

Trabalho de Conclusão de Curso

Curso de Graduação em Física

MODELAGEM DAS ESTRUTURAS ELETRÔNICAS DE POLÍMEROS
CONJUGADOS POR MEIO DE ESTRUTURAS DE POÇO QUÂNTICO

Gustavo Moreno Mantuani Reis

gustavo.reis@unesp.br

Prof. Dr. Florian Steffen Günther (orientador)

florian.gunther@unesp.br

Rio Claro (SP)

2025

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Câmpus de Rio Claro

Gustavo Moreno Mantuani Reis

MODELAGEM DAS ESTRUTURAS ELETRÔNICAS DE
POLÍMEROS CONJUGADOS POR MEIO DE ESTRUTURAS
DE POÇO QUÂNTICO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas - Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, para obtenção do grau de Bacharel e Licenciado em Física.

Rio Claro - SP

2025

R375m

Reis, Gustavo Moreno Mantuani

Modelagem de estruturas eletrônicas de polímeros conjugados por meio de estruturas de poço quântico / Gustavo Moreno Mantuani Reis. -- Rio Claro, 2025

38 p.

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado e licenciatura - Física) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro

Orientador: Florian Steffen Günther

1. Polímeros conjugados. 2. poço quântico. 3. homoacoplamento. 4. método de shooting. 5. estrutura eletrônica. I. Título.

Gustavo Moreno Mantuani Reis

MODELAGEM DAS ESTRUTURAS ELETRÔNICAS DE
POLÍMEROS CONJUGADOS POR MEIO DE ESTRUTURAS
DE POÇO QUÂNTICO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas -
Câmpus de Rio Claro, da Universidade
Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, para
obtenção do grau de Bacharel e Licenciado em
Física.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Florian Steffen Günther (orientador)

Prof. Dr. Ricardo Paupitz

Prof. Dr. Luiz Antônio Barreiro

Rio Claro, 31 de Outubro de 2025.

Assinatura do aluno

Assinatura do orientador

Dedico este trabalho ao meu amigo, Arthur Augusto Sanchez. Obrigado por iniciar esta jornada comigo e, mais importante, por me mostrar que a vida é fluida e que o único momento que realmente importa é o agora. Sua lembrança me inspirou a valorizar cada etapa até aqui.

Agradecimentos

Aos meus pais, Soraya Valdez Moreno Reis e Reynaldo José Reis, toda a minha gratidão. O apoio emocional e financeiro de vocês foi o alicerce que tornou esta graduação possível. Obrigado por estarem sempre ao meu lado.

À minha namorada e companheira, Polyana Emily Martins, por ser meu porto seguro. Agradeço imensamente por todo o amor, inspiração, carinho e, especialmente, pela paciência nos momentos difíceis e pela compreensão nas horas de maior pressão.

Aos meus amigos de São Paulo, Martin D'horta, Henrique Lucca Luchesi e João Victor Lonel, obrigado pelas noites de conversas e risadas que aliviaram a jornada.

Ao meu grupo de RPG, pelas noites de jogatina e pelas distrações produtivas que foram essenciais para minha sanidade, meu muito obrigado. Agradeço individualmente a cada um: ao Gustavo Lobo, por ser meu confidente nas agonias e problemas, sempre disposto a ouvir; à Ashley, por seu jeito divertido e inconsequente de viver, que sempre me lembrou que a vida pode ser mais leve; à Kaynan, pela valiosa ajuda nos estudos e pelas risadas no departamento de física; à Melina, por sua incrível capacidade de me ajudar a organizar datas e prazos; e, por último, ao Guilherme (Farofa), pela amizade diária e por me aturar como vizinho e amigo.

Agradeço também aos amigos que a graduação me deu, por todas as vivências e conhecimentos trocados: Eduardo Lacerda, Gustavo del Duque, Catharina Teslenko, Giovana Borim, Pedro Nanzer, Lucas de Lazari, Lucas Colmanetti e João Pedro Alves.

Não poderia deixar de mencionar os membros do projeto "Show de Física", que me ajudaram a conduzir as atividades com respeito e dedicação. Minha gratidão à Giovanni Brita, Sophia Zambelo, Stella Vergani, Gabriel Bueno e Enzo Roscani todos os outros que ajudaram e ajudam o projeto.

Ao meu orientador Prof. Dr. Florian Steffen Günther, pela orientação, paciência e gentileza e por compartilhar seu conhecimento.

Aos companheiros do grupo PONTES, Guilherme Cauet, Rafael Saladin, Matheus Calil, Giovana, Bruno Brenner, Joab, pelos momentos de estudo e diversão juntos.

"Se eu vi mais longe, foi por estar sobre ombros de gigantes." — Isaac Newton

Resumo

A eletrônica orgânica, campo que explora materiais à base de carbono para dispositivos eletrônicos, tem nos polímeros conjugados doador-aceitador (D-A) uma classe de materiais de grande interesse devido à sua alta mobilidade de portadores de carga. Contudo, a modelagem teórica desses sistemas é complexa, e a compreensão dos efeitos de defeitos estruturais na estrutura eletrônica ainda levanta questões. Um defeito que frequentemente acontece em polímeros do tipo D-A é o homoacoplamento onde duas unidades iguais acoplam em vez de se acoplarem alternadamente. Esses defeitos se formam por causa de reações paralela indesejada em métodos de sínteses. Este trabalho propõe um modelo simplificado baseado em poços de potencial quântico para capturar a física essencial do sistema. O foco foi modelar as estruturas eletrônicas do polímero TzDPPTzF₄, estabelecendo uma rotina em que é possível (i) representar cada monômero (Tz, Dpp, F₄) como um poço de potencial finito, com parâmetros de largura e profundidade calibrados a partir de suas dimensões geométricas e das energias de orbitais de fronteira obtidas de cálculos de química quântica, (ii) resolver numericamente a equação de Schrödinger pelo Método de Shooting, que foi validado por sua concordância com a solução gráfica da equação transcendental para um poço único, (iii) utilizar o modelo para simular o impacto de defeitos conformacionais e estruturais. A simulação da rotação entre monômeros, por meio de poços acoplados, reproduziu qualitativamente a quebra de conjugação, demonstrando que estados ligantes são desestabilizados enquanto os anti-ligantes permanecem praticamente inalterados, confirmando a validade da abordagem. A replicação da unidade monomérica também demonstrou a formação de bandas de energia com o aumento da cadeia polimérica. A análise principal, focada em um defeito de homoacoplamento em um oligômero de oito unidades, revelou uma forte localização do orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO) na região do defeito. Este fenômeno converte um estado eletrônico deslocalizado, essencial para a condução, em um estado localizado que a impede. Os resultados obtidos demonstram que o modelo de poços quânticos é uma ferramenta conceitual robusta e estabelecem uma base para investigações futuras sobre polímeros conjugados, abrindo novos estudos para um maior entendimento dos mecanismos de localização eletrônica induzidos por.

Palavras-Chave: Polímeros conjugados, poço quântico, homoacoplamento, Método de Shooting, estrutura eletrônica, localização eletrônica, modelo D-A.

Abstract

Organic electronics, a field exploring carbon-based materials for electronic devices, finds a class of materials of great interest in donor-acceptor (D-A) conjugated polymers due to their high charge carrier mobility. However, the theoretical modeling of these systems is complex, and understanding the effects of structural defects on the electronic structure still raises questions. A defect that frequently occurs in D-A type polymers is homocoupling, where two identical units couple instead of alternating. These defects form due to undesired side reactions during synthesis methods. Therefore, this work proposes a simplified model based on quantum potential wells to capture the essential physics of the system. The focus was to model the electronic structures of the polymer TzDPPTzF₄, establishing a routine in which it is possible (i) to represent each monomer (Tz, Dpp, F₄) as a finite potential well, with width and depth parameters calibrated from their geometric dimensions and frontier orbital energies obtained from quantum chemistry calculations, (ii) to numerically solve the Schrödinger equation using the Shooting Method, which was validated by its agreement with the graphical solution of the transcendental equation for a single well, and (iii) to use the model to simulate the impact of conformational and structural defects. The simulation of rotation between monomers, by means of coupled wells, qualitatively reproduced the conjugation break, demonstrating that bonding states are destabilized while anti-bonding states remain practically unchanged, confirming the validity of the approach. The replication of the monomeric unit also demonstrated the formation of energy bands with the increasing length of the polymer chain. The main analysis, focused on a homocoupling defect in an eight-unit oligomer, revealed a strong localization of the highest occupied molecular orbital (HOMO) in the defect region. This phenomenon converts a delocalized electronic state, essential for conduction, into a localized state that impedes it. The results obtained demonstrate that the quantum well model is a robust conceptual tool and establish a basis for future investigations into conjugated polymers, opening new avenues for a greater understanding of electronic localization mechanisms.

Keywords: Conjugated polymers, quantum well, homocoupling, Shooting Method, electronic structure, electronic localization, D-A model.

