ESTUDO TEÓRICO, VIA TEORIA DO FUNCIONAL DENSIDADE – DFT, DA ESTRUTURA ELETRÔNICA DE COPOLÍMEROS CONJUGADOS CONTENDO GRUPOS FLUORENO, FENILENO E CIANO

Luiz Fernando Mainardes do Valle (PIBIC-FA/UEPG), Alexandre Camilo Júnior (Orientador), e-mail: jr.acamilo@gmail.com
Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de Física

Física Atômica e Molecular / Estrutura Eletrônica de Átomos e Moléculas: Teoria.

Palavras-chave: polímeros condutores, estrutura eletrônica, DFT, Química Computacional.

Resumo

No presente projeto, utilizou-se os métodos computacionais DFT e TD-DFT para otimizar a estrutura e calcular o espectro eletrônico teórico de copolímeros conjugados de PPP-Fluoreno, PPV-Fluoreno, CN-PPV-Fluoreno e DCN-PPV-Fluoreno. Através da permuta dos graus de polimerização x e n de cada polímero de 1 até 4, foram criados 64 inputs para otimização estrutural. Após as otimizações, obteve-se as estruturas finais e calculou-se as 10 primeiras energias de transição eletrônica de estado singleto, a fim de criar espectros de absorção teóricos e estudar o bandgap das estruturas propostas. Obtivemos bandgaps entre 3,1 - 4,2 eV para os polímeros PPP, 2,3 - 4,0 eV para o PPV, 2,2 - 3,6 eV para o CN-PPV e 2,1 - 3,3 eV para o DCN-PPV, aproximadamente. Isso indica que os polímeros propostos são, a priori, isolantes. Contudo, há uma tendência clara na diminuição do bandgap a maiores graus de polimerização. Essa tendência indica que, em algum ponto, há a possibilidade que alguns destes polímeros possam se tornar semicondutores intrínsecos.

Introdução

A Química Computacional usa métodos computacionais baseados na Mecânica Quântica – como os métodos *ab initio,* semi-empíricos (SE) e Teoria do Funcional Densidade (TFD ou DFT – do inglês *Density Functional Theory*) – para simular e otimizar modelos quânticos, a fim de extrair informações com base na função de onda do sistema, visando a aplicação do conhecimento destes sistemas em desenvolvimento de materiais com aplicações na nanotecnologia.[1]
No que diz respeito aos polímeros de carbono, também se estuda a aplicação desta classe de moléculas em nanotecnologia, como proposta de polímeros semicondutores baseados em carbono. O método atual com maior precisão na descrição de estruturas geométricas e eletrônicas deste tipo de moléculas é o DFT, baseado na Teoria do Funcional da Densidade.[1]
Através da excitação única dos elétrons, alguns softwares utilizam algoritmos baseados nas regras de seleção e no oscilador harmônico, a fim de obter a diferença de energia entre os orbitais ocupados pelos estados *singleto* ou *tripleto* em relação ao estado fundamental. Em moléculas com ligações múltiplas conjugadas, a absorbância máxima ocorre acima de 200 nm. O comprimento de onda de absorbância máxima destas moléculas, $\lambda_{máx}$, está sempre associado ao bandgap – a diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO da molécula, conhecida também como banda

proibida. O bandgap é o que define um material como isolante, semicondutor ou condutor elétrico.[1,2,3]

Materiais e Métodos

As moléculas estudadas são copolímeros de múltiplas ligações conjugadas. Estão apresentados a seguir, na Figura 01, os copolímeros (a) PPP-Fluoreno (b) PPV-Fluoreno, (c) CN-PPV-Fluoreno e (d) DCN-PPV-Fluoreno, cujos graus de polimerização *x* e *n* permutam de 1 à 4 em todas as possíveis combinações.

