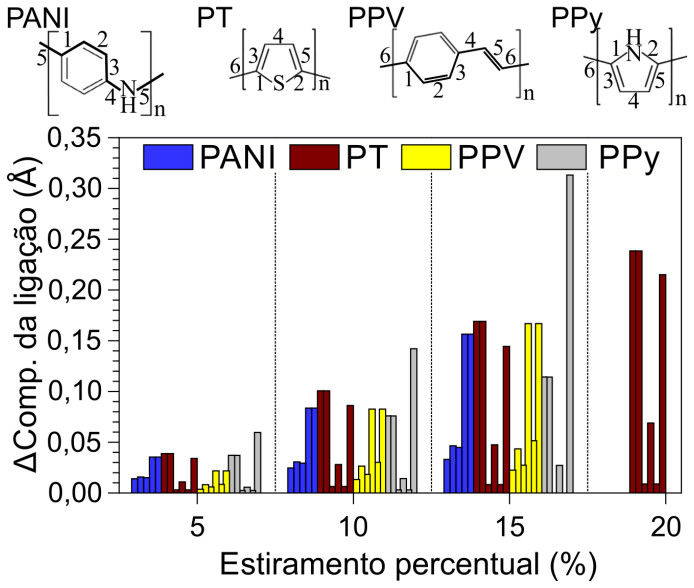
Para o PPV (Fig. 22c) é possível identificar as ligações **4** e **6** como as mais afetadas ao longo do estiramento, apresentando aumentos de até 0.21 Å. Nota-se que a ligação **5** (ligação dupla) é a que menos se altera, enquanto que as ligações **1** e **3** apresentam uma evolução inicialmente distinta da ligação **2**, alcançando comprimentos semelhantes na iminência do rompimento.

Por fim, para o PPy (Fig. 22d) nota-se um aumento aproximadamente linear da ligação **6** ao decorrer de todo o processo de deformação (com uma variação total de cerca de 0,31 Å). As ligações **1**, **2**, **3** e **5**, as quais apresentam inicialmente um comprimento de ligação semelhante à ligações ressonantes (~1,39 Å), apresentam um comportamento distinto ao longo do estiramento; enquanto as ligações **1** e **2** aumentam gradualmente até o colapso da estrutura, as ligações **3** e **5** apresentar um comportamento de ligação dupla (C=C) mantendo seu comprimento estável durante o processo.

Em estudos similares realizados para o P3HT e MEH-PPV, (ROLDAO et al., 2018) é reportado um aumento exponencial das ligações C-C (de cerca de 0,25 Å) para o P3HT, semelhante ao observado para as ligações **4** e **6** da Figura 22a. Incrementos exponenciais são também reportados para as ligações C-S do P3HT (chegando a ~0,3 Å). Pequenas variações (ao redor de 0,05 Å) são reportadas para as ligações do anel do MEH-PPV e ligações C=C. Tais resultados são compatíveis com os dados aqui apresentados.

A Figura 23 sumariza o efeito do estiramento nos comprimentos de ligação (CL_n) dos diferentes sistemas.

Figura 23 - Variação do comprimento das ligações das cadeias poliméricas.



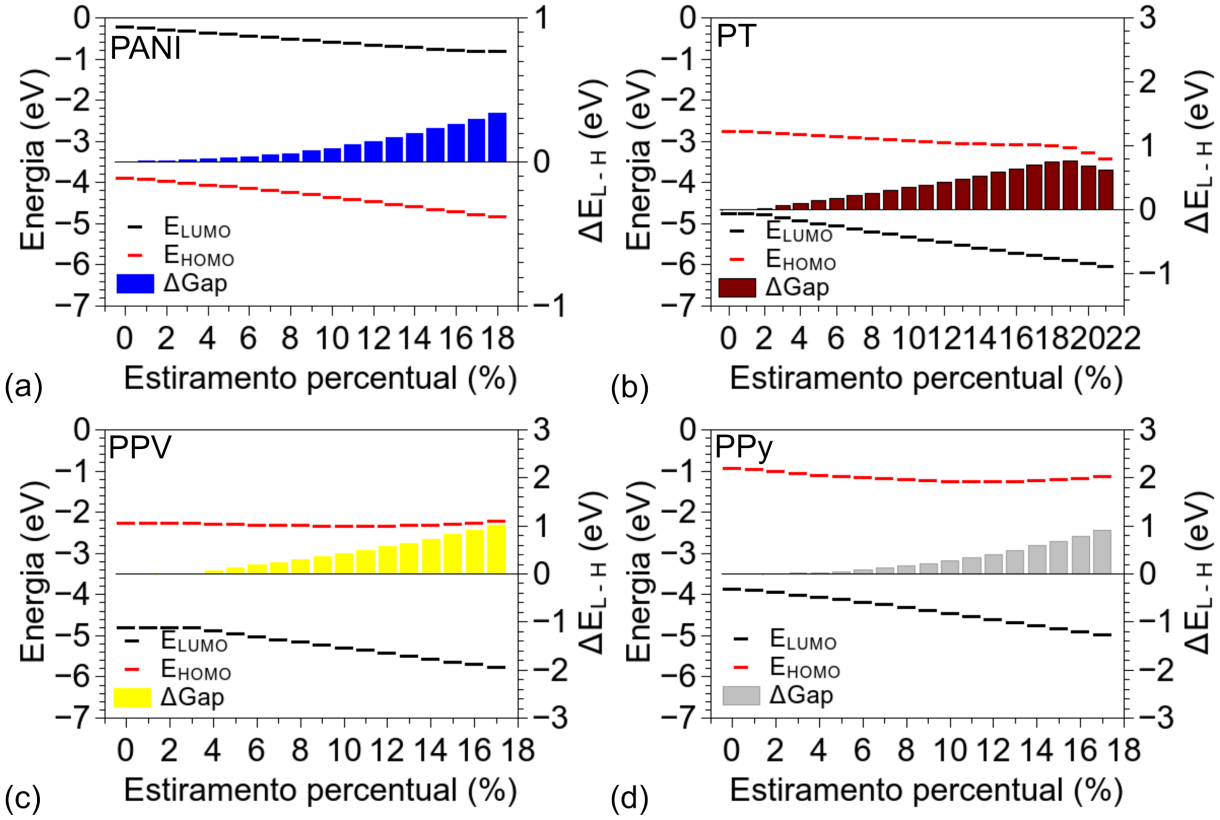
Fonte: Autor

Os resultados apresentados na Figura 23 permitem avaliar possíveis rotas de degradação dominantes (associadas à estresses mecânicos) de cada sistema. Por exemplo, percebe-se que o principais centros de deformação da PANI situam-se sobre as ligações nitrogênio-carbono (ligações **4** e **5**), enquanto o PPV apresenta deformações significativas nas ligações de carbono ao redor das unidades de vinileno (ligações **4** e **6**), observe que a deformação mecânica deste sistema não altera significativamente as ligações C-C dentro dos anéis (isto é, CL_i < 1,45 Å). Nota-se uma tendência de abertura dos anéis para os compostos contendo anéis heteroaromáticos de cinco membros (PT e PPy), a qual é mais evidente no PT, onde CL_1, CL_2 e CL_6 apresentam taxas de deformação muito semelhantes. Embora os anéis PPy não tenham sido severamente modificados, mudanças significativas são observadas em relação aos comprimentos típicos da ligação C-N (CUMPER, 1958) (ou seja, CL_1 e CL_2 > 1,309 Å).

4.1.2 Efeitos induzidos nos níveis de energia de fronteira

As Figuras 24(a-d) ilustram a evolução dos níveis dos *FMO*s (E_{HOMO} e E_{LUMO}) em função do estiramento das cadeias principais. São sumarizadas também as alterações no *gap* eletrônico ($E_{L\text{-}H} = E_{LUMO} - E_{HOMO}$) dos sistemas estirados em relação ao do composto não submetido à deformação ($\Delta E_{L\text{-}H}$).

Figura 24 - Evolução da energia dos orbitais de fronteira ao longo do processo de estiramento: (a) PANI, (b) PT, (c) PPV e (d) PPy.



Fonte: Autor.

De forma geral, nota-se uma redução das energias dos *FMO*s com o alongamento para todos os sistemas. As mudanças são mais pronunciadas nos valores E_{HOMO}, levando a um aumento dos *gaps* eletrônicos. Os efeitos observados para o PT (Fig. 24b) são parcialmente compatíveis com os resultados relatados para o P3HT (ROLDAO et al., 2018), principalmente em relação ao E_{LUMO}. Consideramos que o comportamento anômalo de E_{HOMO} apresentado por Roldao e colaboradores está associado aos efeitos estéricos dos grupos laterais, os quais possuem profunda influência nos ângulos diédricos das cadeias principais, e não estão presentes em nossos cálculos. Esta interpretação é reforçada pela ausência de transições em torno de 14% para PPV (Fig. 24c), relatadas para o MEH-PPV e associadas à interação entre ramificações adjacentes (ROLDAO et al. 2018). Para o PT nota-se uma queda acentuada no E_{LUMO} após 19% de alongamento, o que está associado à saturação do processo de alongamento, a partir do qual o sistema se comporta como um conjunto de unidades de tiofeno não passivadas (vide Figura A6 no Apêndice A).

Para o PANI (Fig. 24a) nota-se uma variação linear dos níveis de FMO com o nível de deformação das cadeias, apresentando taxas muito semelhantes para o E_{HOMO} e E_{LUMO}, e pequenas variações dos *gaps* (inferior a 0,4 eV).

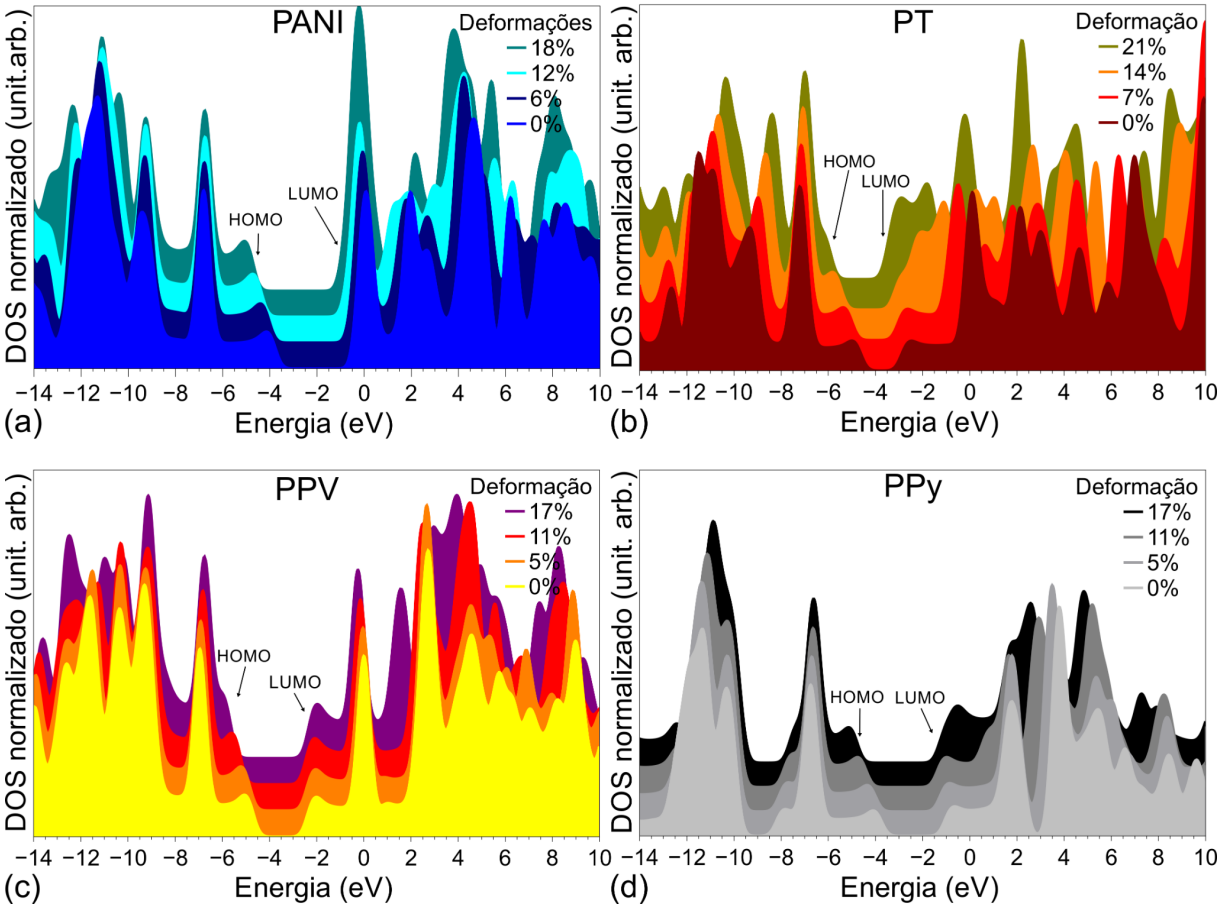
Dada a distorção estrutural inicial do PT totalmente relaxado (vide Figura A2b), seus níveis associados aos *FMO*s permanecem inalterados até 2% de estiramento a partir de onde apresentam uma redução, e aumento gradual nos *gaps* eletrônicos (de até 0,77 eV); uma mudança no comportamento do *LUMO* é notada após 19% de alongamento com uma taxa de diminuição mais pronunciada.

Devido à distorção inicial das estruturas totalmente relaxadas do PPV, nenhuma variação é observada para este composto até 4% de estiramento (Figura A2c). Após isso, ambos os níveis de fronteira são reduzidos com efeitos mais expressivos (e lineares) no *HOMO*, levando ao aumento dos *gaps* eletrônicos (de até 1 eV); após 11% de alongamento nota-se uma mudança no comportamento do *LUMO*, o qual apresenta um pequeno aumento com o alongamento.

Finalmente, para PPy (Fig. 24d), inicialmente é observada uma redução dos níveis associados aos *FMO*s à taxas semelhantes. Nota-se uma mudança no comportamento do *LUMO* após 5% (menor taxa decrescente) e 11% (quando começa a aumentar).

A análise das DOS permite avaliar a densidade de estados eletrônicos nas imediações do *FMO*s, em especial pode-se observar: *HOMO-n* (*n*-ésimo nível de energia abaixo do *HOMO*), *HOMO*, o *gap* fundamental, *LUMO* e *LUMO+m* (*m*-ésimo nível de energia acima do *LUMO*). As densidades de estados apresentadas a seguir foram obtidas a partir dos orbitais de Kohn-Sham advindos dos cálculos DFT/B3LYP/6-31G. As curvas foram deslocadas verticalmente e coloridas com diferentes tons para facilitar as análises.

Figura 25 - Densidade de estados: (a) PANI, (b) PT, (c) PPV e (d) PPy.

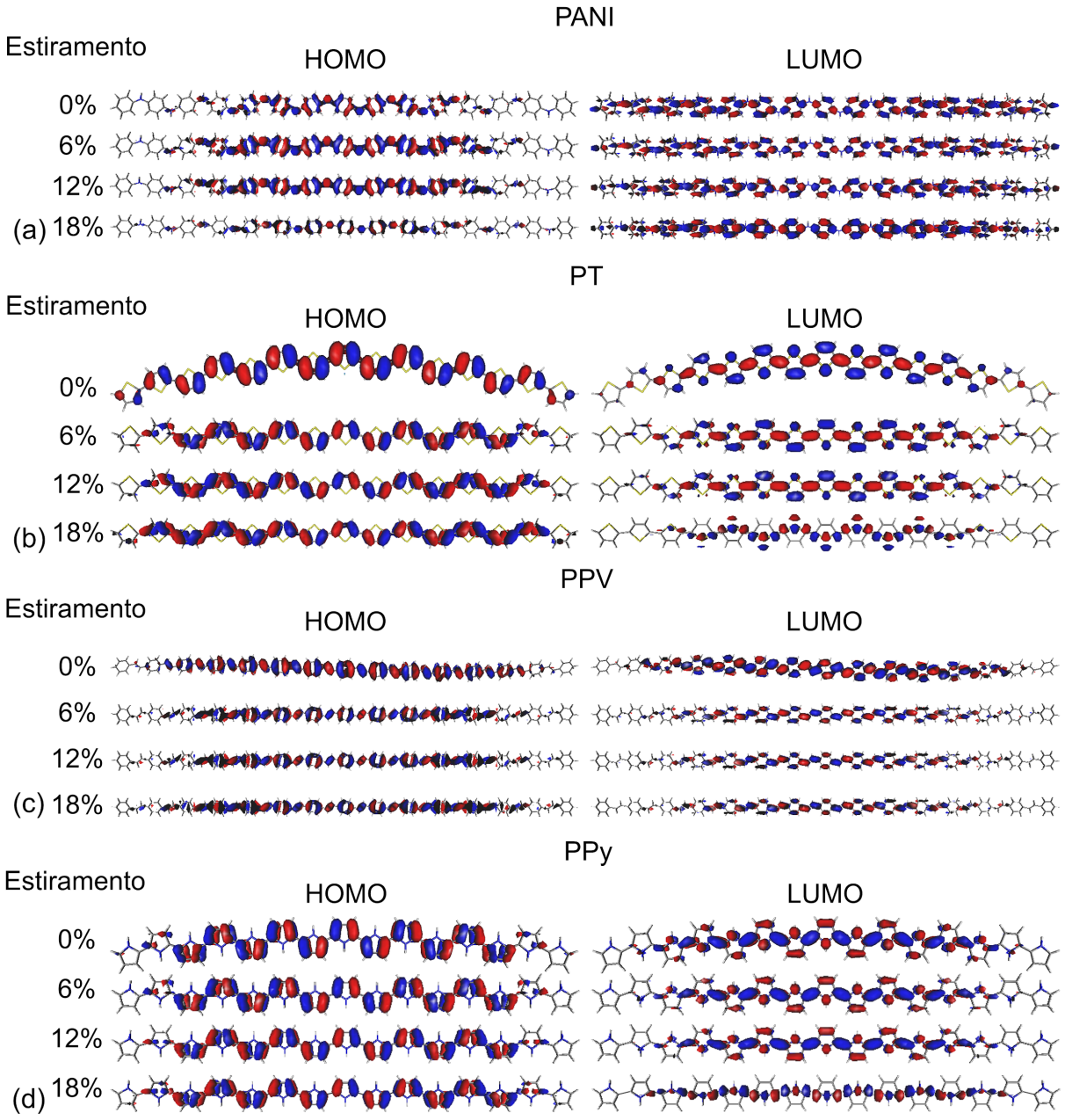


Fonte: Autor.

Novamente, é notado que o processo de alongamento tem uma forte influência em torno do *HOMO* aumentando a *DOS* nesta região, os *LUMO*s são menos afetados pela deformação. Em geral, nota-se uma ligeira mudança dos níveis em direção aos *FMO*s (dados associados aos demais níveis de deformação estão apresentados no Apêndice A, seção A3).

A Figura 26 sumariza o efeito do estiramento na distribuição espacial dos *FMO*s dos sistemas. As representações foram obtidas com auxílio do pacote computacional Gabedit (ALLOUCHE, 2011).

Figura 26 - Localização dos FMOs dos sistemas: (a) PANI, (b) PT, (c) PPV e (d) PPy.



Fonte: Autor.

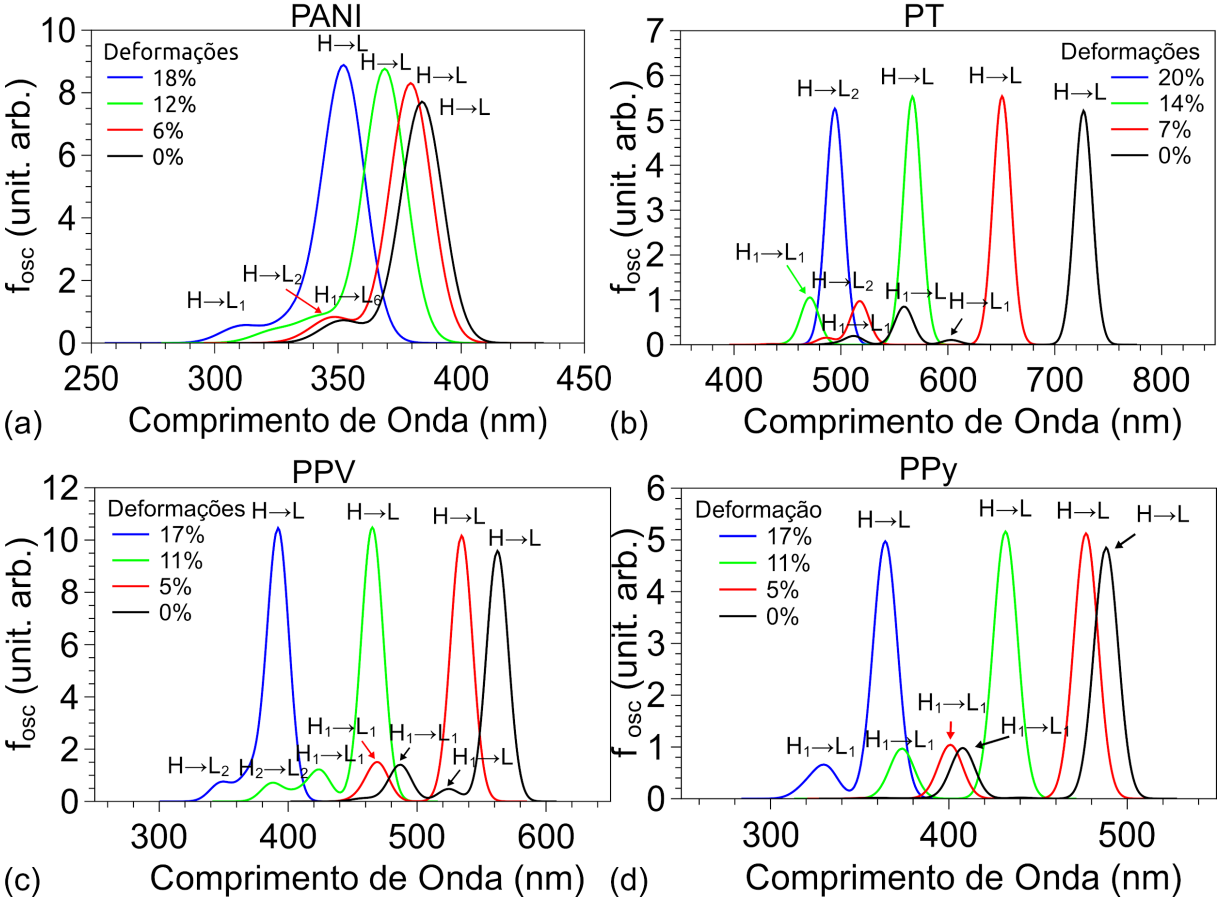
De forma geral, nota-se para todos os sistemas que os *HOMO*s são alinhados transversalmente ao eixo principal do polímero, enquanto que os lóbulos do *LUMO* são geralmente paralelos à cadeia. O processo de alongamento não tem forte influência na distribuição espacial dos *FMO*s, levando a mudanças significativas (na localização das funções de onda) apenas na iminência da ruptura. Tal efeito é mais evidente no *LUMO* do PT, PPV e PPy e *HOMO* da PANI, e pode levar à degradação das propriedades optoeletrônicas dos sistemas. Um efeito oposto é observado para

o *HOMO* (*LUMO*) do PT (PANI) para o qual maior deslocalização é observada em estruturas muito distorcidas, indicando um transporte melhorado de lacunas (elétrons) nos sistemas alongados. O PPV é mais sensível a pequenas deformações em relação às demais estruturas, porém não apresenta degradação intensa em altos níveis de deformação. Um comportamento semelhante do *LUMO* é notado em estruturas muito distorcidas de PT e PPy (Figs. 26b e d). Em geral, os resultados sugerem uma deterioração das propriedades optoeletrônicas para a maioria dos sistemas após 11% de estiramento.

4.1.3 Efeitos induzidos na absorção óptica e energia de ligação de éxcitons

A Figura 27 sumariza o comportamento do espectro de absorção óptica dos compostos em função do processo de deformação das cadeias.

Figura 27 - Resumo da evolução do espectro de absorção óptica ao longo do processo de estiramento: (a) PANI, (b) PT, (c) PPV e (d) PPy.



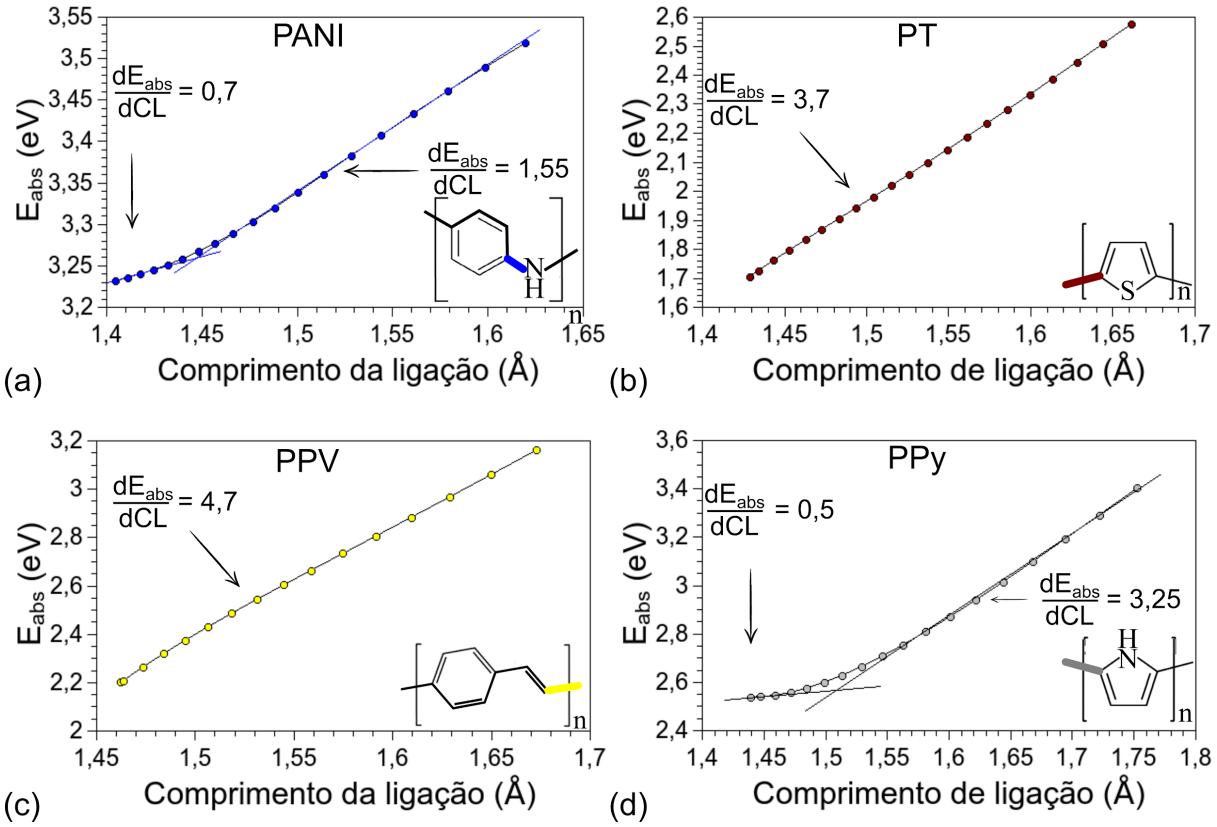
Fonte: Autor.

Efeitos hipsocrômicos são notados para todas as estruturas, os quais são compatíveis com o aumento relativo dos *gaps* eletrônicos apresentados na Figura 24. Efeitos mais intensos são notados para PT ($\Delta\lambda_{max}$~ 233 nm) e PPV ($\Delta\lambda_{max}$~ 170 nm), os quais são aproximadamente lineares com os níveis de deformação. *Blueshifts* (deslocamentos para menores comprimentos de onda) menos intensos (mas não lineares) são notados para PPy ($\Delta\lambda_{max}$~ 124 nm) e PANI ($\Delta\lambda_{max}$~ 32 nm) (ver Figura A5, Apêndice A). Na maioria dos casos os picos principais são governados por transições *HOMO-LUMO* ao longo dos processos de deformação, exceto para PT na iminência da ruptura (com uma contribuição significativa de *HOMO-LUMO+2*, vide Tabela A5, Apêndice A). O desvio para o azul dos picos principais é seguido por ligeiros aumentos das amplitudes relativas, o qual é contínuo para PANI até a ruptura. Os pequenos efeitos nas forças de oscilador (amplitudes) são compatíveis com as alterações pouco significativas notadas na distribuição espacial dos *FMO*s (vide Fig. 26) e, deste modo, na sobreposição dos orbitais. Em particular, é possível notar o aparecimento de picos de absorção secundários em menores comprimentos de onda durante os estiramentos (vide Tabelas A4-A7, Apêndice A), os quais estão associados a transições envolvendo diferentes níveis ao redor dos *FMO*s (*HOMO-n* e *LUMO+m*), sendo também compatível com a intensificação da DOS em torno dos níveis de fronteira (Fig. 25).

De fato, *blueshifts* significativos no espectro de absorção de dispositivos flexíveis à base de polímeros já foram relatados na literatura (CHEN et al., 2020; RUBNER, 1986), sendo principalmente associados ao rompimento de agregados na camada ativa dos dispositivos. Nossos resultados sugerem que um efeito semelhante pode ocorrer devido à redução do acoplamento eletrônico entre unidades adjacentes advindo da deformação mecânica das cadeias principais.

Visando melhor compreender o efeito das deformações nas propriedades ópticas dos compostos. Na Figura 28 é apresentada a relação entre os comprimentos de ligação (CL_n) associados à ruptura das cadeias (destacados nas estruturas em destaque) e os valores de E_{abs} obtidos para cada sistema em diferentes níveis de estiramento.

Figura 28 - Relações entre a energia de a transição vertical (E_{abs}) e o comprimento da ligação (CL) mais afetada no processo de estiramento: (a) PANI, (b) PT, (c) PPV e (d) PPy.

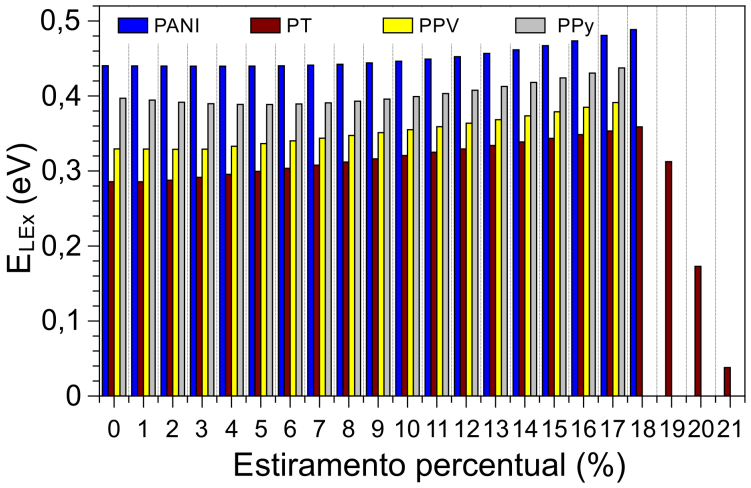


Fonte: Autor.

Em geral, nota-se uma dependência linear entre as energias de transição vertical e os comprimentos de ligação considerados, a qual é mais evidente para PT e PPV. No caso da PANI e do PPy, nota-se uma transição em ~1,45 Å e ~1,5 Å, respectivamente, a partir do momento em que passam a apresentar um comportamento linear semelhante aos demais sistemas. Este efeito, associado aos apresentados na Figura 27, sugere que a absorção óptica dos sistemas pode ser modulada via deformações mecânicas. Em particular, as deformações menores que 10% podem levar a mudanças de cerca de -15 nm (PANI), -112 nm (PT), -97 nm (PPV) e -56 nm (PPy) na posição do pico médio de absorção, sem alterações significativas do desempenho óptico. De fato, deformações desta ordem são factíveis em dispositivos reais. Por exemplo, (KIM et al., 2015) avaliaram a performance de OSCs flexíveis com alongamentos de até ~7% enquanto que (KALTENBRUNNER et al., 2012; LIPOMI et al., 2011) reportam dispositivos funcionais mesmo após estiramento superiores a 20%.