Lista De Figuras

Figura 1: a) O diagrama de energia da formação de orbitais π do poliacetileno de diferentes comprimentos. b) Estrutura química de alguns polímeros semicondutores comumente utilizados em Eletrônica Orgânica. ^[1]	15
Figura 2: (a) Reação de acoplamento cruzado convencional, (b) polimerização por arilação direta (DArP) (c) para a síntese de polímeros doador-aceptor conjugados, e reação de homoacoplamento como uma possível reação secundária da DArP.	16
Figura 3: Gráfico da equação transcendental, com representação ilustrativa do potencial infinito.	24
Figura 4: Valores de A calculados pelo programa, comparado a solução transcendental.	25
Figura 5: Funções de onda $\psi_n(x)$, para poços de potenciais únicos com sua largura variada.	25
Figura 6: Funções de onda $\psi_n(x)$, para poços de potenciais únicos com sua altura variada.	26
Figura 7: Convergência dos níveis de energia (E_n) em função da separação dos poços (β). Abaixo, as funções de onda correspondentes.	27
Figura 8: Mecanismo de isomerização molecular e sua correspondente barreira de energia (β).	28
Figura 9: À esquerda, a dependência dos níveis de energia (E_n) com o parâmetro β . À direita, o perfil do potencial e a função de onda do estado destacado (vermelho) para três valores de β	30
Figura 10: Monômeros e suas medidas	31
Figura 11: Monômeros do polímero.	32
Figura 12: : Representação da cadeia do polímero e sua representação em estrutura de poços.	32
Figura 13: Valores das energias do sistema de acordo com o tamanho da estrutura do polímero.....	Erro! Indicador não definido.
Figura 14: Análise do homoacoplamento em uma estrutura de 8 repetições do polímero TzDppTzF ₄	34
Figura 15: Análise populacional da função de onda. Esquerda - estado de extremidade em uma cadeia sem defeito. Direita - localização do orbital HOMO em um defeito de homoacoplamento.....	35

Sumário

1	Introdução	12
1.1	Objetivo.....	12
1.1.1	Proposta.....	13
2	Metodologia	13
2.1	Eletrônica Orgânica.....	13
2.2	Polímeros Conjugados.....	14
2.2.1	Métodos de Síntese de Polímeros Doador-Aceptor Conjugados	15
2.2.2	Defeito de Homoacoplamento	16
2.3	Mecânica Quântica.....	17
2.3.1	Equação de Schrodinger	17
2.3.2	Poço Infinito	18
2.3.1	Poço Finito – Equação transcendental.....	18
2.3.2	Estrutura de potencial contante	19
2.3.3	Estruturas de combinações de poços finitos	20
2.3.4	Metodologia Numérica	21
3	Resultados.....	23
3.1	Problema do poço finito simples	23
3.1.1	Variação da Largura L	25
3.1.2	Variação da altura V	26
3.2	Poços Acoplados	27
3.2.1	Energia converge para os mesmos valores de acordo com a distancia dos poços. 27	
3.2.2	Poço acoplado como modelo de rotação	28
3.3	Modelo de poço do polímero para TzDPPTzF4	30
3.3.1	Modelação dos monômeros	30
3.4	Homoacoplamento.....	32
4	Conclusão	35
5	Referencias.....	37

1 Introdução

A busca por materiais semicondutores mais eficientes e de baixo custo tem impulsionado o campo da eletrônica orgânica, onde os polímeros conjugados se destacam como uma classe promissora de materiais. A sua arquitetura molecular, baseada na alternância de unidades doadoras eceptoras de elétrons, permite uma elevada mobilidade de portadores de carga, propriedade essencial para o desenvolvimento de dispositivos como telas OLED e células solares. Contudo, o potencial máximo desses materiais é frequentemente limitado por imperfeições estruturais inevitáveis que surgem durante a síntese. A compreensão do impacto fundamental desses defeitos na estrutura eletrônica é, portanto, um passo crucial para o avanço tecnológico da área e serve como a principal motivação para a investigação teórica desenvolvida neste trabalho.

1.1 Objetivo

O avanço da eletrônica orgânica depende diretamente de materiais de alta performance, como os polímeros conjugados doador-aceitador (D-A), que são valorizados por sua elevada mobilidade de portadores de carga, uma propriedade fundamental para a eficiência dos dispositivos eletrônicos.

Para produzir esses materiais, a comunidade científica desenvolveu diversas rotas de síntese, como as reações de Stille e Suzuki. Recentemente, a polimerização por arilação direta (DArP) surgiu como uma alternativa mais econômica e ecológica, por simplificar o processo e eliminar a necessidade de reagentes organometálicos. Esses métodos são eficazes na construção das cadeias poliméricas.

Contudo, um desafio crítico e comum a essas abordagens é a ocorrência de reações paralelas indesejadas, como o homoacoplamento, que introduzem defeitos na estrutura do polímero. Embora a presença desses defeitos seja conhecida, seu impacto fundamental na estrutura eletrônica do material ainda não foi plenamente elucidado. Permanece incerto se os efeitos de localização eletrônica resultantes estão associados à química específica do material, ou seja, aos tipos de átomos e suas ligações, ou se decorrem de fenômenos quânticos mais fundamentais.

A pesquisa demonstra, por meio de um modelo simplificado, como um único defeito de homoacoplamento na cadeia polimérica pode criar uma "armadilha" eletrônica. Esse fenômeno converte um estado eletrônico deslocalizado, que é essencial para a condução de eletricidade, em um estado localizado que a impede, explicando assim um mecanismo chave de perda de eficiência nos materiais.

Portanto, este trabalho apresenta um modelo computacional baseado em poços de potencial quântico para descrever as estruturas eletrônicas do polímero TzDPPTzF₄. A pesquisa utiliza essa ferramenta para simular a formação de bandas de energia e, principalmente, para analisar o impacto de defeitos estruturais na localização eletrônica.

1.1.1 Proposta

Para atingir os objetivos delineados, este trabalho se fundamenta em um conjunto de conceitos teóricos da física e da ciência dos materiais, juntamente com uma abordagem computacional específica para a resolução do problema. O capítulo a seguir detalhará essa estrutura metodológica. Inicialmente, serão apresentados os conceitos de eletrônica orgânica e as propriedades dos polímeros conjugados, que são o foco do estudo. Em seguida, será exposta a base teórica da mecânica quântica, essencial para a construção do modelo de poços de potencial. Finalmente, será descrita a metodologia numérica, com destaque para o Método de Shooting, que foi a ferramenta utilizada para resolver a equação de Schrödinger e simular os efeitos de defeitos estruturais, como o homoacoplamento, na estrutura eletrônica do polímero.

2 Metodologia

2.1 Eletrônica Orgânica

A eletrônica orgânica estabelece-se como uma área interdisciplinar da ciência dos materiais, focada na utilização de compostos à base de carbono para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos. A história do campo tem início na década de 1950, com as primeiras investigações sobre a condutividade em materiais orgânicos, que desafiaram a visão tradicional desses compostos como meros isolantes. Um marco fundamental ocorreu na década de 1970, com a descoberta de que polímeros conjugados, como o poliacetileno, podiam se tornar altamente condutores através da dopagem química. Essa pesquisa pioneira, conduzida por Alan J. Heeger, Alan MacDiarmid e Hideki Shirakawa, foi reconhecida com o Prêmio Nobel de Química em 2000 e lançou as bases para a eletrônica orgânica moderna.

A partir dessa descoberta fundamental, o campo evoluiu rapidamente com a síntese de novos materiais que permitiram a criação dos primeiros diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs) e, posteriormente, dos transistores de efeito de campo orgânicos (OFETs). Estes últimos são componentes semicondutores que modulam o fluxo de corrente elétrica pela aplicação de um campo elétrico externo. Tais avanços tecnológicos viabilizaram a

transição da eletrônica orgânica da pesquisa acadêmica para aplicações comerciais de grande impacto, como o uso de telas OLED em smartphones e televisores, além do contínuo desenvolvimento de células solares orgânicas e outros dispositivos.

Dentre os materiais estudados, os polímeros conjugados recebem destaque especial devido à sua notável versatilidade. Sua estrutura química, caracterizada pela alternância de ligações simples e duplas entre os átomos de carbono, dá origem a um sistema de conjugação π . Essa configuração permite que os elétrons π se deslocalizem ao longo de toda a cadeia polimérica, conferindo ao material propriedades semicondutoras intrínsecas. A grande vantagem desses polímeros reside na capacidade de ajustar finamente suas propriedades eletrônicas por meio de modificações em sua estrutura química, permitindo a criação de materiais "sob medida" para aplicações específicas. Adicionalmente, destacam-se pelo potencial de redução nos custos de produção quando comparados à eletrônica convencional, baseada no silício. ^{[1][2][12][13]}

2.2 Polímeros Conjugados

Polímeros são macromoléculas formadas pela repetição de unidades estruturais, os monômeros. Quando os monômeros são idênticos, a estrutura é classificada como um homopolímero; quando são diferentes, trata-se de um copolímero. Um tipo particular de copolímero, central para a eletrônica orgânica, é o polímero doador-aceitador (D-A). Este é formado pela conexão alternada de uma unidade doadora de elétrons (eletricamente rica) com uma unidade aceptora de elétrons (eletricamente pobre).

Este estudo foca especificamente nos copolímeros doador-aceitador, que apresentam em geral, uma mobilidade de portadores de carga superior à dos homopolímeros conjugados. Teoricamente, a deslocalização de cargas ao longo de grandes extensões da cadeia polimérica exige uma estrutura de alta regularidade. Contudo, em sistemas poliméricos reais, a presença de defeitos e interações entre cadeias introduz distorções que limitam essa deslocalização a domínios menores. Devido a essa limitação, o transporte de carga em polímeros conjugados não pode ser completamente descrito pela teoria de bandas, que é tradicionalmente aplicada a semicondutores inorgânicos cristalinos.

Em vez disso, o mecanismo de transporte predominante nesses materiais é o de "salto" entre diferentes regiões deslocalizadas. O processo tem mais clareza quando uma carga extra (um elétron ou uma lacuna) é introduzida em um estado deslocalizado, a carga induz uma distorção geométrica localizada na estrutura do polímero. A combinação da carga com a sua distorção associada, forma uma quasipartícula denominada polaron. Conseqüentemente, o transporte de carga envolve não apenas o movimento da partícula carregada, mas também o deslocamento da distorção estrutural que a acompanha. Esse mecanismo acoplado explica por que o transporte de portadores em polímeros conjugados é, tipicamente, mais lento do que em cristais inorgânicos.^{[2] [3] [9] [10] [12][13]}

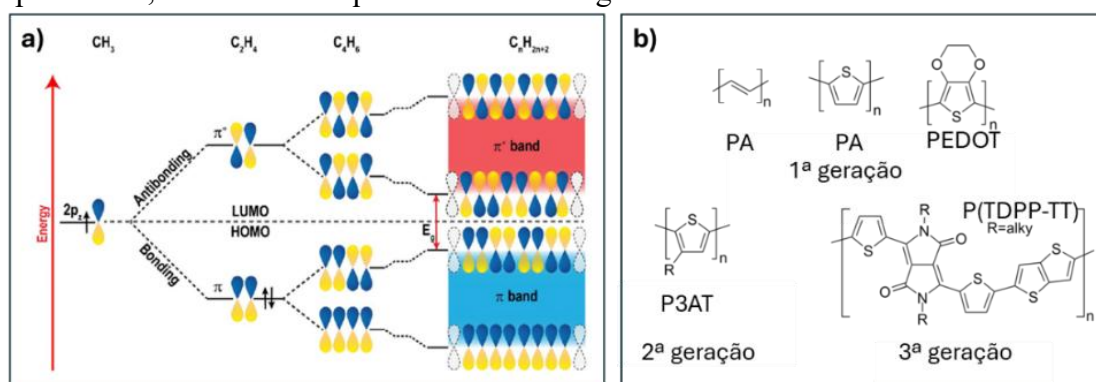


Figura 1: a) O diagrama de energia da formação de orbitais π do poliacetileno de diferentes comprimentos. b) Estrutura química de alguns polímeros semicondutores comumente utilizados em eletrônica orgânica.^[1]

A Figura 1 aborda os fundamentos dos polímeros conjugados sob duas perspectivas. Na parte (a), é apresentado um diagrama de energia que ilustra como os orbitais π do poliacetileno se formam e se organizam energeticamente em função do comprimento da cadeia polimérica. Complementarmente, a parte (b) exibe as estruturas químicas de diversos polímeros semicondutores que são amplamente empregados no campo da eletrônica orgânica, fornecendo exemplos práticos dos materiais discutidos.