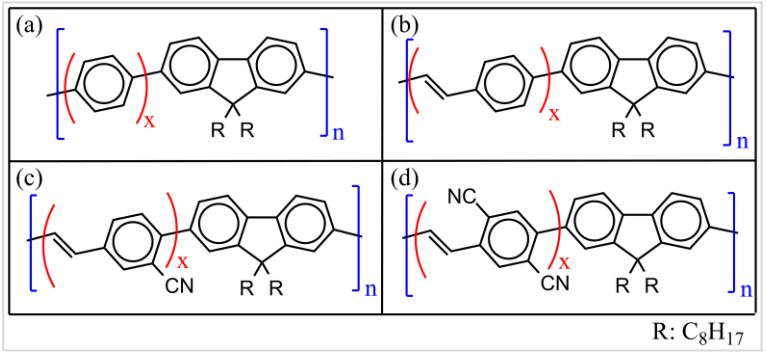


Figura 01 – Copolímeros estudados no projeto. R é uma cadeia linear saturada com 8 átomos de carbono. Fonte: o autor.

O software escolhido para a realização dos cálculo foi o pacote GAMESS (do inglês, *General Atomic and Molecular Electronic Structure System*)[4]. Os inputs gerados foram submetidos à otimização estrutural utilizando o funcional B3LYP e conjunto de base 6-311G+(*d*,*p*). Através do output contendo a estrutura otimizada, utilizou-se novamente o pacote GAMESS para calcular as 10 primeiras energias de transição eletrônica de estado singleto e encontrar o bandgap.

Resultados e Discussão

Não foi possível obter informações para o PPP-Fluoreno com x=4 e n=4, além dos outros copolímeros com n=4. Quanto maior o maior o número de átomos e maior a complexidade do sistema, mais difícil é de se encontrar o mínimo global na otimização estrutural, pois há um maior custo computacional, isto é, maior tempo de cálculo e quantidade de memória RAM necessários.

Da otimização, obtém-se as energias potenciais totais do sistema, utilizadas para comprovar a eficiência do método de otimização através da razão de energia por átomo pesado contra o próprio número de átomos pesados do sistema. Um comportamento assintótico é o ideal. Foi possível construir gráficos (um para cada copolímero) que mostram esse comportamento. Dois desses gráficos são mostrados na Figura 02, mais adiante. É possível perceber que no dímero (n=2) de PPV quando x=1 há uma discrepância, que se deve à erros numéricos dos cálculos. Nas demais estruturas, o comportamento assintótico dos gráficos indica que há boa concordância entre as estruturas.

As energias de bandgap obtidas para as estruturas poliméricas foram utilizadas para analisar como o bandgap desses copolímeros se comporta com o aumento do grau de polimerização. Construiu-se 4 gráficos (um para cada copolímero) de energia de bandgap em função do grau de polimerização, como mostra a Figura 03, logo abaixo.