Na Figura 29 é apresentada a influência do estiramento na energia de ligação de éxcitons (E_{LEx}) para os diferentes sistemas.

Figura 29 - Evolução da energia de ligação do éxciton ao longo do estiramento das cadeias poliméricas.



Fonte: Autor.

Observe que os valores de E_{LEx} dos sistemas não modificados são compatíveis com aqueles esperados em polímeros orgânicos, ou seja, cerca de 0,3 eV (BRÉDAS et al., 2004; NAYAK, 2013; RUINI et al., 2002). Em particular, a seguinte ordem é observada: E_{LEx}(PT) < E_{LEx}(PPV) < E_{LEx}(PPy) < E_{LEx}(PANI), o que evidencia a aplicabilidade de PT e PPV em BHJ-OSCs. Para todos os sistemas, observa-se um aumento gradual das energias de ligação do éxciton, mesmo que com taxas distintas, até 17%. Para o PT nota-se uma diminuição rápida a partir de 18%, o que está em concordância com as mudanças observadas nos valores de E_{LUMO} (Fig. 24). Tal resultado sugere uma maior dificuldade de geração de portadores eletrônicos por fotoexcitação nos sistemas estirados, o que indica uma menor eficiência em OSCs devido ao processo de deformação.

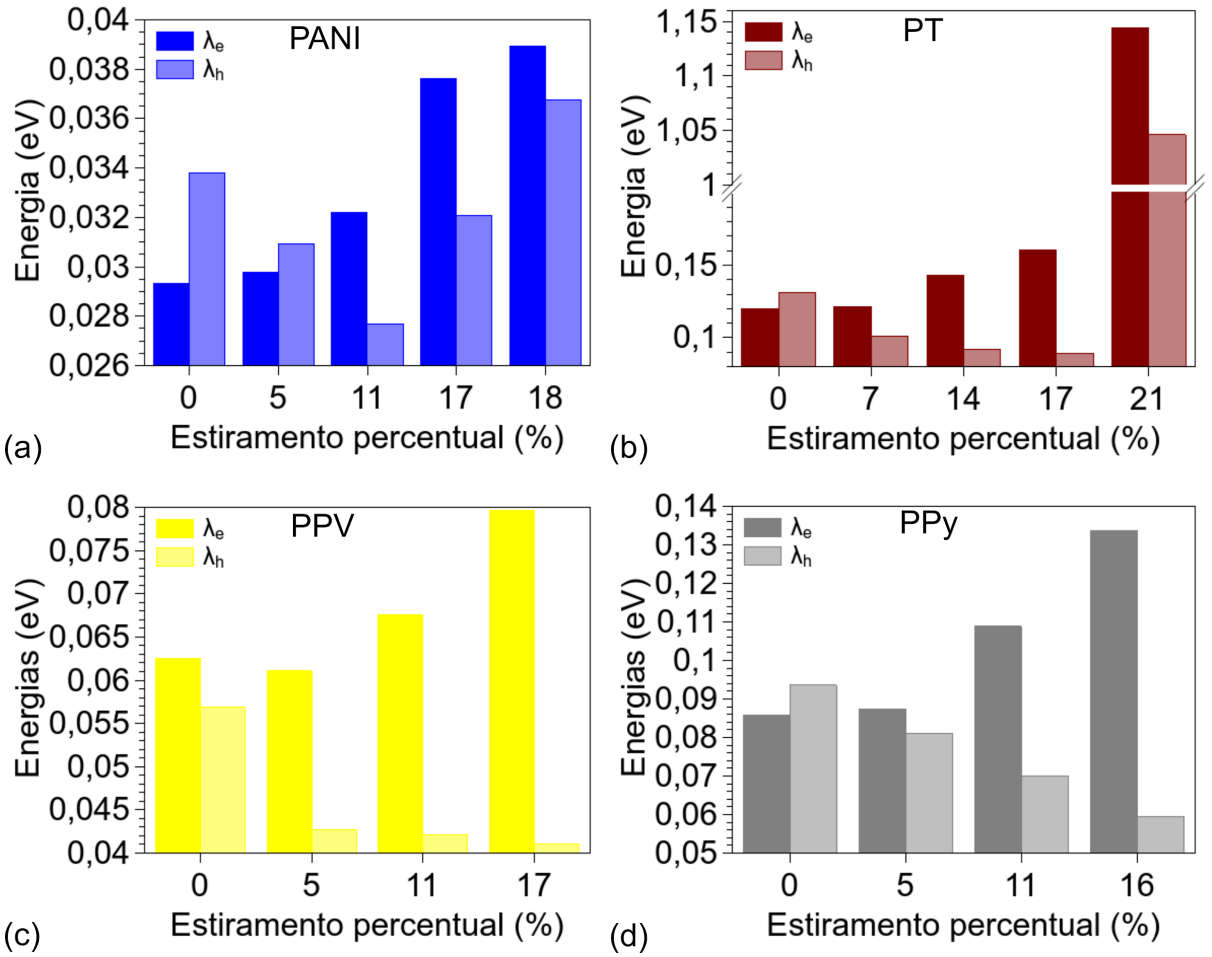
4.1.4 Efeitos induzidos nas energias de reorganização internas

Os parâmetros (λ_e) e (λ_h) carregam informações a respeito da energia associada ao processo relaxação conformacional das estruturas em estados iônicos e neutros. Deste modo, baixos valores de λ_e ou λ_h indicam uma predominância do transporte de elétron ou buracos nos compostos. A diminuição (aumento) desses

valores indicam o aumento (redução) da mobilidade de portadores de carga no material.

A Figura 30 sumariza a evolução da energia de reorganização dos sistemas ao longo do processo de estiramento. São apresentados os valores de energia de reorganização do sistema do PPy somente até os 16% de estiramento, uma vez que não foi possível alcançar os critérios de convergência desejados para o sistema catiônico além deste nível de deformação.

Figura 30 - Resumo da evolução da energia de relaxação dos sistemas ao longo do processo de estiramento: (a) PANI, (b) PT, (c) PPV e (d) PPy.



Fonte: Autor.

Estruturas não modificadas apresentam pequenas energias de reorganização (de 1 a 5 vezes a energia térmica à temperatura ambiente, kT_{300}). Energias muito pequenas são notadas para PANI, seguida pelo PPV, PPy e PT. Para a maioria dos sistemas, os valores de λ_e são ligeiramente inferiores a λ_h, exceto para PPV. Durante

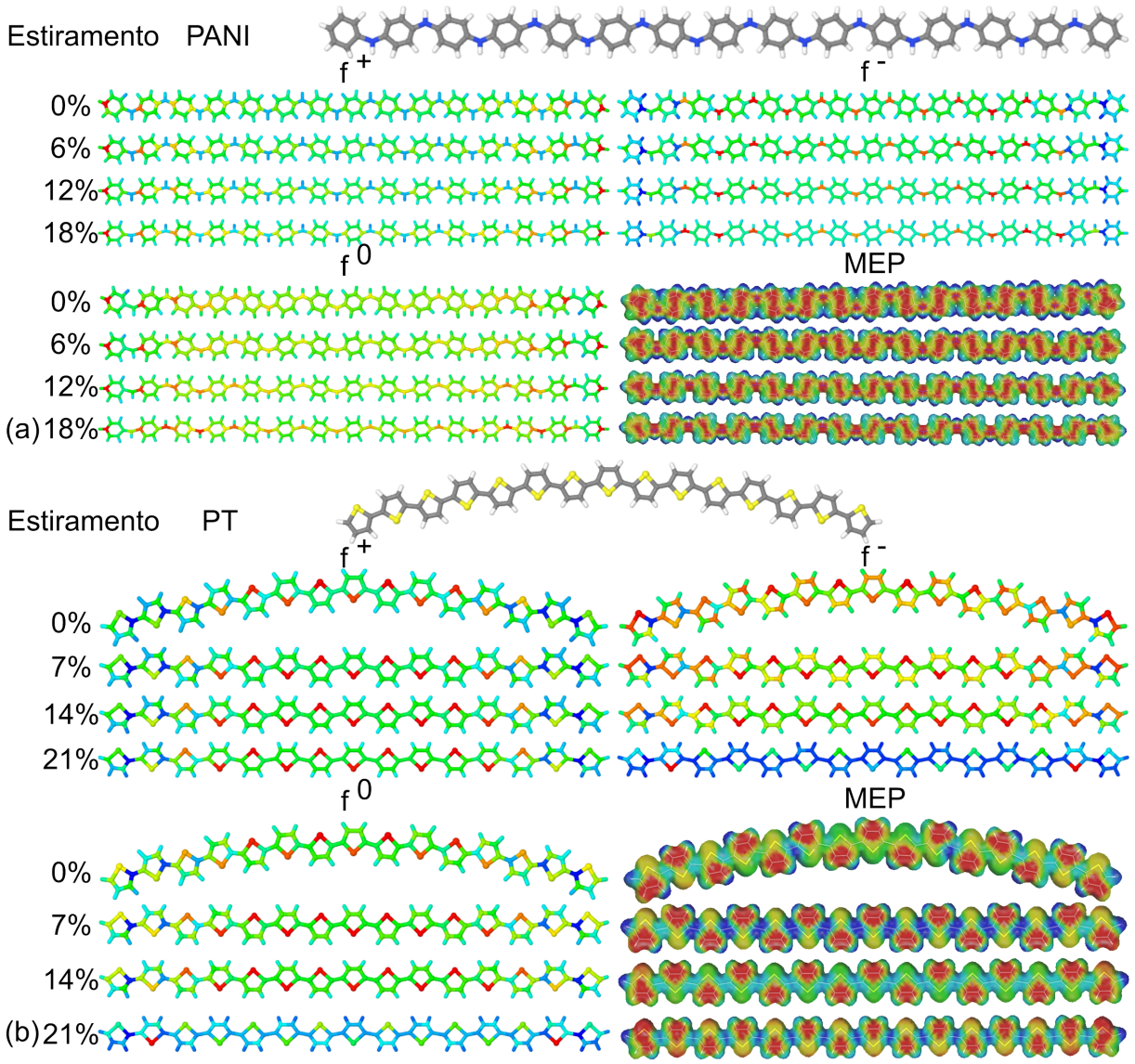
o processo de alongamento, nota-se uma redução gradativa dos valores de λ_h para todos os sistemas, o que é continuamente percebido para PPV e PPy até a ruptura. PANI e PT apresentam valor mínimo de λ_h a 11 e 17%, respectivamente, com aumento significativo após isso. Por outro lado, para todos os sistemas nota-se um aumento gradativo dos valores de λ_e ao longo do processo de estiramento. Esses resultados indicam que as deformações mecânicas podem melhorar (prejudicar) o transporte de buracos (elétrons) nesses materiais.

4.1.5 Efeitos induzidos na reatividade dos sistemas

A influência dos alongamentos mecânicos na estabilidade de dispositivos orgânicos é geralmente discutida em termos de características macroscópicas/morfológicas, como delaminação das camadas (emissoras, transportadoras, e eletrodos), formação de fissuras, fortes deformações laterais, limitações impostas por eletrodos pouco flexíveis, etc. (DUAN; UDDIN, 2020). No entanto, uma série de mecanismos nanoscópicos para degradação de polímero induzida por estresse também têm sido propostos (TYLER, 2004). Em particular, a variação exponencial do comprimento das ligações fortemente estiradas (Fig. 24) é compatível com uma evolução do tipo Zhurkov das taxas de degradação fotoquímica de polímeros estirados (ZHURKOV; KORSUKOV, 1974).

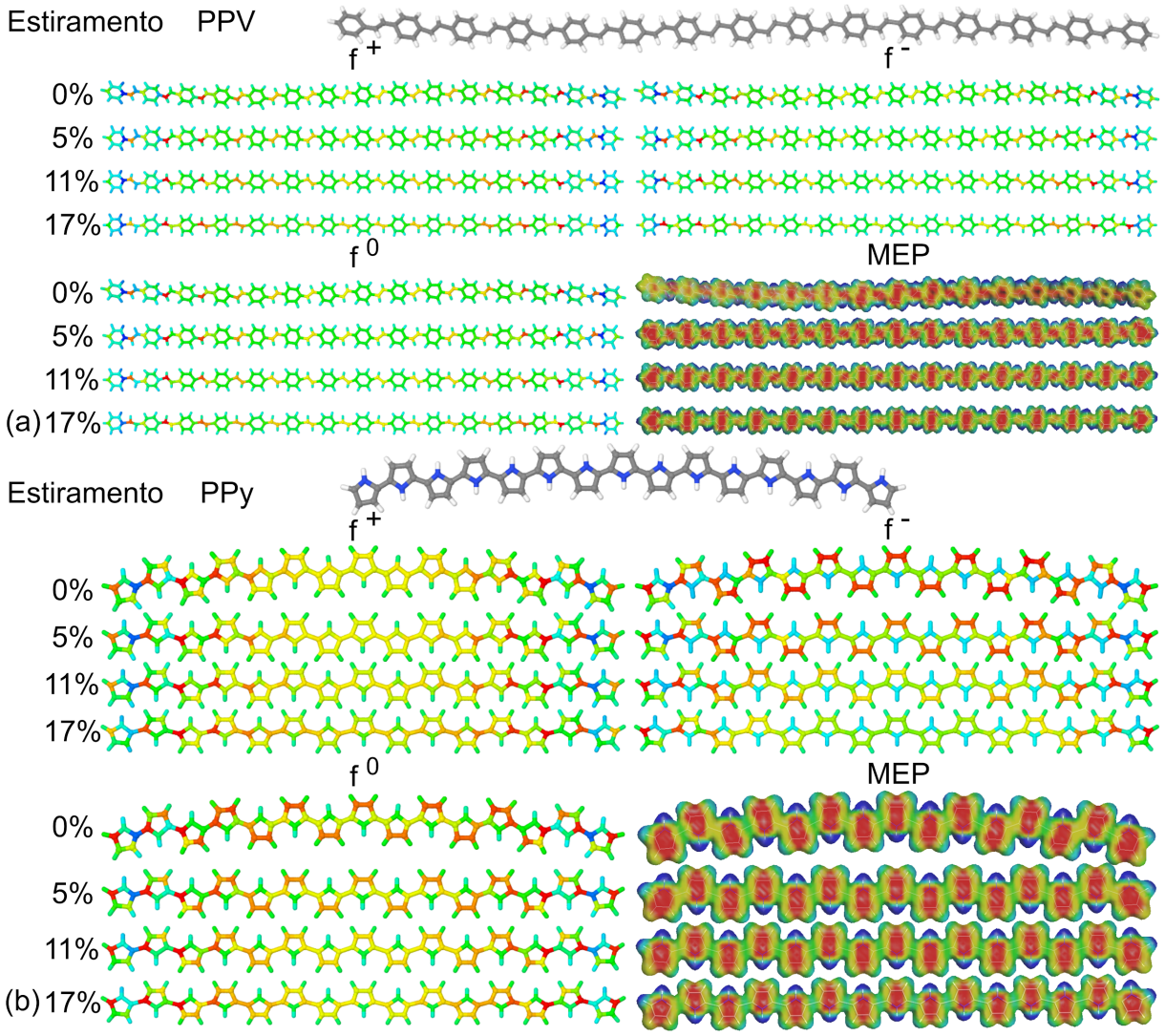
As Figuras 31 e 32 ilustram o efeito do estiramento na reatividade dos sistemas, descrito por meio da evolução dos CAFI. Sítios em vermelho e azul representam regiões de alta e baixa reatividade, as demais colorações indicam sítios com reatividade intermediária, seguindo uma escala RGB (vermelho - laranja - amarelo - verde - azul), um padrão similar é seguindo para os *MEP*s com as colorações em vermelho e azul delimitando regiões de maior e menor densidade eletrônica, respectivamente. Os índices f^+, f^- e f^0 indicam regiões com maior afinidade a agentes nucleofílicos, eletrofílicos e radicais livres, respectivamente.

Figura 31 - Resumo da evolução dos CAFI e MEP ao longo do processo de estiramento da (a) PANI e (d) PT.



Fonte: Autor.

Figura 32 - Resumo da evolução dos CAFI e MEP ao longo do processo de estiramento do (a) PPV e (b) PPy.



Fonte: Autor.

Com relação à Figura 31a, nota-se que a reatividade da PANI (em relação aos nucleófilos) está localizada principalmente nas regiões terminais, o que pode estar associado à forte capacidade de eletropolimerização deste polímero (LI et al., 2009). Alta reatividade é também observada sobre os átomos de hidrogênio, em relação a eletrófilos, a qual está associada ao processo de dopagem de leucoesmeraldina (MALHOTRA et al., 2015).

Para o PT (Fig. 31b) nota-se alta reatividade sobre os átomos de enxofre tanto com relação a agentes nucleófilos quanto eletrófilos, o que indica a plausibilidade de dopagem do tipo *p* e *n* por meio deste sítio, o que é compatível

com outros trabalhos (JAYASUNDARA; SCHRECKENBACH, 2020; KALONI; SCHRECKENBACH; FREUND, 2015).

Para o PPV (Fig. 32a) nota-se alta reatividade sobre os grupos vinílicos em todos os casos, a qual não é sensível às deformações mecânicas realizadas sobre as cadeias, e pode explicar as conhecidas rotas de degradação deste polímero por diversos mecanismos (BRONZE-UHLE et al., 2011; CHAMBON et al., 2007, 2008; SEZEN et al., 2011).

Por fim, o PPy (Fig. 32b) apresenta alta reatividade nas posições 3-4 (com relação a eletrófilos) e na posição 2 (para nucleófilos), as quais são compatíveis com os mecanismos de transferência de carga/processos de dopagem propostos na literatura (JAYASUNDARA; SCHRECKENBACH, 2020; LE; KIM; YOON, 2017; OHTSUKA, 2012).

A variação mais significativa nos MEPs é a redução da densidade eletrônica entre as unidades monoméricas das cadeias principais durante o processo de alongamento. Assim como no PPV, o PPy não apresenta variações na concentração eletrônica dos anéis ao longo do processo de estiramento.

4.2 Compostos Fulerênicos

4.2.1 Efeito das deformações nas propriedades estruturais

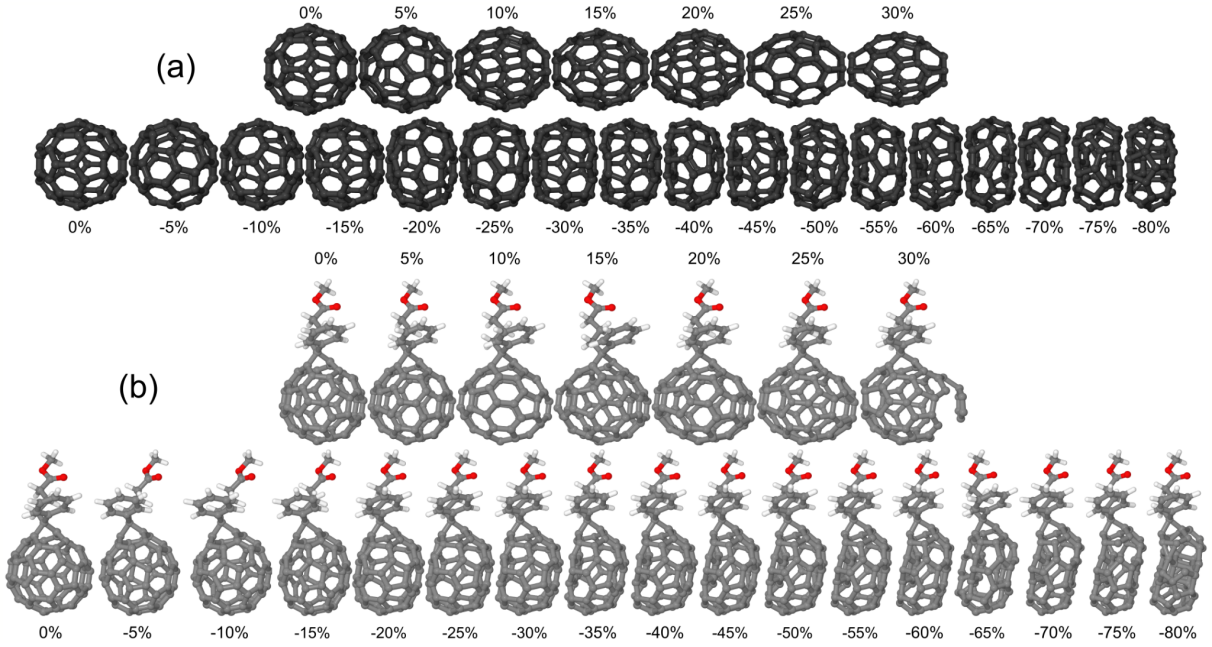
A Tabela 2 sumariza dados estruturais e eletrônicos das geometrias otimizadas do C_{60} e PCBM (estruturas não modificadas). De fato, há uma variação considerável entre os valores HOMO-LUMO relatados por meio de abordagens teóricas distintas (BALANAY; KIM, 2011; PEACH et al., 2007; ROSTAMI; HOSSEINIAN; MONFARED, 2018; WONG; HSIEH, 2010; WONG; PIACENZA; SALA, 2009), contudo os valores obtidos são compatíveis com os relatados na literatura (AKAIKE et al., 2008; BENNING et al., 1992; KROTO et al., 1985; LI, 2012; YOSHIDA, 2014). Apesar dos valores absolutos da energia dos FMO serem dependentes das abordagens utilizadas, cálculos adicionais conduzidos para o fulereno distorcido indicam que as mudanças relativas induzidas por deformações estruturais são insensíveis às metodologias empregadas (vide Tabela B1, Apêndice B).

Tabela 2. Dados estruturais e eletrônicos das estruturas otimizadas não modificadas do C_{60} e PCBM.

Composto	d_0 (Å)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_{gap} (eV)	E_{abs} (eV)	Energia de ligação do éxciton (eV)
C_{60}	6,522	-6,244	-3,377	2,867	2,209	0,659
PCBM	6,558	-6,006	-3,238	2,768	2,144	0,624

A Figura 33 ilustra as geometrias obtidas depois das deformações estruturais e otimização parcial da geometria. Ambas as estruturas rompem a 30% de estiramento e apresentam colapso a 80% de compressão (-80%) com a formação de ligações químicas entre as faces hexagonais opostas. Duas transições estruturais intermediárias são percebidas em torno de 30 e 60%, com alteração significativa das concavidades locais das estruturas (lado esquerdo e direito viram às avessas). Essa transição é mais abrupta para o C_{60} (estruturas para -1% a -4% não são mostradas por simplicidade).

Figura 33 - Estruturas de (a) C_{60} e (b) PCBM após deformação e otimização parcial das geometrias.

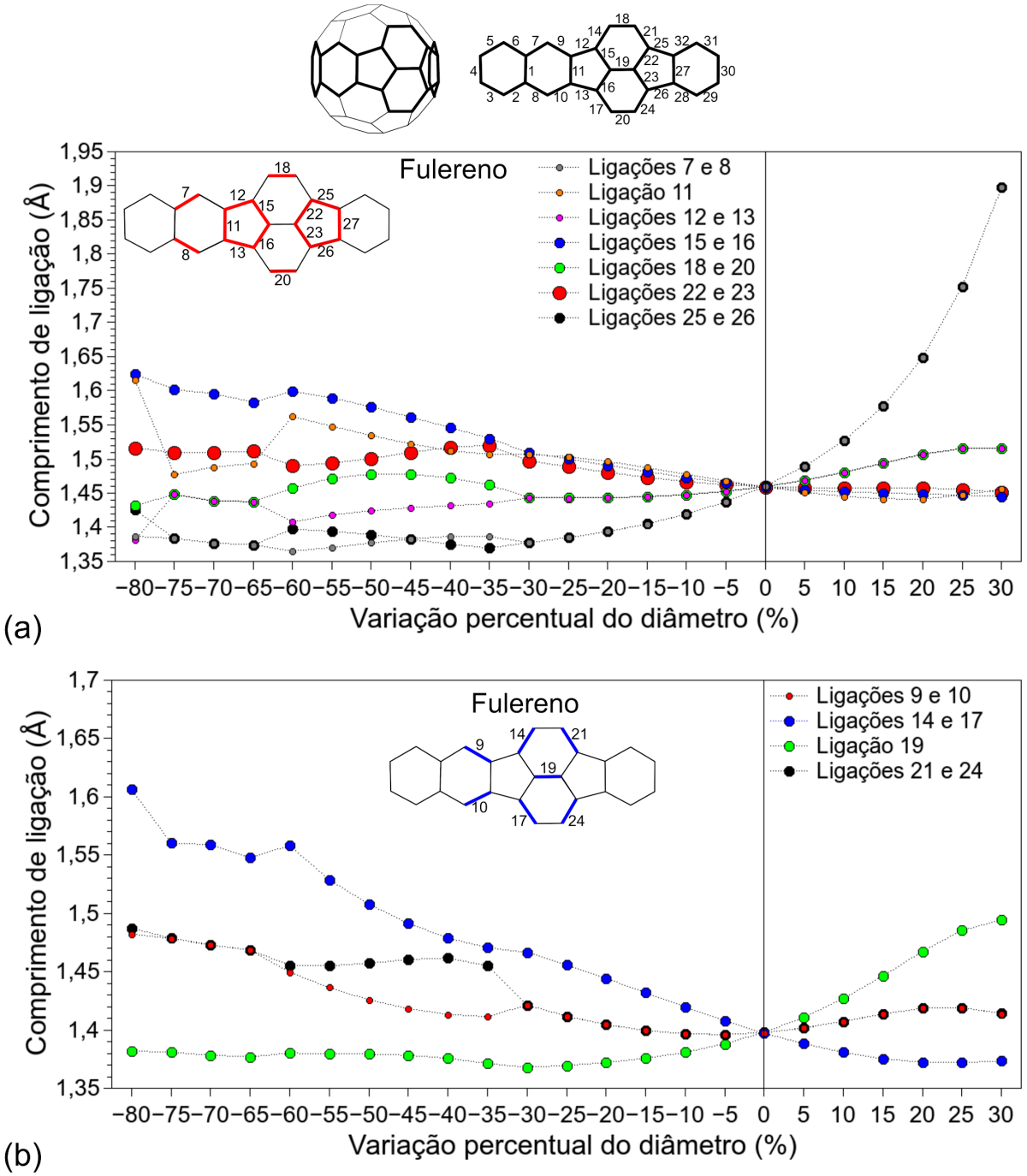


Fonte: Autor.

As Figuras 34 e 35 resumem as mudanças médias nas ligações atômicas devido ao processo de estiramento/compressão (as linhas verticais indicam a configuração dos sistemas não modificados). Os padrões bidimensionais enumerados (Figs. 34a e 35a) representam as ligações relevantes que estão conectadas às bases de suporte hexagonais. Para facilitar a análise, os dados

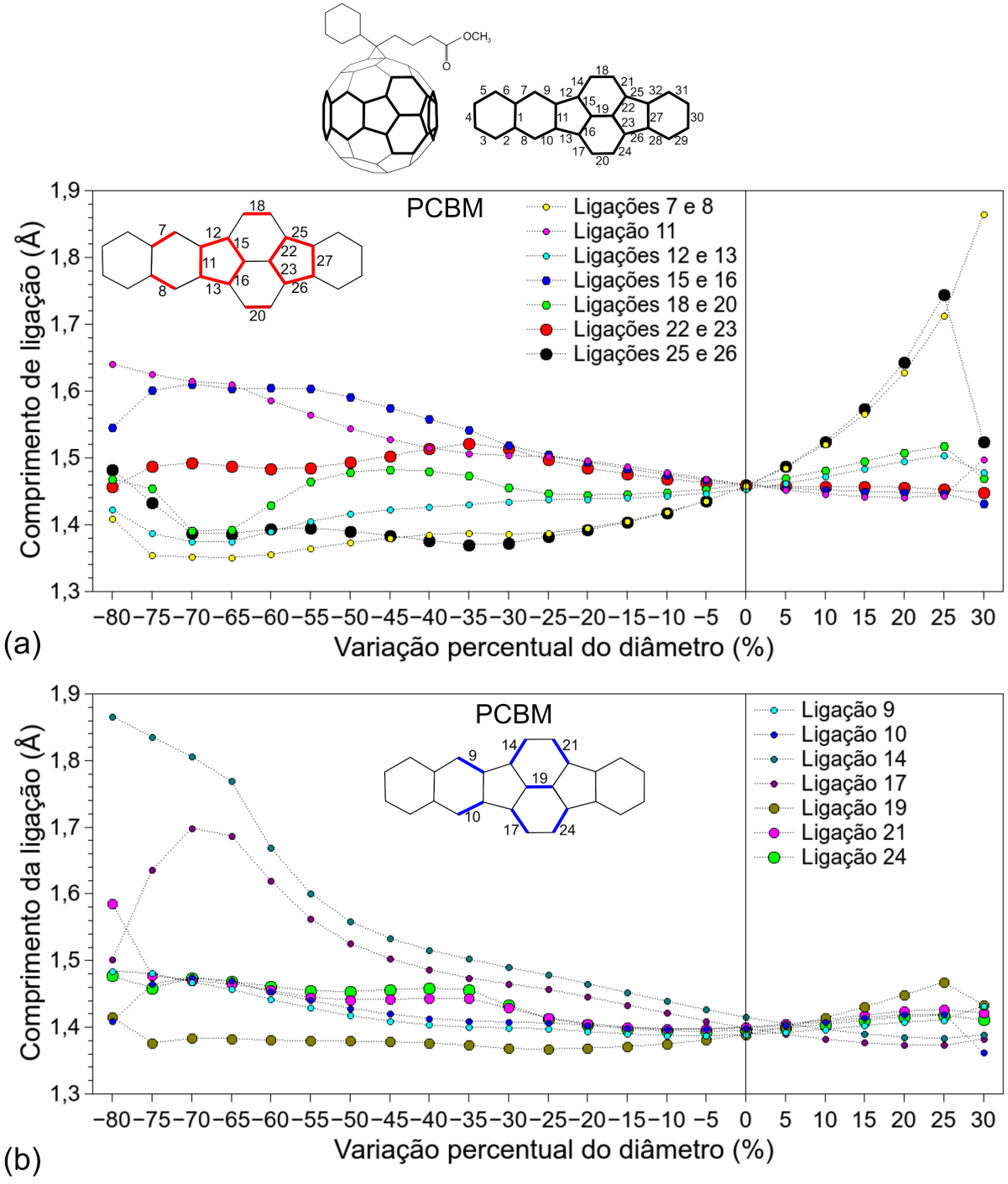
obtidos são apresentados separadamente em 2 casos: a) ligações carbono-carbono simples (~1,45 Å), destacadas em vermelho e b) ligações carbono-carbono duplas/ressonantes (~1,40 Å), destacadas em azul. As alterações associadas às faces de suporte hexagonais são apresentadas no Apêndice B (Figura B1).

Figura 34 - Representação da estrutura e numeração dos átomos do C_{60}. Mudanças médias induzidas nos comprimentos das ligações químicas do C_{60}: (a) para ligações carbono-carbono simples e (b) duplas.



Fonte: Autor

Figura 35 - Representação da estrutura e numeração dos átomos do PCBM. Mudanças médias induzidas nos comprimentos das ligações químicas do PCBM: (a) para ligações carbono-carbono simples e (b) duplas.



Fonte: Autor.

Em geral, nota-se uma distinção clara na resposta das ligações simples (Figs. 34a e 35a) e ligações duplas (Figs. 34b e 35b) durante o estiramento/compressão. As ligações CC mais fracas apresentam um aumento mais significativo durante os processos de estiramento do que ligações as mais fortes, um efeito oposto é

observado para a compressão. Vale ressaltar que as ligações ao redor das bases hexagonais (**7**, **8**, **25** e **26**) apresentam alongamentos (no caso do estiramento, com a ruptura após 30%) e contrações (no caso da compressão) mais intensos. Esses efeitos também são notados para a ligação **19**, a qual está alinhada com o eixo de deformação. Por outro lado, ao considerar as duas bases de suporte hexagonais como pólos, as ligações localizadas em torno do equador do fulereno (ligações **14** e **17**) também atuam como centros de tensão; tais ligações contraem-se durante o estiramento e alongam-se durante a compressão. As demais ligações (**11**-**13**, **15**, **16**, **18**, **20**, **22** e **23**) mantêm seus comprimentos próximos aos originais. Como esperado, nenhuma mudança significativa é observada nas ligações internas das bases hexagonais (vide Figura B1, Apêndice B).

