ESTUDO TEÓRICO, VIA MÉTODOS SEMIEMPÍRICOS, DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DE COPOLÍMEROS CONJUGADOS CONTENDO GRUPOS FLUORENO, FENILENO E CIANO

Luiz Fernando Mainardes do Valle[1] (PIBIC/Fundação Araucária/UEPG), Alexandre Camilo Jr.[2] (Orientador), e-mail: jr.acamilo@gmail.com

Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de Química[1]/Departamento de Física[2]

Física Atômica e Molecular – Estrutura Eletrônica de Átomos e Moléculas; Teoria

Palavras-chave: polímeros condutores, estrutura eletrônica, métodos semi-empíricos.

Resumo

No presente trabalho são estudadas as estruturas eletrônicas e efeitos da inclusão de cadeias de polímeros condutores tipo PPV entre os grupos fluorenos, através da otimização estrutural dessas moléculas por meio dos métodos semi-empíricos AM1, RM1, PM3, PM6 e PM7, utilizando-se o software MOPAC2016. Com o software ORCA 3.0.0.3, a simulação do espectro de absorção UV-Visível por meio do método semi-empírico Zindo/S forneceu os resultados das primeiras 10 energias de transição eletrônica, sendo a primeira e menor energia considerada o bandgap da molécula. Estas energias, que variam entre 2,8 a 3,9 eV, indicam que os polímeros apresentados não são condutores intrínsecos. Contudo, notou-se uma ligeira diminuição no bandgap quando são adicionados um ou dois grupos ciano ao anel aromático dos polímeros PPV, que por si só já apresentam bandgaps menores que os polímeros PPP. Dessa forma, constata-se que a inserção de grupos funcionais ricos em elétrons diminui o bandgap dos polímeros PPV, mesmo que de forma sutil. Entretanto, os polímeros aqui estudados não apresentam propriedades eletrônicas de um polímero intrinsicamente condutor.

Introdução

Modelagem e simulação computacionais têm sido usadas com sucesso no estudo de vários sistemas de interesse e no design de novos materiais. Os sistemas de interesse incluem polímeros condutores, compostos biológicos, fármacos e compostos inorgânicos, entre outros[1].

A modelização de sistemas moleculares pode ser realizada por meio de métodos de Mecânica Molecular (mecânica clássica) e por meio de métodos de Mecânica Quântica (métodos semi-empíricos ou ab initio). As conformações moleculares de macromoléculas são estudadas com métodos de mecânica molecular, enquanto que os cálculos da estrutura eletrônica utilizam métodos semi-empíricos ou ab initio[2].

Com a simulação computacional da estrutura eletrônica, espectros de infravermelho, UV-visível e Raman, por exemplo, de sistemas moleculares, pode-se prever como modificações na estrutura de determinado irão influenciar modificações em seu espectro óptico ou em seu comportamento elétrico. Esse tipo de estudo permite o

desenvolvimento de novos materiais com propriedades elétricas e ópticas melhoradas.
A mesma metodologia pode ser usada no estudo e modificação de compostos farmacológicos e compostos de interesse biológico.
Neste projeto estudamos, via métodos semi-empíricos, os efeitos na estrutura eletrônica (bandgap) causados pela inserção de grupos tipo PPP e PPV[3] entre grupos fluoreno. A Figura 1 mostra os 4 copolímeros estudados nesse projeto, cujos parâmetros de repetição *n* e *x* de cada copolímero variam-se entre 1 e 4.

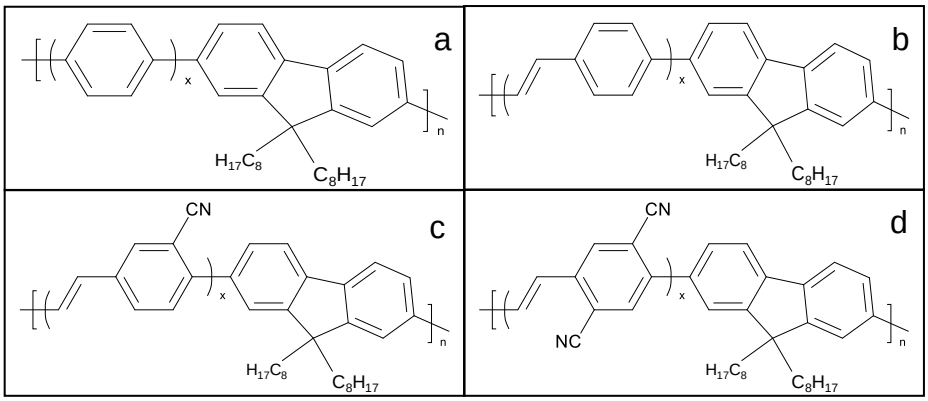


Figura 1 – Polímeros estudados no projeto: a) PPP-Fluoreno, b) PPV-Fluoreno, c) CN-PPV-Fluoreno e d) DCN-PPV-Fluoreno.

