

Universidade de São Paulo

Instituto de Física

# Estudo Atomístico da Desordem Eletrônica em Filmes Amorfos de Polímeros Conjugados

Rodrigo Ramos da Silva

Orientadora: Profa. Dra. Marília Junqueira Caldas

---

Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Física para a  
obtenção do título de Doutor em Ciências

---

Comissão examinadora:

1. Profa. Dra. Marília Junqueira Caldas (Orientadora - IFUSP)
2. Prof. Dr. Antônio Martins Figueiredo Neto (IFUSP)
3. Prof. Dr. José Arruda de Oliveira Freire (UFPR)
4. Profa. Dra. Lucy Vitória Credidio Assali (IFUSP)
5. Prof. Dr. Vitor Rafael Coluci (UNICAMP)

São Paulo

2014



Às minhas famílias, meus sentidos.



# Agradecimentos

Agradeço à minha orientadora Profa. Dra. Marília Junqueira Caldas por todos os anos de trabalho, pela confiança, dedicação, paciência e por todas as oportunidades que me ofereceu ao longo de minha carreira científica. Aos membros da banca de exame pelo cuidado e empenho em suas críticas para contribuir com essa tese.

À Profa. Dra. Melissa Siqueira por toda pesquisa que realizamos juntos, programando milhares de linhas de código e discutindo resultados e caminhos com nosso característico bom humor. Ao Prof. Roberto Mendonça Faria tanto pela colaboração, quanto por sua intensa dedicação ao Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica (INEO), do qual tive a honra de participar desde o início quando ainda era Instituto do Milênio de Materiais Poliméricos (IMMP), que foi central em minha formação e que concentra em seus pesquisadores a maior parte do desenvolvimento da eletrônica orgânica em nosso país.

Aos Professores Dr. Filip Tuomisto (e sua família) e Dr. Emppu Salonen, que orientaram meu trabalho na Finlândia, aos colegas Jaako Uusitalo, com quem trabalhei e convivi durante o tempo que estive por lá e ao Dr. Asier Zubiaga que, vindo de lá, trabalhou conosco no Brasil.

Aos funcionários do DFMT em particular e do IFUSP em geral, em especial à Sandra Ribeiro, absolutamente fundamental em todos os aspectos práticos; e aos funcionários da Comissão de Pós-Graduação, especialmente ao Éber e a Paula, pela atenção e paciência.

Gratidão a todos os colegas e amigos que passaram pelo grupo Nanomol durante esses anos, com os quais aprendi intensamente, em particular Járlesson Gama Amazonas, Marcelo Alves dos Santos, Regina Lélis de Souza e José Maximiniano Pinheiro Jr.

À minha família Ramos, minha raiz – que me permitiu crescer e *espalharramar* – à qual sempre volto e voltarei, especialmente à minha avó Thereza, aos meus tios Antônio e Francisco; Ao meu pai

Benedito, minha mãe Márcia, e meu irmão Bruno.

Ao incrível amigo Ferenc Diniz Kiss, por toda parceria que realizamos e realizaremos juntos. À Anna Karina Kiss, Guilherme Parra, e a família toda que me acolheu ao longo de todos esses anos. À minha companheira Fernanda Fazoli, por ela ser a minha metade, meu prumo e meu rumo.

Finalmente, mas não menos importantes, aos amigos de longa data, como Vitor Schincariol, Anderson Ferreira e Jorge Sant'Anna; Aos amigos de calçada que me ajudaram a ser e viver, e que represento nas figuras do Marcelo Max, Maurício Carvalho, Valtinho, Adriana, Zuleica(s), Raimundo, Fio, Nill, Giu, Vicente, Nardo, Lu Tomé, Cauê Casal,...; Aos amigos músicos como Daniel Figueiredo, Zé Maria, Vinícius Cabral, Teleu,..., com os quais pude marcar o tempo alegre.

Ao Sport Club Corinthians Paulista que mora no meu coração.

*Okê arô Oxóssi; Patacori Ogum, ogunhê. Axé.*

*Agora, vejam como a luz [polarizada] atravessa lindamente as partes aquecidas [de um vidro], produzindo linhas escuras e claras, como fez no caso do cristal. Tudo por causa da alteração que introduzi em seu estado interno. Essas partes escuras e claras são uma prova da presença de forças que agem e impelem em direções diferentes dentro da massa sólida.*

Michael Faraday, A história química de uma vela & As forças da Matéria. Tradução Vera Ribeiro.