2.2.1 Métodos de Síntese de Polímeros Doador-Aceptor Conjugados

As abordagens convencionais para a síntese de polímeros, como as reações de Stille, Suzuki e Kumada, são eficazes, mas apresentam desvantagens significativas: são caras e exigem a funcionalização prévia dos monômeros com reagentes organometálicos.

Para superar essas limitações, a polimerização por arilação direta (DArP) foi desenvolvida. Seu principal benefício é a simplificação do processo, pois promove a reação entre um monômero di-halogenado e outro não substituído, eliminando a etapa de organometálicos. Isso torna a DArP uma via sintética mais econômica e ecológica.

No entanto, a DArP também possui seus desafios. A necessidade de halogenação de um dos monômeros ainda é um pré-requisito, e muitos polímeros conjugados permanecem inacessíveis por este método. Um problema crítico, comum a ambas as abordagens, é o homoacoplamento. Esta reação paralela indesejada cria ligações defeituosas no polímero e ocorre tanto em métodos como Stille e Suzuki quanto na DArP.^[2]

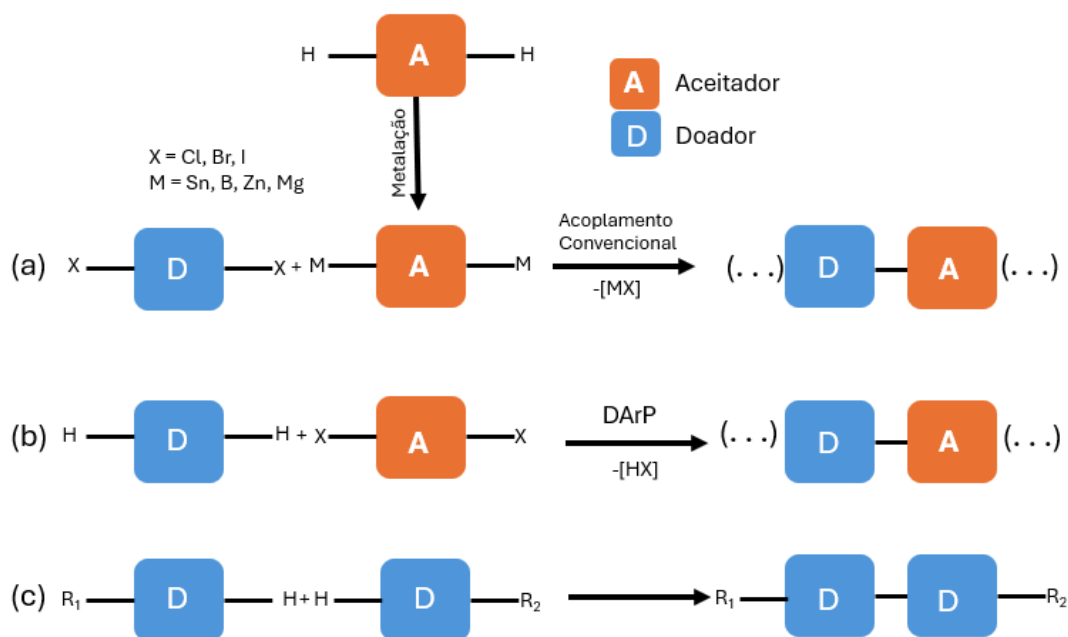


Figura 2: (a) Reação de acoplamento cruzado convencional, (b) polimerização por arilação direta (DArP) (c) para a síntese de polímeros doador-aceptor conjugados, e reação de homoacoplamento como uma possível reação secundária da DArP.

2.2.2 Defeito de Homoacoplamento

Como foi visto anteriormente os métodos como as reações de Stille ou Suzuki são empregados com o objetivo de construir uma cadeia copolimérica perfeitamente alternada. No entanto, o processo real frequentemente se desvia do ideal, resultando em defeitos estruturais que quebram essa regularidade. O principal desses desvios é o **homoacoplamento**. Este defeito crucial consiste especificamente na ligação indesejada entre duas unidades monoméricas idênticas, seja um Doador ligando-se a outro Doador (D-D) ou um Aceptor a outro Aceptor (A-A). Ao ocorrer, o homoacoplamento interrompe a sequência D-A-D-A projetada, criando uma imperfeição na estrutura do polímero que pode surgir a partir de diferentes vias reacionais, como as oxidativas ou redutivas.^{[3] [4]}

2.3 Mecânica Quântica.

A mecânica clássica descreve o mundo que vemos: planetas, carros e bolas em movimento. Sua base é o determinismo, a ideia de que, se conhecemos a posição e a velocidade de um objeto, podemos prever toda a sua trajetória futura.

Essa teoria, porém, falhou ao ser aplicada à escala atômica. Para explicar o mundo microscópico, a Mecânica Quântica foi necessária, a probabilidade substituiu o determinismo, o Princípio da Incerteza desfez as trajetórias definidas, e a energia se mostrou quantizada.

2.3.1 Equação de Schrodinger

Sendo o postulado fundamental da mecânica quântica não relativística, a equação de Schrödinger dependente do tempo descreve a evolução temporal do estado $\Psi(x, t)$ de uma partícula modulada para um problema unidimensional:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x, t)\Psi(x, t), \quad (1)$$

onde m é a massa da partícula, $V(x, t)$ é o potencial externo, e \hbar é a constante de Planck reduzida.

Em casos em que o potencial V é independente do tempo, a equação pode ser separado utilizando uma abordagem de produto, que leva para o problema da forma estacionária:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x), \quad (2)$$

cujas soluções $\psi(x)$ são estados estacionários com energia bem definida (E). Esses estados são fundamentais para descrever sistemas como átomos e moléculas.

Mas qual o significado físico de $\Psi(x, t)$? Max Born propôs que o módulo quadrado da função de onda, $|\Psi(x, t)|^2$, representa uma densidade de probabilidade. Em outras palavras, a probabilidade de encontrar a partícula entre as posições a e b no instante t é dada por:

$$P_{ab} = \int_a^b |\Psi(x, t)|^2 dx, \quad (3)$$

essa interpretação estatística marcou uma ruptura com a física clássica: ao contrário de partículas com trajetórias definidas, a Mecânica Quântica só oferece previsões probabilísticas. Além disso, para que a teoria faça sentido, a função de onda deve ser normalizável, garantindo que a probabilidade total seja 100%:

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x, t)|^2 dx = 1. \quad (4)$$

Um problema muito comum da mecânica quântica é o de uma partícula sujeita a um potencial. Para resolvermos esse tipo de problema, trataremos a equação de Schrödinger independente do tempo em três regiões distintas: antes, durante e depois da região onde o potencial atua. [6]

2.3.2 Poço Infinito

O caso do poço de potencial infinito unidimensional serve como ponto de partida para a compreensão da quantização de energia. Neste modelo, uma partícula de massa m está confinada a uma região de largura l com paredes impenetráveis, o que implica que a energia potencial $V(x)$ é zero dentro da região e infinita fora dela. A imposição das condições de contorno — o requisito de que a função de onda se anule nas paredes — é a causa direta para o surgimento dos números quânticos. A solução da equação de Schrödinger independente do tempo para este sistema revela:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{l}} \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{l}\right), \quad (5)$$

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ml^2}, \quad (6)$$

onde $n = 1, 2, 3, \dots$ são os números quânticos que enumeram os estados estacionários. Estes resultados demonstram dois aspectos fundamentais da mecânica quântica: a quantização dos níveis de energia, que surge como uma consequência natural das restrições de contorno, e a existência de uma energia mínima não-nula no estado fundamental. Essa energia de ponto zero, correspondente a $n=1$, é uma manifestação direta do Princípio da Incerteza de Heisenberg, pois o confinamento da partícula em um espaço finito impõe uma incerteza mínima em seu momento e, conseqüentemente, uma energia cinética mínima. [6]

2.3.1 Poço Finito – Equação transcendental

Vamos dar um enfoque maior na solução deste problema, as condições são parecidas com o problema anterior mudando que o potencial do poço não é infinito. Seguindo as seguintes condições.

$$V(x) = \begin{cases} V_0 & x < 0 \\ 0 & 0 \leq x \leq L \\ V_0 & x > L \end{cases} \quad (7)$$

$$\psi(x) = \begin{cases} A_1 \exp(k_1 x) + B_1 \exp(-k_1 x) & \psi_1 & x < 0 \\ A_2 \cos(k_2 x) + B_2 \sin(k_2 x) & \psi_2 & 0 \leq x \leq L \\ A_3 \exp(k_3 x) + B_3 \exp(-k_3 x) & \psi_3 & x > L \end{cases} \quad (8)$$

$$k_1 = k_3 = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E)} \quad k_2 = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}E}$$

Esses coeficientes $A_{1,2,3}$ e $B_{1,2,3}$ são responsáveis pela condições de normalização e de continuidade que é essencial para uma análise. Para que a solução seja fisicamente aceitável, é necessário impor que a função seja contínua e diferenciável. Isso significa que os valores da função e de sua primeira derivada, provenientes das equações que a definem, devem coincidir nas fronteiras em $x=0$ e $x=L$

Assim com as condições acima:

$$\begin{aligned} \psi_1(0) &= \psi_2(0) \rightarrow A_1 = B_2 \\ \psi_2(L) &= \psi_3(L) = B_3 e^{-k_1 L} = A_2 \cos(k_2 L) + B_2 \sin(k_2 L) \\ \psi'_1(0) &= \psi'_2(0) \rightarrow A_1 k_1 = A_2 k_2 \rightarrow A_2 = \frac{k_1}{k_2} \\ \psi'_2(L) &= \psi'_3(L) \rightarrow -B_3 k_1 e^{-k_1 L} = -A_2 k_2 \sin(k_2 L) + B_2 k_2 \cos(k_2 L) \end{aligned}$$

Com todas essas condições em mente conseguimos chegar na equação transcendental.

$$\cot(K_2 L) = \frac{1}{2} \left(\frac{k_2}{k_1} - \frac{k_1}{k_2} \right), \quad (9)$$

substituindo $k_2 L$ por z e $\alpha = \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} L \sqrt{V_0}$, tomando a os valores de já definidos de k_1 e k_3 .