No caso do C_{60}, observa-se que a maioria das ligações apresenta uma resposta uniforme para deformações entre -30% e 30%. Com 30% de compressão (denotado como -30%) a estrutura atinge a compressão máxima antes do primeiro colapso (vide Fig. 33a), alterando as respostas para a maioria das ligações. Tal resultado é compatível com dados reportados por (LI; ZHANG, 2008), que indicam uma mudança abrupta nas propriedades de transporte de carga do C_{60} após 30% de compressão, bem como uma interação mais forte entre os átomos localizados na região equatorial da estrutura. Após 60% de compressão nota-se uma variação da concavidade na face oposta da estrutura, e o padrão inicialmente observado (para compressões inferiores a 30%) é parcialmente restaurado. Tal comportamento é evidente para as ligações **9**, **10**, **21** e **24**. Um comportamento semelhante é observado para PCBM, porém a segunda transição ocorre somente após 65% da compressão, sendo um processo menos uniforme, devido à presença da ramificação.

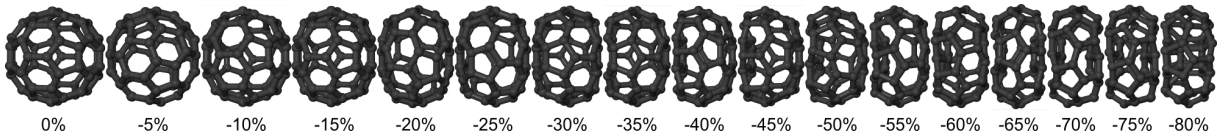
Regimes semelhantes durante o processo de compressão foram também reportados por Shen, com alterações significativas das propriedades eletrônicas do fulereno (estimadas em nível semi-empírico) a 30% de deformação, o que reforça os resultados aqui apresentados (SHEN, 2006, 2007a, 2007b). Cabe ressaltar, no entanto, que uma vez nestes trabalhos as compressões são induzidas via dinâmica molecular pela aproximação de átomos de carbono em faces opostas (não pela aproximação dos planos) do C_{60}, algumas diferenças nas transições são esperadas.

A Tabela B2 (Apêndice B) ilustra os principais parâmetros associados às propriedades mecânicas estimadas para os compostos. De fato, estudos acerca das propriedades mecânicas de fulerenos têm sido reportados na literatura (BRENNER et al., 1991; SHEN, 2006, 2007a, 2007b; ZHANG et al., 2003). Em geral, dada a dificuldade de se conduzir estudos experimentais em moléculas individuais, as características mecânicas do C_{60} são comumente avaliadas por meio de simulações de dinâmica molecular e cálculos de estrutura eletrônica (AMER; MAGUIRE, 2009; BRENNER et al., 1991; SEO; KIM, 2020; SHEN, 2007b; WANG et al., 2007). Seo e Kim (2020) relatam deformações elásticas de até 5,49 Å (~79%) para C_{60}, o que leva a uma força de repulsão de cerca 20 nN, compatível com os resultados aqui apresentados (18,7 nN para compressão de 80%). Wang et al. (2003) relatam uma constante elástica do C_{60} para 5% de compressão (alongamento) de 247 (274,6) nN/nm, que não difere consideravelmente de nossos resultados, 230 (286,7) nN/nm. Uma constante elástica semelhante para o estiramento do C_{60} também é relatada por Ghavanloo et al. (2018) via modelos contínuos (260 nN/nm) (GHAVANLOO; IZADI; NAYEBI, 2018).

4.2.2 Efeitos induzidos nos níveis de energia de fronteira

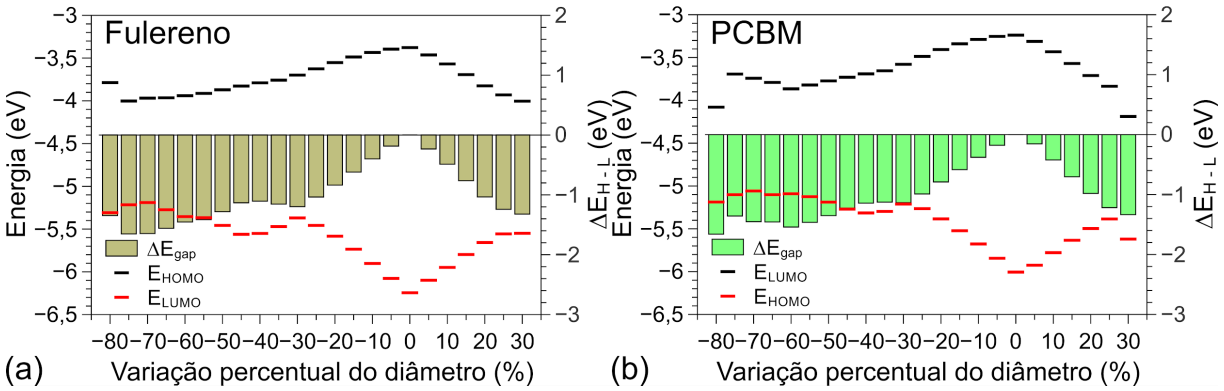
A Figura 37 apresenta as mudanças induzidas pelo processo de deformação na energia dos FMOs (HOMO e LUMO) e *gaps* eletrônicos (E_{gap}) para C_{60} e PCBM (para uma maior compreensão acerca dos diferentes regimes, apresenta-se um sumário das alterações estruturais na Fig. 36).

Figura 36 - Evolução das estruturas durante o processo de compressão do C_{60}.



Fonte: Autor.

Figura 37 - Mudanças induzidas nos níveis de energia da fronteira e *gaps* eletrônicos do (a) C_{60} e (b) PCBM por deformação estrutural.



Fonte: Autor.

De forma geral, as mesmas tendências são notadas para ambos os compostos, com uma redução dos valores de E_{LUMO} e E_{gap} , e aumento do E_{HOMO} tanto para o processo de compressão como de alongamento. As mudanças observadas apresentam uma dependência com os regimes conformacionais identificados nas Figs. 34 e 35: *i)* mudanças homogêneas e simétricas são notadas entre -30 a +30%; *ii)* um comportamento transiente é percebido entre -30 e -60% para os HOMOs, com um ponto crítico em torno de -40%, indicando a relevância das mudanças na concavidade das faces do fulereno (ver Fig. 36); *iii)* após -60% não é possível identificar uma tendência clara até o colapso das estruturas. A evolução da E_{LUMO} segue uma função bem comportada para variações percentuais positivas e negativas.

Um estreitamento do gap eletrônico durante a compressão do C_{60} semelhante ao observado na Figura 37 é relatado por outros autores (JOACHIM et al., 1995; LI; ZHANG, 2008; SHEN, 2007a; YANG; LIU; GAO, 2013). Em particular, as simulações conduzidas por (JOACHIM et al., 1995) e (YANG; LIU; GAO, 2013) associam o aumento do E_{HOMO} e a redução do bandgap com o aumento da condutância elétrica do material durante a compressão.

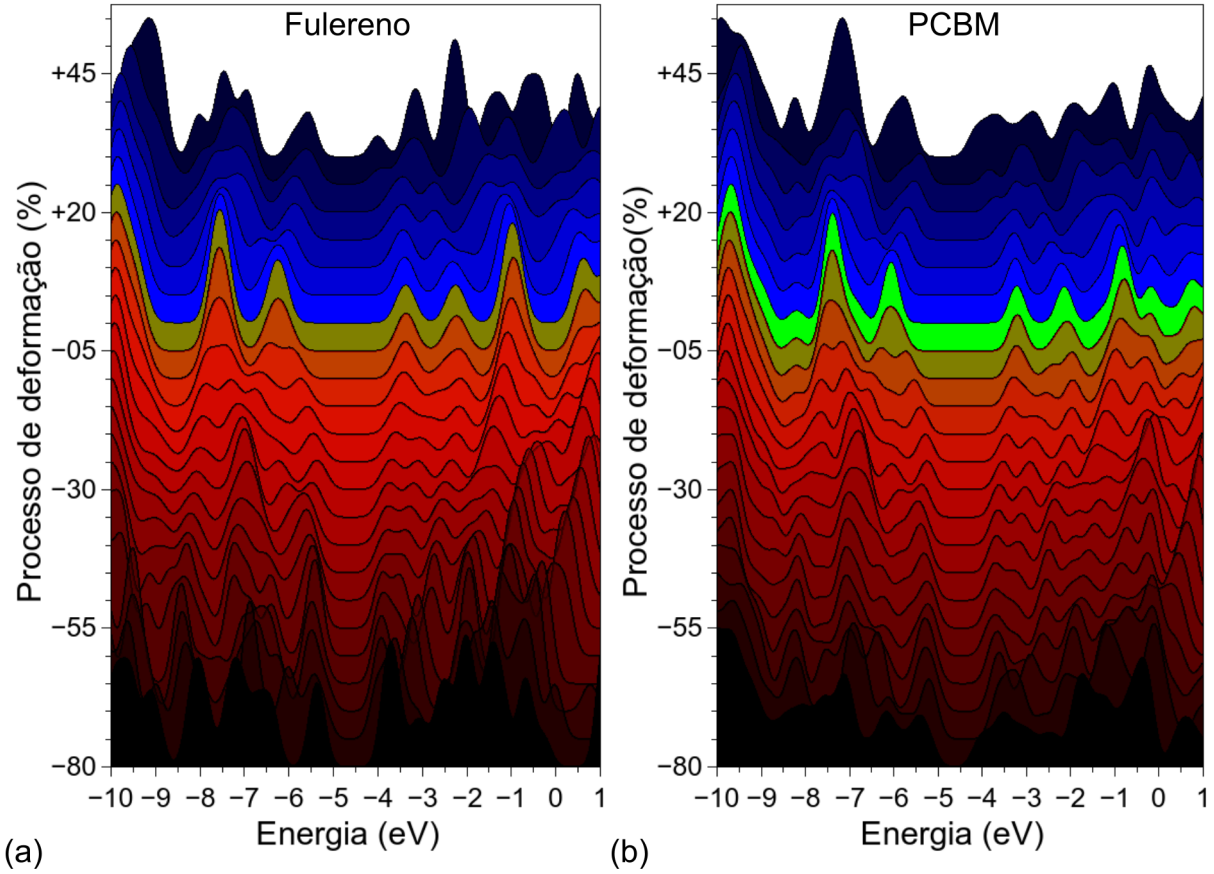
Para pequenas compressões (entre -1 e -5%) nota-se um aumento das energias do *HOMO* (de até 0,18 eV para ambos os compostos), com variações muito pequenas no *LUMO* (menores que 0,02 eV), levando a uma leve redução do *gap* (vide Figura B3, Apêndice B). De fato, ligeiras deformações da simetria esférica do fulereno observadas em compósitos polímero/C_{60} por meio de estudos de

ressonância nuclear (YANG; HU; HEEGER, 2006). Mudanças no deslocamento químico dos átomos de carbono indicam que pequenas deformações estruturais ocorrem no C_{60} após tratamento térmico na presença de polímeros ramificados, o que tem sido atribuído à interação das ramificações do polímero com os fulerenos. Cálculos preliminares dos deslocamentos químicos de carbono no C_{60} levemente comprimido (vide Apêndice B, Figura B4) sugerem que as mudanças experimentalmente observadas (da ordem de 2 ppm) são compatíveis com deformações estruturais entre 1 ou 2%. Tais deformações estão associadas a variações de até 0,07 eV nos valores de E_{HOMO} e E_{gap}, sugerindo um efeito muito pequeno no desempenho de BHJ-OSCs nessas condições (vide a discussão apresentada na Seção 4.3.2 e Seção B3, Apêndice B, para maiores detalhes).

Além disso, as pequenas mudanças relativas observadas em sistemas estirados a 5% (ΔE_{HOMO}= +0,18 e ΔE_{LUMO} = -0,02 eV) sugerem que o alongamento induzido por laser relatado por (FUEST et al., 2019) dificilmente poderia ser empregado para caracterização *in situ* do desempenho elétrico do C_{60} deformado em BHJ-OSCs. Neste trabalho, um alongamento de até 6% da estrutura do fulereno foi associado a campos intensos de laser; os resultados aqui apresentados sugerem que tais efeitos transitórios podem levar a reduções de cerca de 8% no V_{OC} para sistemas baseados em C_{60}/PCBM e típicos polímeros doadores (vide Figs 49 e 50, Seção 4.3.2), o que não é tão expressivo.

Para melhor investigar o efeito das deformações estruturais na composição dos estados eletrônicos dos sistemas, as DOS em torno dos *FMO*s dos compostos são apresentadas na Figura 37. As curvas em mostarda (Fig. 38a) e verde (Fig. 38b) representam, respectivamente, as DOS do C_{60} e PCBM não modificados, sendo que as curvas acima (em azul) e abaixo (em vermelho) representam estruturas estiradas e comprimidas, respectivamente.

Figura 38 - Mudanças induzidas nas DOS de (a) C_{60} e (b) PCBM por deformações estruturais.

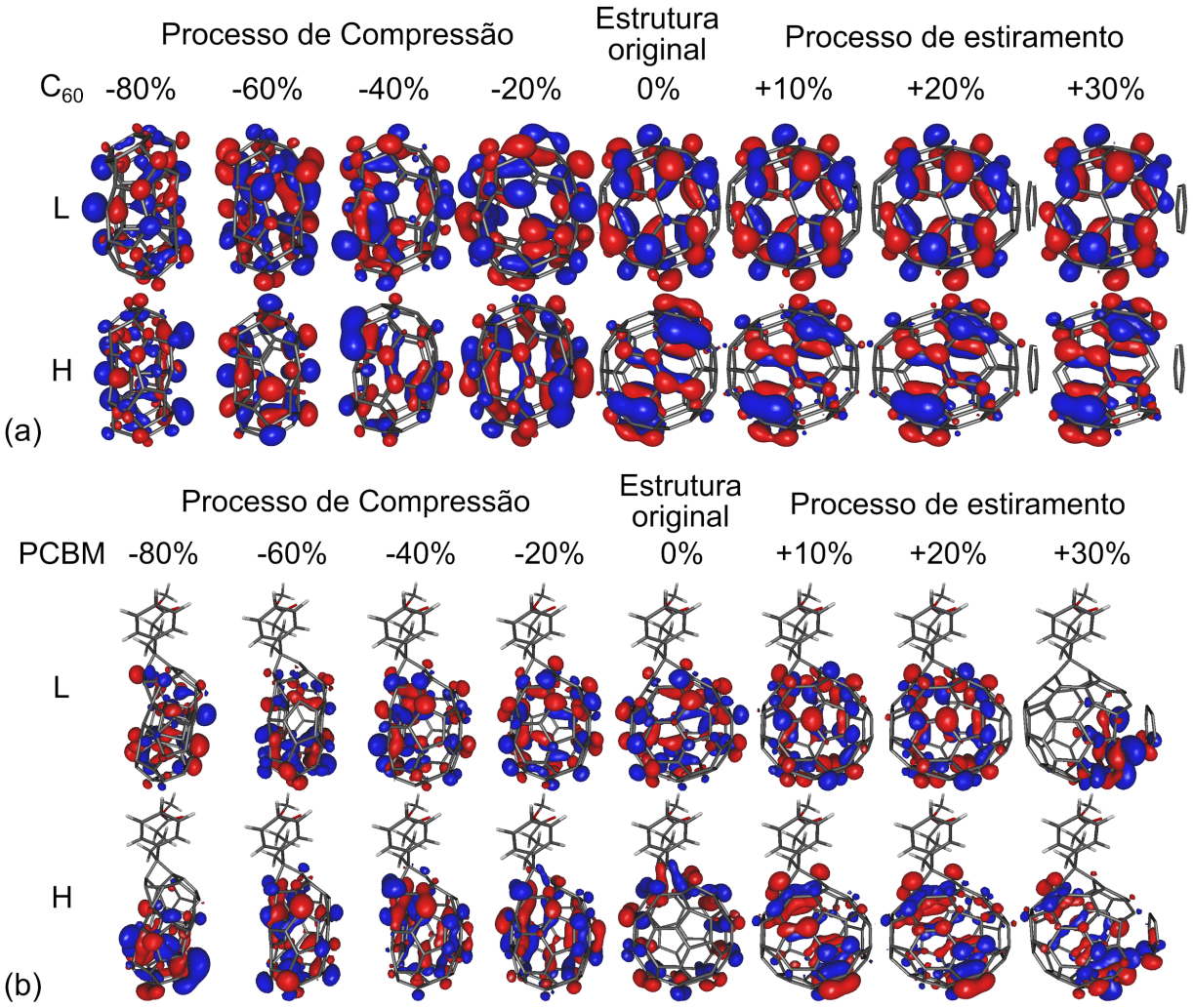


Fonte: Autor.

Os *FMO*s seguem as tendências mostradas na Fig. 37, os níveis em torno de *HOMO* e *LUMO* (*HOMO-n* e *LUMO+m*) tendem a se aproximar dos orbitais de fronteira, aumentando a densidade de estados ao redor dos *gaps* eletrônicos, principalmente durante o processo de compressão. Um efeito semelhante foi identificado em outros trabalhos para C_{60} (SHEN, 2007a; YANG; LIU; GAO, 2013).

A Figura 39 traz informações acerca da influência do processo de deformação na distribuição espacial dos *FMO*s (orbitais de Kohn-Sham, KS). *L* e *H* representam dados relativos ao *LUMO* e *HOMO*, respectivamente.

Figura 39 - Resumo da evolução da localização espacial dos orbitais de fronteira do (a) C_{60} e (b) PCBM, durante o processo de deformação.



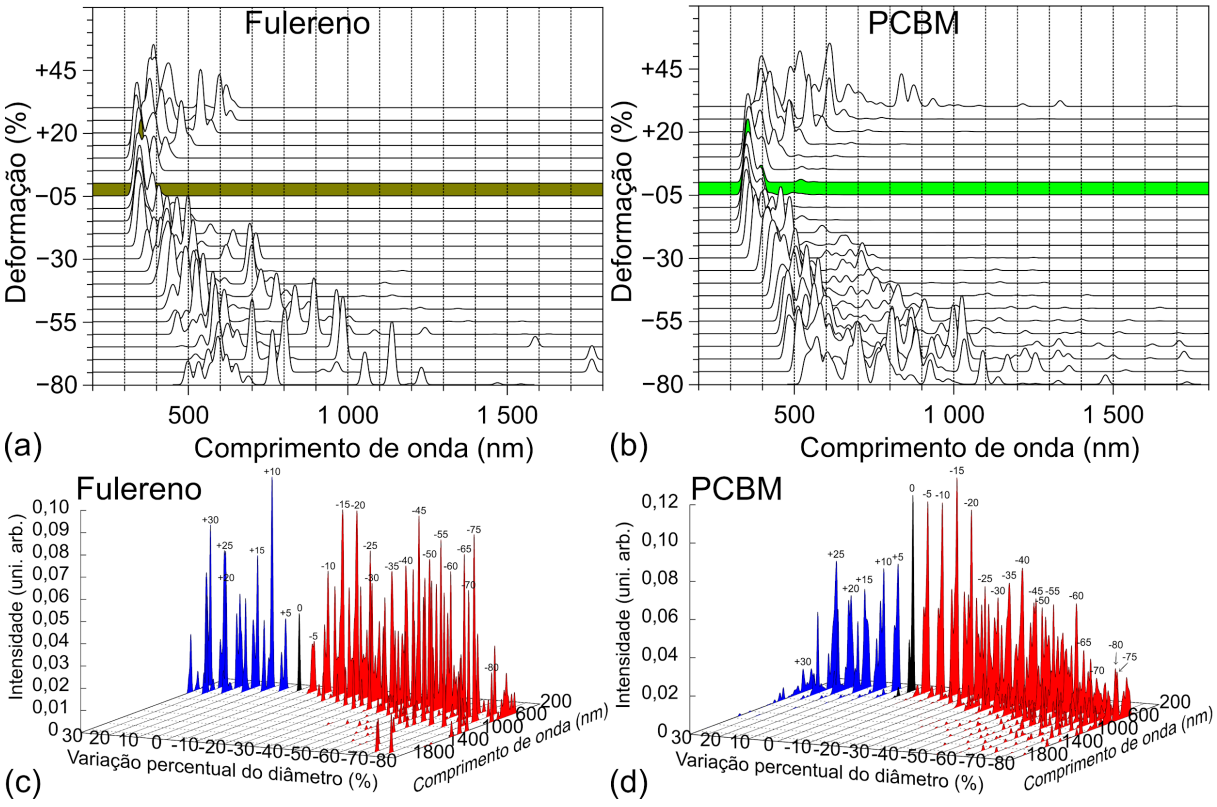
Fonte: Autor

Em geral, nenhuma mudança significativa é observada nos *FMO*s durante os processos de estiramento para ambos os compostos, até a ruptura das estruturas. No que tange à compressão, é possível notar um deslocamento dos orbitais de KS (principalmente do *HOMO*) logo no início da deformação. Ao longo do processo de compressão, principalmente após a primeira transição da concavidade, os orbitais ficam centrados sobre as regiões mais afetadas, o que torna-se mais evidente aos -60% e -65%, quando a face oposta também é invertida ao avesso. Para o PCBM pode-se observar que o orbital *LUMO* se distribui sobre a estrutura principal (C_{61}) ao longo do processo de estiramento, porém, na iminência da ruptura eles se movem para a região de rompimento, o *HOMO* se comporta de maneira semelhante, mas os efeitos de localização não são tão evidentes.

4.2.3 Efeitos induzidos na absorção óptica e energia de ligação de éxcitons

Devido à presença de um grande número de estados excitados escuros entre os dez primeiros estados excitados do C_{60} (*dark states*, com forças de oscilador muito baixas), optou-se por se calcular 50 estados excitados para ambos os sistemas. As Figuras 40a-b apresentam os picos de absorção em todos os estágios de deformação com intensidades normalizadas, a evolução dos espectros não normalizados é apresentada nas Figuras 40c-d. Detalhes acerca das transições envolvidas são apresentados nas Tabelas B3 e B4 no Apêndice B.

Figura 40 - Espectro de absorção óptica ao longo do processo de deformação: (a, c) para o C_{60} e (b, d) para o PCBM; (a) e (b) todos picos de absorção normalizados, (c) e (d) todos os picos de absorção não normalizados.



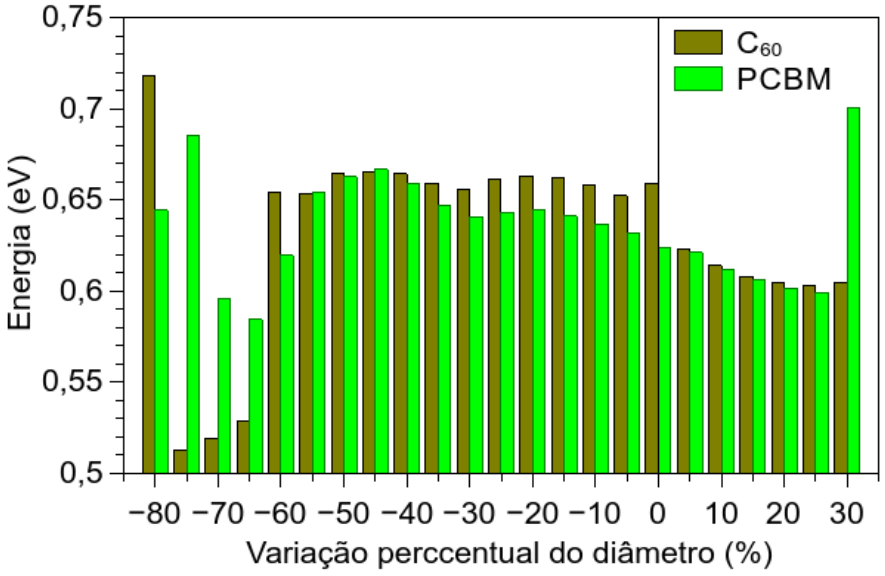
Fonte: Autor.

De fato, ambos os sistemas apresentam baixa absorção óptica na faixa do visível, com uma série de estados escuros de baixa energia (ou seja, $f_{osc} < 0{,}001$, ver Tabelas B3 e B4, Apêndice B). Compostos não modificados apresentam picos principais em ~350,9 nm (C_{60}) e ~559,8 nm (PCBM) (Figs. 40a e b) com baixas amplitudes, as quais são compatíveis com dados reportados na literatura (COOK et

al., 2007; HIRSCH; BRETTREICH, 2005; LIU et al., 2006; MÜLLEROVÁ et al., 2016; SAVENIJE et al., 2004; VANLAEKE et al., 2006). Para ambos os sistemas, nota-se um desvio dos picos principais para o vermelho (até ~1138,6 nm) (Fig. 40c), seguido pela degradação das propriedades ópticas em níveis de deformação muito elevados (com efeitos mais efetivos para PCBM) (Fig. 40d). É interessante notar que pequenas deformações no C_{60} levam a maiores intensidades de absorção (tanto na compressão quanto no estiramento) (Figura 40c), enquanto as propriedades ópticas do PCBM são degradadas após qualquer nível de estiramento (compressão) superiores a 25% (-20%).

Apesar da pequena probabilidade de formação de éxcitons nos fulerenos (SCHOLES; RUMBLES, 2006), dado o efeito expressivo das deformações estruturais nos níveis de energia *FMO* (Fig. 37) e nos espectros de absorção óptica dos sistemas (Fig. 40). Espera-se que os processos de estiramento/compressão desempenhem alguma influência na dinâmica dos excitons nas estruturas. Por esta razão, as energias de ligação de excitons (E_{LEx}) foram estimadas para cada nível de deformação, conforme ilustrado na Figura 41.

Figura 41 - Evolução das energias de ligação do éxcitons ao longo do processo de deformação.



Fonte: Autor.

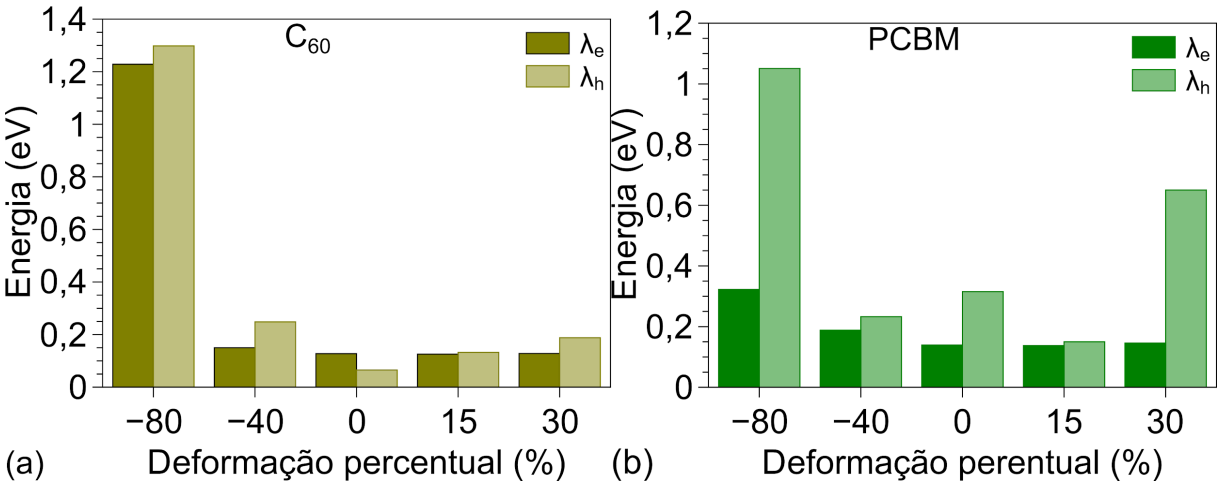
Para ambos os sistemas verifica-se que os valores de E_{LEx} diminuem durante o processo de estiramento. Pequenas variações são notadas durante a compressão

do C_{60} entre 0 e 60% (-60%), enquanto um aumento menos expressivo é notado para o PCBM entre 0 e 45% de compressão. Mudanças nas tendências são observadas em torno de 30 e 60% de compressão, quando alterações significativas das concavidades do fulereno são notadas (ver Fig. 36).

4.2.4 Efeitos induzidos nas energias de reorganização internas

As Figura 42a e b mostram as variações da energia de reorganização dos Fulereno C_{60} e PCBM devido ao processo de deformação.

Figura 42 - Evolução das energias de relaxação do (a) C_{60} e (b) PCBM ao longo do processo de deformação.



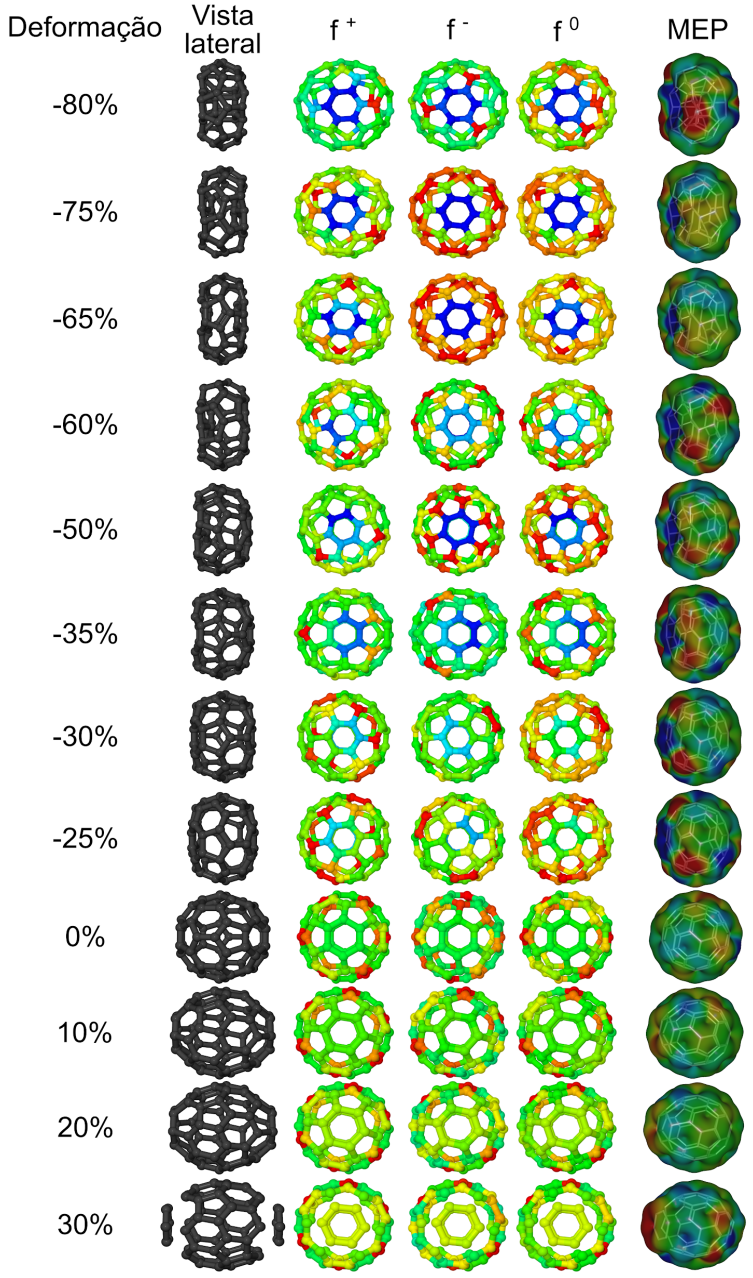
Fonte: Autor.

De forma geral, a taxa de transferência de elétrons (buracos) é inversamente proporcional à energia de reorganização λ_e (λ_h), e modo que, quanto maiores estes valores, menos efetivo é o transporte de portadores de carga (OLIVEIRA; LAVARDA, 2016). Ao longo do processo de deformação do C_{60}, nota-se um aumento nos valores de λ_h, com pequenas alterações para λ_e (pelo menos para até -80%) o que sugere uma redução na mobilidade dos buracos no sistema, com predominância de transporte de elétrons. Um resultado anômalo é obtido para o PCBM (Fig. 42b) com um ligeiro aumento de λ_e e um comportamento transiente de λ_h. Em geral, para ambos os sistemas nota-se um efeito mais pronunciado na condutividade de buracos, com pequenas alterações associadas aos elétrons.