# Resumo

O emprego de polímeros conjugados e blendas como camada ativa de diodos emissores de luz ou células fotovoltaicas é foco de intenso desenvolvimento científico na atualidade. O desempenho eletro-ótico de tais dispositivos é fortemente dependente das características estruturais e eletrônicas dos componentes poliméricos ou moleculares, que são difíceis de serem quantificadas, demandando a integração de resultados experimentais e modelagem teórica. A desordem intrínseca desses materiais também dificulta a modelagem e a simulação, sendo necessário o emprego de diferentes e complementares métodos e técnicas de física computacional.

O presente trabalho tem como objetivo o estudo, em nível atomístico, da correlação entre propriedades morfológicas e eletrônicas de filmes poliméricos com alta desordem de: I) poli-para-fenileno-vinileno (PPV); II) poli-3-hexil-tiofeno (P3HT) e sua blenda com fulereno (C60).

Empregamos modelagem por Dinâmica Molecular Clássica dos sistemas desordenados em temperatura finita; implementamos para tal adaptações específicas no Campo de Forças Universal, baseadas em cálculos quânticos de primeiros princípios. Para obtermos a estrutura eletrônica de modelos selecionados utilizamos método de Hartree-Fock semiempírico.

O sistema de PPV é estudado com respeito à variação das propriedades morfológicas ao longo do processo de deformação uniaxial. Estabelecemos correspondência entre os efeitos do estiramento e o surgimento de anisotropia no espectro de fotoluminescência observado experimentalmente.

Para os sistemas de P3HT simulamos diferentes tipos de empacotamento, estudamos as propriedades morfológicas e calculamos os estados eletrônicos relevantes ao transporte de buracos pelo polímero. Vemos como majoritária a ocorrência de estados com comprimento conjugado de quatro e cinco meros; além disso, com a desordem estrutural os níveis eletrônicos localizados passam a exibir grande proximidade em energia, com pouca relação ao comprimento de conjugação. Isso resulta no surgimento de uma Densidade de Estados gaussiana com largura de aproximadamente 100meV que se mostra independente das diferenças morfológicas entre os modelos simulados.



# Abstract

The use of organic conjugated polymers and blends as active layers of light emitting diodes and photovoltaic cells has been the focus of intense scientific development in recent years. The electro-optical performance of such devices depends strongly on the structural and electronic properties of the polymeric or molecular components, and is of difficult characterization, demanding integration of experimental results and theoretical modeling. A complicating factor to the theoretical modeling is the intrinsic disorder in these materials, which demands the use of different and complementary techniques and methods of computational physics.

The goal of the present work is to study at the atomistic level the correlation between morphological and electronic properties of highly disordered films of: I) poly-para-phenylene-vinylene (PPV); II) poly-3-hexyl-thiophene (P3HT) and blends with fullerenes (C60).

We applied Classical Molecular Dynamics to model the disordered systems at finite temperature employing the well-known Universal Force Field, to which we implemented specific corrections based on first-principles quantum calculations. For selected models we calculated the electronic structure through semiempirical Hartree-Fock.

The PPV system was studied focusing on the effect of uniaxial stretching on morphological properties. We have established a connection between morphology effects and the anisotropy of light emission detected experimentally.

For P3HT systems we simulated different packing systems and studied morphological properties, and the electronic structure of the localized states relevant to hole transport in the polymer film. We found higher occurrence of 4- and 5-mer long conjugated electronic states. Moreover, the structural disorder affects the electronic levels, reducing the energy separation of conjugated segments of different lengths. This makes possible the occurrence of a gaussian Density of States of approximately 100meV width, regardless of the different morphological signatures of the different simulated models.