Materiais e Métodos

Inicialmente, montou-se os inputs utilizando-se o software Molden 5.2[4], variando-se os parâmetros de repetição n e x de cada copolímero entre os valores de 1 e 4, de modo que uma combinação de 16 inputs foram criados para cada molécula. Em seguida, cada input teve sua geometria otimizada em 5 Hamiltonianos diferentes (AM1, RM1, PM3, PM6 e PM7), utilizando-se o software MOPAC2016[5], de modo a atingir o mínimo de energia para cada método e cada estrutura.
Realizou-se então, com o output das estruturas otimizadas, o cálculo do espectro de absorção das primeiras 10 energias de transição eletrônica para cada molécula em cada método, utilizando-se o software ORCA 3.0.0.3 e o método semi-empírico Zindo/S. Considerando-se que a primeira energia de transição eletrônica é a transição do bandgap (excitação de um elétron de HOMO para LUMO), averiguou-se a possibilidade de uma molécula ser condutora elétrica.

Resultados e Discussão

Após a otimização geométrica das estruturas nos métodos semi-empíricos AM1, RM1, PM3, PM6 e PM7, submeteu-se as moléculas ao cálculo de espectro de absorção UV-Visível. Desse cálculo, o valor mais simbólico retirado do output é o valor do bandgap, que é a primeira (e menor) energia de transição eletrônica, ocorrendo entre os orbitais de fronteira, de HOMO e LUMO. Essa transição entre os orbitais determina se o polímero é um condutor ou isolante elétrico. Por convenção, condutores elétricos possuem bandgap menor que 0,1 eV, enquanto que isolantes possuem bandgap maior que 2,0 eV. Semicondutores possuem bandgap entre 0,1 eV e 2,0 eV.

Todos os 4 copolímeros trabalhados no projeto apresentam resultados típicos, com bandgaps muito próximos, além do mesmo comportamento de diminuição do bandgap em relação ao aumento do grau de polimerização. É observado uma ligeira diminuição no bandgap de um copolímero para outro, de modo que os copolímeros DCN-PPV-Fluorenos apresentam as menores energias de bandgap, seguidos pelos CN-PPV-Fluorenos, PPV-Fluorenos e por fim, os PPP-Fluorenos. Os resultados de bandgap obtidos para os DCN-PPV-Fluorenos são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Valores de bandgap (eV) encontrados pela primeira transição eletrônica via método Zindo/S para os copolímeros de DCN-PPV-Fluorenos.

x	n	Método				
		AM1	RM1	PM3	PM6	PM7
1	1	3,647	3,733	3,830	3,757	3,777
	2	3,274	3,558	3,268	3,668	3,619
	3	3,199	3,477	3,154	3,634	3,563
	4	3,166	3,455	3,187	3,625	3,607
2	1	3,398	3,655	3,451	3,716	3,721
	2	3,127	3,516	3,055	3,554	3,546
	3	3,083	3,464	3,018	3,536	3,561
	4	3,065	3,436	2,969	3,525	3,506
3	1	3,248	3,628	3,144	3,694	3,704
	2	3,071	3,513	2,894	3,515	3,551
	3	3,042	3,493	2,868	3,508	3,544
	4	3,032	3,474	2,860	3,497	3,523
4	1	3,170	3,616	2,953	3,679	3,691
	2	3,050	3,501	2,838	3,515	3,544
	3	3,028	3,485	2,834	3,501	3,535
	4	3,018	3,487	2,825	3,496	3,533

Fonte: o autor

Na Figura 2 são mostrados os espectros de absorção para os monômeros de DCN-PPV-Fluorenos, variando-se o parâmetro *x* de 1 a 4.
Pode-se observar nesses espectros de absorção que quanto mais anéis de DCN-PPV entre os grupos fluoreno, menor é a energia necessária (maior o comprimento de onda) para a primeira transição eletrônica. Essa energia também diminui com o aumento do grau de polimerização *n*, como visto na Tabela 1.