4.2.5 Efeitos induzidos na reatividade dos sistemas

Os CAFIs evidenciam os átomos mais reativos em relação a agentes externos nucleofílicos (f^+), eletrofílicos (f^-) e radicais livres (f^0), também são apresentados os *MEP*s no sentido de se identificar possíveis interações eletrostáticas. As Figuras 43 e 44 sumarizam, respectivamente, as mudanças na reatividade local do C_{60} e PCBM ao longo do processo de estiramento/compressão das estruturas. Maiores detalhes são apresentados no Apêndice B (Seção B5).

Figura 43 - Resumo da evolução dos CAFI e MEP do C_{60} ao longo do processo de deformação.



Fonte: Autor.

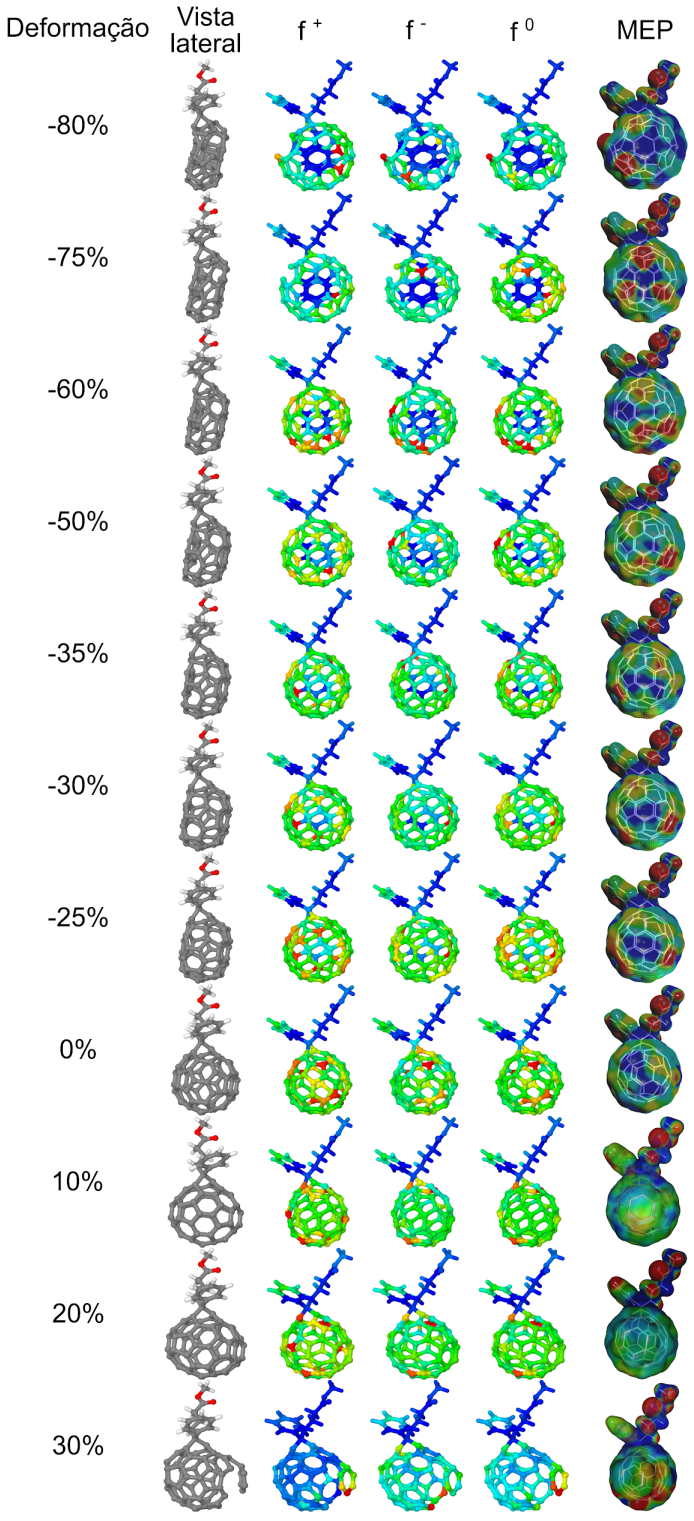
A análise estrutural do C_{60} mostra a existência de regimes distintos durante a compressão (de 0 a -30%, entre -30 e -60%, e de -60% até o colapso da estrutura) que estão aparentemente em linha com as mudanças mais relevantes das reatividades locais. Em geral, não há sítios reativos predominantes na molécula original e a reatividade está centrada nas ligações C=C (por exemplo, ligação **19** da Fig. 34) (CHOHO et al., 1995; HIRSCH, 1999), principalmente para f^+ e f^0. Durante a compressão, nota-se uma intensificação da reatividade nas regiões ao redor das bases hexagonais, a qual é intensificada em -50%. Efeitos mais pronunciados são notados para f^- sugerindo que estruturas (muito) comprimidas podem interagir mais eficientemente com agentes eletrofílicos externos, reduzindo as propriedades aceitadoras do composto. Mudanças não significativas nas reatividades são observadas durante o alongamento. De maneira geral, durante a deformação nota-se um aumento da reatividade das ligações C=C em posições diferentes daquelas observadas na estrutura original. Em particular, observa-se maior reatividade nas ligações mais deformadas, que estão localizadas no equador da molécula. Este resultado é compatível com os relatados por (PIZZAGALLI, 2020) que mostra a ruptura das estruturas nas regiões laterais após a compressão do C_{60}. Além disso, também indica que a polimerização de C_{60} pode ser derivada das pequenas deformações das gaiolas (ÁLVAREZ-MURGA; HODEAU, 2015; MARQUES, 1999).

Após 50% de compressão, nota-se um deslocamento da reatividade para a borda distorcida das faces, que é compatível com a formação de ligações covalentes após colisão do fulereno em folhas de grafeno a altas energias (BRANDOLT; PAUPITZ, 2020), bem como a funcionalização de fulerenos endoédricos após forte compressão (SABIROV, 2013; SABIROV; TUKHBATULLINA; BULGAKOV, 2015). De fato, Sabirov e colaboradores mostram que ligações covalentes podem ser formadas após compressão de estruturas endoédricas M@C_{60} (para M = H_2O e CH_4), essas ligações químicas são observadas próximas às bases de suporte, apenas em sistemas muito comprimidos, especialmente após as mudanças na concavidade do fulereno (compressões superiores a 30%).

Como esperado, o *MEP* do C_{60} não modificado é bastante uniforme. O processo de alongamento leva a maiores densidades eletrônicas nas bases suporte,

enquanto a compressão promove um efeito oposto, ou seja, aumento da concentração eletrônica sobre a borda distorcida das faces, com diminuição da densidade eletrônica nos hexágonos suporte.

Figura 44 - Resumo da evolução dos CAFI e MEP do PCBM ao longo do processo de deformação.



Fonte: Autor.

A reatividade local do PCBM mostra um comportamento semelhante ao C_{60}, mas com alterações menos pronunciadas. Inicialmente a molécula apresenta uma reatividade uniformemente distribuída sobre os carbonos, a qual não é modificada durante as mudanças estruturais. Alterações mais significativas são percebidas apenas em níveis elevados de deformação (acima de 75% de compressão e 30% de estiramento), o que sugere uma estrutura muito estável. Curiosamente, mudanças menos significativas são obtidas para o f^-. Após 30% de estiramento, com o rompimento da estrutura, o PCBM apresenta alta reatividade sobre os hexágonos de base, o que não é observado para o C_{60}. Nesta fase de deformação, nota-se uma maior densidade eletrônica na aresta quebrada e não nas bases hexagonais (como C_{60}), com uma distribuição mais assimétrica dos centros reativos. É interessante notar os baixos valores dos CAFIs e a alta densidade de elétrons na região C=O do PCBM. Esses sítios têm sido usados como indicadores do ambiente químico ao redor do PCBM em BHJ-OSCs (BARBOUR; HEGADORN; ASBURY, 2007; PENSACK; BANYAS; ASBURY, 2010); os resultados aqui apresentados sugerem que tal característica está mais associada a efeitos eletrostáticos do que interações envolvendo os orbitais de fronteira.

É importante ressaltar que, dada a metodologia aqui empregada (simulação de moléculas únicas em vácuo), a influência do ambiente não foi explicitamente considerada, estando apenas associada à restrição espacial das distâncias entre as bases de suporte opostas. Na verdade, interações específicas com espécies externas devem desempenhar um papel significativo na resposta dos sistemas, conforme evidenciado em outros trabalhos (AMER; MAGUIRE, 2009). Vale também mencionar que os processos de deformação foram realizados considerando-se alterações simétricas associadas à aproximação/afastamento de estruturas hexagonais diametralmente opostas. Sendo interessante ainda avaliar outras possíveis alterações estruturais (compressão via pentágonos e arestas), as quais não se encontram no escopo da presente dissertação. Os resultados aqui apresentados, contudo, trazem informações valiosas sobre as principais características moleculares que podem dominar a resposta dos sistemas durante as mudanças estruturais, e então ajudar na interpretação das interações com o ambiente externo.

4.3 Considerações acerca do efeito das deformações nos regimes operacionais de dispositivos

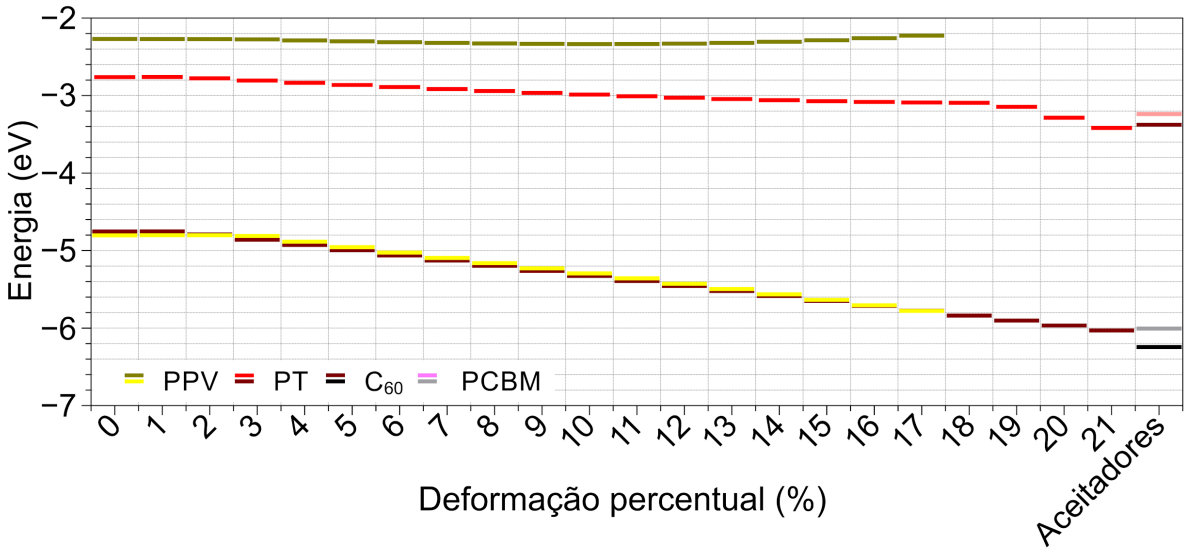
Vários fatores podem influenciar a eficiência dos dispositivos optoeletrônicos orgânicos, principalmente em relação ao transporte de carga, formação de interfaces, problemas de solubilidade, estabilidades de oxidação, morfologias, processamento e síntese de materiais (BRÉDAS et al., 2009; LI, 2012; ROLDAO et al., 2018). No entanto, em uma escala nanoscópica, alguns parâmetros moleculares, em particular o alinhamento dos níveis de FMO, estão intrinsecamente associados ao desempenho de dispositivos orgânicos (BRÉDAS et al., 2009; DANG et al., 2013; PROCTOR; KUIK; NGUYEN, 2013), governando uma série de mecanismos relevantes.

Abaixo são discutidos os efeitos que as deformações estruturais poderiam induzir em dispositivos orgânicos. Para fins de ilustração, buscou-se focar no desempenho de BHJ-OSCs; por simplicidade dividiu-se as discussões em relação aos materiais poliméricos e fulerênicos.

4.3.1 Efeito da deformação do desempenho de dispositivos: polímeros

Para melhor exemplificar o efeito das deformações mecânicas no desempenho de BHJ-OSCs à base de polímeros, na Figura 45 são evidenciadas as mudanças induzidas nos alinhamentos relativos entre os FMOs do PPV e PT, comumente usados como doadores em BHJ-OSCs, em relação ao C_{60} e PCBM (típicos aceitadores).

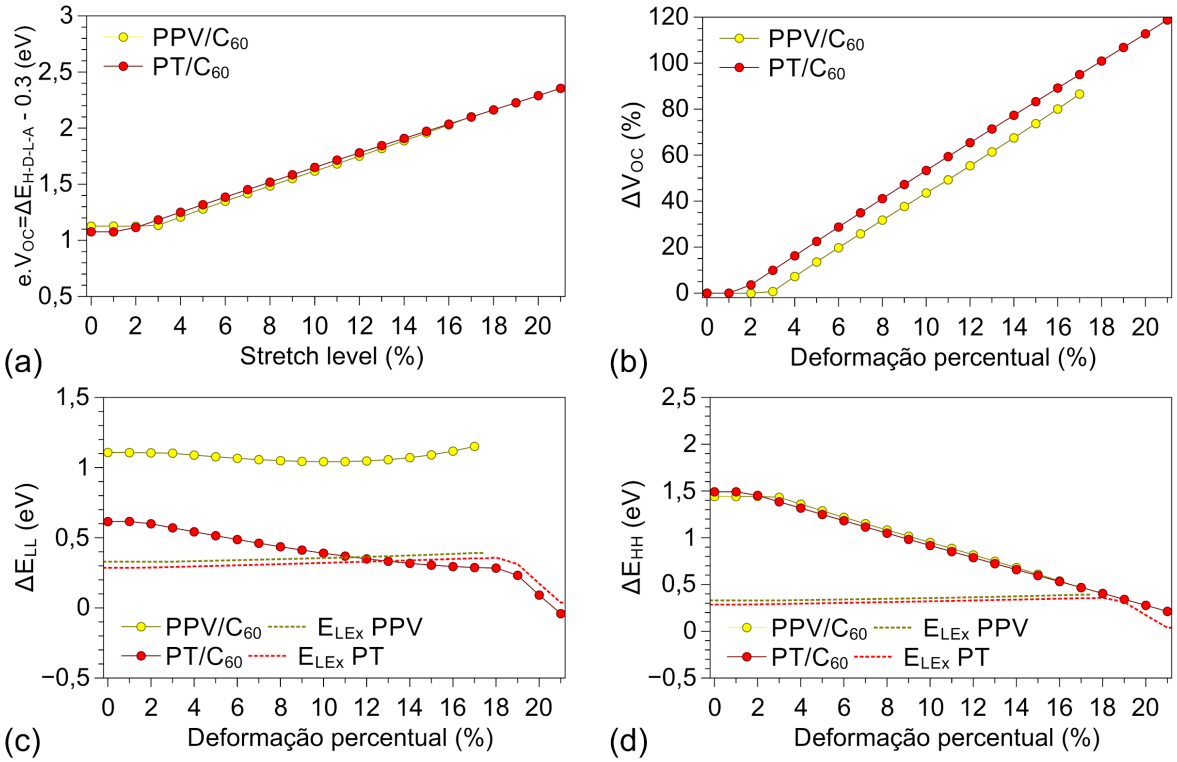
Figura 45 - Alinhamentos entre os níveis de FMO de PPV e PT em relação a C_{60} e PCBM.



Fonte: Autor.

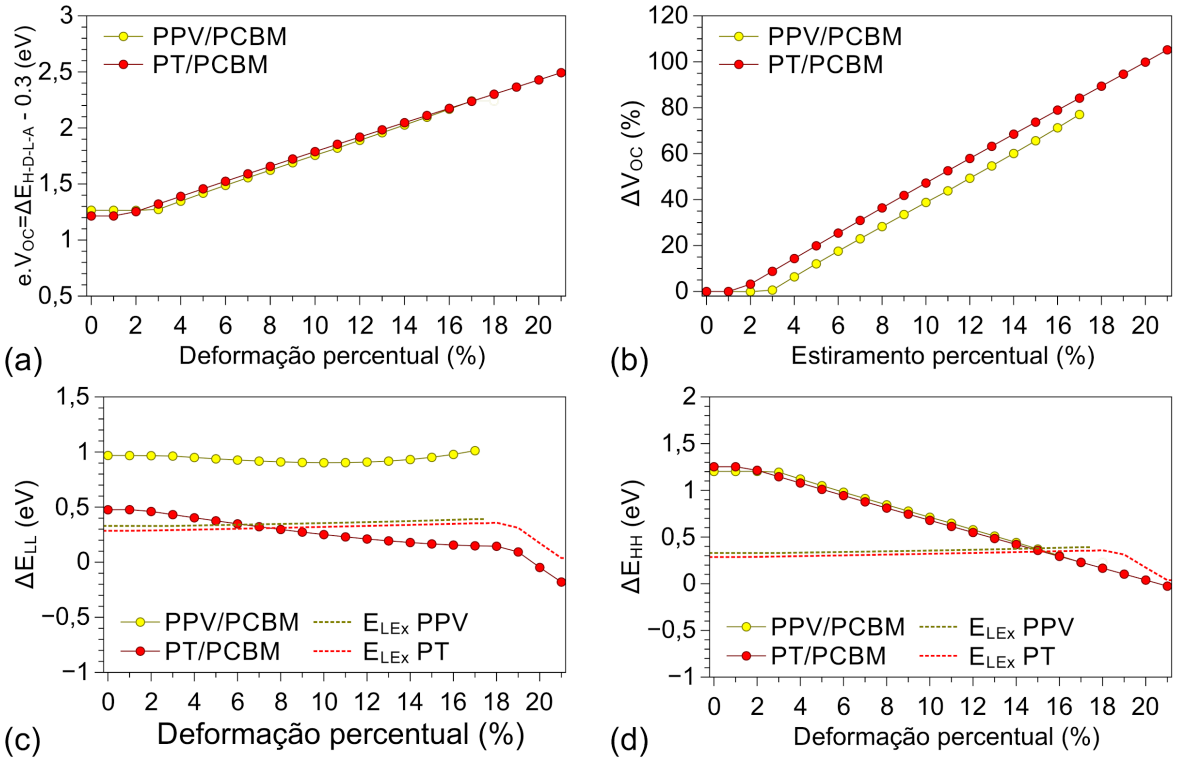
Como anteriormente discutido, a deformação mecânica tem uma forte influência sobre as *FMO*s das estruturas, e, por consequência, sobre o seu desempenho em dispositivos flexíveis. Em particular, considerando que o processo de doação de elétrons é regido principalmente pelas posições relativas dos níveis doador/aceitador *LUMO* ($LUMO_D$ e $LUMO_A$), a diminuição induzida no $LUMO_D$ tende a reduzir os valores de ΔE_{LL}, dificultando a dissociação dos éxcitons nos sistemas (ROLDAO et al., 2018; ZHANG et al., 2018). Além disso, a redução do *HOMO* do doador ($HOMO_D$), associada com o aumento destes níveis nos aceitadores ($HOMO_A$) tende a reduzir os valores de $\Delta E_{HH,}$ facilitando a reassociação de pares elétron-buraco (éxcitons). As Figuras 46 e 47 ilustram os efeitos que as deformações apresentam sobre os típicos parâmetros de desempenho.

Figura 46 - Evolução dos parâmetros (a) V_{OC}, (b) ΔV_{OC}, (c) ΔE_{LL} e (d) ΔE_{HH} durante os processos de alongamento para dispositivos à base de C_{60}.



Fonte: Autor.

Figura 47 - Evolução dos parâmetros (a) V_{OC}, (b) ΔV_{OC}, (c) ΔE_{LL} e (d) ΔE_{HH} durante os processos de alongamento para dispositivos baseados em PCBM.



Fonte: Autor.

De modo geral, para se obter dispositivos funcionais, deve-se evitar que ΔE_{LL} e ΔE_{HH} sejam inferiores à E_{LEx}, de modo a se garantir uma boa eficiência de dissociação e dificuldade de reassociação de éxcitons. Neste contexto, nota-se que relevantes limites de funcionamento são atingidos para deformações em torno de 13% e 7% para os sistemas PT/C_{60} e PT/PCBM, respectivamente (Fig. 46c e 47c). Os sistemas baseados em PPV/C_{60} devem manter sua funcionalidade ao longo de todo o processo de deformação, enquanto os sistemas PPV/PCBM apresentam condições operacionais em até 14% do estiramento (ver Fig. 47d).

As mudanças estruturais também podem levar a um aumento de $\Delta E_{H\text{-}D\text{-}L\text{-}A}$ (isto é, $LUMO_A$ - $HOMO_D$, vide Fig. 46a e 47a), o que pode levar a um aumento do V_{OC} ao decorrer do processo de estiramento (vide Figs. 46b e 47b). Tal característica é desejável em dispositivos de alta eficiência, entretanto, é limitada pelas condições apresentadas anteriormente ($\Delta E_{LL} < E_{LEx}$ e $\Delta E_{HH} < E_{LEx}$).

O aumento do V_{OC} é compatível com os resultados reportados para BHJ-OSCs baseadas em P3DDT/PCBM (derivado de PT), investigadas por (SAVAGATRUP et al., 2014) que indicam um desempenho otimizado (em particular com V_{OC} mais alto) de tais dispositivos após serem submetidos a estiramento. Curiosamente, um efeito oposto é observado para P3HT/PCBM, que está associado à presença de alterações morfológicas nos filmes (formação de trincas visíveis). De fato, tais defeitos macroscópicos deveriam reger o desempenho desse sistema em detrimento da deformação local das cadeias poliméricas, degradando a resposta elétrica dos dispositivos. No entanto, a presença de cadeias laterais longas em derivados como o P3DDT (grupos dodecil) melhora as propriedades mecânicas dos filmes, de forma que o efeito das deformações das cadeias podem ter um papel relevante nestes dispositivos. (SAVAGATRUP et al., 2014) relatam uma melhora de 14% no V_{OC} após um alongamento de 10% de tais dispositivos, de acordo com nossos resultados, tal efeito pode ser associado a um alongamento efetivo de cerca de 3-4% das cadeias de PT.

Em geral, os efeitos da deformação no LUMO dos polímeros podem levar à redução das barreiras de injeção de carga por meio dos eletrodos. Em particular, os efeitos pronunciados para os HOMOs (0,95, 1,28, 0,98 e 1,11 eV para PANI, PT, PPV e PPy, respectivamente) podem melhorar o alinhamento entre eletrodo/camada

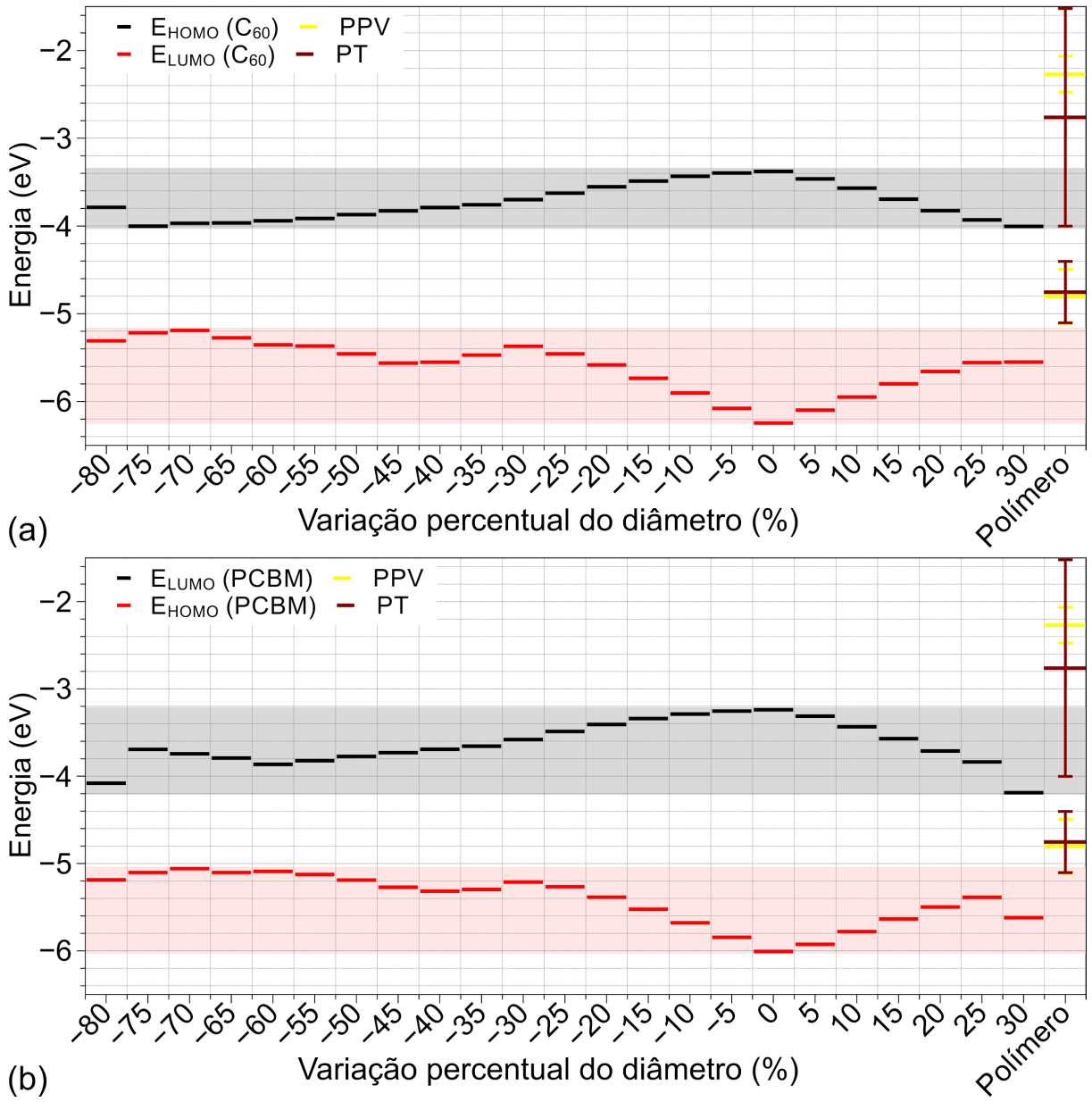
orgânica em sistemas muito estirados. As mudanças significativas observadas nos FMOs também devem ter um efeito profundo no desempenho desses materiais em sensores químicos, dada a posição relativa dos *gaps* eletrônicas dos polímeros e os níveis de FMO dos analitos (BARBOZA; GOMES; BATAGIN-NETO, 2021; LASCANE et al., 2020).

Vale a pena considerar que apesar de nossos estudos terem sido conduzidos até a ruptura das cadeias, deformações muito menores devem ocorrer em dispositivos reais, principalmente devido às restrições mecânicas impostas pelos eletrodos (SAVAGATRUP et al., 2015) e o fluxo relativo das cadeias de polímero durante a deformação do dispositivo. De fato, o desempenho de OSCs flexíveis tem sido avaliado experimentalmente para vários níveis de alongamento (KIM et al., 2015; KALTENBRUNNER et al., 2012; LIPOMI et al., 2011), o que sugere que mudanças significativas no comprimento das cadeias de polímero são de alguma forma possíveis em dispositivos reais (ROLDAO et al., 2018). Tais mudanças podem ser ainda mais pronunciadas com o uso de compósitos à base de elastômeros (BORATTO et al., 2020).

4.3.2 Efeito da deformação do desempenho de dispositivos: fulerenos

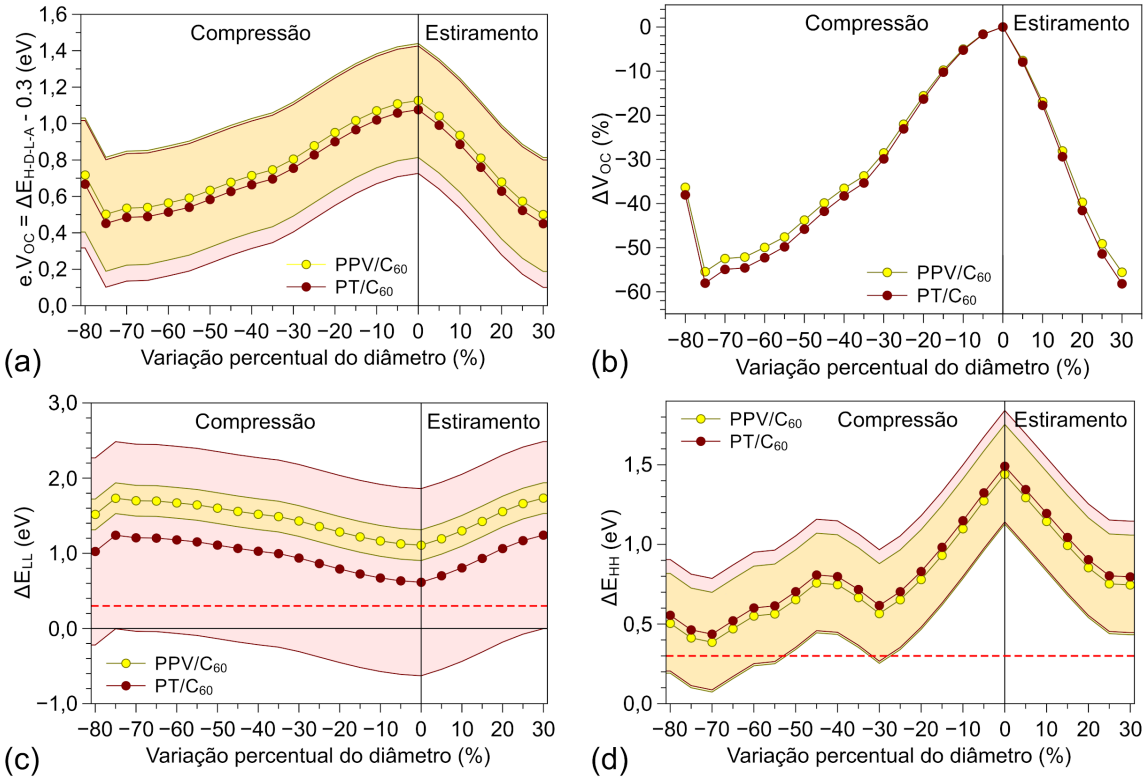
A Figura 48 mostra um efeito hipotético da deformação estrutural dos fulerenos no desempenho de dispositivos orgânicos, considerando os alinhamentos dos níveis de energia com polímeros orgânicos comumente empregados em BHJ-OSC: *i)* poli(p-fenileno vinileno) (PPV) e *ii)* politiofeno (PT). As barras de erro representam as alterações induzidas pelo estiramento dos polímeros (vide Seção 4.1). Detalhes sobre a evolução dos principais parâmetros V_{OC}, ΔE_{HH} e ΔE_{LL} do C_{60} e PCBM em relação ao PPV e PT são apresentados nas Figs. 49 e 50.

Figura 48 - Alinhamentos entre os níveis de energia de fronteira do (a) C_{60} e (b) PCBM e polímeros típicos empregados em dispositivos orgânicos flexíveis.