# Sumário

Agradecimentos

Resumo

Abstract

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
1.1	Relação entre Morfologia e Funcionalidade: da Interação com a Luz à Migração de Portadores de Carga . . . . .	3
<b>2</b>	<b>Metodologia</b>	<b>9</b>
2.1	Dinâmica Molecular Clássica . . . . .	10
2.1.1	Equações de movimento, ensembles estatísticos e mecânica molecular . . . . .	10
2.1.2	Campos de força . . . . .	14
2.2	Geração de modelos amorfos e estiramento mecânico . . . . .	22
2.2.1	Condensação de filmes amorfos . . . . .	22
2.2.2	Estiramento mecânico . . . . .	26
2.3	Caracterização de morfologias complexas . . . . .	28
2.3.1	PPV: empacotamento . . . . .	28
2.3.2	P3HT: orientação relativa de anéis ligados . . . . .	33
<b>3</b>	<b>Reparametrização de Campos de Força: C60 e P3HT</b>	<b>39</b>
3.1	Fulerenos . . . . .	40
3.2	Oligotiofenos . . . . .	42

3.2.1	Tipos atômicos . . . . .	43
3.2.2	Potenciais não-ligados . . . . .	45
3.2.3	Potenciais ligados . . . . .	50
3.2.4	Validação dos parâmetros . . . . .	52
<b>4</b>	<b>Efeitos de estiramento mecânico de filmes amorfos de PPV</b>	<b>63</b>
4.1	Estiramento mecânico de PPV . . . . .	64
4.2	Discussão: absorção ótica em PPV em arranjos ideais . . . . .	65
4.3	Análise de morfologia . . . . .	67
4.4	Conclusões parciais . . . . .	74
<b>5</b>	<b>Estudo de formação de filmes e blendas P3HT:C60</b>	<b>75</b>
5.1	Modelos amorfos de P3HT e P3HT:C60 . . . . .	75
5.2	Análise de Morfologia . . . . .	80
5.2.1	Análise intracadeia . . . . .	80
5.2.2	Análise C60×C60 e C60×P3HT . . . . .	83
5.3	Conclusões Parciais . . . . .	87
<b>6</b>	<b>Caracterização Eletrônica de P3HT em Filmes e Blendas</b>	<b>89</b>
6.1	Modelos ideais . . . . .	89
6.2	Procedimento de cálculo de estrutura eletrônica . . . . .	102
6.3	Estrutura eletrônica de imagens extraídas da DMC . . . . .	107
6.4	Conclusões Parciais . . . . .	117
<b>7</b>	<b>Conclusões</b>	<b>119</b>
<b>A</b>	<b>Apêndices</b>	<b>123</b>
A.1	Método de Hirshfeld e Método TS . . . . .	123
A.1.1	Cargas de Hirshfeld . . . . .	123
A.1.2	Método TS . . . . .	124
A.2	Cálculos de estrutura eletrônica . . . . .	126
A.2.1	O Método Hartree-Fock-Roothan . . . . .	126

A.2.2	Parametrizações Semiempíricas – Método AM1 . . . . .	131
-------	--	-----



# Capítulo 1

## Introdução

A utilização de polímeros conjugados como camada ativa em dispositivos eletrônicos e fotovoltaicos é o objetivo da eletrônica orgânica, tendo sido foco de intenso trabalho de pesquisa e aperfeiçoamento especialmente nos últimos 20 anos [1, 2]. O desempenho dos dispositivos baseados na eletrônica orgânica segue crescendo, bem como a intensidade de produção técnica e científica em torno do tema.

Mesmo com dificuldades como a intrínseca redução de eficiência em relação àquela obtida nos dispositivos semicondutores convencionais, o emprego de materiais orgânicos na eletrônica é atraente em virtude da facilidade de processamento baseado em técnicas químico-físicas. A leveza do material composto por moléculas orgânicas, compostas principalmente de átomos de Carbono e Hidrogênio, permite fabricação de dispositivos de grande área, e ainda sua flexibilidade, ampliam o interesse nesses materiais.

Os filmes orgânicos usualmente são sintetizados e manipulados por meio de técnicas de química em meio líquido (meio solvente), por vezes até mesmo em ambiente aberto, reduzindo os custos de produção em comparação à tecnologia dos semicondutores de estado sólido. O processamento em solução possibilita ainda o uso de técnicas de impressão por jato de tinta, tornando simples, versátil e econômica a produção de circuitos eletrônicos e a engenharia de dispositivos multicamadas [3].