Assim:

$$\cot(z) = \frac{\cos(z)}{\sin(z)} = \frac{1}{2} \left(\frac{z}{\sqrt{\alpha^2 - z^2}} - \frac{\sqrt{\alpha^2 - z^2}}{z} \right). \quad (10)$$

É importante ressaltar que escrevendo a equação assim a parte da direita que depende só do z fica dependendo somente da largura do poço e a parte a esquerda depende também do potencial (altura do poço).^[6]

2.3.2 Estrutura de potencial contante

O método para resolver problemas quânticos mais complexos, como o poço de potencial, pode ser compreendido a partir da análise fundamental de uma partícula em uma única região de potencial constante, V_0 . A solução da equação de Schrödinger para este problema base se divide em dois casos principais, dependendo se a energia da partícula (E) é maior ou menor que o potencial.

Caso: $E > V_0$

Primeiramente, para descrever a partícula em termos de propagação, utilizamos a forma de onda viajante, com exponenciais complexas. Nesta representação, o número de onda $k_1 = \frac{\sqrt{2m(E-V_0)}}{\hbar}$ está associado ao momento da partícula.

$$\psi(x) = Ae^{ik_1x} + Be^{-ik_1x}. \quad (11)$$

Alternativamente, para descrever a partícula em um estado de confinamento ou para simplificar a aplicação de certas condições de contorno, usamos a forma de Onda estacionária.

$$\psi(x) = A \cos(k_2x) + B \sin(k_2x) \quad (12)$$

Caso: $E < V_0$

Quando a energia da partícula é menor que o potencial, a região é classicamente proibida. A função de onda deixa de ser oscilatória e passa a ser descrita por exponenciais reais, indicando a probabilidade de encontrar a partícula decaindo dentro da barreira. [6]

$$\psi(x) = Ae^{k_1x} + Be^{-k_1x} \quad (13)$$

2.3.3 Estruturas de combinações de poços finitos

A partir da análise de um poço de potencial finito unitário, o próximo passo para modelar sistemas físicos mais complexos, como os polímeros conjugados, é a combinação de múltiplos poços. Essa abordagem consiste em construir uma estrutura de potencial $V(x)$ composta por diversas regiões, onde cada região i é caracterizada por um potencial constante V_i .

$$\psi(x) = \begin{cases} \psi_1(x) \\ \psi_2(x) \\ \vdots \\ \psi_n(x) \end{cases} \quad (14)$$

A função de onda global $\psi(x)$ para uma partícula nesse potencial é obtida ao se resolver a equação de Schrödinger independente do tempo em cada uma dessas regiões. A forma da solução $\psi_i(x)$ em cada região i depende da relação entre a energia E da partícula e o potencial V_i local, como já discutido nas seções anteriores.

Onde a forma de cada $\psi_i(x)$ é:

Se a região for classicamente permitida ($E > V_i$):

$$\psi_i(x) = A_i \cos(k_i x) + B_i \sin(k_i x), \quad k_i = \frac{\sqrt{2m(E-V_i)}}{\hbar} \quad (15)$$

Se a região for classicamente proibida ($E < V_i$):

$$\psi(x) = C_i e^{k_i x} + D_i e^{-k_i x}, \quad k_i = \frac{\sqrt{2m(V_i-E)}}{\hbar} \quad (16)$$

Para determinar os coeficientes (A_i, B_i etc.) e os níveis de energia permitidos E , é fundamental aplicar as condições de continuidade. Assim como no caso do poço unitário, a função de onda $\psi(x)$ e sua primeira derivada $d\psi/dx$ devem ser contínuas em todas as fronteiras entre as regiões.

A aplicação dessas condições em todas as interfaces gera um sistema de equações que só admite soluções fisicamente aceitáveis para valores de energia específicos, os autovalores de energia do sistema.^[7]

2.3.4 Metodologia Numérica

Para a abordagem computacional do problema, é imprescindível primeiramente estabelecer a formulação analítica da função de onda. A aplicação das condições de contorno, como normalização, continuidade e diferenciabilidade, é crucial para definir as relações entre os coeficientes que compõem a solução. Esses coeficientes garantem que a função de onda e sua derivada sejam contínuas nas fronteiras do potencial (em $x = 0$ e $x = L$), uma exigência fundamental para a consistência estatística da teoria quântica mostrada na equação (8).

Este procedimento analítico estabelece um sistema de equações que, embora relacione os coeficientes, leva a uma equação transcendental para os autovalores de energia (E) e, conseqüentemente, para os números de onda (k). Dado que a solução analítica de tal equação é frequentemente inviável, emprega-se um método numérico para determinar os níveis de energia quantizados que satisfazem o sistema. Se definirmos $A_1 = 1$ podemos deduzir os outros valores a partir disso. $A_3 = B_1 = 0$ devido a continuidade e pela mesma podemos definir A_2, B_2 .

$$A_2 = \frac{k_1}{k_2} \quad (17)$$

$$B_2 = 1 \quad (18)$$

Agora para definir A_3, B_3 será feito da mesma forma utilizando a continuidade

$$B_3 = \frac{1}{2} \left(\frac{k_1}{k_2} + \frac{k_2}{k_1} \right) \sin(k_2 L) \exp(k_1 L) \quad (19)$$

$$A_3 = \left(\frac{1}{2} \left(\frac{k_1}{k_2} - \frac{k_2}{k_1} \right) \sin(k_2 L) + \frac{k_2}{k_1} \cos(k_2 L) \right) \exp(-k_1 L) \quad (20)$$

Assim as soluções da equação de Schroedinger são limitadas aos casos que $A_3 = B_1 = 0$. Para uma maior precisão nesse processo de busca devido a uma incapacidade do sistema de perceber pequenas mudanças que podem vir a ser outros valores de energia possíveis utilizamos os nós da função de onda, que são facilmente contados por sua natureza periódica de senos e cossenos. Essa contagem de nós serve como um guia para a aplicação do algoritmo de busca binária, focando agora também nos nós da função de onda, permitindo refinar a procura e encontrar os valores de energia permitidos de forma extremamente rápida e precisa. [6][7]

Neste estudo, adotamos o Método de Shooting para resolver os desafios apresentados, uma técnica numérica robusta para a resolução de Problemas de Valor de Contorno (PVCs) em Equações Diferenciais Ordinárias (EDOs). Sua lógica baseia-se na transformação do PVC em uma série de Problemas de Valor Inicial (PVIs), os quais são mais simples de resolver numericamente. O processo consiste em ajustar iterativamente uma condição inicial (o "chute") até que a solução da EDO atinja a condição desejada no outro contorno, de forma análoga a um projétil que acerta um alvo.

A implementação desta abordagem numérica fornecerá uma solução para os autovalores de energia, cuja validação será detalhada no capítulo subsequente. Uma vez demonstrada sua aplicabilidade, o método abrirá caminho para a expansão do modelo a sistemas mais complexos, como séries de poços e potenciais variados.

O método de Shooting consiste em uma adaptação do método WKB, uma técnica de aproximação semiquântica utilizada na mecânica quântica para encontrar soluções aproximadas para a equação de Schrödinger independente do tempo. A sua principal aplicação e validade ocorrem em sistemas onde a energia potencial $V(x)$ varia de forma lenta e suave em relação ao comprimento de onda de De Broglie da partícula. Sob esta condição, a função de onda é tratada como uma onda quase-plana, cuja amplitude e número de onda mudam gradualmente com a posição, no qual buscamos uma solução analítica utilizando potenciais definidos para descrever uma integral " $\phi(x)$ " com resultados no formato de:

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2m(E-V(x))}} [c_+ \exp(i\phi(x)) + c_- \exp(-i\phi(x))] \quad (21)$$

$$\phi(x) = \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \int \sqrt{E - V(x)} dx \quad (22)$$

Desta forma, o Método de Shooting oferece uma estrutura computacional adequada para a caracterização de polímeros por meio de poços de potencial, que é um dos objetivos centrais deste trabalho.^{[1][6]}

2.3.4.1 *Localização da Função de Onda*

Na mecânica quântica, o estado de um sistema é completamente descrito por sua função de onda, $\Psi(x, t)$. Contudo, sua interpretação é de natureza estatística: de acordo com a interpretação de Born, o quadrado de seu módulo, $|\Psi(x, t)|^2$, representa a densidade de probabilidade de encontrar a partícula em um determinado ponto. Esta natureza probabilística é uma das características mais fundamentais da teoria, indicando que uma partícula não possui uma posição precisa antes do ato da medição.

A evolução temporal desta função de onda é governada pela equação de Schrödinger. Para o caso especial de sistemas onde a energia potencial $V(x)$ não depende do tempo, é possível encontrar soluções conhecidas como estados estacionários. Nesses estados, a densidade de probabilidade $|\psi(x)|^2$ é independente do tempo, e qualquer medição da energia total resultará com certeza em um valor bem definido E .^{[6][7]}

O conceito de função de onda torna-se especialmente poderoso na análise do comportamento de elétrons em materiais com estruturas periódicas, como os polímeros conjugados, que formam a base de muitos dispositivos da eletrônica orgânica. Em um polímero ideal e infinito, a periodicidade leva a soluções da equação de Schrödinger que são deslocalizadas por toda a extensão da cadeia. Estas soluções, conhecidas como ondas de Bloch, resultam na formação de bandas de energia contínuas e permitem que os elétrons se movam livremente. É essa deslocalização dos elétrons no chamado sistema π que permite a condução elétrica.