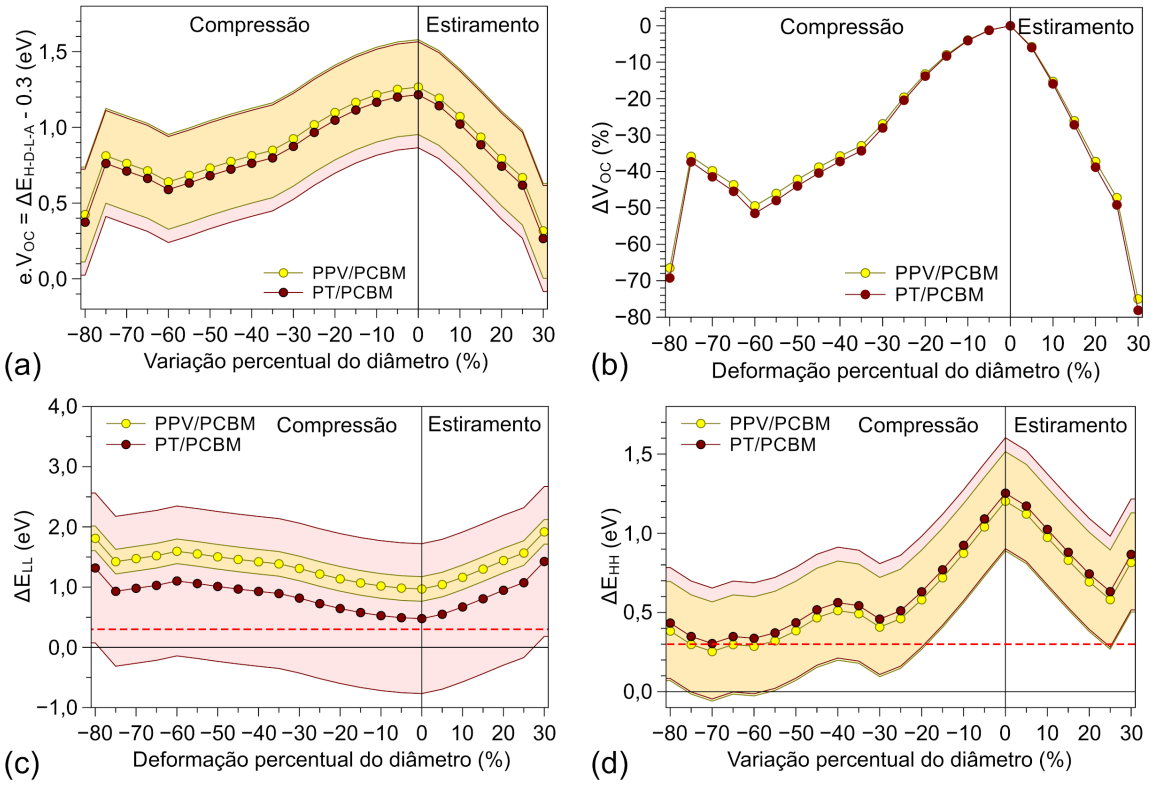
Fonte: Autor.

Figura 49 - Evolução dos parâmetros (a) V_{OC}, (b) ΔV_{OC}, (c) ΔE_{LL} e (d) ΔE_{HH} durante os processos de compressão e alongamento para C_{60}.



Fonte: Autor.

Figura 50 - Evolução dos parâmetros (a) V_{OC}, (b) ΔV_{OC}, (c) ΔE_{LL} e (d) ΔE_{HH} durante os processos de compressão e alongamento para PCBM.



Fonte: Autor.

Como pode ser observado, a degradação do desempenho dos dispositivos é esperada apenas para alterações estruturais dos fulerenos superiores a 20% (ou ainda maiores), onde ΔE_{HH} passa a ser maior que a E_{LEx} típica dos polímeros doadores (~ 0,3 eV), sendo acompanhada por uma diminuição significativa do V_{OC}. Conforme evidenciado nos dados apresentados no Apêndice B (Seção B3), as deformações experimentalmente observadas em compósitos polímero/C_{60} esperadas em BHJ-OSCs são muito pequenas, sendo compatíveis com compressões da ordem de 1-2% em nossos sistemas. Essas deformações podem levar a pequenas mudanças no E_{HOMO} e no E_{gap} (~ 0,07 eV), com efeitos desprezíveis no desempenho dos dispositivos. Mesmo considerando alguns resultados teóricos provenientes de simulações de dinâmica molecular que indicam a plausibilidade de deformações nas estruturas C_{60}, as altas pressões necessárias para promover as deformações aqui estudadas (Tabela B2, Apêndice B), sugerem que estruturas muito distorcidas não são esperadas em dispositivos reais, então, é possível supor que o desempenho dos BHJ-OSCs não seja fortemente dependente das distorções dos fulerenos.

5. CONCLUSÕES

No presente trabalho foram avaliados, por meio de cálculos DFT, os efeitos de deformações mecânicas nas propriedades estruturais, ópticas e eletrônicas de quatro polímeros conjugados tipicamente empregados em dispositivos: *i)* polianilina (PANI), *ii)* politileno (PT), *iii)* poli(p-fenileno vinileno) (PPV) e *iv)* polipirrol (PPy) e dois fulerenos também amplamente utilizados: *i)* C_{60} e *ii)* PCBM,

Os resultados sugerem uma forte influência do estiramento das cadeias poliméricas nas propriedades optoeletrônicas dos sistemas. Em geral, o alongamento provoca uma diminuição da energia dos orbitais moleculares de fronteira, com proporções diferentes para o *LUMO* e o *HOMO*, resultando em um aumento dos *gaps* eletrônicos. Efeitos hipsocrômicos significativos são induzidos nos espectros de absorção óptica, enquanto pequenas influências são percebidas na reatividade dos sistemas.

Esses efeitos podem levar a mudanças significativas no desempenho dos materiais em dispositivos optoeletrônicos e sensores químicos. Em particular, para BHJ-OSCs baseados em PPV típicos, pode-se esperar uma melhoria significativa das tensões de circuito aberto ao longo do processo de deformação, enquanto os sistemas baseados em PT devem apresentar perda de funcionalidade logo após 8% de estiramento. Devido à diminuição dos *FMO*s, em todos os sistemas, pode-se supor que as deformações mecânicas podem reduzir as barreiras típicas de injeção de elétrons, porém efeitos deletérios são esperados para estruturas muito distorcidas.

Com relação aos fulerenos, os resultados sugerem uma forte influência do processo de deformação nas propriedades eletrônicas dos sistemas, com a existência de diferentes regimes, associados às alterações na concavidade dos sistemas. Em geral, deformações superiores a 5% podem levar a um estreitamento significativo do *gap* eletrônico, alterando também a resposta óptica, energias de ligação de excitons, energias de reorganização interna para transporte de buracos e reatividade local dos sistemas. Em particular, os resultados aqui relatados podem auxiliar na interpretação de processos optoeletrônicos e reações que ocorrem em moléculas individuais submetidas a altas pressões.

LISTA DE PUBLICAÇÕES

Produção relacionadas à este trabalho

Artigo submetido:

- CACHANESKI-LOPES, J. P.; BATAGIN-NETO, A. **Effects of mechanical deformation on the opto-electronic responses, reactivity and performance of conjugated polymers: a DFT study.**

Artigo publicado:

- CACHANESKI-LOPES, J. P.; BATAGIN-NETO, A. **Effects of structural distortion on the optoelectronic properties and reactivity of fullerenes: a DFT study.** *J. Nanostruct. Chem*., 2021. doi: 10.1007/s40097-021-00408-7.

Produção não relacionada à este trabalho

Artigo publicado:

- LIMA, A. de F.; PEGORIN, G. S.; MIRANDA M. C. R.; CACHANESKI-LOPES J. P.; SILVA, W. de M.; BORGES, F.A.; GUERRA, N. B.; HERCULANO, R. D.; BATAGIN-NETO A. **Ibuprofen-loaded biocompatible latex membrane for drug release: Characterization and molecular modeling**. J. Appl. Biomater. Func. Mater., v. 19, p. 1-13, 2021. doi: 10.1177/22808000211005383.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKAIKE, K. et al. Ultraviolet photoelectron spectroscopy and inverse photoemission spectroscopy of [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester in gas and solid phases. **Journal of Applied Physics**, v. 104, n. 2, p. 023710, 2008.

AKCELRUD, L. Electroluminescent polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 28, n. 6, p. 875–962, 2003.

ALLOUCHE, A.-R. Gabedit-A graphical user interface for computational chemistry softwares. **Journal of Computational Chemistry**, v. 32, n. 1, p. 174–182, 2011.

ALMEIDA, A. K. A. DE. **Síntese e caracterização espectroeletroquímica de derivados eletrocrômicos e fluorescentes de polipirrol e politiofeno**. Tese (Doutorado em Química e Biotecnologia), Universidade Federal de Alagoas, Instituto de Química e Biotecnologia, Alagoas, 2016.

ÁLVAREZ-MURGA, M.; HODEAU, J. L. Structural phase transitions of C60 under high-pressure and high-temperature. **Carbon**, v. 82, p. 381–407, 2015.

ALVES, G. G. B. et al. Molecular modeling of low bandgap diblock co-oligomers with π -bridges for applications in photovoltaics. **Computational Materials Science**, v. 152, p. 12–19, 2018.

AMER, M. S.; MAGUIRE, J. F. On the compressibility of C60 individual molecules. **Chemical Physics Letters**, v. 476, n. 4–6, p. 232–235, 2009.

AMORIM, D. R. B. **Análise teórico-experimental sobre mecanismos de transporte em células solares orgânicas de P3HT e PCBM**. Tese (Doutorado em Ciências), Universidade de São Paulo, Instituto de Física de São Carlos, São Carlos, 2018.

ANUCHAI, K.; WEDER, C.; MAGARAPHAN, R. Strain sensitive photonic natural rubber. **Plastics, Rubber and Composites**, v. 37, n. 5–6, p. 281–287, 2008.

BAI, Y. et al. Graphene/Carbon Nanotube/Bacterial Cellulose assisted supporting for polypyrrole towards flexible supercapacitor applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 777, p. 524–530, 2019.

BALANAY, M. P.; KIM, D. H. Computational Study of Absorption Energies of Organic Sensitizers Used in Photovoltaic Applications. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 39, p. 19424–19430, 2011.

BANERJEE, J.; DUTTA, K. A short overview on the synthesis, properties and major applications of poly(p-phenylene vinylene). **Chemical Papers**, 2021.

BARBOUR, L. W.; HEGADORN, M.; ASBURY, J. B. Watching Electrons Move in Real Time: Ultrafast Infrared Spectroscopy of a Polymer Blend Photovoltaic Material. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 51, p. 15884–15894, 2007.

BARBOZA, B. H.; GOMES, O. P.; BATAGIN-NETO, A. Polythiophene derivatives as chemical sensors: a DFT study on the influence of side groups. **Journal of Molecular Modeling**, v. 27, n. 1, p. 17, 2021.

BATAGIN NETO, A. **Simulação de propriedades espectroscópicas e estruturais de materiais orgânicos para a aplicação em dispositivos**. Tese (Doutorado em Ciência e tecnologia de materiais), Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2013.

BATAGIN NETO, A. **Estrutura eletrônica do polímero orgânico conjugado MEH-PPV em solução sob radiação ionizante**. Dissertação (Mestrado em Ciência e tecnologia de materiais), Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2009.

BATAGIN-NETO, A. et al. Gamma-ray dosimetric properties of conjugated polymers in solution. **Current Physical Chemistry**, v. 3, n. 4, p. 431–440, 2013.

BECKE, A. D. Density‐functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 7, p. 5648–5652, 1993.

BEER, F. P.; JOHNSTON, E. R.; ELWOOD R. **Resistência dos materiais**. Rio de Janeiro (RJ): Makron Books, 2008.

BENNING, P. J. et al. C60 and C70 fullerenes and potassium fullerides. **Physical Review B**, v. 45, n. 12, p. 6899–6913, 1992.

BESSIÈRE, A. et al. Study and optimization of a flexible electrochromic device based on polyaniline. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 12, p. 2051–2055, 2004.

BHADRA, S. et al. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. **Progress in Polymer Science**, v. 34, n. 8, p. 783–810, 2009.

BIANCHI, R. F. **Estudo das propriedades eletrônicas e ópticas de filmes e dispositivos poliméricos.** Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais), Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

BIBI, S. et al. Molecular and Electronic Structure Elucidation of Polypyrrole Gas Sensors. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 28, p. 15994–16003, 2015.

BILLUPS, W. E.; HIRSCH, A.; BRETTREICH, M.: **Fullerenes**: chemistry and reactions. 18. ed. Weinheim, Germany: Wiley-Vch Verlag Gmbh & Co., 2005. 423 p. ISBN 3-527-30820-2.

BLOM, P. W. M.; VISSENBERG, M. C. J. M. Charge transport in poly(p-phenylene vinylene) light-emitting diodes. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 27, n. 3–4, p. 53–94, 2000.

BORATTO, M. H. et al. Flexible conductive blend of natural rubber latex with PEDOT:PSS. **APL Materials**, v. 8, n. 12, p. 121107, 2020.

BRANDOLT, R.; PAUPITZ, R. Theoretical study of collision dynamics of fullerenes on graphenylene and porous graphene membranes. **Journal of Molecular Graphics and Modelling**, v. 100, p. 107664, 2020.

BREDAS, J. L. et al. Chain-length dependence of electronic and electrochemical properties of conjugated systems: polyacetylene, polyphenylene, polythiophene, and polypyrrole. **Journal of the American Chemical Society**, v. 105, n. 22, p. 6555–6559, 1983.

BRÉDAS, J.-L. et al. Charge-Transfer and Energy-Transfer Processes in π-Conjugated Oligomers and Polymers: A Molecular Picture. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 11, p. 4971–5004, 2004.

BRÉDAS, J.-L. et al. Molecular Understanding of Organic Solar Cells: The Challenges. **Accounts of Chemical Research**, v. 42, n. 11, p. 1691–1699, 2009.

BREDAS, J.-L. Mind the gap! **Materials Horizons.**, v. 1, n. 1, p. 17–19, 2014.

BRENEMAN, C. M.; WIBERG, K. B. Determining atom-centered monopoles from molecular electrostatic potentials. The need for high sampling density in formamide conformational analysis. **Journal of Computational Chemistry**, v. 11, n. 3, p. 361–373, 1990.

BRENNER, D. W. et al. Molecular dynamics simulations of the nanometer-scale mechanical properties of compressed Buckminsterfullerene. **Thin Solid Films**, v. 206, n. 1–2, p. 220–223, 1991.

BRITO, S. S. de. **Estudo das propriedades de transporte de carga de novos condutores orgânicos.** Tese (Doutorado em Física), Universidade de Brasília, Brasília, 2019.

BRONZE-UHLE, E. S. et al. Ionizing radiation induced degradation of poly (2-methoxy-5-(2’-ethyl-hexyloxy) -1,4-phenylene vinylene) in solution. **Journal of Applied Physics**, v. 110, n. 7, 2011.

BURROUGHES, J. H. et al. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. **Nature**, v. 347, n. 6293, p. 539–541, 1990.

CAPELAS, B. **Indústria aposta em resolução 8K e tela flexível para televisão do futuro - Link**. Disponível em: <https://link.estadao.com.br/noticias/gadget,industria-aposta-em-resolucao-8k-e-tela-flexivel-para-televisao-do-futuro,70002677387>. Acesso em: 6 mar. 2020.

CARDOZO, A. **CES 2018: LG mostra TV que se enrola como papel; Samsung traz painel gigante de 146 polegadas - ISTOÉ Independente**. Disponível em: <https://istoe.com.br/ces-2018-lg-mostra-tv-que-se-enrola-como-papel-samsung-traz-painel-gigante-de-146-polegadas/>. Acesso em: 6 mar. 2020.

CARUSO, M. M. et al. Mechanically-Induced Chemical Changes in Polymeric Materials. **Chemical Reviews**, v. 109, n. 11, p. 5755–5798, 2009.

CASSEMIRO, S. DE M. **Síntese e caracterização de copolímeros em bloco com segmentos conjugados não conjugados contendo unidades fenileno-vinileno**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) Universidade Federal do Paraná, 2008.

CASTRO, E. et al. Fullerenes in biology and medicine. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 5, n. 32, p. 6523–6535, 2017.

CERNINI, R. et al. Electrochemical and optical studies of PPV derivatives and poly(aromatic oxadiazoles). **Synthetic Metals**, v. 84, n. 1–3, p. 359–360, 1997.

CHAMBON, S. et al. Photo- and thermal degradation of MDMO-PPV:PCBM blends. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 91, n. 5, p. 394–398, 2007.

CHAMBON, S. et al. Durability of MDMO-PPV and MDMO-PPV: PCBM blends under illumination in the absence of oxygen. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 92, n. 7, p. 785–792, 2008.

CHAN, H. Synthesis, characterization and applications of thiophene-based functional polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 23, n. 7, p. 1167–1231, 1998.

CHAUDHARY, A. et al. Polythiophene–PCBM-Based All-Organic Electrochromic Device: Fast and Flexible. **ACS Applied Electronic Materials**, v. 1, n. 1, p. 58–63, 2019.

CHEESEMAN, J. R. et al. A comparison of models for calculating nuclear magnetic resonance shielding tensors. **The Journal of Chemical Physics**, v. 104, n. 14, p. 5497–5509, 1996.

CHEN, J.-Y. et al. Electrospinning-induced elastomeric properties of conjugated polymers for extremely stretchable nanofibers and rubbery optoelectronics. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 8, n. 3, p. 873–882, 2020.

CHEN, Q. et al. Extremely strong and tough polythiophene composite for flexible electronics. **Chemical Engineering Journal**, v. 368, p. 933–940, 2019.

CHEN, S. A.; NI, J. M. Structure/properties of conjugated conductive polymers. 1. Neutral poly(3-alkythiophene)s. **Macromolecules**, v. 25, n. 23, p. 6081–6089, 1992.

CHEN, X. P. et al. Functionalization-induced changes in the structural and physical properties of amorphous polyaniline: a first-principles and molecular dynamics study. **Scientific reports**, v. 6, n. 1, p. 1–10, 2016.

CHIUTU, C. et al. Precise Orientation of a Single C 60 Molecule on the Tip of a Scanning Probe Microscope. **Physical Review Letters**, v. 108, n. 26, p. 268302, 2012.

CHOHO, K. et al. Reactivity of fullerenes. Quantum-chemical descriptors versus curvature. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 338, n. 1–3, p. 293–301, 1995.

CHOUGULE, M. A. et al. Synthesis and Characterization of Polypyrrole (PPy) Thin Films. **Soft Nanoscience Letters**, v. 01, n. 01, p. 6–10, 2011.

CLARKE, T. M.; DURRANT, J. R. Charge Photogeneration in Organic Solar Cells. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 11, p. 6736–6767, 2010.

COLEONE, A. P.; LASCANE, L. G.; BATAGIN-NETO, A. Polypyrrole derivatives for optoelectronic applications: a DFT study on the influence of side groups. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 21, n. 32, p. 17729–17739, 2019.

COLLINI, E.; SCHOLES, G. D. Coherent Intrachain Energy Migration in a Conjugated Polymer at Room Temperature. **Science**, v. 323, n. 5912, p. 369–373, 2009.

COMPANION, A. L.; GUIMARÃES, L. C. *Ligação química*. São Paulo: Blücher, 1999.

COOK, S. et al. A photophysical study of PCBM thin films. **Chemical Physics Letters**, v. 445, n. 4–6, p. 276–280, 2007.

CUMPER, C. W. N. The structures of some heterocyclic molecules. **Transactions of the Faraday Society**, v. 54, p. 1266, 1958.

DA COSTA BATALHA, A. A. **Deposição química de filmes de polipirrol em superfícies de aço 316**. Trabalho de conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia Química) Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, 2016.

DANG, M. T. et al. Controlling the Morphology and Performance of Bulk Heterojunctions in Solar Cells. Lessons Learned from the Benchmark Poly(3-hexylthiophene):[6,6]-Phenyl-C_{61}-butyric Acid Methyl Ester System. **Chemical Reviews**, v. 113, n. 5, p. 3734–3765, 2013.

DAVIS, D. A. et al. Force-induced activation of covalent bonds in mechanoresponsive polymeric materials. **Nature**, v. 459, n. 7243, p. 68–72, 2009.

DE PROFT, F. et al. Atomic charges, dipole moments, and Fukui functions using the Hirshfeld partitioning of the electron density. **Journal of computational chemistry**, v. 23, n. 12, p. 1198–1209, 2002.

DENNINGTON, R.; KEITH, T.; MILLAM, J. GaussView, version 5. 2009. (Semichem, Inc. Shawnee Mission, KS).

DITCHFIELD, R. Self-consistent perturbation theory of diamagnetism: I. A gauge-invariant LCAO method for N.M.R. chemical shifts. **Molecular Physics**, v. 27, n. 4, p. 789–807, 1974.

DOU, L. et al. 25th Anniversary Article: A Decade of Organic/Polymeric Photovoltaic Research. **Advanced Materials**, v. 25, n. 46, p. 6642–6671, 2013.

DUAN, L.; UDDIN, A. Progress in Stability of Organic Solar Cells. **Advanced Science**, v. 7, n. 11, p. 1903259, 2020.

DUTTA, P. K.; SAMANTA, S. B.; NARLIKAR, A. V. Nanometric lattice defects and distortion in the Buckyball cage in C_{60} films revealed by scanning tunnelling microscopy. **Philosophical Magazine Letters**, v. 67, n. 2, p. 101–106, 1993.

ECHEGOYEN, L.; ECHEGOYEN, L. E. Electrochemistry of Fullerenes and Their Derivatives. **Accounts of Chemical Research**, v. 31, n. 9, p. 593–601, 1998.

ETXEBARRIA, I.; AJURIA, J.; PACIOS, R. Solution-processable polymeric solar cells: A review on materials, strategies and cell architectures to overcome 10%. **Organic Electronics**, v. 19, p. 34–60, 2015.

FAEZ, R. et al. Polímeros condutores. **Química nova na escola**, v. 11, n. 1, p. 13–18, 2000.

FOCKE, W. W.; WNEK, G. E.; WEI, YEN. Influence of oxidation state, pH, and counterion on the conductivity of polyaniline. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 91, n. 22, p. 5813–5818, 1987.

FONSECA, A. F. et al. The structure of graphene on graphene/C_{60}/Cu interfaces: a molecular dynamics study. **Nanotechnology**, v. 30, n. 50, p. 505707, 2019.

FRENCH, A. S. Mechanotransduction. **Annual Review of Physiology**, v. 54, n. 1, p. 135–152, 1992.

FRISCH, M. J. et al. **Gaussian 09**. Wasllingford CT: Gaussian, Inc., 2009.

FU, Y.; SHEN, W.; LI, M. Theoretical analysis on the electronic structures and properties of PPV fused with electron-withdrawing unit: Monomer, oligomer and polymer. **Polymer**, v. 49, n. 10, p. 2614–2620, 2008.

FUEST, H. et al. Diffractive Imaging of C 60 Structural Deformations Induced by Intense Femtosecond Midinfrared Laser Fields. **Physical Review Letters**, v. 122, n. 5, p. 053002, 2019.

FURUKAWA, Y. Electronic Absorption and Vibrational Spectroscopies of Conjugated Conducting Polymers. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 39, p. 15644–15653, 1996.

GASTEIGER, J. et al. Representation of Molecular Electrostatic Potentials by Topological Feature Maps. **Journal of the American Chemical Society**, v. 116, n. 11, p. 4608–4620, 1994.

GARNIER, L. et al. Covalent bond force profile and cleavage in a single polymer chain. **The Journal of Chemical Physics**, v. 113, n. 6, p. 2497–2503, 2000.

GEFFROY, B.; LE ROY, P.; PRAT, C. Organic light-emitting diode (OLED) technology: materials, devices and display technologies. **Polymer International**, v. 55, n. 6, p. 572–582, 2006.

GENG, H. et al. Theoretical study of substitution effects on molecular reorganization energy in organic semiconductors. **The Journal of Chemical Physics**, v. 135, n. 10, p. 104703, 2011.

GENIÈS, E. M. et al. Polyaniline: A historical survey. **Synthetic Metals**, v. 36, n. 2, p. 139–182, 1990.

GERGEROGLU, H.; YILDIRIM, S.; EBEOGLUGIL, M. F. Nano-carbons in biosensor applications: an overview of carbon nanotubes (CNTs) and fullerenes (C60). **SN Applied Sciences**, v. 2, n. 4, p. 603, 2020.

GHAVANLOO, E.; IZADI, R.; NAYEBI, A. Computational modeling of the effective Young's modulus values of fullerene molecules: a combined molecular dynamics simulation and continuum shell model. **Journal of Molecular Modeling**, v. 24, n. 3, p. 1–7, 2018.

GONÇALVES, V. C. **Preparação e caracterização de polímeros conjugados com propriedades crômicas**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

GONÇALVES, V. C. **Síntese e caracterização de derivados do politiofeno para utilização em sensores**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

GRĄDZKA, E.; WYSOCKA-ŻOŁOPA, M.; WINKLER, K. Fullerene-Based Conducting Polymers: *n*-Dopable Materials for Charge Storage Application. **Advanced Energy Materials**, v. 10, n. 40, p. 2001443, 2020.

GRANCINI, G. et al. Hot exciton dissociation in polymer solar cells. **Nature Materials**, v. 12, n. 1, p. 29–33, 2013.

GRANDBOIS, M. How Strong Is a Covalent Bond? **Science**, v. 283, n. 5408, p. 1727–1730, 1999.

GREENHAM, N. C.; FRIEND, R. H. Semiconductor Device Physics of Conjugated Polymers. In: EHRENREICH, H.; SPAEPEN, F. (Eds.). **Solid State Physics**. [s.l.] Academic Press, 1996b. v. 49p. 1–149.

GULLU, H. H. et al. Electrical properties of Al/PCBM:ZnO/p-Si heterojunction for photodiode application. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 827, p. 154279, 2020.

GUSTAFSSON, G. et al. The “plastic” led: A flexible light-emitting device using a polyaniline transparent electrode. **Synthetic Metals**, v. 57, n. 1, p. 4123–4127, 1993.

HAIDUKE, R. L. A. **O modelo do potencial simples como criterio para avaliação da qualidade de cargas atômicas.** Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

HAO, X. T. et al. Top emitting poly(p-phenylene vinylene) light-emitting diodes on metal sandwiched polyethylene terephthalate substrates. **Applied Physics B**, v. 83, n. 1, p. 67–74, 2006.

HE, Y. et al. Indene−C_{60} Bisadduct: A New Acceptor for High-Performance Polymer Solar Cells. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 4, p. 1377–1382, 2010.

HEEGER, A. J. 25th Anniversary Article: Bulk Heterojunction Solar Cells: Understanding the Mechanism of Operation. **Advanced Materials**, v. 26, n. 1, p. 10–28, 2014.

HERTEL, I. V. et al. Giant plasmon excitation in free C 60 and C 70 molecules studied by photoionization. **Physical Review Letters**, v. 68, n. 6, p. 784–787, 1992.

HIBBELER, R. C. **Resistência dos materiais.** Pearson Educação, 2010.

HIRSCH, A. Principles of Fullerene Reactivity. In: HIRSCH, A. (Ed.). . **Fullerenes and Related Structures**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1999. v. 199p. 1–65.

HIRSCH, A.; BRETTREICH, M. **Fullerenes: chemistry and reactions**. Weinheim: Wiley-VCH, 2005.

HIRSHFELD, F. L. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities. **Theoretica chimica acta**, v. 44, n. 2, p. 129–138, 1977.

HOSSEINI, H.; MOUSAVI, S. M. Density functional theory simulation for Cr(VI) removal from wastewater using bacterial cellulose/polyaniline. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 165, p. 883–901, 2020.

HSU, J.-C. et al. A Supramolecular Approach on Using Poly(fluorenylstyrene)- *block* -poly(2-vinylpyridine):PCBM Composite Thin Films for Non-Volatile Memory Device Applications. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 32, n. 6, p. 528–533, 2011.

HUANG, Y. et al. Nanostructured Polypyrrole as a flexible electrode material of supercapacitor. **Nano Energy**, v. 22, p. 422–438, 2016.

HUANG, Y. et al. Mini-LED, Micro-LED and OLED displays: present status and future perspectives. **Light: Science & Applications**, v. 9, n. 1, p. 105, 2020.

HÜMMELGEN, I. A.; ROMAN, L. S.; LIMA, J. R. DE. Polímeros conjugados como camada ativa de diodos emissores de luz e fotodetectores. **Polímeros**, v. 8, n. 3, p. 55–63, 1998.

JAYASUNDARA, W. J. M. J. S. R.; SCHRECKENBACH, G. Theoretical Study of p- and n-Doping of Polythiophene- and Polypyrrole-Based Conjugated Polymers. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 124, n. 32, p. 17528–17537, 2020.

JIANG, Z. et al. Fullerenes for rechargeable battery applications: Recent developments and future perspectives. **Journal of Energy Chemistry**, v. 55, p. 70–79, 2021.

JOACHIM, C. et al. Electronic Transparence of a Single C 60 Molecule. **Physical Review Letters**, v. 74, n. 11, p. 2102–2105, 1995.

JØRGENSEN, M. et al. Stability of Polymer Solar Cells. **Advanced Materials**, v. 24, n. 5, p. 580–612, 2012.

JOSEPH, M. J.; MADHAVAN PILLAI, P.; JACOB, P. **Synthesis and physical characterisation of doped conducting polyaromatic amines**. PhD Thesis (Doctor of Science and Tecnology) Department of Applied Chemistry, Cochin University of Sience and Tecnology, Cochin, India, 1995.

JUNQUEIRA, F. **TCL prepara smartphone dobrável que se divide em três partes**. Disponível em: <https://canaltech.com.br/smartphone/tcl-prepara-smartphone-dobravel-que-se-divide-em-tres-partes-153483/>. Acesso em: 6 mar. 2020.

KALONI, T. P.; SCHRECKENBACH, G.; FREUND, M. S. Structural and Electronic Properties of Pristine and Doped Polythiophene: Periodic versus Molecular Calculations. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 8, p. 3979–3989, 2015.

KALTENBRUNNER, M. et al. Ultrathin and lightweight organic solar cells with high flexibility. **Nature Communications**, v. 3, n. 1, p. 770, 2012.

KANETO, K.; YOSHINO, K.; INUISHI, Y. Electrical and optical properties of polythiophene prepared by electrochemical polymerization. **Solid State Communications**, v. 46, n. 5, p. 389–391, 1983.

KAUSAR, A. Advances in Polymer/Fullerene Nanocomposite: A Review on Essential Features and Applications. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 56, n. 6, p. 594–605, 2017.

KAUSCH, H. H.; PLUMMER, C. J. G. The role of individual chains in polymer deformation. **Polymer**, v. 35, n. 18, p. 3848–3857, 1994.

KIM, T. et al. Flexible, highly efficient all-polymer solar cells. **Nature Communications**, v. 6, p. 8547, 2015.

KIPPELEN, B.; BRÉDAS, J.-L. Organic photovoltaics. **Energy & Environmental Science**, v. 2, n. 3, p. 251, 2009.

KOTADIYA, N. B. et al. A window to trap-free charge transport in organic semiconducting thin films. **Nature Materials**, v. 18, n. 11, p. 1182–1186, 2019.

KRÄTSCHMER, W. et al. Solid C60: a new form of carbon. **Nature**, v. 347, n. 6291, p. 354–358, 1990.

KROTO, H. W. et al. C60: Buckminsterfullerene. **Nature**, v. 318, n. 6042, p. 162–163, 1985.

LASCANE, L. G. et al. Polyfuran-based chemical sensors: Identification of promising derivatives via DFT calculations and fully atomistic reactive molecular dynamics. **European Polymer Journal**, v. 141, p. 110085, 2020.

LE, T.-H.; KIM, Y.; YOON, H. Electrical and Electrochemical Properties of Conducting Polymers. **Polymers**, v. 9, n. 12, p. 150, 2017.

LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B**, v. 37, n. 2, p. 785–789, 1988.

LI, G.; ZHU, R.; YANG, Y. Nat. Photonics, 2012, 6, 153;(b) Y. Li. **Accounts of Chemical Research**, v. 45, p. 723, 2012.

LI, H.; ZHANG, X. Q. The dependence of electronic transport on compressive deformation of C60 molecule. **Physics Letters A**, v. 372, n. 23, p. 4294–4297, 2008.

LI, Y. Molecular Design of Photovoltaic Materials for Polymer Solar Cells: Toward Suitable Electronic Energy Levels and Broad Absorption. **Accounts of Chemical Research**, v. 45, n. 5, p. 723–733, 2012.

LI, Z. et al. Facile electropolymerized-PANI as counter electrode for low cost dye-sensitized solar cell. **Electrochemistry Communications**, v. 11, n. 9, p. 1768–1771, 2009.

LIPOMI, D. J. et al. Stretchable Organic Solar Cells. **Advanced Materials**, v. 23, n. 15, p. 1771–1775, 2011.

LIU, Y.-X. et al. Resonance energy transfer from organic chromophores to fullerene molecules. **Journal of Applied Physics**, v. 99, n. 9, p. 093521, 2006.