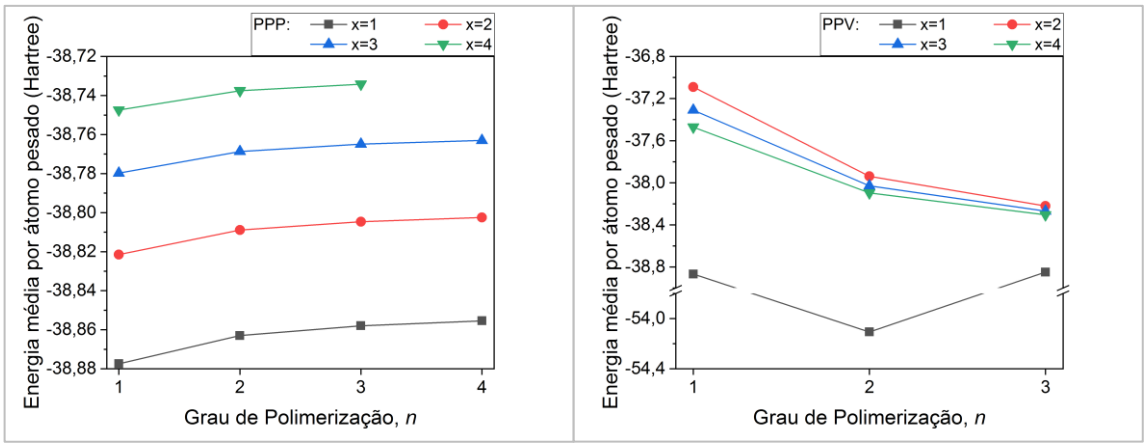


Figura 02 – Gráficos de energia potencial por átomo pesado em função do grau de polimerização para os polímeros estudados. Fonte: o autor.

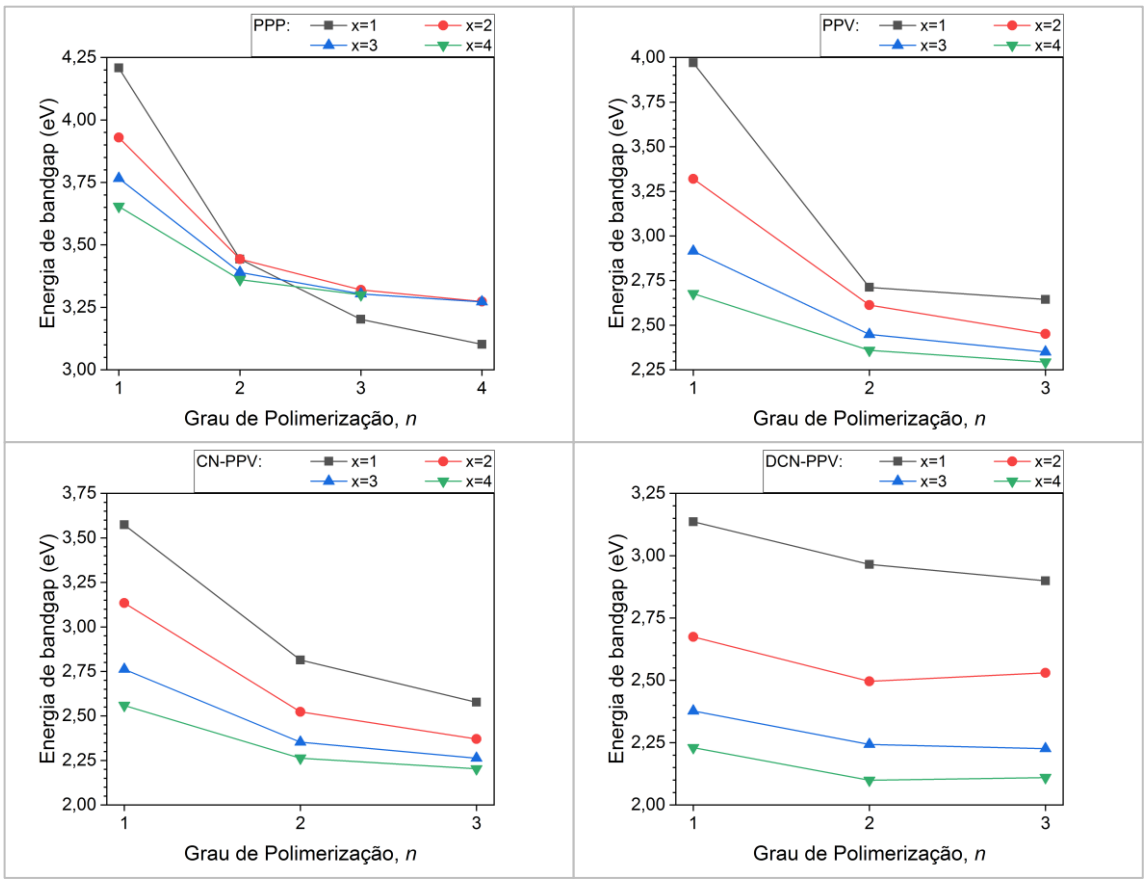


Figura 03 – Gráficos de energia de bandgap em função do grau de polimerização para os polímeros estudados. Fonte: o autor.