De fato, a análise populacional da função de onda para um modelo de polímero livre de defeitos confirma essa característica, mostrando que os orbitais de fronteira, o HOMO (Orbital Molecular Ocupado de Mais Alta Energia) e o LUMO (Orbital Molecular Desocupado de Mais Baixa Energia) estão distribuídos por quase todas as unidades repetidas da cadeia, o que é um claro indicador de um estado deslocalizado.

3 Resultados

3.1 Problema do poço finito simples

O cálculo dos autovalores de energia para uma partícula em um poço de potencial finito é um problema canônico na mecânica quântica. Diferentemente do caso mais

simples do poço infinito, as soluções para o poço finito não admitem uma solução puramente analítica. A aplicação das condições de contorno à função de onda leva a uma equação transcendental, que historicamente é resolvida por meio de um método gráfico para determinar os níveis de energia. Essa abordagem consiste em separar a equação em duas funções, que são plotadas em um mesmo gráfico; os pontos onde as curvas se interceptam correspondem às energias permitidas do sistema. [6]

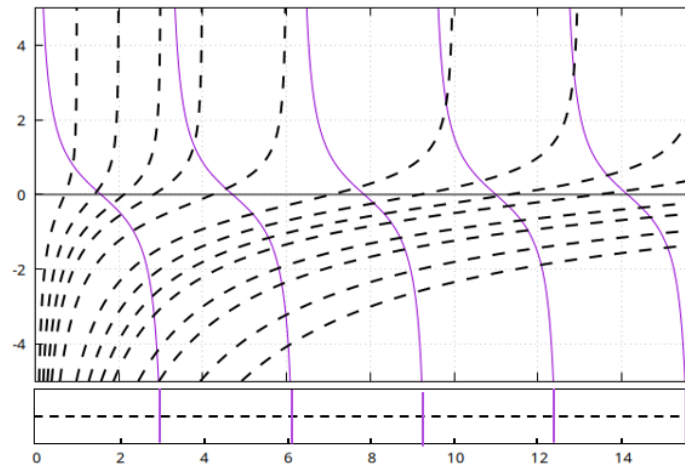


Figura 3: Gráfico da equação transcendental, com representação ilustrativa do potencial infinito.

Como alternativa à abordagem gráfica da equação transcendental, os autovalores de energia de um sistema quântico podem ser determinados com precisão por meio de métodos numéricos. A ferramenta computacional usada para essa tarefa foi o Método de Shooting. O objetivo do método é identificar os valores de energia (E) para os quais a função de onda resultante satisfaz as condições de contorno físicas do problema. Para um estado ligado, a condição essencial é que a função de onda decaia a zero nas regiões classicamente proibidas, o que garante uma solução fisicamente realista e normalizável.

Do ponto de vista numérico, o Método de Shooting alcança esse objetivo ao procurar as energias para as quais o coeficiente da exponencial crescente (aqui denotado por A_3) se anula. Ao variar a energia de forma iterativa, observa-se que a curva deste coeficiente apresenta quedas abruptas para zero em pontos discretos, que se manifestam como "singularidades" e correspondem exatamente aos níveis de energia permitidos para os estados ligados.

A validação dessa abordagem numérica é uma etapa fundamental. A precisão do Método de Shooting é confirmada ao se comparar seus resultados com a solução gráfica tradicional da equação transcendental. A concordância entre os métodos é notável: os

valores de energia para os quais o coeficiente numérico se anula coincidem precisamente com os pontos de intersecção obtidos na análise gráfica da literatura.

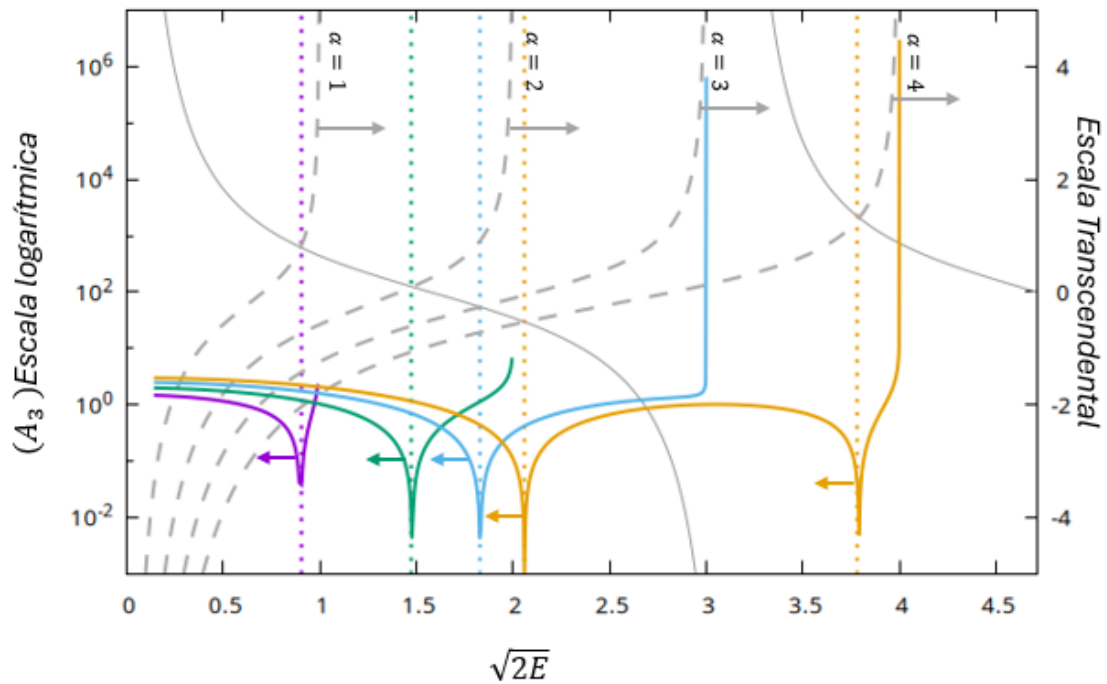


Figura 4: Valores de A calculados pelo programa, comparado a solução transcendental.

Dessa forma, podemos concluir que tanto a abordagem pela equação transcendental quanto o Método de Shooting fornecem resultados muito próximos e consistentes para os autovalores de energia do sistema. Essa concordância confirma a veracidade e a precisão do método numérico. Uma validação bem-sucedida como esta nos dá a confiança necessária para empregar o Método de Shooting em análises futuras, especialmente para sistemas com potenciais mais complexos, onde uma solução analítica ou gráfica não é viável.

3.1.1 Variação da Largura L

A análise da influência da largura do poço quântico nos níveis de energia é fundamental para compreender o confinamento eletrônico em sistemas modelados por potenciais finitos. Para investigar esse efeito, foram realizadas simulações numéricas variando sistematicamente a largura L do poço, mantendo constante a altura do potencial.

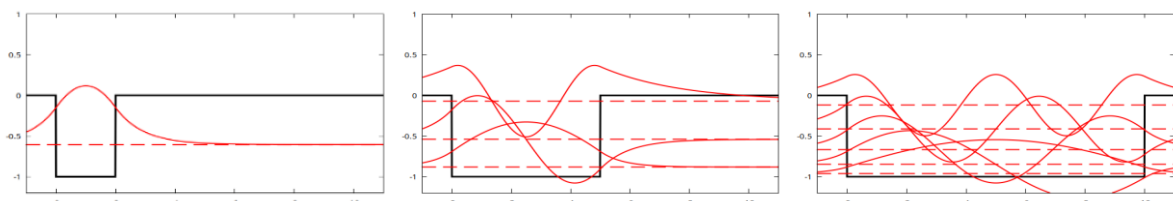


Figura 5: Funções de onda $\psi_n(x)$, para poços de potenciais únicos com sua largura variada.

Os resultados, ilustrados na Figura 5, mostram a relação entre a energia do estado fundamental e o inverso do quadrado da largura do poço $\frac{1}{L^2}$. Como esperado pela equação de autovalores para o poço infinito ($E_n = \frac{\{n^2\pi^2 \hbar^2\}}{\{2mL^2\}}$), observa-se um comportamento linear, onde a energia do estado fundamental aumenta à medida que a largura do poço diminui. Esse comportamento confirma que o confinamento espacial mais restritivo (menores valores de L) eleva os níveis de energia, um efeito puramente quântico decorrente do princípio da incerteza. [6] [7]

Além disso, a comparação com a solução analítica do poço infinito revela que, para poços largos (L grande), os níveis de energia do poço finito aproximam-se dos valores do poço infinito. No entanto, para poços estreitos, as diferenças tornam-se mais significativas, uma vez que a penetração da função de onda nas regiões classicamente proibidas passa a ter um papel mais relevante.

Esses resultados validam a robustez do Método de Shooting na captura de tendências físicas esperadas e destacam a sensibilidade dos níveis de energia às dimensões espaciais do sistema.

3.1.2 Variação da altura V

A altura do potencial V_0 é outro parâmetro chave na determinação dos níveis de energia em um poço quântico finito. Para avaliar seu impacto, foram realizadas

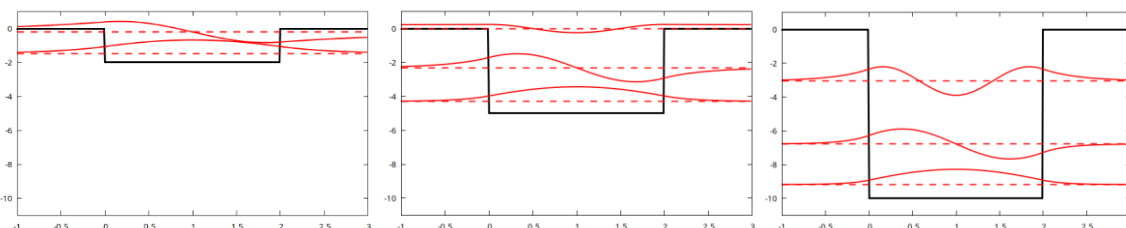


Figura 6: Funções de onda $\psi_n(x)$, para poços de potenciais únicos com sua altura variada.

simulações mantendo a largura L constante e variando V_0 . A Figura 6 apresenta a dependência da energia do estado fundamental em função da altura do potencial.