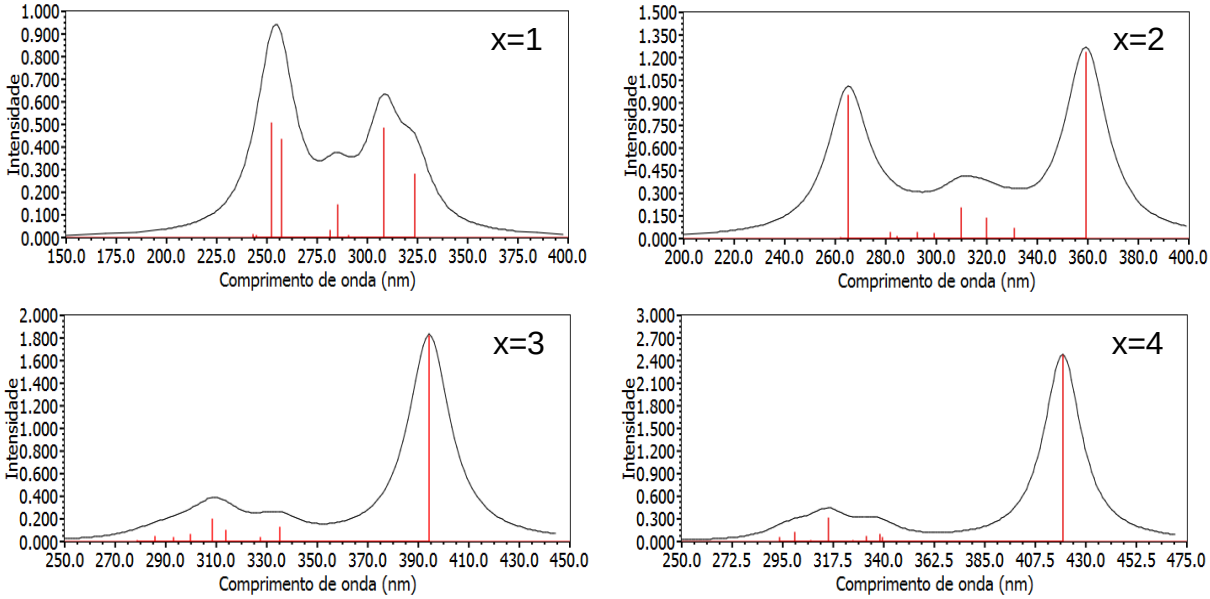


Figura 2 – Gráficos de espectro de absorção dos monômeros de DCN-PPV-Fluorenos, de x=1 a 4, com as primeiras 10 transições eletrônicas.

Conclusões

No presente projeto, esperava-se alcançar propriedades eletrônicas desejáveis de um polímero condutor. Contudo, nenhum copolímero testado apresentou tais propriedades. Dentre eles, os da classe do DCN-PPV-Fluorenos foram os que obtiveram os melhores resultados de bandgap. Foi observado que ocorre uma diminuição no valor da energia da primeira transição eletrônica conforme se aumenta o grau de polimerização e conforme se insere mais unidades de DCN-PPV entre os grupos fluorenos. Em futuros estudos, pretendemos estudar mais a fundo estes polímeros, com o uso de métodos mais eficazes que descrevam melhor suas propriedades eletrônicas.

Agradecimentos

Ao CNPq e Fundação Araucária, pela possibilidade do projeto desenvolvido e pela bolsa; ao orientador, por todo conhecimento transmitido; à equipe do GSQ (Grupo de Simulação Química – UEPG) pelo apoio, ajuda e conhecimentos transmitidos.

Referências

[1] - LEACH, Andrew R. Molecular Modeling: Principles and applications. Second Edition. Prentice Hall.2001.
[2] - JENSEN, Franck. Introduction to Computational Chemistry. Wiley. 2002.
[3] - HANACK, M. et. al. Thin Solid Film 417, 26, 2002,
[4] - G. Schaftenaar and J.H. Noordik, "Molden: a pre- and post-processing program for molecular and electronic structures", J. Comput.-Aided Mol. Design, 14 (2000) 123-134.
[5] - MOPAC2016, James J. P. Stewart, Stewart Computational Chemistry, Version 1.00 web: HTTP://OpenMOPAC.net