LIU, Z.; SUENAGA, K.; IIJIMA, S. Imaging the Structure of an Individual C_{60} Fullerene Molecule and its Deformation Process Using HRTEM with Atomic Sensitivity. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 21, p. 6666–6667, 2007.

LOURENÇO, S. C. F. **Síntese de um novo polímero conjugado e reticulável e sua aplicação em células fotovoltaicas**. Dissertação (Mestre em Engenharia Química e Biológica), Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Lisboa, Portugal, 2012.

LU, J. et al. Growing Suspended Graphene on C_{60} Molecules. **Small**, v. 8, n. 24, p. 3728–3732, 2012.

MA, R. et al. Highly efficient and mechanically robust stretchable polymer solar cells with random buckling. **Organic Electronics**, v. 43, p. 77–81, 2017.

MAIA, R. A.; VENTORIM, G.; BATAGIN-NETO, A. Reactivity of lignin subunits: the influence of dehydrogenation and formation of dimeric structures. **Journal of Molecular Modeling**, v. 25, n. 8, p. 228, 2019.

MAKAROVA, T. L. Electrical and optical properties of pristine and polymerized fullerenes. **Semiconductors**, v. 35, n. 3, p. 243–278, 2001.

MALHOTRA, B. et al. Polyaniline-based biosensors. **Nanobiosensors in Disease Diagnosis**, p. 25, 2015.

MANDÚ, L. O.; BATAGIN-NETO, A. Chemical sensors based on N-substituted polyaniline derivatives: reactivity and adsorption studies via electronic structure calculations. **Journal of Molecular Modeling**, v. 24, n. 7, p. 157, 2018.

PURIFICAÇÃO M. M.; MARCHI, M. I.; AMADO, N. M. P. **Ciências Exatas e da Terra: Exploração e Qualificação de Diferentes Tecnologias**. 1. ed. Curitiba, Atena Editora, 2020.

MARQUES, L. “Debye-Scherrer Ellipses” from 3D Fullerene Polymers: An Anisotropic Pressure Memory Signature. **Science**, v. 283, n. 5408, p. 1720–1723, 1999.

MATTOSO, L. H. C. Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades. **Química Nova**, v. 19, n. 4, p. 388–399, 1996.

MAZDI, N. Z. M.; NORDIN, N. A.; RAHMAN, N. A. Synthesis and Characterisation Of Highly Fluorescent Polythiophene Based Composite Nanofibers. **Macromolecular Symposia**, v. 371, n. 1, p. 129–139, 2017.

MCCALL, R. P. et al. Spectroscopy and defect states in polyaniline. **Physical Review B**, v. 41, n. 8, p. 5202–5213, 1990.

MCCORMICK, T. M. et al. Conjugated Polymers: Evaluating DFT Methods for More Accurate Orbital Energy Modeling. **Macromolecules**, v. 46, n. 10, p. 3879–3886, 2013.

MEHRZAD ARJMANDI et al. First-Principles Study of Adsorption of XCN (X = F, Cl, and Br) on Surfaces of Polyaniline. **Russian Journal of Physical Chemistry A**, v. 94, n. 10, p. 2148–2154, 2020.

MEIER, H.; STALMACH, U.; KOLSHORN, H. Effective conjugation length and UV/vis spectra of oligomers. **Acta Polymerica**, v. 48, n. 9, p. 379–384, 1997.

MEISEL, S. L.; JOHNSON, G. C.; HARTOUGH, H. D. Polymerization of Thiophene and Alkylthiophenes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 72, n. 5, p. 1910–1912, 1950.

MIKHNENKO, O. V.; BLOM, P. W. M.; NGUYEN, T.-Q. Exciton diffusion in organic semiconductors. **Energy & Environmental Science**, v. 8, n. 7, p. 1867–1888, 2015.

MONAZAMI, E. et al. Strain Lattice Imprinting in Graphene by C_{60} Intercalation at the Graphene/Cu Interface. **Nano Letters**, v. 15, n. 11, p. 7421–7430, 2015.

MOON, H. et al. Ag/Au/Polypyrrole Core-shell Nanowire Network for Transparent, Stretchable and Flexible Supercapacitor in Wearable Energy Devices. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 41981, 2017.

MÜLLEROVÁ, J. et al. Optical absorption study of P3HT:PCBM blend photo-oxidation for bulk heterojunction solar cells. **Solar Energy**, v. 134, p. 294–301, 2016.

NARLIKAR, A. V.; SAMANTA, S. B.; DUTTA, P. K. High-resolution studies of C_{60} films by scanning tunnelling microscopy. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Physical and Engineering Sciences**, v. 346, n. 1680, p. 307–320, 1994.

NAYAK, P. K. Exciton binding energy in small organic conjugated molecule. **Synthetic Metals**, v. 174, p. 42–45, 2013.

NELSON, J. Polymer:fullerene bulk heterojunction solar cells. **Materials Today**, v. 14, n. 10, p. 462–470, 2011.

NGUYEN, T.-Q. et al. Near-Field Scanning Optical Microscopy (NSOM) Studies of the Relationship between Interchain Interactions, Morphology, Photodamage, and Energy Transport in Conjugated Polymer Films. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 22, p. 5153–5160, 2001.

NISHINO, T.; ITO, T.; UMEZAWA, Y. A fullerene molecular tip can detect localized and rectified electron tunneling within a single fullerene-porphyrin pair. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 102, n. 16, p. 5659–5662, 2005.

OHTSUKA, T. Corrosion Protection of Steels by Conducting Polymer Coating. **International Journal of Corrosion**, v. 2012, p. 1–7, 2012.

OLIVEIRA, E. F.. **Estrutura eletrônica de materiais orgânicos para aplicações em camadas ativas de células solares**. Tese (Doutorado em Ciência e tecnologia de materiais), Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2016.

OLIVEIRA, E. F.; LAVARDA, F. C. Reorganization energy for hole and electron transfer of poly(3-hexylthiophene) derivatives. **Polymer**, v. 99, p. 105–111, 2016.

OLIVEIRA, G. P. **Cálculos de estrutura eletrônica aplicados ao estudo de sensores químicos baseados em derivados de polianilinas: efeito de grupos laterais**. Trabalho de conclusão de curso (Bacharel em Engenharia de Produção), Universidade Estadual Paulista, Itapeva, 2019.

OSTROVERKHOVA, O. Organic Optoelectronic Materials: Mechanisms and Applications. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 22, p. 13279–13412, 2016.

PAN, Y. et al. Influence of fullerenes on the thermal and flame-retardant properties of polymeric materials. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 137, n. 1, p. 47538, 2020.

PAWLAK, R. et al. Atomic-Scale Mechanical Properties of Orientated C_{60} Molecules Revealed by Noncontact Atomic Force Microscopy. **ACS Nano**, v. 5, n. 8, p. 6349–6354, 2011.

PEACH, M. J. G. et al. Structural and Electronic Properties of Polyacetylene and Polyyne from Hybrid and Coulomb-Attenuated Density Functionals. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 111, n. 46, p. 11930–11935, 2007.

PENSACK, R. D.; BANYAS, K. M.; ASBURY, J. B. Vibrational Energy Mediates Charge Separation in Organic Photovoltaic Materials. **IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics**, v. 16, n. 6, p. 1776–1783, 2010.

PIZZAGALLI, L. Finite-temperature mechanical properties of nanostructures with first-principles accuracy. **Physical Review B**, v. 102, n. 9, p. 094102, 2020.

PORTER, R. S.; JOHNSON, J. F. The Entanglement Concept in Polymer Systems. **Chemical Reviews**, v. 66, n. 1, p. 1–27, 1966.

POTISEK, S. L. et al. Mechanophore-Linked Addition Polymers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 45, p. 13808–13809, 2007.

PRADO, A. DA S. **Modelagem de moléculas extraídas de óleos vegetais para aplicações fotovoltaicas**. Tese (Doutorado em Física), Universidade de Brasília, Brasília, 2018.

PROCTOR, C. M.; KUIK, M.; NGUYEN, T.-Q. Charge carrier recombination in organic solar cells. **Progress in Polymer Science**, v. 38, n. 12, p. 1941–1960, 2013.

RAND, B. P. et al. Solar cells utilizing small molecular weight organic semiconductors. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 15, n. 8, p. 659–676, 2007.

RAO, A. M. et al. Infrared and Raman studies of pressure-polymerized C 60 s. **Physical Review B**, v. 55, n. 7, p. 4766–4773, 1997.

REIS, A. S. **Estudo das propriedades eletrônicas da polianilina por cálculos de primeiros princípios**. Dissertação (Mestrado em Física), Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2016.

RISSLER, J. Effective conjugation length of π-conjugated systems. **Chemical Physics Letters**, v. 395, n. 1–3, p. 92–96, 2004.

ROCHA-FILHO, R. C. Nobel 2000 Polímeros condutores: Descoberta e Aplicações. **Química Nova**, v. 12, n. 3, p. 11–14, 2000.

RÖHRIG, U. F.; FRANK, I. First-principles molecular dynamics study of a polymer under tensile stress. **The Journal of Chemical Physics**, v. 115, n. 18, p. 8670–8674, 2001.

ROLDAO, J. C. et al. Effects of Mechanical Stretching on the Properties of Conjugated Polymers: Case Study for MEH-PPV and P3HT Oligomers. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 56, n. 20, p. 1413–1426, 2018.

ROSTAMI, Z.; HOSSEINIAN, A.; MONFARED, A. DFT results against experimental data for electronic properties of C60 and C70 fullerene derivatives. **Journal of Molecular Graphics and Modelling**, v. 81, p. 60–67, 2018.

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

RUBNER, M. F. Novel optical properties of polyurethane-diacetylene segmented copolymers. **Macromolecules**, v. 19, n. 8, p. 2129–2138, 1986.

RUINI, A. et al. Solid State Effects on Exciton States and Optical Properties of PPV. **Physical Review Letters**, v. 88, n. 20, p. 206403, 2002.

RUOFF, R. S. et al. Relationship between the Electron Affinities and Half-Wave Reduction Potentials of Fullerenes, Aromatic Hydrocarbons, and Metal Complexes. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 21, p. 8843–8850, 1995.

RUOFF, R. S.; RUOFF, A. L. Is C60 stiffer than diamond? **Nature**, v. 350, n. 6320, p. 663–664, 1991.

SABIROV, D. SH. From Endohedral Complexes to Endohedral Fullerene Covalent Derivatives: A Density Functional Theory Prognosis of Chemical Transformation of Water Endofullerene $H_2O@C_{60}$ upon Its Compression. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 2, p. 1178–1182, 2013.

SABIROV, D. SH.; TUKHBATULLINA, A. A.; BULGAKOV, R. G. Compression of Methane Endofullerene $CH_4@C_{60}$ as a Potential Route to Endohedral Covalent Fullerene Derivatives: A DFT Study. **Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures**, v. 23, n. 10, p. 835–842, 2015.

SALANECK, W. R.; CLARK, D. T.; SAMUELSEN, E. J. **Science and applications of conducting polymers: papers from the sixth european industrial workshop**. Bristol: Adam Hilger, 1991.

SALZNER, U. et al. Comparison of geometries and electronic structures of polyacetylene, polyborole, polycyclopentadiene, polypyrrole, polyfuran, polysilole, polyphosphole, polythiophene, polyselenophene and polytellurophene. **Synthetic Metals**, v. 96, n. 3, p. 177–189, 1998.

SMALØ, H. S. et al. Mechanochemistry: The Effect of Dynamics. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 118, n. 36, p. 7683–7694, 2014.

SANCHES, E. A. et al. Structural characterization of Chloride Salt of conducting polyaniline obtained by XRD, SAXD, SAXS and SEM. **Journal of Molecular Structure**, v. 1036, p. 121–126, 2013.

SANTOS, L. J. DOS et al. Fulereno[C60]: química e aplicações. **Química Nova**, v. 33, n. 3, p. 680–693, 2010.

SAVAGATRUP, S. et al. Mechanical Properties of Conjugated Polymers and Polymer-Fullerene Composites as a Function of Molecular Structure. **Advanced Functional Materials**, v. 24, n. 8, p. 1169–1181, 2014.

SAVAGATRUP, S. et al. Mechanical degradation and stability of organic solar cells: molecular and microstructural determinants. **Energy & Environmental Science**, v. 8, n. 1, p. 55–80, 2015.

SAVENIJE, T. J. et al. Mobility and decay kinetics of charge carriers in photoexcited PCBM/PPV blends. **Physical Review B**, v. 69, n. 15, p. 155205, 2004.

SCHÄFER, C. G. et al. Reversible Light-, Thermo-, and Mechano-Responsive Elastomeric Polymer Opal Films. **Chemistry of Materials**, v. 25, n. 11, p. 2309–2318, 2013.

SCHOLES, G. D.; RUMBLES, G. Excitons in nanoscale systems. **Nature Materials**, v. 5, n. 9, p. 683–696, 2006.

SCHWARTZ, B. J. Conjugated polymers as molecular materials: How chain conformation and film morphology influence energy transfer and interchain interactions. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 54, n. 1, p. 141–172, 2003.

SEO, K.-J.; KIM, D.-E. Molecular dynamics investigation on the nano-mechanical behaviour of C_{60} fullerene and its crystallized structure. **Nanoscale**, v. 12, n. 17, p. 9849–9858, 2020.

SEZEN, M. et al. An investigation on focused electron/ion beam induced degradation mechanisms of conjugated polymers. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, n. 45, p. 20235, 2011.

SHARON, M.; SHARON, M. (EDS.). **Carbon nanoforms and applications**. New York: McGraw-Hill, 2010.

SHAW, M. T.; MACKNIGHT, W. J. **Introduction to polymer viscoelasticity**. 4th ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2018.

SHEN, H. The compressive mechanical properties of C60 and endohedral M@C60 (M=Si, Ge) fullerene molecules. **Materials Letters**, v. 60, n. 16, p. 2050–2054, 2006.

SHEN, H. Mechanical properties and electronic structures of compressed C60, C180 and C60@C180 fullerene molecules. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 17, p. 7337–7342, 2007a.

SHEN, H. The compressive mechanical properties of C_n (n **=** 20, 60, 80, 180) and endohedral $M@C_{60}$ (M **=** Na, Al, Fe) fullerene molecules. **Molecular Physics**, v. 105, n. 17–18, p. 2405–2409, 2007b.

SHEN, J. et al. Mechanical, Thermal, and Electrical Properties of Flexible Polythiophene with Disiloxane Side Chains. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 218, n. 19, p. 1700197, 2017.

SHIRAKAWA, H. et al. The electronic structures of-polyacetylene. **Journal of Chemical Society, Chemical Communications**, v. 16, p. 578, 1977.

SILANT'EV, A. V. The energy spectrum and the optical absorption spectrum of C60 fullerene within the Hubbard model. **Journal of Experimental and Theoretical Physics**, v. 121, n. 4, p. 653–660, 2015.

STEPHENS, P. J. et al. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 98, n. 45, p. 11623–11627, 1994.

STOWASSER, R.; HOFFMANN, R. What Do the Kohn−Sham Orbitals and Eigenvalues Mean? **Journal of the American Chemical Society**, v. 121, n. 14, p. 3414–3420, 1999.

SUN, N. et al. Performance of OLED under mechanical strain: a review. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 31, n. 23, p. 20688–20729, 2020.

SVANEBORG, C. et al. Connectivity and Entanglement Stress Contributions in Strained Polymer Networks. **Macromolecules**, v. 41, n. 13, p. 4920–4928, 2008.

TEIXEIRA, A. O. et al. **Polímeros Condutores: Polipirrole**. Dissertação (Mestrado Integrado de Engenharia Química), Universidade do Porto, Faculdade de Engenharia, Portugal, 2014.

THAKUR, S. et al. Investigating the electronic and nonlinear optical properties of fullerene by substituting N, P, As, and Sb in the lattice structure: a DFT study. **Applied Physics A**, v. 126, n. 2, p. 130, 2020.

TYLER, D. R. Mechanistic Aspects of the Effects of Stress on the Rates of Photochemical Degradation Reactions in Polymers. **Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews**, v. 44, n. 4, p. 351–388, 2004.

UĞUR, G. et al. A Near-Infrared Mechano Responsive Polymer System. **Advanced Materials**, v. 24, n. 20, p. 2685–2690, 2012.

ULLAH, H. et al. DFT Study of Polyaniline NH_3, CO_2 , and CO Gas Sensors: Comparison with Recent Experimental Data. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 45, p. 23701–23711, 2013.

ULLAH, H. Inter-molecular interaction in Polypyrrole/TiO2: A DFT study. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 692, p. 140–148, 2017.

VANLAEKE, P. et al. P3HT/PCBM bulk heterojunction solar cells: Relation between morphology and electro-optical characteristics. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 90, n. 14, p. 2150–2158, 2006.

VASILEF, I. **QtiPlot - Data Analysis and Scientific Visualisation**. Utrecht, Netherlands: Universiteit Utrecht, 2011.

VERBOVEN, I.; DEFERME, W. Printing of flexible light emitting devices: A review on different technologies and devices, printing technologies and state-of-the-art applications and future prospects. **Progress in Materials Science**, p. 100760, 2020.

VESZPRÉMI, T.; FEHÉR, M. **Quantum Chemistry:** Fundamentals to Applications. Boston, MA: Springer US, 1999.

VIJETH, H. et al. Flexible and high energy density solid-state asymmetric supercapacitor based on polythiophene nanocomposites and charcoal. **RSC Advances**, v. 8, n. 55, p. 31414–31426, 2018.

VOSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. **Canadian Journal of Physics**, v. 58, n. 8, p. 1200–1211, 1980.

WANG, Z. Y. et al. Mechanical and electronic properties of C60 under structure distortion studied with density functional theory. **Computational Materials Science**, v. 40, n. 4, p. 537–547, 2007.

WANTZ, G. et al. Stabilizing polymer-based bulk heterojunction solar cells via crosslinking: Stabilizing polymer-based bulk heterojunction. **Polymer International**, v. 63, n. 8, p. 1346–1361, 2014.

WEE, B.-H.; HONG, J.-D. Multilayered Poly(*p* -phenylenevinylene)/Reduced Graphene Oxide Film: An Efficient Organic Current Collector in an All-Plastic Supercapacitor. **Langmuir**, v. 30, n. 18, p. 5267–5275, 2014.

WESSLING, R. A. The polymerization of xylylene bisdialkyl sulfonium salts. **Journal of Polymer Science: Polymer Symposia**, v. 72, n. 1, p. 55–66, 2007.

WITTIG, G.; GEISSLER, G. Zur Reaktionsweise des Pentaphenyl-phosphors und einiger Derivate. **Justus Liebigs Annalen der Chemie**, v. 580, n. 1, p. 44–57, 1953.

WOLINSKI, K.; HINTON, J. F.; PULAY, P. Efficient implementation of the gauge-independent atomic orbital method for NMR chemical shift calculations. **Journal of the American Chemical Society**, v. 112, n. 23, p. 8251–8260, 1990.

WONG, B. M.; HSIEH, T. H. Optoelectronic and Excitonic Properties of Oligoacenes: Substantial Improvements from Range-Separated Time-Dependent Density Functional Theory. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 6, n. 12, p. 3704–3712, 2010.

WONG, B. M.; PIACENZA, M.; SALA, F. D. Absorption and fluorescence properties of oligothiophene biomarkers from long-range-corrected time-dependent density functional theory. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, n. 22, p. 4498, 2009.

WOO, S. J. et al. Bulk modulus of the C60 molecule via the tight binding method. **Physics Letters A**, v. 162, n. 6, p. 501–505, 1992.

WOOL, R. P. **Polymer Interfaces**: structure and strength. Cincinnati: Hanser Pub Inc, 1995.

WU, J. et al. Polypyrrole nanotube film for flexible thermoelectric application. **Synthetic Metals**, v. 196, p. 173–177, 2014.

WU, Q. et al. Supercapacitors Based on Flexible Graphene/Polyaniline Nanofiber Composite Films. **ACS Nano**, v. 4, n. 4, p. 1963–1970, 2010.

XIE, G. et al. Uncontactless detection of improvised explosives TATP realized by Au NCs tailored PPV flexible photoelectric Schottky sensor. **Nano Select**, v. 1, n. 4, p. 419–431, 2020.

YANG, C.; HU, J. G.; HEEGER, A. J. Molecular Structure and Dynamics at the Interfaces within Bulk Heterojunction Materials for Solar Cells. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 36, p. 12007–12013, 2006.

YANG, H.-K. et al. Increased elasticity and damping capacity of diamond-like carbon coatings by immobilized C_{60} fullerene clusters. **Nanoscale**, v. 11, n. 6, p. 2863–2870, 2019.

YANG, J.; LIU, C.-L.; GAO, C.-X. *In situ* electrical resistance and activation energy of solid C_{60} under high pressure. **Chinese Physics B**, v. 22, n. 9, p. 096202, 2013.

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

YANG, Z. et al. Recent advances in mechano-responsive luminescence of tetraphenylethylene derivatives with aggregation-induced emission properties. **Materials Chemistry Frontiers**, v. 2, n. 5, p. 861–890, 2018.

YOSHIDA, H. Low-energy inverse photoemission study on the electron affinities of fullerene derivatives for organic photovoltaic cells. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 42, p. 24377–24382, 2014.

YUAN, L. et al. Polypyrrole-coated paper for flexible solid-state energy storage. **Energy & Environmental Science**, v. 6, n. 2, p. 470, 2013.

YUSSUF, A. et al. Synthesis and Characterization of Conductive Polypyrrole: The Influence of the Oxidants and Monomer on the Electrical, Thermal, and Morphological Properties. **International Journal of Polymer Science**, v. 2018, p. 1–8, 2018.

ZAKRZEWSKI, V. G.; DOLGOUNITCHEVA, O.; ORTIZ, J. V. Electron propagator calculations on C60 and C70 photoelectron spectra. **The Journal of Chemical Physics**, v. 129, n. 10, p. 104306, 2008.

ZHANG, L. et al. Oligothiophene Semiconductors: Synthesis, Characterization, and Applications for Organic Devices. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 6, n. 8, p. 5327–5343, 2014.

ZHANG, Z. et al. Conjugated Polymers for Flexible Energy Harvesting and Storage. **Advanced Materials**, v. 30, n. 13, p. 1704261, 2018.

ZHANG, Z. X. et al. Simulations of the Nanomechanical Properties of Compressed Small Fullerenes. **Modern Physics Letters B**, v. 17, n. 16, p. 877–884, 2003.

ZHAO, L. et al. High‐performance flexible sensing devices based on polyaniline/MXene nanocomposites. **InfoMat**, v. 1, n. 3, p. 407–416, 2019.

ZHU, L. et al. Exciton binding energy of electronic polymers: A first principles study. **Journal of Theoretical and Computational Chemistry**, v. 7, n. 04, p. 517–530, 2008.

ZHURKOV, S. N.; KORSUKOV, V. E. Atomic mechanism of fracture of solid polymers. **Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition**, v. 12, n. 2, p. 385–398, 1974.

ZOTTI, G. et al. Well-defined pyrrole oligomers: Electrochemical and UV/vis studies. **Advanced Materials**, v. 4, n. 12, p. 798–801, 1992.

ZUEV, V. V.; BERTINI, F.; AUDISIO, G. Fullerene C60 as stabiliser for acrylic polymers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 90, n. 1, p. 28–33, 2005.

APÊNDICE A - DADOS ADICIONAIS OBTIDOS PARA OS SISTEMAS POLIMÉRICOS

A1 - Propriedades estruturais

A Tabela A1 apresenta os valores médios estimados para os (C-C) simples, (C=C) duplo, (C···C) comprimentos de ligação de carbono ressonante e com heteroátomos (CR) estimados para cada polímero ao longo das cadeias principais.

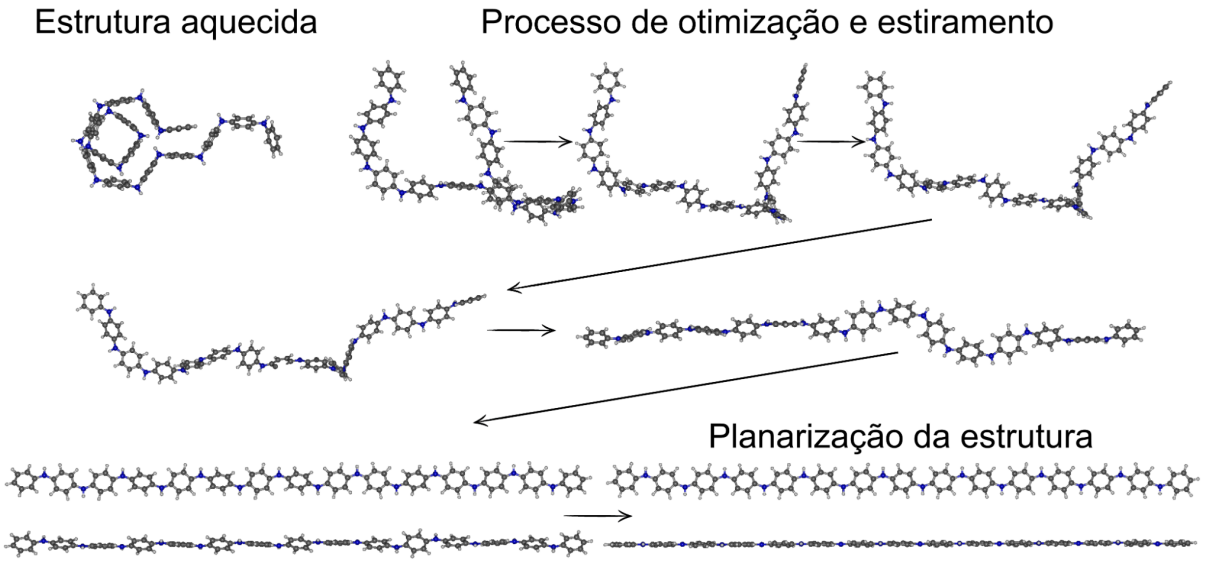
Tabela A1 - Comprimentos de ligação observados em estruturas poliméricas relaxadas (em d_0).

Sistema	Comprimento de ligação (Å)			
	CC	**C=C**	**C···C**	**CR**
PANI	1,400 ± 0,007	---	$1,390 \pm 5x10^{-4}$	$1,400 \pm 3x10^{-7}$
PT	1,420 ± 0,004	$1,380 \pm 7x10^{-8}$	---	$1,820 \pm 1x10^{-6}$
PPV	$1,460 \pm 9x10^{-8}$	1,370 ± 0,020	$1,410 \pm 8x10^{4}$	---
PPy	1,430 ± 0,009	$1,390 \pm 8x10^{-7}$	---	$1,390 \pm 3x10^{-5}$

É possível notar que os dados apresentados são compatíveis com os apresentados na literatura (CHEN et al., 2016; FU; SHEN; LI, 2008; SALANECK; CLARK; SAMUELSEN, 1991; SALZNER et al., 1998).

A Figura A1 ilustra a estrutura da PANI obtida via dinâmica molecular (NVT, 300 K, 1000 ps, campo de força AMBER) implementado no pacote computacional Gabedit (estrutura aquecida) e então otimizada em diferentes níveis de deformação.

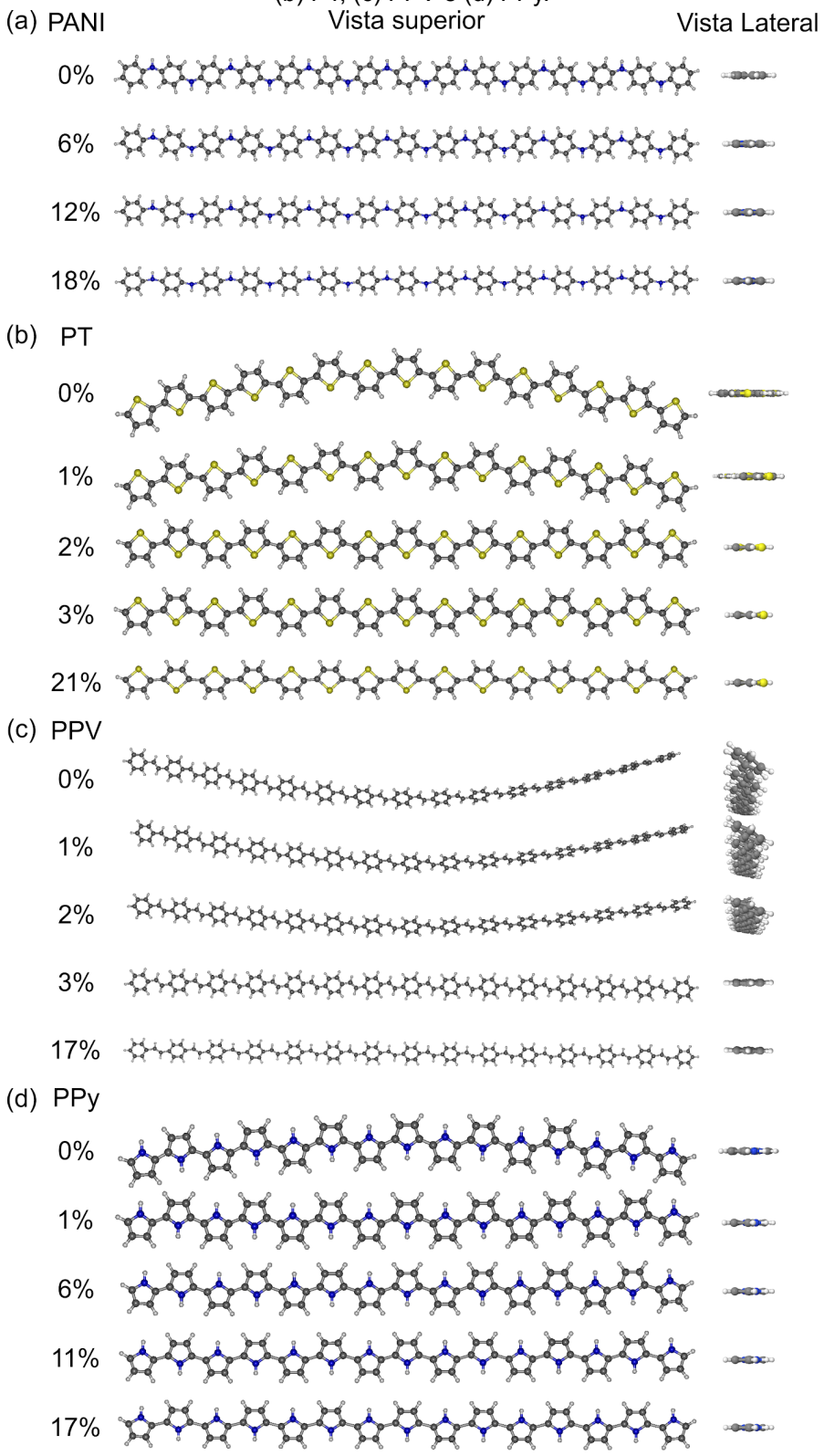
Figura A1 - Estrutura da PANI após dinâmica molecular, então otimizada e estirada até a planarização.



Fonte: Autor.

De forma geral, nota-se que a PANI adquire uma conformação bastante enovelada quando aquecida (temperatura ambiente), a qual converge para as estruturas iniciais consideradas neste trabalho após sucessivos processos de estiramento. Tal resultado evidencia a validade dos nossos dados em sistemas estirados. Embora não tenhamos realizado o mesmo estudo para as demais estruturas, a Figura A2 mostra que o PPV, PT em PPy também apresentam uma forma completamente linearizada/planarizada em suas formas iniciais (sistemas relaxados), tendendo a assumir conformações lineares/planares durante o processo de estiramento.

Figura A2 - Estruturas dos polímeros nos estágios iniciais de deformação até estabilização: (a) PANI, (b) PT, (c) PPV e (d) PPy.



Fonte: Autor.

A2 - Propriedades mecânicas

A Tabela A2 sumariza algumas propriedades mecânicas estimadas para os sistemas poliméricos. O módulo da força F=|**F**| foi estimado por meio da derivada da energia total em função do comprimento do sistema ($F=d(\Delta E_{total})/d(\Delta d)$, com o auxílio do pacote computacional QtiPlot) e a constante elástica (*k*) obtida a partir da inclinação de F em relação ao estiramento dos sistemas (vide Figuras A3 e A4) (WANG et al., 2007; RÖHRIG; FRANK, 2001).