Conforme V_0 aumenta, observa-se que a energia do estado fundamental também aumenta, porém assintoticamente, tendendo ao valor correspondente ao poço infinito de mesma largura. Esse comportamento é consistente com o fato de que, para potenciais muito altos, a função de onda tem menor penetração nas barreiras, aproximando-se das condições de contorno do poço infinito.

Por outro lado, para potenciais mais rasos V_0 próximo da energia do estado fundamental, o número de estados ligados diminui, e a energia do estado fundamental se aproxima do topo do poço. Nesse regime, a função de onda apresenta um decaimento mais lento nas regiões externas, indicando uma maior probabilidade de encontrar a partícula fora do poço.

A eficácia do modelo é particularmente relevante em sistemas com barreiras de potencial ajustáveis, copolímeros doador-aceitador. A precisão do Método de Shooting em descrever essas transições o consolida como uma ferramenta valiosa para o desenho racional de materiais com propriedades eletrônicas sob medida.

3.2 Poços Acoplados

3.2.1 Energia converge para os mesmos valores de acordo com a distancia dos poços.

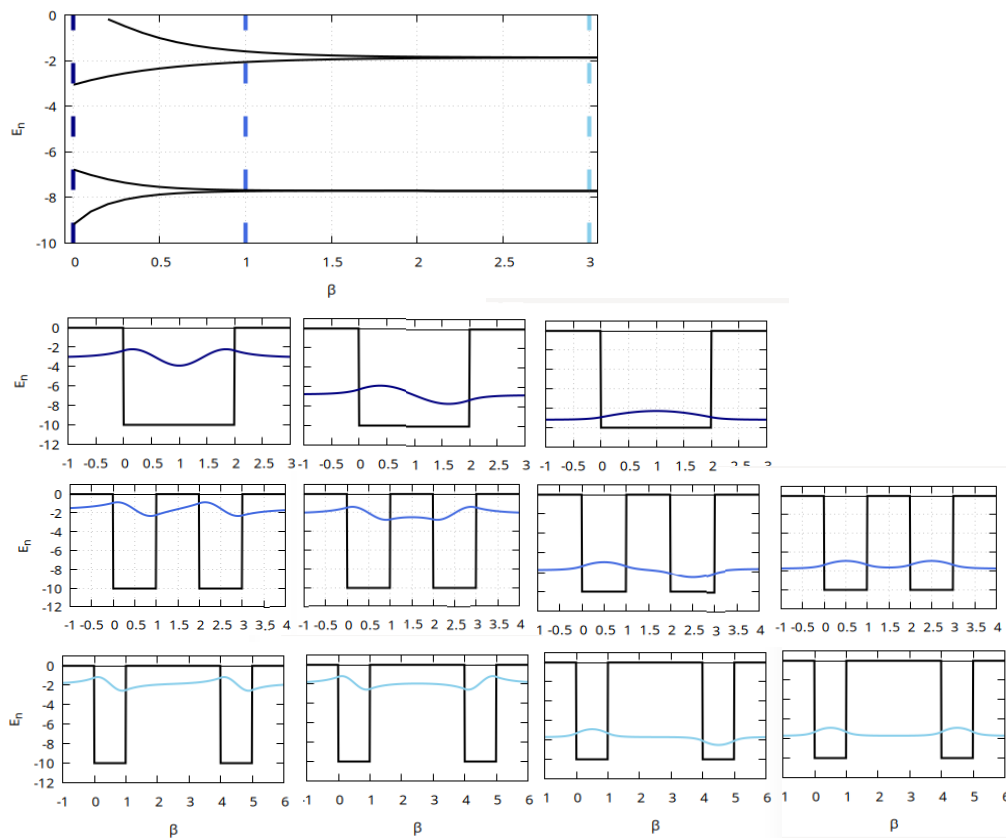


Figura 7: Convergência dos níveis de energia (E_n) em função da separação dos poços (β). Abaixo, as funções de onda correspondentes.

Este conjunto de gráficos ilustra um modelo quântico fundamental que demonstra como os níveis de energia de um sistema evoluem à medida que um único poço de potencial se divide em dois poços idênticos e separados. O modelo, apesar de sua

simplicidade, mostra qualitativamente o comportamento análogo à dissociação de uma molécula em dois átomos interagindo ou à separação de duas cadeias poliméricas que estavam inicialmente unidas.

O gráfico superior é a chave para a análise, mapeando os níveis de energia permitidos (E_n) em função de um parâmetro β , que representa a distância de separação. O processo se inicia em $\beta = 0$, onde existe um poço único e largo com um conjunto característico de níveis de energia. À medida que β aumenta, o poço começa a se separar. O fenômeno central observado é a convergência dos níveis de energia, os dois níveis superiores se agrupam, assim como os dois níveis inferiores, até que cada par converge para um único valor de energia em β grande.

Isso ocorre porque, ao final do processo, o sistema consiste em dois poços de potencial idênticos e independentes. Como são idênticos, eles devem possuir o mesmo espectro de energias. Portanto, o gráfico ilustra a transição de um sistema único (com múltiplos níveis) para dois sistemas idênticos (resultando em um número menor de valores de energia, cada um representando o estado em ambos os poços).

Os gráficos menores na parte inferior funcionam como "instantâneos" desse processo. Eles mostram a deformação e separação do poço de potencial e como as funções de onda da partícula (linhas azuis) se adaptam em cada nível de energia. Este modelo visualiza de forma eficaz o que acontece ao "esticar" uma molécula: seus níveis de energia moleculares, únicos quando a molécula está intacta ($\beta=0$), devem necessariamente se transformar e convergir para os níveis de energia atômicos idênticos dos dois átomos resultantes após a quebra da ligação (β grande).

3.2.2 Poço acoplado como modelo de rotação

Um efeito comum em polímeros conjugados é a quebra da conjugação π devido a rotações entre unidades monoméricas. Para modelar este efeito, utilizou-se um sistema de poços duplos acoplados, onde o parâmetro β controla o acoplamento entre os poços, analogamente ao ângulo de rotação relativa entre os monômeros.

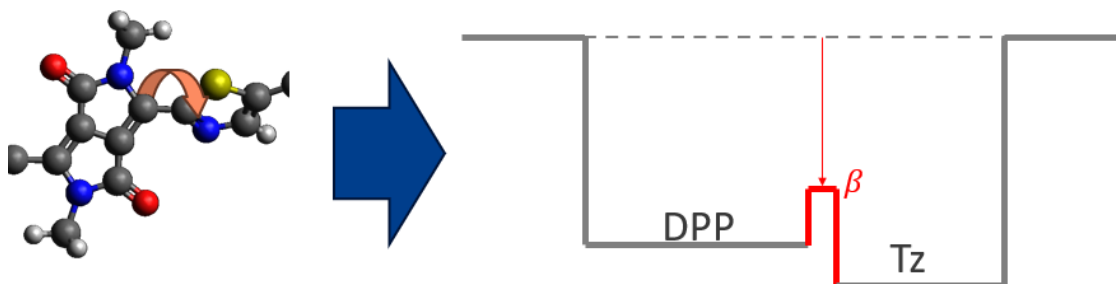


Figura 8: Mecanismo de isomerização molecular e sua correspondente barreira de energia (β).

Quando β assume valores próximos às profundidades dos poços que representam as unidades DPP e Tz, os poços permanecem efetivamente conectados, correspondendo a uma configuração planar (0° de rotação) que mantém a conjugação eletrônica. Neste regime, as funções de onda se estendem por todo o sistema, caracterizando estados deslocalizados.

Conforme β aumenta significativamente ($\beta \rightarrow \infty$), os poços tornam-se progressivamente desacoplados, representando uma rotação de 90° entre as unidades monoméricas. Esta separação quebra efetivamente a conjugação, resultando em uma transição de estados eletrônicos deslocalizados para localizados.

Os resultados demonstram que os estados anti-ligantes (anti-binding) permanecem praticamente inalterados com a variação de β , mantendo suas características fundamentais independentemente do grau de acoplamento. Em contraste, os estados ligantes (binding) exibem um deslocamento significativo para energias mais altas à medida que o acoplamento diminui (β aumenta), refletindo a perda de estabilização energética devido à quebra da conjugação.^{[8][11]}

Notavelmente, essas tendências observadas no modelo de poços acoplados reproduzem qualitativamente os resultados obtidos em modelos atômicos completos de polímeros conjugados, validando a abordagem simplificada para o estudo de defeitos conformacionais em sistemas poliméricos. A correspondência entre os modelos confirma que o sistema de poços duplos captura adequadamente a física essencial envolvida na quebra de conjugação por rotações, oferecendo uma ferramenta intuitiva para prever e interpretar alterações nas propriedades eletrônicas de polímeros devido a defeitos conformacionais.

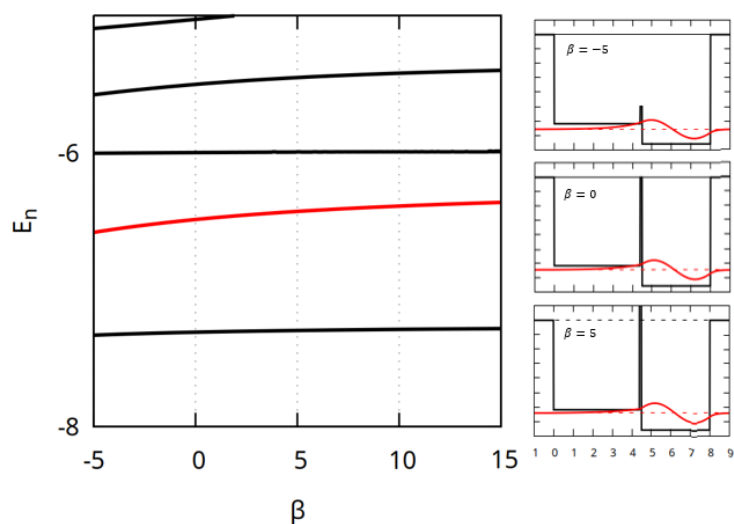


Figura 9: À esquerda, a dependência dos níveis de energia (E_n) com o parâmetro β . À direita, o perfil do potencial e a função de onda do estado destacado (vermelho) para três valores de β .