A combinação de diferentes moléculas torna possível o ajuste de propriedades eletrônicas e óticas, como mobilidade eletrônica e faixas de absorção e emissão de luz e ainda o controle de características correlatas como a opacidade. Somando a isso a flexibilidade mecânica, os materiais orgânicos são naturais candidatos à fabricação de "papel eletrônico", do qual se espera o desenvolvimento nos próximos anos [4]. Assim, não há dúvida hoje sobre a posição importante que desempenhará a eletrônica

orgânica no futuro da eletrônica como um todo, algo que já é visível pelo volume crescente de trabalhos científicos em torno do tema, bem como dos já intensos investimentos em pesquisa tecnológica e da sua presença em estudos oficiais sobre conversão energética [5, 6].

Em contrapartida, a síntese e processamento dos materiais utilizando química em solução traz consigo uma dificuldade de caracterização do material produzido. O arranjo morfológico é avaliado experimentalmente por medidas indiretas sendo muito desafiadora sua caracterização em detalhes [7, 8], o que se coloca como um desafio para o trabalho de pesquisa e desenvolvimento. Encontram-se ainda flutuações excessivas na reprodutibilidade e dessa maneira é intenso o estudo dos aspectos morfológicos fundamentais até a escala molecular e as respostas optoeletrônicas características.

Neste trabalho apresentamos um estudo da correlação entre propriedades da estrutura morfológica, considerada em escala atomística, e as propriedades eletrônicas e óticas derivadas, para duas classes de materiais poliméricos  $\pi$ -conjugados em dois estudos diferentes:

- 1) Filme amorfo de poli-para-fenileno-vinileno (PPV, figura 1.1(a)), e as variações estruturais induzidas pelo estiramento mecânico;
- 2) Filmes amorfos híbridos de poly-3-hexil-tiofeno (P3HT, figura 1.1(b)) e fulereno (C60, figura 1.1(c)), e suas propriedades eletrônicas e óticas em diferentes modelos estruturais.

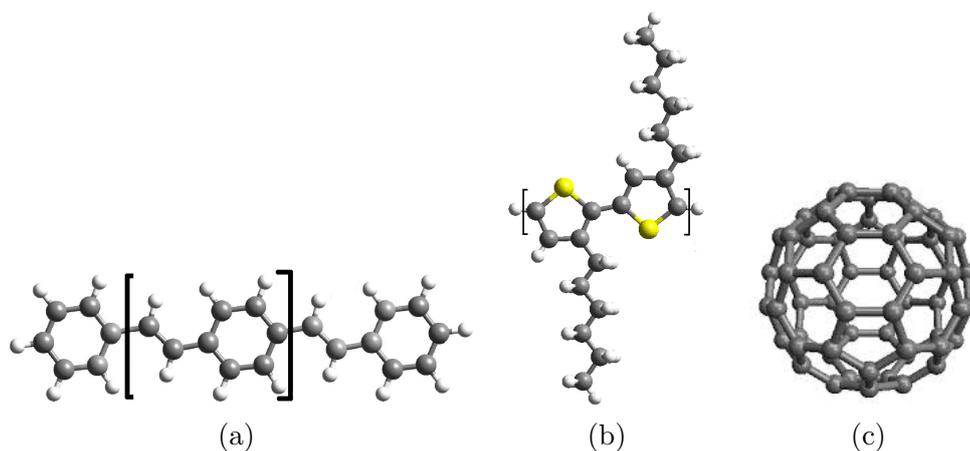


Figura 1.1: Ilustração dos sistemas estudados neste trabalho: a) Oligômero de para-fenileno-vinileno P3V2, indicamos também a célula unitária do polímero ideal infinito PPV; b) dímero de 3-hexil-tiofeno 3HT-2, indicamos também a célula unitária do polímero ideal regio regular P3HT que inclui naturalmente dois meros em conformação alternada; c) molécula de C60. Átomos de Carbono em cinza, Enxofre em amarelo, Hidrogênio em branco.

## 1.1 Relação entre Morfologia e Funcionalidade: da Interação com a Luz à Migração de Portadores de Carga

O PPV é um dos materiais mais intensamente estudados em eletrônica orgânica, fazendo parte da primeira geração de polímeros condutores presentes na literatura tanto experimental quanto teórica há duas décadas [9, 10, 11, 12, 13]. Esse polímero, bem como seu derivado MEH-PPV (metil-etil-hexiloxi-PPV), reúnem facilidade de síntese e processamento, e características óticas e eletrônicas atraentes, que justificam o seu emprego intenso nos estudos de ciência básica em busca da compreensão dos processos e mecanismos fundamentais envolvidos na geração e migração de carga em filmes [14].