Tabela A2 - Resumo de algumas propriedades mecânicas dos polímeros: deformação, energia total relativa, força e constante elástica.

Sistema	**$\Delta d_{\%}$ (%)**	**Δd (**metro x 10^{-9}**)**	**ΔE_{total} (**Joule x 10^{-18}**)**	**Força (**nN**)**	**Constante elástica (**nN/nm**)**
PANI	0%	---	---	---	~5,82
	6%	0,4647	0,818	3,32	
	12%	0,9294	2,995	6,01	
	17%	1,394	6,325	7,86	
PT	0%	---	---	---	k_1 = ~10,41* k_2 = ~5,66* k_{med} = ~8,04
	7%	0,400	0,582	3,59	
	14%	0,801	2,700	4,53	
	20%	1,201	5,801	8,37	
PPV	0%	---	---	---	~5,49
	5%	0,470	0,146	1,44	
	11%	1,034	1,937	4,79	
	16%	1,599	5,379	6,84	
PPy	0%	---	---	---	k_1 = ~13,87* k_2 = ~7,46* k_{med} = ~10,67
	5%	0,263	0,462	3,64	
	11%	0,578	2,219	4,31	
	16%	0,894	4,808	8,76	

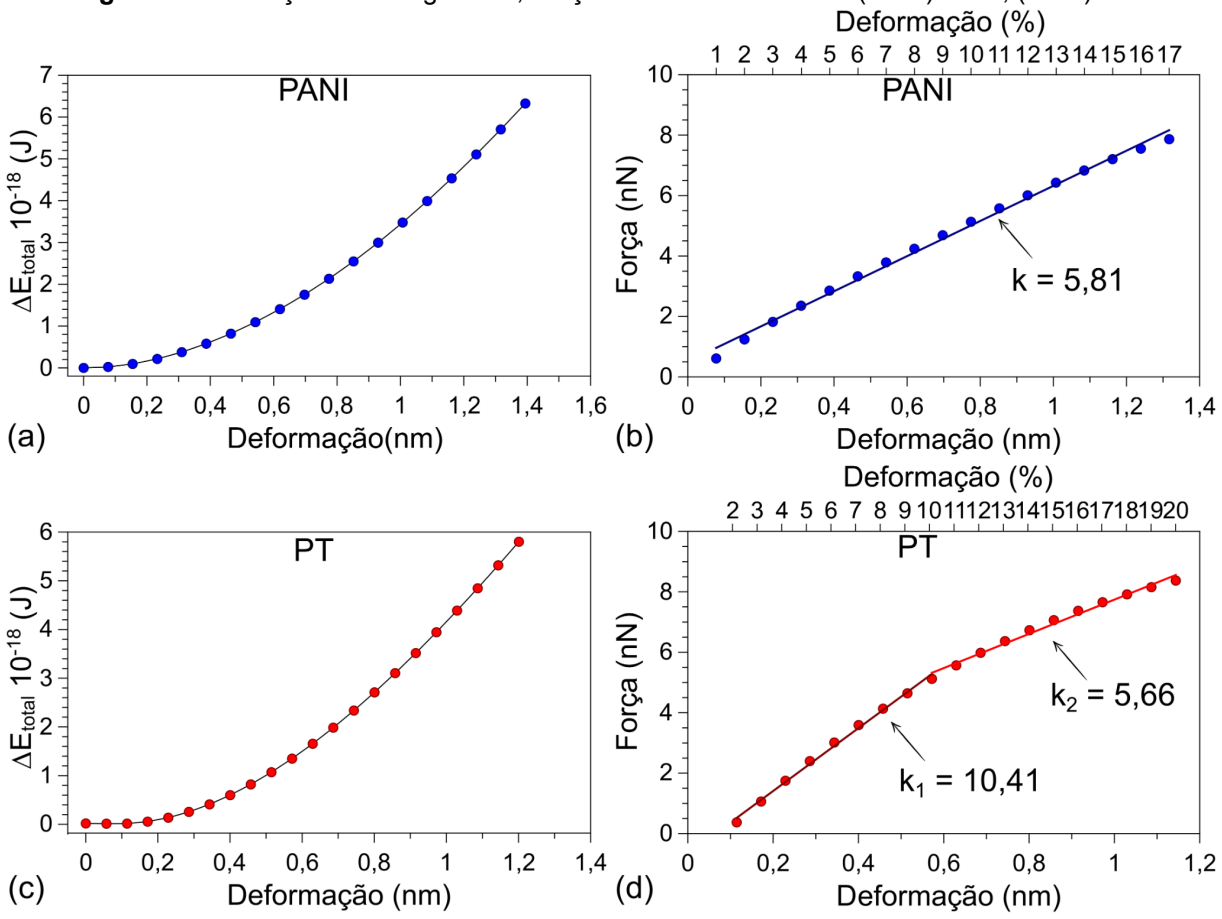
*Vide Figuras A3 e A4

É possível observar nos dados apresentados na Tabela A2, a força necessária para quebrar a cadeia polimérica é compatível com as disponíveis na literatura para ligações covalentes (BEYER, 2000; GARNIER et al., 2000; GRANDBOIS, 1999;

RÖHRIG; FRANK, 2001; SMALØ et al., 2014), em particular, para o rompimento das estruturas poliméricas em ordem estão: F_{max} PPy < PT < PANI < PPV variando de 6,84 a 7,76 nN.

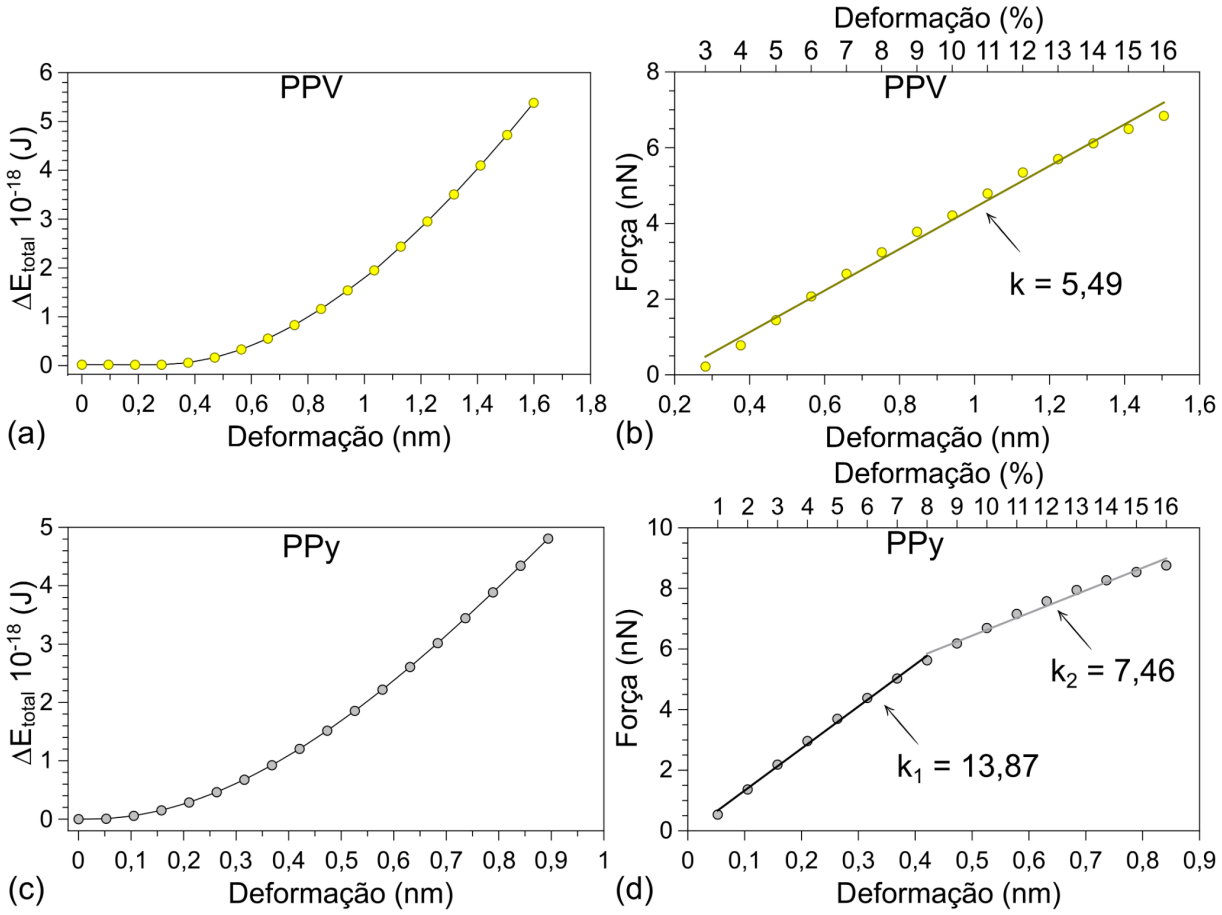
As Figuras A3 e A4 apresentam a variação de energia total (ΔE_{total}) para todos os estágios de deformação, o módulo da força (F) e a constante elástica (*k*) estimada por meio da inclinação de F em função de Δd.

Figura A3 - Variação de energia total, Força e constante elástica: (a e b) PANI, (c e d) PT.



Fonte: Autor.

Figura A4 - Variação de energia total, Força e constante elástica: (a e b) PPV, (c e d) PPy.



Fonte: Autor.

Nota-se nas Figuras A3(b) e A4(b) que o comportamento de F em função da deformação é bem descrito por uma reta, possibilitando a obtenção de uma única constante elástica média *k* para o sistema. Um comportamento diferenciado é notada nas Figuras A3(d) e A4(d) onde F apresenta dois regimes distintos (com inclinações diferentes), sugerindo que a partir de um dado nível de deformação o sistema apresenta certo grau de deformação plástica. Vale a pena ressaltar que valores médios próximos são obtidos para polímeros contendo anéis benzenóides (PANI e PPV) os quais são inferiores aos obtidos para sistemas baseados em anéis ressonantes com cinco componentes (PT e o PPy).

A3 - Propriedades optoeletrônicas

A Tabela A2 apresenta os níveis de energia *FMO* (E_{HOMO} e E_{LUMO}) e os *gaps* eletrônicos (E_{gap}), primeiras energias de excitação vertical para estados singletos (E_{abs}), energias de ligação de exciton (E_{LEx}) e energias de reorganização interna para buracos (λ_h) e elétrons (λ_e).

Tabela A2 - Resumo das propriedades optoeletrônicas de sistemas poliméricos relaxados (em d_0).

Sistemas	Energia (eV)						
	E_{HOMO}	E_{LUMO}	E_{gap}	E_{abs}	E_{LEx}	λ_h	λ_e
PANI	-3,882	-0,210	3,672	3,232	0,440	0,034	0,029
PT	-4,753	-2,762	1,990	1,701	0,286	0,131	0,116
PPV	-4,804	-2,269	2,534	2,205	0,329	0,057	0,063
PPy	-3,871	-0,934	2,937	2,537	0,397	0,094	0,086

* os valores obtidos são compatíveis com os relatados na literatura para sistemas não dopados (CERNINI et al., 1997; GENIÈS et al., 1990; GREENHAM; FRIEND, 1996; SALZNER et al., 1998; ULLAH, 2017).

Tabela A3 - Efeito de diferentes funcionais e bases na descrição das propriedades optoeletrônicas dos polímeros.

Sistema	Abordagem	Deformação	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_{gap} (eV)
PANI	Literatura [a]	---	de -5,2 a -4,3	de -3,4 a -0,21	de 1,1 a 4,5
	B3LYP/ 6-31G	0%	-3,88	- 0,21	3,67
		6%	-4,15 (-0,27)	-0,44 (-0,23)	3,71 (0,04)
	B3LYP/ 6-31G*	0%	-3,86	-0,25	3,61
		6%	-4,13 (-0,27)	-0,48 (-0,23)	3,65 (0,04)
	CAM-B3LYP/ 6-31G	0%	-5,07	0,99	6,06
		6%	-5,36 (-0,29)	0,76 (-0,23)	6,12 (0,06)
	CAM-B3LYP/ 6-31G*	0%	-5,06	0,95	6,01
		6%	-5,35 (-0,29)	0,72 (-0,23)	6,07 (0,06)
PT	Literatura [b]	---	de -5,24 a -4,44	de -3,33 a -2,50	de 1,94 a 2,34
	B3LYP/ 6-31G	0%	-4,75	-2,76	1,99
		6	-5,13 (-0,38)	-2,92 (-0,16)	2,21 (0,22)
	B3LYP/ 6-31G*	0%	-4,63	-2,46	2,17
		6%	-5,01 (-0,38)	-2,62 (-0,16)	2,39 (0,22)
	CAM-B3LYP/ 6 -31G	0%	-6,02	-1,64	4,38
		6%	-6,48 (-0,46)	-1,77 (-0,13)	4,71 (0,33)
	CAM-B3LYP/ 6-31G*	0%	-5,90	-1,32	4,58
		6%	-6,36 (-0,46)	-1,45 (-0,13)	4,91 (0,33)

Tabela A3 - Efeito de diferentes funcionais e bases na descrição das propriedades optoeletrônicas dos polímeros. (Final).

Sistema	Abordagem	Deformação	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_{gap} (eV)
PPV	Literatura [c]	---	de -7,01 a -4,47	de -2,85 a -2,76	de 1,71 a 2,55
	B3LYP/ 6-31G	0%	-4,80	-2,27	2,53
		6	-4,96 (-0,16)	-2,30 (-0,03)	2,66 (0,13)
	B3LYP/ 6-31G*	0%	-4,79	-2,29	2,50
		6%	-4,95 (-0,16)	-2,32 (-0,03)	2,63 (0,13)
	CAM-B3LYP/ 6-31G	0%	-6,03	-1,10	4,93
		6%	-6,22 (-0,19)	-1,16 (-0,06)	5,06 (0,13)
	CAM-B3LYP/ 6-31G*	0%	-6,03	-1,10	4,93
		6%	-6,22 (-0,19)	-1,16 (-0,06)	5,06 (0,13)
PPy	Literatura [d]	- -	de -5,68 a -4,03	de -2,22 a -0,57	de 2,81 a 3,46
	B3LYP/ 6-31G	0%	-3,87	-0,93	2,94
		6%	-4,13 (-0,26)	-1,14 (-0,21)	2,99 (0,05)
	B3LYP/ 6-31G*	0%	-3,82	-0,84	2,98
		6%	-4,08 (-0,26)	-1,05 (-0,21)	3,03 (0,05)
	CAM-B3LYP/ 6-31G	0%	-5,09	0,27	5,36
		6%	-5,39 (-0,30)	0,07 (-0,20)	5,46 (0,10)
	CAM-B3LYP/ 6-31G*	0%	-5,06	0,37	5,43
		6%	-5,36 (-0,30)	0,17 (-0,20)	5,53 (0,10)

[a] Ref: (GENIÈS et al., 1990; GREENHAM; FRIEND, 1996; HOSSEINI; MOUSAVI, 2020; MCCALL et al., 1990; MEHRZAD ARJMANDI et al., 2020; ULLAH et al., 2013); [b] Ref: (BARBOZA; GOMES; BATAGIN-NETO, 2021; FURUKAWA, 1996; GREENHAM; FRIEND, 1996; KANETO; YOSHINO; INUISHI, 1983; SALZNER et al., 1998; ZHANG et al., 2014); [c] Ref: (BREDAS et al., 1983; GREENHAM; FRIEND, 1996; MCCALL et al., 1990); [d] Ref: (BREDAS et al., 1983; GREENHAM; FRIEND, 1996; SALZNER et al., 1998; ULLAH, 2017; ZOTTI et al., 1992).

Como pode ser visto, a extensão do conjunto de funções de base (de 6-31G para 6-31G*) e a mudança do funcional XC (B3LYP e CAM-B3LYP) não levam a mudanças muito significativas nos resultados, tanto para sistemas relaxados como estirados. Em especial é importante salientar que as variações relativas (comparação entre estruturas alongadas e relaxadas apresentadas entre parênteses) mostram-se insensíveis (em certo grau) às diferentes abordagens teóricas. Considera-se aqui os dados advindos da abordagem B3LYP/6-31G aceitáveis, dado o maior custo computacional relativo da abordagens baseadas em 6-31G* (pelo menos 4x para PANI e PPV, 33x para PT e 2x para PPy para otimização de geometria de estruturas neutras estiradas).

Em particular, no que se refere ao funcional XC, nota-se que o CAM-B3LYP apresenta bons resultados em relação aos valores absolutos de E_{HOMO} para PPV e PPy, porém, leva a desvios significativos para E_{gap}, em comparação com B3LYP para

todos os sistemas em relação à literatura. Além da capacidade bem conhecida de B3LYP para descrever propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas de sistemas conjugados de tamanho médio (MCCORMICK et al., 2013), os resultados apresentados acima motivaram a escolha da abordagem B3LYP/6-31G neste estudo.

As Tabelas A4-A7 mostram os primeiros estados excitados de PANI, PT, PPV e PPy, respectivamente, para níveis distintos de deformação.

Tabela A4 - Dados de absorção óptica associados às principais transições de PANI em níveis distintos de deformação (abordagem TD-DFT/B3LYP/6-31G): número do estado excitado (N), as forças do oscilador (f_{osc}) e a contribuição percentual da transição eletrônica (c_i^2x100).

Deformação (%)	E_{abs} **(eV)**	λ_{max} **(nm)**	f_{osc}	**Principais Transições**	$c_i^2 \times 100$
0%	3,232	384,06	7,721	$H_2 \rightarrow L$	2,518
				$H_1 \rightarrow L_1$	8,113
				$H_1 \rightarrow L_{10}$	1,208
				$H \rightarrow L$	32,50
				$H \rightarrow L_5$	3,488
6%	3,267	379,50	8,307	$H_2 \rightarrow L_2$	2,870
				$H_1 \rightarrow L$	8,505
				$H_1 \rightarrow L_3$	1,164
				$H \rightarrow L$	31,780
				$H \rightarrow L_2$	3,018
12%	3,360	368,98	8,759	$H_3 \rightarrow L_3$	1,314
				$H_2 \rightarrow L_2$	3,434
				$H_1 \rightarrow L_1$	9,105
				$H_1 \rightarrow L_3$	1,132
				$H \rightarrow L$	30,631
18%	3,519	352,35	8,837	$H_3 \rightarrow L_3$	1,984
				$H_2 \rightarrow L_2$	4,465
				$H_1 \rightarrow L_1$	9,902
				$H \rightarrow L$	27,881
				$H \rightarrow L_2$	1,243

Tabela A5 - Dados de absorção óptica associados às principais transições de PT em distintos níveis de deformação (abordagem TD-DFT/B3LYP/6-31G): número do estado excitado (N), as forças do oscilador (f_{osc}) e a contribuição percentual da transição eletrônica (c_i^2x100).

Deformação (%)	E_{abs} **(eV)**	λ_{max} **(nm)**	f_{osc}	**Principais Transições**	$c_i^2 \times 100$
0%	1,705	726,84	5,215	$H_1 \rightarrow L_1$	2,928
				$H \rightarrow L$	46,425
7%	1,905	650,69	5,537	$H_1 \rightarrow L_1$	3,538
				$H \rightarrow L$	45,402
14%	2,187	566,85	5,530	$H_1 \rightarrow L_1$	4,720
				$H \rightarrow L$	43,235
20%	2,508	494,33	5,262	$H_2 \rightarrow L_2$	1,398
				$H_1 \rightarrow L_4$	6,147
				$H \rightarrow L_2$	39,999
				$H \rightarrow L$	32,039

Tabela A6 - Dados de absorção óptica associados às principais transições de PPV em distintos níveis de deformação (abordagem TD-DFT/B3LYP/6-31G): número do estado excitado (N), as forças do oscilador (f_{osc}) e a contribuição percentual da transição eletrônica (c_i^2x100).

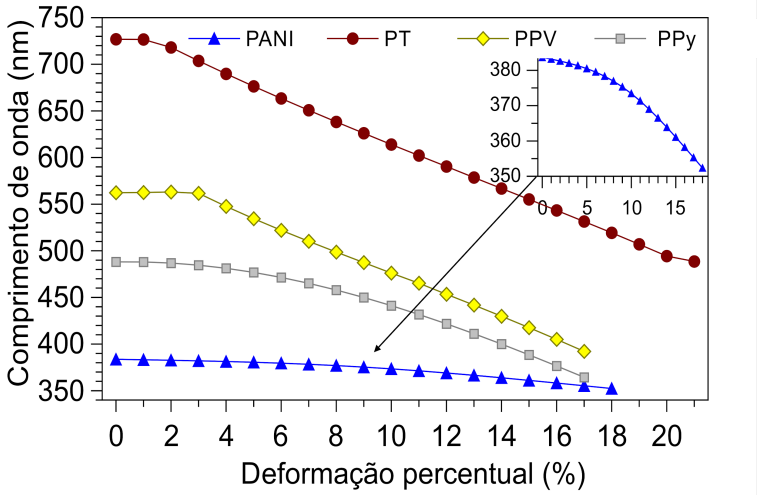
Deformação (%)	E_{abs} **(eV)**	λ_{max} **(nm)**	f_{osc}	**Principais Transições**	$c_i^2 \times 100$
0%	2,205	562,29	9,583	$H_2 \rightarrow L_2$	2,006
				$H_1 \rightarrow L_1$	7,347
				$H \rightarrow L$	38,422
5%	2,32	534,47	10,164	$H_2 \rightarrow L_2$	2,217
				$H_1 \rightarrow L_1$	7,735
				$H \rightarrow L$	37,473
11%	2,665	465,26	10,481	$H_3 \rightarrow L_3$	1,093
				$H_2 \rightarrow L_2$	3,039
				$H_1 \rightarrow L_1$	8,956
				$H \rightarrow L$	33,955
17%	3,162	392,10	10,422	$H_3 \rightarrow L_3$	1,757
				$H_2 \rightarrow L_6$	1,759
				$H_2 \rightarrow L_2$	4,186
				$H_1 \rightarrow L_1$	9,902
				$H \rightarrow L$	29,021

Tabela A7 - Dados de absorção óptica associados às principais transições de PPy em distintos níveis de deformação (abordagem TD-DFT/B3LYP/6-31G): número do estado excitado (N), as forças do oscilador (f_{osc}) e a contribuição percentual da transição eletrônica (c_i^2x100).

Deformação (%)	E_{abs} **(eV)**	λ_{max} **(nm)**	f_{osc}	**Principais Transições**	$c_i^2 \times 100$
0%	2,540	488,15	4,850	$H_1 \rightarrow L_1$	4,967
				$H \rightarrow L$	43,295
5%	2,540	476,86	5,125	$H_1 \rightarrow L_1$	4,958
				$H \rightarrow L$	43,217
11%	2,872	431,74	5,160	$H_2 \rightarrow L_2$	1,247
				$H_1 \rightarrow L_1$	5,859
				$H \rightarrow L$	41,505
17%	3,403	364,36	4,972	$H_2 \rightarrow L$	1,272
				$H_2 \rightarrow L_2$	1,987
				$H_1 \rightarrow L_1$	7,588
				$H \rightarrow L$	37,567

A Figura A5 mostra a evolução das principais posições de pico em relação aos níveis de deformação para os distintos polímeros. Observe que as mudanças seguem a ordem crescente: PANI < PPy < PPV < PT. Comportamentos lineares são notados para PT e PPV, e respostas não lineares para PANI e PPy.

Figura A5 - Posição do pico de absorção óptica em diferentes níveis de alongamento dos polímeros.

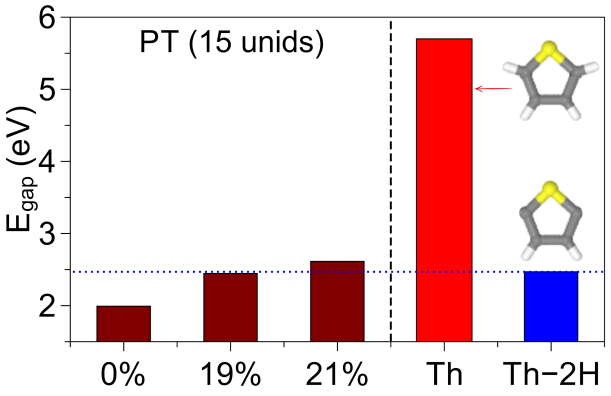


Fonte: Autor.

A4 - Efeito da deformação mecânica no gap eletrônico do PT

A Figura A6 ilustra as mudanças observadas no gap eletrônico do PT (a 0%, 19% e 21%) em comparação com a unidade de tiofeno isolada (Th) e o anel de tiofeno não passivado (Th-2H) (veja as estruturas em destaque). A otimização da geometria e cálculos *single-point* para a estimativa das energias do nível de fronteira de Kohn-Sham foram conduzidos usando a mesma abordagem teórica empregada para o oligômero PT (15 unidades).

Figura A6 - Gap eletrônico estimado para o PT em níveis distintos de alongamento em comparação com unidades Th e Th-2H.



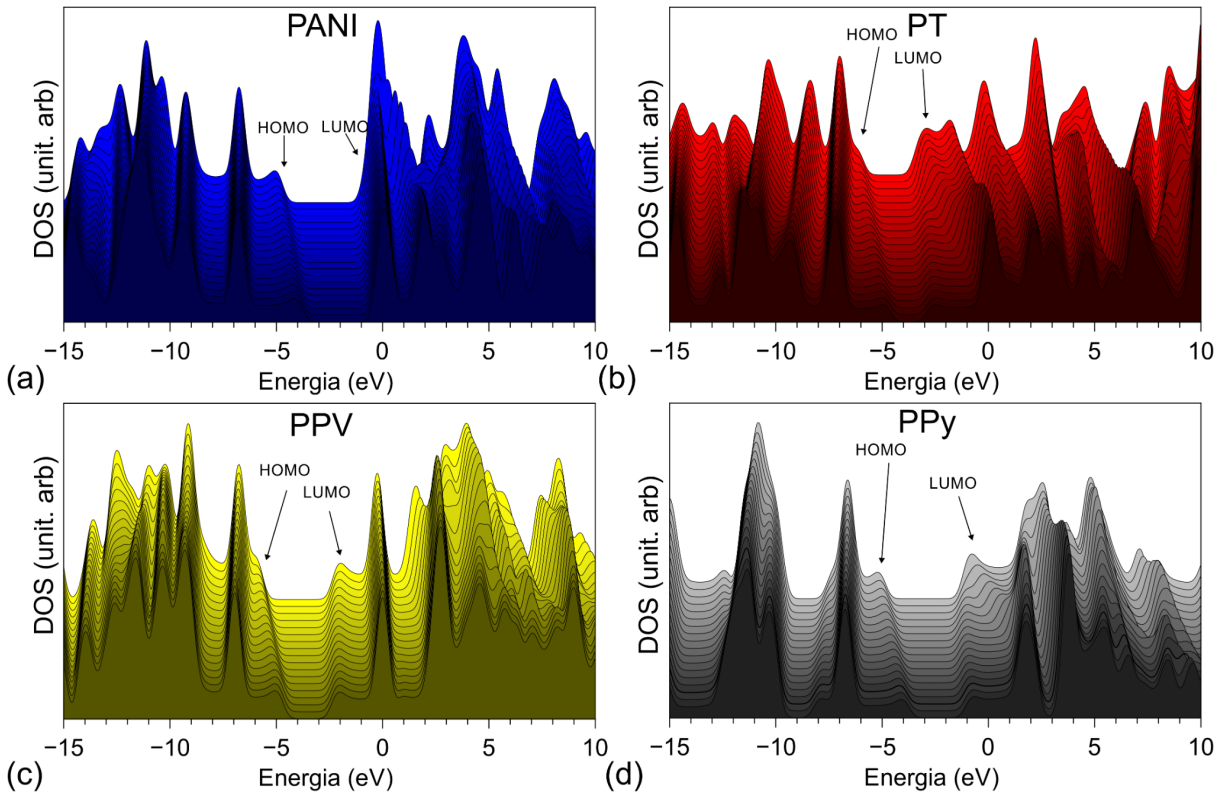
Fonte: Autor.

Observe que durante o processo de estiramento o *gap* eletrônico do oligômero tende aos obtidos para estruturas Th-2H não passivadas. A melhor correspondência ocorre em 19% quando um comportamento transicional é observado para PT (ver Fig. 24 no texto principal).

A5 - Efeito da deformação mecânica na Densidade de Estados (DOS)

A Figura A7 apresenta a densidade de estados dos sistemas poliméricos em todos os níveis de deformação, sendo as curvas inferiores das estruturas não estiradas.

Figura A7 - Mudanças induzidas nos DOS da (a) PANI, (b) PT, (c) PPV e (d) PPy por deformações estruturais.



Fonte: Autor.

De forma geral nota-se, apesar das variações mais significativas ocorrerem em faixas de energia relativamente distantes dos níveis de fronteira (criação de novos níveis e quebra de degenerescências) alterações sensíveis ao redor do HOMO e LUMO (principalmente no LUMO) podem ser observadas.

APÊNDICE B - DADOS ADICIONAIS OBTIDOS PARA OS SISTEMAS FULERÊNICOS

B1 - Resultados provenientes de abordagens teóricas distintas

A Tabela B1 resume o efeito de funcionais XC distintos (B3LYP, CAM-B3LYP, HHBLYP, LC-BLYP) e conjuntos de função base (6-31G, 6-31G* e 6-311G*) nos orbitais de fronteira, *gaps* eletrônicos e energias de transição vertical (a partir de cálculos TD-DFT) para estruturas não modificadas e comprimidas (10%). Dada a forte dependência dos níveis de energia de fronteira com as técnicas empregadas para sua estimativa (MAKAROVA, 2001) uma faixa dos valores experimentais são apresentados para comparação.

Tabela B1 - Efeito de diferentes funcionais e bases na descrição das propriedades optoeletrônicas do fulereno.

Aproximação	Deformação	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_{gap} (eV)	E_{abs} (eV)
Experimental [a]	---	de -7,6 a -5,98	de -4,5 a -2,65	de 2 a 2,76	de 1,9 a 3,7
B3LYP/6-31G	0%	-6,24	-3,38	2,86	2,21
	-10%	-5,90 (0,34)	-3,43 (-0,05)	2,47 (-0,39)	1,81 (-0,4)
CAM-B3LYP/ 6-31G	0%	-7,43	-2,38	5,05	2,74
	- 10%	-7,09 (0,34)	-2,43 (-0,05)	4,66 (-0,39)	2,32 (-0,42)
CAM-B3LYP/ 6-31G*	0%	-7,14	-2,23	4,91	2,58
	-10%	-6,80 (0,34)	-2,28 (-0,05)	4,52 (-0,39)	2,17 (-0,41)
B3LYP/6-311G*	0%	-6,41	-3,67	2,74	2,07
	-10%	-6,06 (0,35)	-3,72 (-0,05)	2,34 (-0,40)	1,68 (-0,39)
BHHLYP/ 6-31G*	0%	-6,76	-2,37	4,39	2,53
	-10%	-6,44 (0,32)	-2,40 (-0,03)	4,04 (-0,35)	2,14 (-0,39)
LC-BLYP/6-31G*	0%	-8,28	-1,35	6,93	3,03
	-10%	-7,96 (0,32)	-1,38 (-0,03)	6,58 (-0,35)	2,66 (-0,37)

[a] Referências: (AKAIKE et al., 2008; BENNING et al., 1992; HERTEL et al., 1992; KOTADIYA et al., 2019; LI, 2012; RUOFF et al., 1995; SILANT'EV, 2015; THAKUR et al., 2020; YOSHIDA, 2014; ZAKRZEWSKI; DOLGOUNITCHEVA; ORTIZ, 2008).