Em todos os casos observa-se a diminuição na energia de bandgap com o aumento do grau de polimerização. Os copolímeros PPV, CNPPV e DCNPPV têm as mesmas características apresentadas para o copolímero PPP, porém, numericamente, o bandgap das estruturas DCN-PPV é, em geral, menor do que o das estruturas CN-PPV. Estas, por sua vez, têm energias de bandgap geralmente menores do que as estruturas PPV. Já as estruturas PPV, por fim, tem energias de bandgap menores do que as estruturas PPP. Daí concluímos que há diminuição na energia de bandgap quando mudamos de grupos PPP para PPV, e esta energia é ainda menor ao adicionarmos um ou dois grupos nitrila.

Conclusões

Através desse projeto, estudamos algumas propriedades eletrônicas relacionadas ao bandgap dos copolímeros propostos. Há diminuição no bandgap quando mudamos de estruturas do tipo PPP para PPV. A influência da inserção dos grupos nitrila é a de diminuir o bandgap, ainda que este grupo seja tido como elétron-retirador. Essa diminuição, causada pela densidade de elétrons em torno da ligação C≡N, é mais evidente no DCN-PPV do que no CN-PPV.
O aumento do comprimento de onda de absorbância máxima mostra que conforme o grau de polimerização *n* aumenta, as energias de bandgap tendem a diminuir. Apesar de algumas estruturas apresentarem bandgaps que as caracterizam como materiais isolantes, conforme se aumenta o grau de polimerização os materiais apresentam uma clara tendência em se tornarem semicondutores.

Agradecimentos

Ao CNPq e PIBIC-Fundação Araucária pela oportunidade do projeto realizado e pela bolsa. À Universidade Estadual de Ponta Grossa pela disponibilidade dos recursos para o desenvolvimento do projeto.
Ao orientador, professor Dr. Alexandre Camilo Jr., pela oportunidade de desenvolver o projeto de pesquisa e por toda paciência e conhecimento transmitidos antes, durante e depois a execução deste projeto.
Ao Grupo de Simulação Química da Universidade Estadual de Ponta Grossa (GSQ-UEPG), pelo espaço cedido e conhecimento fomentado no âmbito das várias aplicações da Química Computacional.
À minha namorada, Millena Dzazio, por toda ajuda e pelo companheirismo durante todo o decorrer do meu curso e dos meus projetos ao todo.
À professora Drª. Jacqueline A. Marques e professor Dr. Éder C. F. de Souza, pelas dúvidas em relação à Teoria do Orbital Molecular aplicada a ligações π em estruturas de carbono.
Aos colegas Alisson T.A. Paes, Elvis L. Alves e Leonardo K. Andreani por incansáveis discussões a respeito dos aspectos químicos e teóricos envolvidos nos polímeros estudados.

Referências

[1] ALCÁCER, L. **Introdução à Mecânica Quântica:** *com aplicações à química computacional moderna*, 1ª ed. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2012. p. 209-254
[2] SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**, vol. 2, 10ª ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2013. p. 19-77.
[3] SMITH, M. B.; MARTIN, J. **March's Advanced Organic Chemistry:** *Reactions, Mechanisms and Structure*, 6th edition. New Jersey: John Wiley & Sons Inc. p. 3-98.
[4] "General Atomic and Molecular Electronic Structure System" M.W.Schmidt, K.K.Baldridge, J.A.Boatz, S.T.Elbert, M.S.Gordon, J.H.Jensen, S.Koseki, N.Matsunaga, K.A.Nguyen, S.Su, T.L.Windus, M.Dupuis, J.A.Montgomery **J. Comput. Chem.**, 14, 1347-1363(1993)