3.3 Modelo de poço do polímero para TzDPPTzF4

3.3.1 Modelação dos monômeros

Para aplicar a abordagem de poços de potencial finitos à molécula de poli-(ditiazolil-dicetopirrolpirrol-tetrafluorobenzeno), o primeiro passo é a parametrização dos poços que representarão cada monômero. Os comprimentos foram definidos geometricamente, utilizando as dimensões de cada unidade constituinte (Tiazol, Dicetopirrolpirrol e Fluor) na direção da cadeia polimérica, como mostra a Figura 10. Essa escolha metodológica assegura que a representação espacial de cada segmento da molécula seja adequadamente capturada pelo modelo.

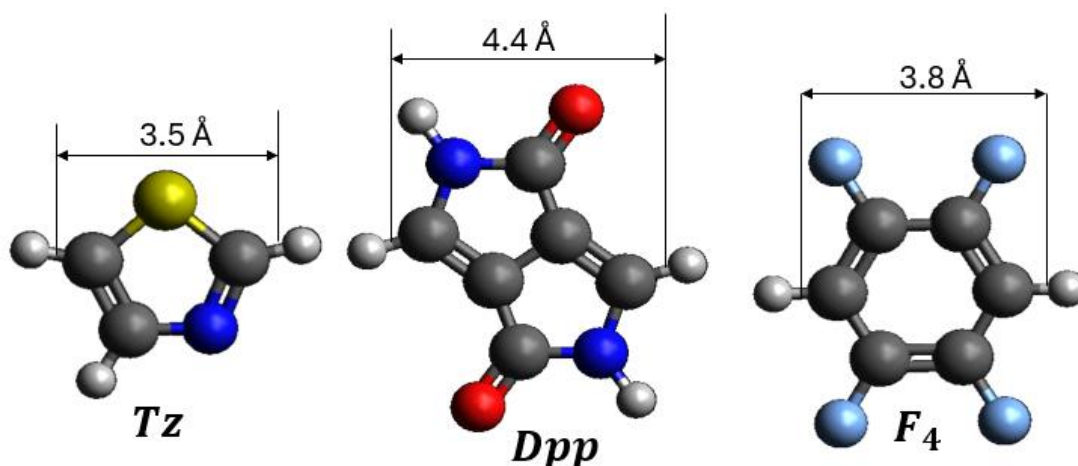


Figura 10: Monômeros e suas medidas

	<u>Tz</u>	DPP	F4
L em Å	3.5	4.4	3.8
V em eV	-7.6	-6.2	-7.7
ϵ_2 em eV	-6.39	-5.4	-6.6

Tabela 1: Valores para a construção dos poços de cada monômero

A profundidade de cada poço de potencial foi calibrada de modo que o autovalor de energia do modelo correspondesse ao nível de energia do orbital de fronteira de seu respectivo monômero. Os dados de referência para as energias dos orbitais foram extraídos de cálculos de química quântica, conforme o trabalho de Guo, Yuejie [2]. A Tabela 1 sintetiza os parâmetros otimizados de comprimento e profundidade para cada poço e alinha visualmente os monômeros com suas representações no modelo. Com os

poços individuais devidamente parametrizados, o perfil de potencial para a unidade de repetição completa do polímero foi então construído, como ilustra a Figura 11.

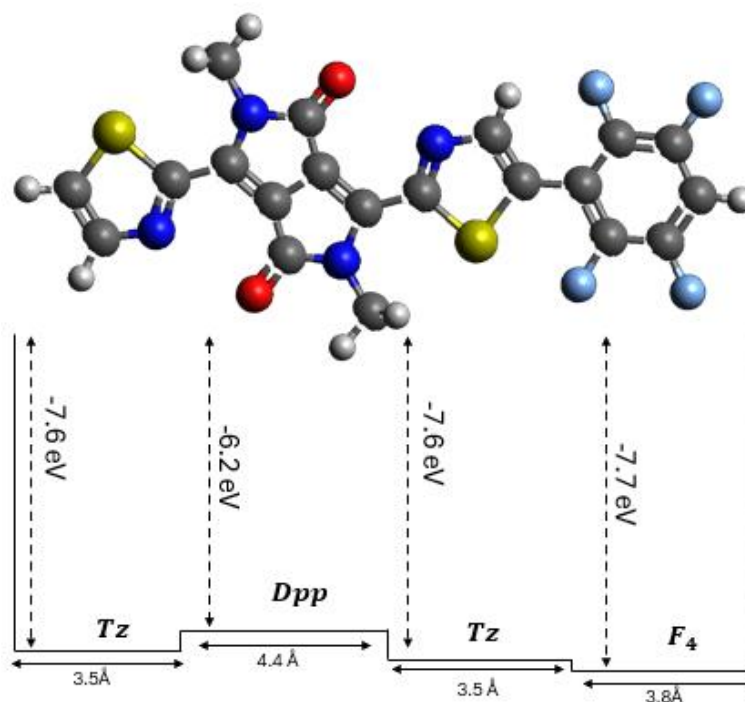


Figura 11: Monômeros do polímero.

Com a unidade monomérica estabelecida, a etapa subsequente foca na construção do sistema polimérico, este é gerado pela replicação periódica da estrutura de poços de potencial do monômero como mostra a Figura 12. A Figura 13 apresenta a evolução dos autovalores de energia do sistema em função do número de monômeros, que varia de 1 a 16. As colunas em preto destacam os níveis de energia para o caso ideal de uma cadeia com estrutura perfeitamente periódica.

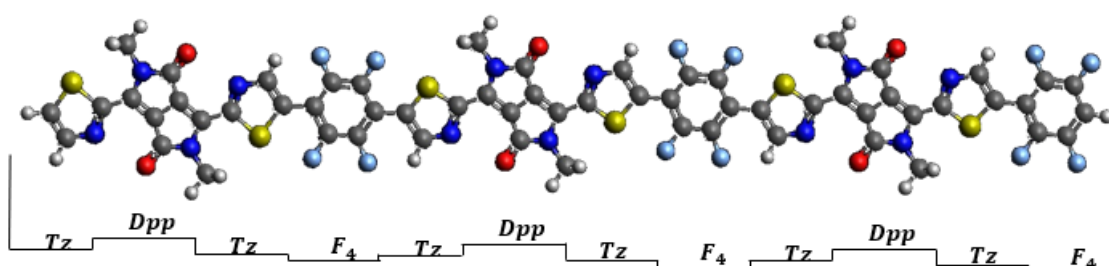


Figura 12: Representação da cadeia do polímero e sua representação em estrutura de poços.

3.4 Homoacoplamento

Para investigar a influência de defeitos na cadeia polimérica, foi realizado um estudo sobre o efeito de homoacoplamento. A análise foi conduzida a partir da avaliação das

propriedades de oligômeros (cadeias finitas) compostos por um número crescente de unidades monoméricas.

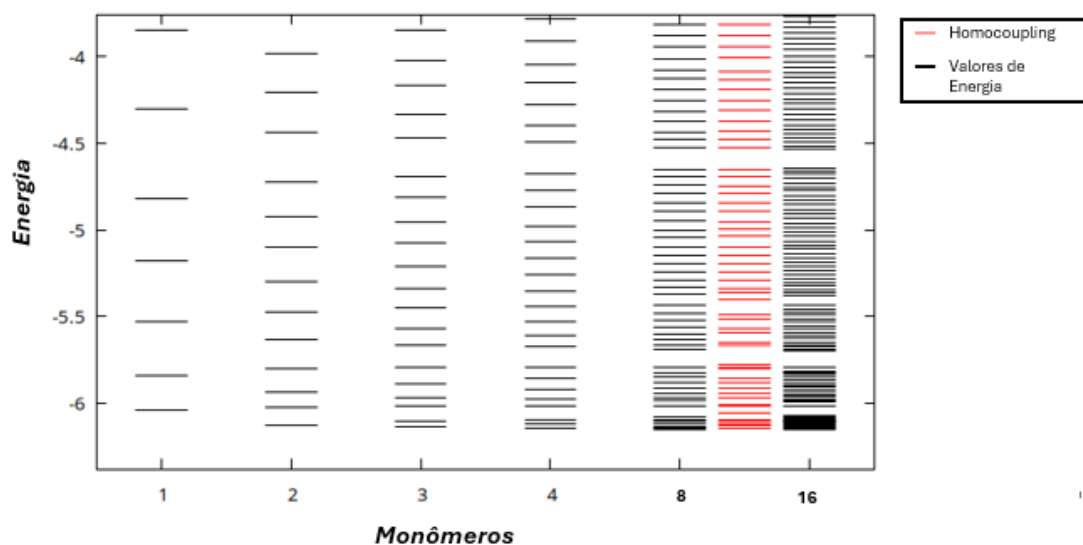


Figura 13: Valores das energias do sistema de acordo com o tamanho da estrutura do polímero

A Figura 13 ilustra a evolução dos níveis de energia permitidos para o sistema conforme o número de monômeros na cadeia aumenta, variando de 1 a 16 unidades repetidas. As colunas em preto representam os níveis de energia para as cadeias com estrutura perfeitamente periódica.

Para simular a presença do defeito de homoacoplamento, uma modificação estrutural foi introduzida especificamente no oligômero de 8 unidades: uma das unidades moleculares F_4 , que normalmente estaria no meio da cadeia, foi deslocada para uma das extremidades. Essa alteração quebra a simetria e a periodicidade da estrutura. Os níveis de energia resultantes para este sistema com defeito são destacados em vermelho na Figura 1 (na coluna de 8 monômeros), permitindo uma primeira visualização do impacto do defeito.

Para aprofundar a análise, a Figura 14 apresenta uma comparação direta e detalhada focada apenas nos dois sistemas de 8 unidades. De um lado (em roxo), vemos os níveis de energia do oligômero $TzDppTzF_4$ padrão e periódico. Do outro lado (em verde), são mostrados os níveis de energia para a mesma estrutura, mas com o defeito de homoacoplamento introduzido.