Como pode ser visto, o funcional CAM-B3LYP fornece um E_{HOMO} preciso em comparação com os dados experimentais na fase gasosa (-7,6 eV), porém diferenças significativas são encontradas em relação ao E_{LUMO} e ao E_{gap}, que são

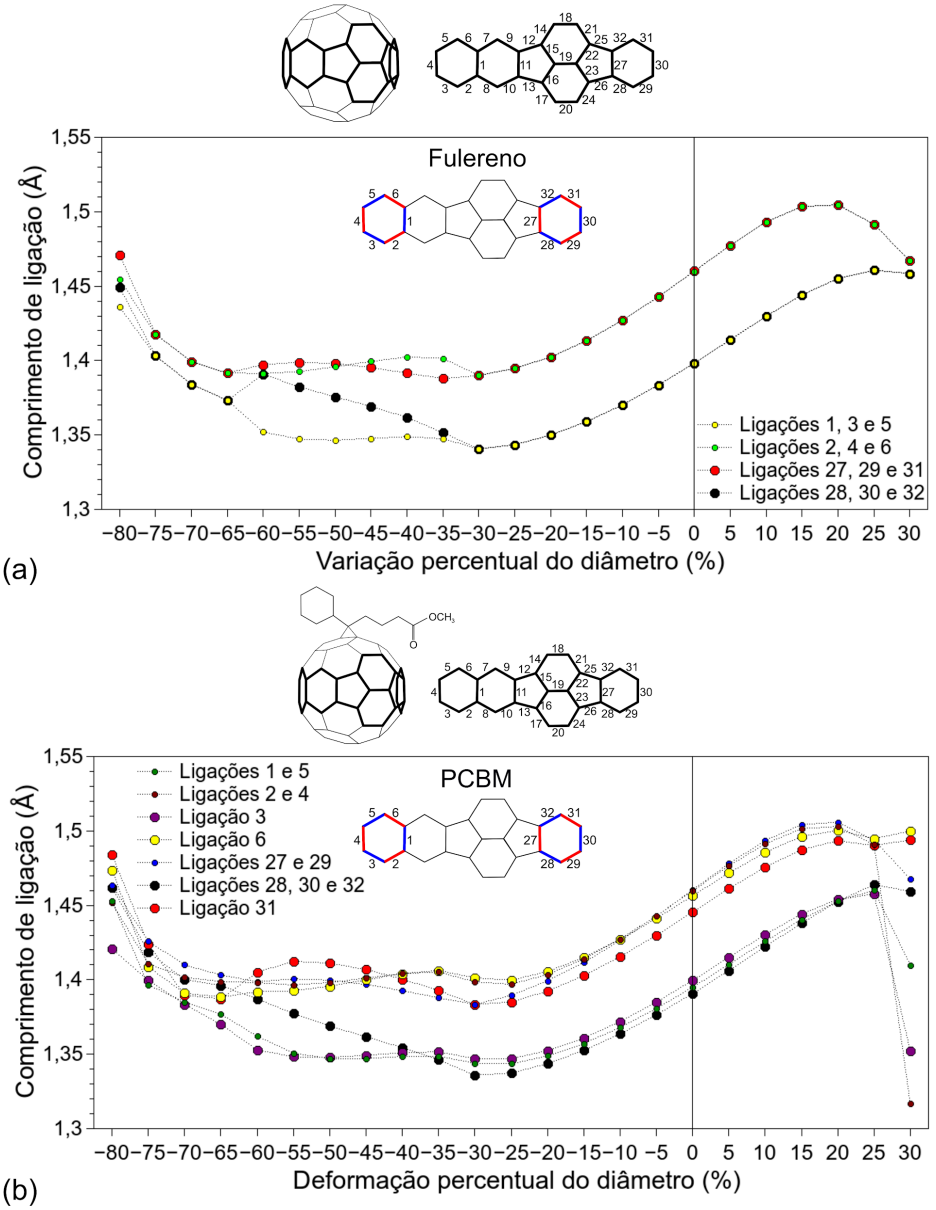
melhor descritos pelo B3LYP. De fato, foi sugerido que funcionais com reduzida contribuição de Hartree-Fock fornecem uma descrição mais apropriada das propriedades eletrônicas dos fulerenos em relação a outras abordagens, incluindo funcionais LC (ROSTAMI; HOSSEINIAN; MONFARED, 2018), que são compatíveis com nossos dados. Por outro lado, alguns trabalhos sugerem que valores mais adequados para materiais semelhantes à base de carbono devem ser obtidos para funcionais com alta contribuição Hartree-Fock, como LC-BLYP e BHHLYP, dada uma melhor descrição do potencial de troca (-1/r em comparação com -0,2/r do B3LYP) (BALANAY; KIM, 2011; PEACH et al., 2007; WONG; HSIEH, 2010; WONG; PIACENZA; SALA, 2009), o que não foi observado em nossos resultados. Optou-se por utilizar o B3LYP, dado o maior custo computacional das outras abordagens.

A extensão do conjunto de base (para 6-311G* e 6-31G*) não leva a alterações significativas dos resultados, uma vez que o efeito da compressão do C_{60} (entre parênteses) é muito semelhante ao previsto pela abordagem B3LYP/6-31G. Em particular, considera-se esses dados aceitáveis dado o maior custo computacional relativo à abordagem B3LYP/6-311G* (cerca de 15 vezes maior do que B3LYP/6-31G para cálculos *single point* de estruturas neutras e não deformadas). Custos computacionais mais altos devem ser esperados para sistemas carregados e deformados, levando a uma diferença considerável no tempo computacional necessário, sem melhorias significativas.

B2 - Alterações conformacionais e propriedades mecânicas

A Figura B1 mostra as alterações médias nas ligações atômicas associadas às faces hexagonais de suporte devido aos processos de estiramento/compressão. Os resultados para as demais ligações são apresentados no texto principal.

Figura B1 - Variações médias induzidas nas ligações atômicas das faces hexagonais de suporte devido aos processos de alongamento/compressão.



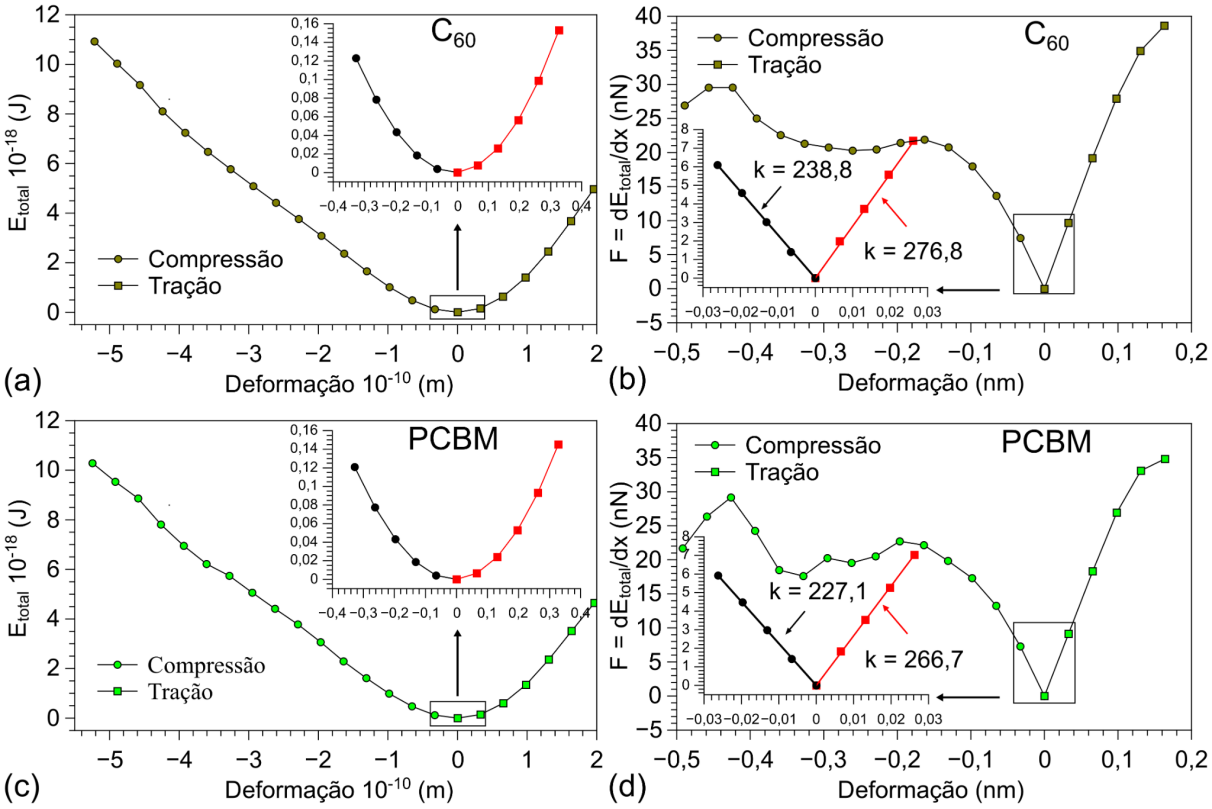
Fonte: Autor.

A Tabela B2 (Figura B2) mostra as propriedades mecânicas estimadas para C_{60} e PCBM. Os valores foram calculados considerando $\Delta d = (d - d_0)$, $|\mathbf{F}| = F = dE_{total}/d(\Delta d)$, (diferenciação numérica realizada com o auxílio do pacote Qtiplot), Pressão $= F/(2A_h)$, considerando a área do hexágono $A_h = 5{,}09 \times 10^{-20}$ m^2. Dadas as variações de inclinação de F, as constantes elásticas (*k*) foram estimadas por $k = (2.\Delta E_{total})/(\Delta d)^2$ (WANG et al., 2007), o módulo de Young não foi determinado uma vez que o mesmo não é bem definido para um sistema comprimido com simetria esférica (GHAVANLOO; IZADI; NAYEBI, 2018; PIZZAGALLI, 2020).

Tabela B2 - Propriedades mecânicas de C_{60} e PCBM para pequenas deformações.

Sistema	**Δd** (%)	**ΔE_{total}** (J x10^{-19})	**| Δd |** (m x10^{-11})	**Força** (nN)	**Pressão** (GPa)	**Constante elástica** (nN / nm)
C_{60}	5%	1,53	3,27	8,31	81,56	~286.8
	4%	0,98	2,61	6,50	63,83	
	3%	0,563	1.96	4,65	45,63	
	2%	0,2596	1,31	2,82	19,51	
	1%	0,0754	0,653	1,15	11,33	
	0%	---	---	---	---	---
	-1%	0,0389	0,653	0,595	5,845	~230.5
	- 2%	0,1844	1,31	2,22	21,86	
	3%	0,434	1,96	3,82	37,51	
	-4%	0,78	2,61	5,35	52,54	
	-5%	1,23	3,26	6,83	67,11	
	-10%	4,84	6,52	11,11	109,2	Deformação plástica
	-15%	9,26	9,78	16,16	158,7	
	-20%	16,50	13,00	19,76	194,1	
	-25%	23,65	16,30	21,75	213,6	
PCBM	5%	1,45	3,27	7,92	77,79	~269.8
	4%	0,93	2,62	6,14	60,27	
	3%	0,528	1,97	4,39	43,09	
	2%	2,4059	1,31	2,67	26,23	
	1%	0,0653	0,656	0,996	9,78	
	0	---	---	---	---	---
	-1%	0,0416	0,656	0,634	6,227	~224.8
	-2%	0,1869	1,31	2,22	21,75	
	-3%	0,432	1,97	3,74	36,75	
	-4%	0,77	2,62	5,21	51,19	
	-5%	1,21	3,28	6,63	65,06	
	-10%	4,78	6,65	10,89	106,9	Deformação plástica
	-15%	9,91	9,84	15,62	153,4	
	-20%	16,1	13,1	19,01	186,7	
	-25%	22,9	16,4	20,68	203,1	

Figura B2 - Propriedades mecânicas em todo o processo de deformação (a) e (b) C_{60} e (c) e (d) PCBM.



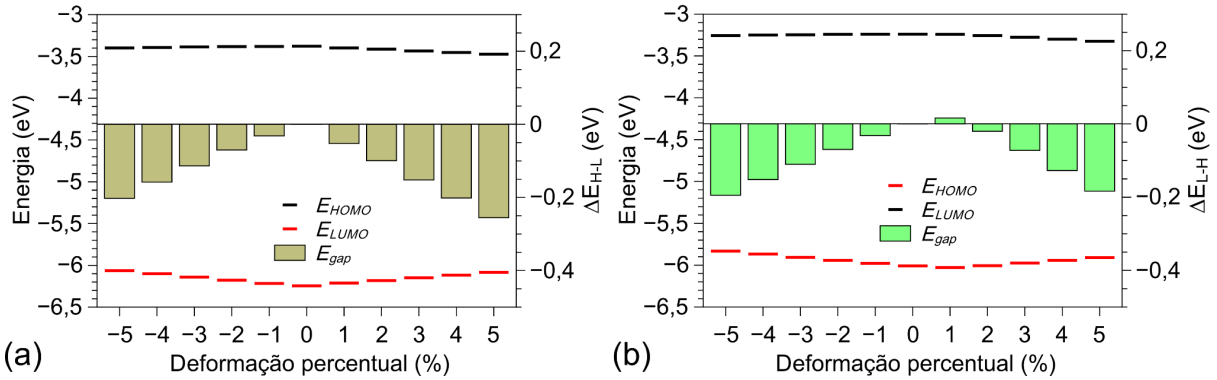
Fonte: Autor.

Pode-se observar na Figura B2 (a) e (c) que deformações maiores do que 5%, tanto compressão quanto tração, acarreta em variações de energia aproximadamente lineares, enquanto que, para pequenas deformações nota-se claramente uma tendência quadrática. Nas Figuras B2 (b) e (d) em aproximadamente -0,18 nm apresenta uma máxima na força para deformação, o que condiz com as transições presente em diversas análises deste trabalho aos -30% de deformação. Para pequenas deformações são apresentados os valores médios de *k* estimados pela inclinação de F em função de Δd.

B3 - Efeito de pequenas deformações nas propriedades eletrônicas dos sistemas

As Figuras B3a-b apresentam as mudanças induzidas por pequenas compressões na energia dos *FMO*s (*HOMO* e *LUMO*) e *gaps* eletrônicos (E_{gap}) para o C_{60} e PCBM.

Figura B3 - Mudanças induzidas nos níveis de energia da fronteira e E_{gap} eletrônicos do (a) C_{60} e (b) PCBM por pequenas deformações (até 5%).



Fonte: Autor.

Nota-se um pequeno decréscimo de E_{HOMO} e efeitos muito pouco expressivos sobre E_{LUMO}, com variações menores que a energia térmica a 300 K ($k_B T_{300}$= 0,025 eV). Embora os níveis de energia do PCBM sejam superiores aos do C_{60}, variações semelhantes são observadas, com exceção do HOMO a 1% de tração, o qual apresenta um leve aumento do *gap*.

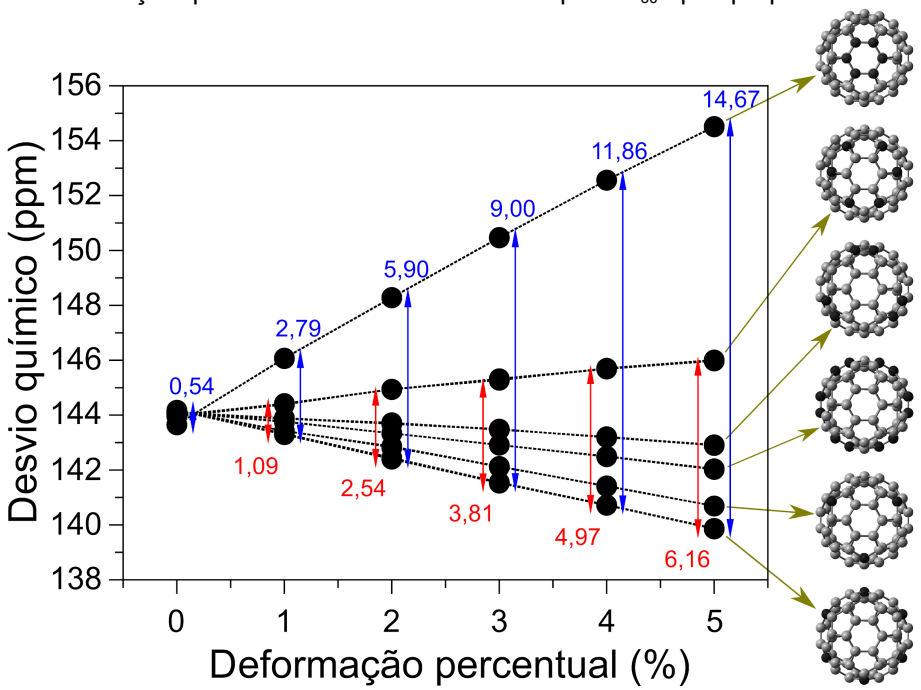
Em seu trabalho, Yang, Hu e Heeger evidenciam a existência de ligeiras deformações da simetria esférica para moléculas de C_{60} em compósitos polímero/C_{60} após tratamento térmico. Mudanças químicas de C-NMR ~2 ppm são observadas nestes sistemas, o que tem sido atribuído à deformação das estruturas do fulereno devido à sua interação com ramificações de polímero (YANG; HU; HEEGER, 2006).

A fim de avaliar a extensão das distorções estruturais experimentalmente evidenciadas (YANG; HU; HEEGER, 2006), cálculos adicionais dos deslocamentos químicos do carbono foram conduzidos para C_{60} após pequenas compressões. Os cálculos foram realizados empregando-se o mesmo nível da teoria das otimizações geométricas (DFT/B3LYP/6-31G) e utilizando o método *Gauge-Independent Atomic*

Orbital (GIAO) (CHEESEMAN et al., 1996; DITCHFIELD, 1974; WOLINSKI; HINTON; PULAY, 1990).

A Figura B4 sumariza os resultados obtidos, para fins de comparação, os valores médios de C_{60} foram padronizados para 144 ppm, mantendo-se os deslocamentos relativos para os sistemas comprimidos. Os átomos de carbono associados a cada resposta são destacados nas estruturas.

Figura B4 - Mudanças químicas de C-NMR estimadas para C_{60} após pequenas deformações.



Fonte: Autor.

Como pode ser visto, mudanças mais pronunciadas são notadas para os átomos de carbono das bases de suporte do hexágono, que podem estar associadas à restrição da estrutura durante a otimização da geometria. Conforme evidenciado, mudanças da ordem de 2 ppm são compatíveis com compressões entre 1 ou 2% (descartando o efeito artificial na base suporte).

B4 - Espectros de absorção

Nas Tabelas de B3 e B4 mostramos os primeiros estados excitados de C_{60} e PCBM, respectivamente, para níveis distintos de deformação.

Tabela B3 - Dados de absorção óptica associados às principais transições de C_{60} em níveis distintos de deformação (abordagem TD-DFT / B3LYP / 6-31G): número do estado excitado (N), as forças do oscilador (f_{osc}) e a contribuição percentual da transição eletrônica (c_i^2x100).

Deformação (%)	E_{abs} **(eV)**	**N**	λ_{max} **(nm)**	f_{osc}	**Principais Transições**	$c_i^2 \times 100$
+ 30%	0,942	1	1316,90	<0,001	$H \rightarrow L$	49,870
	1,936	9	640,49	0,004	$H_1 \rightarrow L_3$	24,214
+ 20%	1,229	1	1009,2	<0,001	$H \rightarrow L$	49,301
	2,304	13	538,05	0,049	$H_1 \rightarrow L_3$	24,152
					$H \rightarrow L_4$	24,129
	3,272	38	378,88	0,019	$H_{10} \rightarrow L$	13,273
					$H_{11} \rightarrow L$	4,406
					$H_8 \rightarrow L_1$	2,735
					$H_7 \rightarrow L_4$	1,112
					$H_5 \rightarrow L_3$	1,116
+ 10%	1,766	1	702,09	< 0,001	$H \rightarrow L$	47,424
	2,897	19	428,01	0,029	$H_1 \rightarrow L_4$	12,517
					$H_1 \rightarrow L_3$	10,675
					$H \rightarrow L_3$	12,452
					$H \rightarrow L_4$	10,667
	3,709	46	334,26	0,025	$H_{10} \rightarrow L$	9,133
					$H_{12} \rightarrow L_1$	1,516
					$H_{12} \rightarrow L_2$	2,536
					$H_{12} \rightarrow L$	2,149
					$H_{10} \rightarrow L_1$	2,552
0%	2,209	1	561,36	<0,001	$H_2 \rightarrow L$	24,292
	3,527	32	351,06	0,011	$H_{13} \rightarrow L$	5,557
					$H_{10} \rightarrow L_2$	1,351
					$H_9 \rightarrow L_1$	1,398
					$H_8 \rightarrow L$	1,067
					$H_4 \rightarrow L_3$	1,431

Tabela B3 - Dados de absorção óptica associados às principais transições de C_{60} em níveis distintos de deformação (abordagem TD-DFT/B3LYP/6-31G): número do estado excitado (N), as forças do oscilador (f_{osc}) e a contribuição percentual da transição eletrônica (c_i^2x100). (Final).

-20%	1,367	1	906,80	<0,001	$H_1 \rightarrow L$	24,046
	2,179	9	569,13	0,006	$H \rightarrow L_3$	47,835
					$H_5 \rightarrow L_1$	1,137
-40%	1,098	1	1129,13	<0,001	$H \rightarrow L$	13,178
	1,632	7	759,69	0,003	$H_3 \rightarrow L$	26,342
					$H_3 \rightarrow L_1$	1,803
					$H \rightarrow L_2$	13,846
-60%	0,760	1	1630,50	<0,001	$H \rightarrow L$	39,608
	0,998	7	1242,12	0,003	$H_3 \rightarrow L$	30,824
					$H_{de2} \rightarrow L_2$	2,888
	1,144	9	1084,06	0,005	$H \rightarrow L_2$	44,677
					$H_3 \rightarrow L_3$	3,133
					$H_{1de} \rightarrow L_2$	13,723
-80	0,803	1	1543,21	<0,001	$H \rightarrow L$	39,39194
	1,007	5	12231,05	0,004	$H \rightarrow L_1$	12,090
					$H_2 \rightarrow L_2$	11,052
					$H_1 \rightarrow L_1$	11,247
					$H_1 \rightarrow L_2$	2,094
					$H_2 \rightarrow L_1$	2,690

Tabela B4 - Dados de absorção óptica associados às principais transições de PCBM em níveis distintos de deformação (abordagem TD-DFT/B3LYP/6-31G): número do estado excitado (N), as forças do oscilador (f_{osc}) e a contribuição percentual da transição eletrônica (c_i^2x100).

Deformação (%)	E_{abs} **(eV)**	**N**	λ_{max} **(nm)**	f_{osc}	**Principais Transições**	$c_i^2 \times 100$
+ 30%	0,732	1	1694,63	<0,001	$H \rightarrow L$	48,574
	1,420	10	873,01	0,004	$H_1 \rightarrow L_2$	34,941
+ 20%	1,185	1	1045,97	<0,001	$H \rightarrow L$	45,853
	1,696	6	731,08	0,001	$H \rightarrow L_2$	31,447
					$H_1 \rightarrow L_2$	4,494
					$H_1 \rightarrow L_1$	8,856
	2,047	10	605,57	0,002	$H \rightarrow L_3$	38,727
					$H_2 \rightarrow L_2$	2,293
					$H \rightarrow L_2$	5,680

Tabela B4 - Dados de absorção óptica associados às principais transições de PCBM em níveis distintos de deformação (abordagem TD-DFT/B3LYP/6-31G): número do estado excitado (N), as forças do oscilador (f_{osc}) e a contribuição percentual da transição eletrônica (c_i^2x100) (Continuação).

+ 10%	1,734	1	715,23	< 0,001	$H \rightarrow L$	40,221
	1,971	6	629,14	0,001	$H \rightarrow L_3$	33,742
					$H_1 \rightarrow L_1$	9,100
					$H_1 \rightarrow L_2$	2,477
					$H_2 \rightarrow L_1$	1,329
	2,411	10	514,32	0,002	$H_3 \rightarrow L$	46,164
0%	2,144	1	578,31	<0,001	$H \rightarrow L$	24,397
	2,204	6	562,49	0,001	$H_4 \rightarrow L_2$	10,489
					$H_3 \rightarrow L$	2,905
					$H_3 \rightarrow L_1$	10,051
					$H_3 \rightarrow L_2$	2,937
-20%	1,334	1	929,77	<0,001	$H \rightarrow L$	46,133
	2,126	9	583,17	0,006	$H_1 \rightarrow L_3$	46,339
					$H_1 \rightarrow L$	3,321
-40%	0,966	1	1283,59	0,001	$H \rightarrow L$	49,252
	1,697	10	730,63	0,013	$H \rightarrow L_3$	24,314
					$H_3 \rightarrow L_1$	2,468
					$H_2 \rightarrow L_2$	2,714
					$H_1 \rightarrow L_2$	13,057
					$H_3 \rightarrow L$	3,203
-60%	0,607	1	2044,00	0,001	$H \rightarrow L$	41,952
	1,134	10	1093,18	0,005	$H_3 \rightarrow L$	15,398
					$H \rightarrow L$	6,133
					$H_2 \rightarrow L_2$	7,775
					$H_2 \rightarrow L_3$	1,096
					$H_1 \rightarrow L_2$	5,459

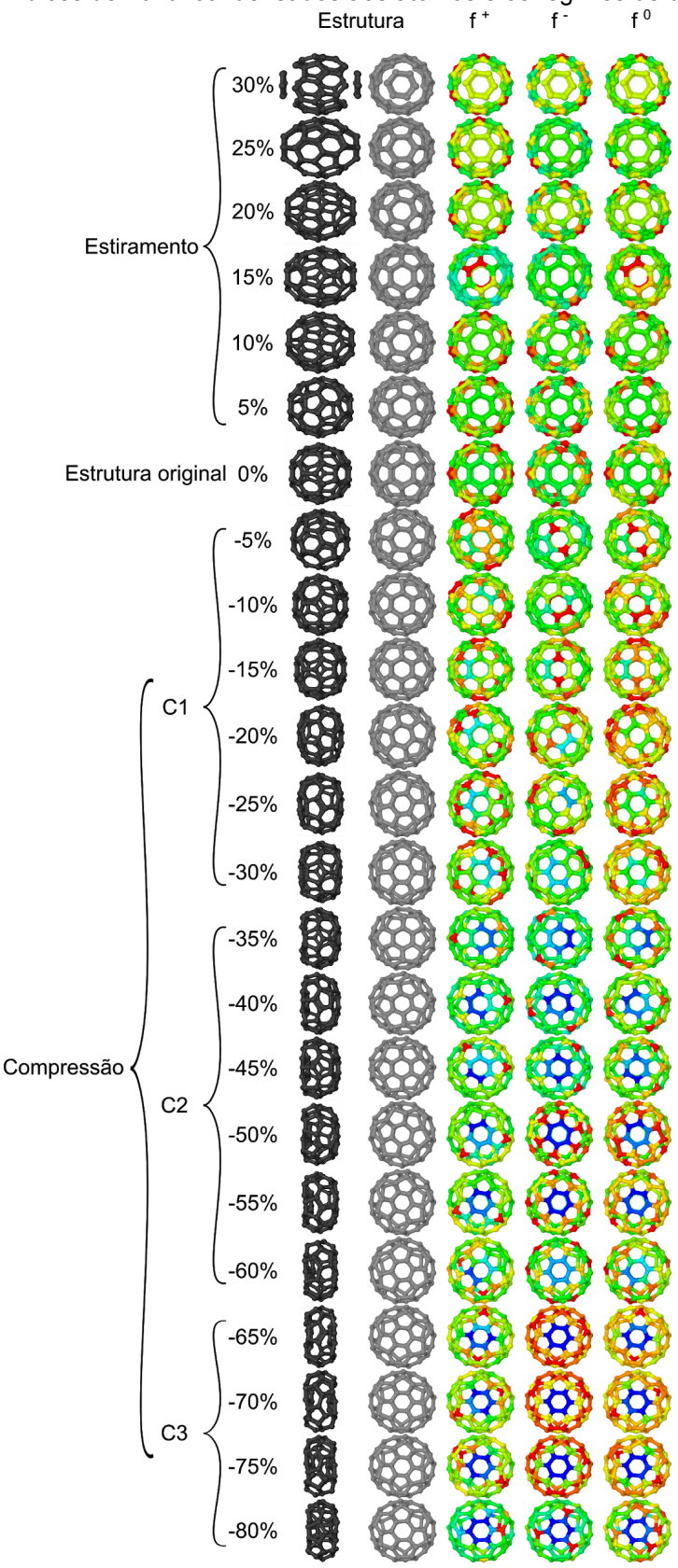
Tabela B4 - Dados de absorção óptica associados às principais transições de PCBM em níveis distintos de deformação (abordagem TD-DFT/B3LYP/6-31G): número do estado excitado (N), as forças do oscilador (f_{osc}) e a contribuição percentual da transição eletrônica (c_i^2x100) (Final).

-80%	0,463	1	2678,31	<0,001	$H \rightarrow L$	46,354
	0,840	4	1476,02	0,004	$H_1 \rightarrow L_1$	39,392
					$H_2 \rightarrow L_1$	11,945
					$H \rightarrow L_2$	29,972
					$H \rightarrow L_3$	1,065
					$H \rightarrow L_3$	3,507
	1,136	9	1091,26	0,015	$H_2 \rightarrow L_1$	12,878
					$H_5 \rightarrow L_1$	1,433
					$H_3 \rightarrow L$	5,569
					$H_3 \rightarrow L_2$	1,018
					$H_5 \rightarrow L$	1,906

B5 - CAFI e para todos os níveis de deformação

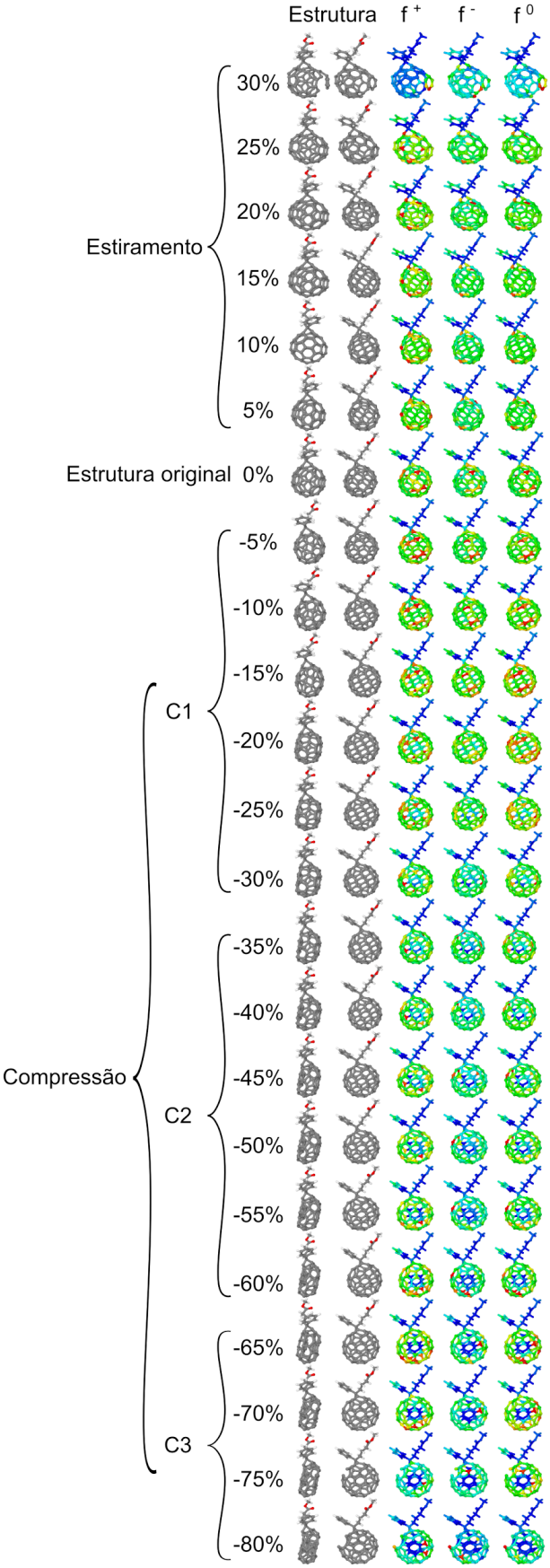
A Figura B5-B6 ilustra a intervalo completo de distorções espaciais e a sua influência nos CAFI das estruturas de C_{60} e PCBM, respectivamente com destaques para as transições apresentadas C1, C2 e C3 durante a Compressão.

Figura B5 - Índices de Fukui condensados aos átomos e os regimes de deformação.



Fonte: Autor.

Figura B6 - Índices de Fukui condensados aos átomos e os regimes de deformação.



Fonte: Autor.