Essa comparação direta permite isolar e quantificar o impacto do defeito na estrutura eletrônica do material, observando como a quebra de periodicidade altera a distribuição e os valores dos níveis de energia permitidos. [2]

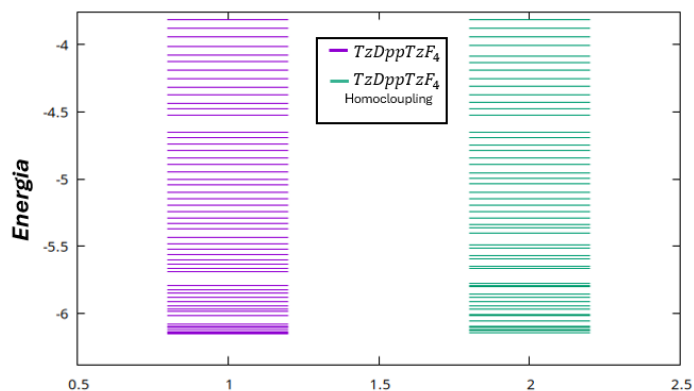


Figura 14: Análise do homocoplamento em uma estrutura de 8 repetições do polímero TzDppTzF₄.

Para investigar o impacto da introdução de defeitos na estrutura eletrônica do material, foi realizada uma análise comparativa dos autovalores de energia entre um sistema sem defeitos e um sistema contendo um defeito de homocoplamento. A análise do diagrama de níveis de energia mostra que a influência do defeito varia conforme a faixa de energia observada. Na região de energias mais altas, especificamente acima de -5.2 eV, os dois sistemas exibem um comportamento notavelmente similar, com estados de energia praticamente correspondentes e uma lacuna de energia idêntica em ambos, localizada próximo de -4.6 eV. Em contraste, a influência do defeito torna-se proeminente na região de energias mais baixas. Abaixo do limiar de -5.2 eV, os níveis de energia dos dois sistemas divergem significativamente, sendo um exemplo claro a presença de uma lacuna de energia maior no sistema com homocoplamento em uma faixa próxima a -5.4 eV. Essa divergência acentuada nos níveis de energia mais baixos funciona, portanto, como uma confirmação do impacto do defeito de homocoplamento na estrutura eletrônica, demonstrando que a perturbação introduzida modifica principalmente os estados de menor energia, alterando suas posições e os intervalos entre eles.

Um polímero ideal exibe um estado eletrônico deslocalizado, no qual a análise populacional da função de onda revela que a probabilidade de encontrar um elétron é maior nas extremidades da estrutura. Este comportamento, no entanto, pode ser alterado tanto pelos limites de uma cadeia finita quanto pela presença de defeitos. A distinção entre esses efeitos pode ser visualizada claramente. O primeiro gráfico abaixo, por exemplo, ilustra um "estado de extremidade", onde a densidade de probabilidade se concentra em uma das pontas da cadeia, um efeito causado pela terminação do polímero.^[6]

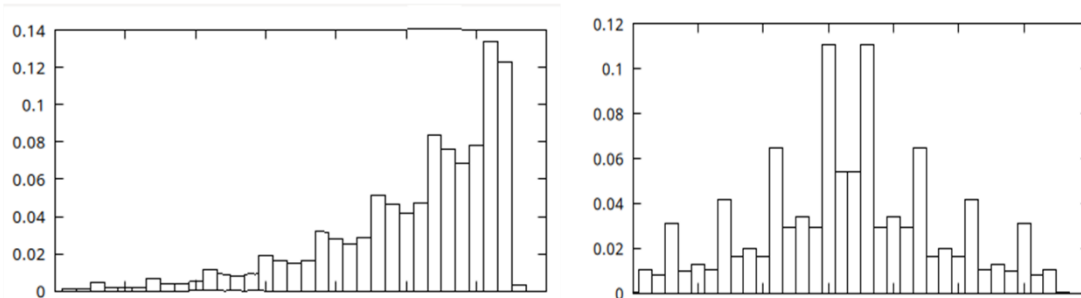


Figura 15: Análise populacional da função de onda. Esquerda - estado de extremidade em uma cadeia sem defeito. Direita - localização do orbital HOMO em um defeito de homoacoplamento

Este cenário é drasticamente alterado pela introdução de um defeito estrutural, como o de homoacoplamento, no centro da cadeia. A presença do defeito modifica fundamentalmente a distribuição de probabilidade, como demonstrado no segundo gráfico. Nele, o orbital de mais alta energia (HOMO) torna-se fortemente localizado nas unidades de homoacoplamento. Consequentemente, a probabilidade de encontrar o elétron, que antes se concentrava nas extremidades, agora está confinada ao meio da estrutura, exatamente onde o defeito se encontra. Este fenômeno é uma manifestação direta da localização da função de onda, um princípio quântico crucial que descreve como a desordem e os defeitos em um material confinam os elétrons a regiões espaciais específicas. O defeito de homoacoplamento em polímeros conjugados serve como um exemplo claro, transformando um estado eletrônico deslocalizado, que facilita a condução, em um estado localizado, que a impede. ^{[9][10][11]}

4 Conclusão

O objetivo central deste trabalho foi desenvolver e validar um modelo simplificado de poços de potencial quântico para investigar a física fundamental dos polímeros conjugados D-A, especificamente o TzDPPTzF4. A metodologia demonstrou-se eficaz em todas as suas etapas. Primeiramente, a representação de monômeros individuais (Tz, Dpp, F4) como poços finitos, calibrados por suas dimensões geométricas e energias de orbitais de fronteira, estabeleceu uma base física sólida. A robustez do Método de Shooting para resolver numericamente a equação de Schrödinger foi confirmada, mostrando concordância com a solução gráfica da equação transcendental para um poço único. Além disso, o modelo provou sua validade conceitual ao simular a rotação entre monômeros, reproduzindo qualitativamente a quebra de conjugação e a desestabilização dos estados ligantes, um fenômeno conhecido em defeitos conformacionais.

Com o modelo validado, a investigação principal focou no impacto de defeitos estruturais de homoacoplamento em um oligômero de oito unidades. A simulação revelou que a introdução deste defeito quebra a periodicidade da cadeia e altera significativamente a estrutura eletrônica, especialmente nos níveis de energia mais baixos. O resultado mais impactante foi a demonstração de uma forte localização do orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO). A análise populacional da função de onda confirmou que, enquanto um polímero ideal apresenta estados deslocalizados, o defeito de homoacoplamento atua como uma "armadilha" eletrônica, confinando o orbital HOMO na região central da cadeia, exatamente onde o defeito está localizado.

Este trabalho demonstra conclusivamente que um único defeito de homoacoplamento é suficiente para converter um estado eletrônico deslocalizado, essencial para a condução de carga, em um estado localizado que reduz sua capacidade de condução de carga. O fenômeno não é, portanto, apenas um artefato químico, mas um efeito quântico fundamental de localização induzida pela desordem. O modelo de poços quânticos, apesar de sua simplicidade, captura a física essencial deste mecanismo, explicando uma das causas primárias para a perda de eficiência em dispositivos de eletrônica orgânica.

Esta abordagem se estabelece, portanto, como uma ferramenta conceitual valiosa para investigações sobre os mecanismos de localização eletrônica em novos materiais poliméricos.

5 Referencias

[1]. GÜNTHER, Florian. Theoretical Studies of Structural and Electronic Properties of Donor-Acceptor Polymers. 2018. Tese (Doutorado em Ciências Naturais) – Área de Matemática e Ciências Naturais, Technische Universität Dresden, Dresden, 2018.

[2]. GUO, Yuejie. Theoretische Untersuchungen zum Einfluss der Homokopplung in konjugierten Donor-Akzeptor-Polymeren auf die strukturellen und elektronischen Eigenschaften. 2020. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Física) – Technische Universität Chemnitz, Chemnitz, 2020.

[3]. KITTEL, Charles. Introduction to Solid State Physics. 8. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2005.

[4]. HENDRIKS, Koen H. et al. Homocoupling Defects in Diketopyrrolopyrrole-Based Copolymers and Their Effect on Photovoltaic Performance. *Journal of the American Chemical Society*, v. 136, p. 11128-11133, jul. 2014. DOI: 10.1021/ja505574a.

[5]. BOCHENEK, Maria et al. An Automated Analysis of Homocoupling Defects Using MALDI-MS and Open-Source Computer Software. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, v. 35, p. 2366-2375, set. 2024. DOI: 10.1021/jasms.4c00225.

[6]. GRIFFITHS, David J. Mecânica Quântica. 2. ed. Tradução de Lara Freitas; Revisão técnica de Marcelo Mulato. São Paulo : Pearson, 2011.

[7]. COHEN-TANNOUDJI, Claude; DIU, Bernard; LALOË, Franck. Quantum Mechanics: Basic Concepts, Tools, and Applications. Volume I. 2. ed. Weinheim, Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2020.

[8]. McQUARRIE, Donald A. Quantum Chemistry. 2. ed. Mill Valley: University Science Books, 2008.

[9]. Wijeratne, K. (2018) Conducting Polymer Electrodes for Thermogalvanic Cells, Linköping University Electronic Press, Linköping.

[10]. WANG, Qian et al. Electron Mobility of Diketopyrrolopyrrole Copolymers Is Robust against Homocoupling Defects. *Chemistry of Materials*, v. 33, n. 2, p. 668–677, jan. 2021. DOI: 10.1021/acs.chemmater.0c03998.

[11]. GUO, Xin; BAUMGARTEN, Martin; MÜLLEN, Klaus. Designing π -conjugated polymers for organic electronics. *Progress in Polymer Science*, v. 38, n. 12, p. 1832-1908, dez. 2013. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2013.09.005.

[12]. J. R. Reynolds, B. C. Thompson, and T. A. Skotheim. *Conjugated Polymers*. Boca Raton. FL 33487-2742: CRC Press, 2019. doi: 10.1201/9780429190520

[13]. KAISER, A. B.; SKÁKALOVÁ, V. Electronic conduction in polymers, carbon nanotubes and graphene. *Chemical Society Reviews*, Londres, v. 40, n. 7, p. 3786-3801, mar. 2011. DOI: 10.1039/c0cs00103a.