Para o PPV estudaremos a evolução das propriedades morfológicas ao longo do estiramento mecânico. Este processo resulta em mudanças nas propriedades de fotoemissão de luz polarizada pelo material a partir de sua excitação ótica, conforme demonstrado nos experimentos do grupo de Polímeros Bernhard Gross/IFSC.

O P3HT pertence à segunda geração de polímeros eletrônicos, e foi o mais estudado na última década [15]. A presença do radical hexil funcionalizando o politiofeno melhora as propriedades de solubilidade, e ao mesmo tempo - assim como ocorre com o derivado MEH-PPV - a presença de "braços" contribui para a formação de domínios cristalinos com empacotamento em pilha- $\pi$  [16]. A regularidade do arranjo deste polímero torna mais alta a mobilidade de portadores de carga positivos (buracos) em comparação a outros polímeros.

A absorção de luz pelo polímero produz pares elétron-buraco, e-h, que interagem intensamente na medida em que a constante dielétrica do meio é baixa, resultando em uma energia de ligação no P3HT entre 0.33 a 0.70 eV [15, 17, 18]<sup>1</sup>. Por sua vez, as mobilidades de elétrons e buracos no interior do polímero são distintas (a mobilidade do elétron é mais baixa), e assim, a recombinação se torna muito provável, reduzindo o tempo de vida do exciton, e reduzindo consideravelmente a eficiência da geração de portadores livres em dispositivos fotovoltaicos orgânicos com uma camada ativa monocomponente.

A melhoria da eficiência da camada ativa (potência gerada em termos da potência luminosa incidente) foi obtida com o emprego do P3HT em conjunto com uma molécula aceitadora de elétrons, como o fulereno (C60), ou o derivado PCBM ([6,6]-fenil-C61-ácido butírico-metil-éster), em sistemas híbridos conhecidos como *Bulk Heterojunction* (BHJ). Neste arranjo, o polímero (doador de elétrons)

---

<sup>1</sup>Seguindo a convenção inglesa utilizada na literatura, adotamos o ponto "." como separador decimal, mas não fazemos uso da vírgula na representação numérica.

e o fulereno (aceitador) definem domínios distintos [19], e o emprego desta mistura leva à eficiências consideradas altas - atualmente de até 7% na conversão de energia radiante em fluxo de portadores de carga - estabelecendo-se como um dos sistemas mais promissores para o emprego como camada ativa em células solares [20, 21, 16, 22].

O PCBM é um derivado do fulereno com a adição de um radical fenil e uma cadeia de ácido-butírico-metil-éster. O radical torna a molécula polar e permite sua diluição no mesmo solvente que aquele empregado no P3HT, sem alterar o ordenamento relativo dos estados de fronteira de gap do C60 em relação com aqueles do P3HT, mantendo o caráter da molécula como aceitadora.

A blenda entre esses dois materiais atua conferindo maior eficiência na separação do par elétron-buraco (exciton, e-h) gerado a partir da absorção de um fóton pelo polímero. O elétron passa ao domínio de PCBM, e o buraco permanece no polímero. Esses portadores, ao migrarem no interior de seus respectivos domínios até os eletrodos, produzem a necessária diferença de potencial.

Na BHJ os tamanhos característicos dos domínios de doadores e aceitadores podem ser variados mediante condições de síntese como: diferenças no peso molecular do polímero utilizado [23], no tratamento térmico empregado, ou também nas proporções da mistura entre o polímero e o aceitador [24].

Como exemplo, uma heterojunção construída a partir da mistura na proporção de 3:2 em massa do polímero conjugado p-DTS(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> e PCBM [24], apresenta dois tempos característicos para a vida do exciton, associados à geração do par e-h no interior do domínio polimérico, ou na região da interface entre esses domínios:  $82 \pm 5$  fs (migração + dissociação), e  $22 \pm 0.1$ fs (dissociação).

Por sua vez, cálculos de primeiros princípios em um modelo consistindo de PCBM e um tetrâmero, 3HT-4, indicam que a separação do par e-h ocorre em escalas de centena de fs, sendo o emprego de um modelo dinâmico (que possibilita o acoplamento fonônico) importante para a descrição do processo [25].

Recentemente [24], a separação da blenda em domínios (e o possível ordenamento do domínio aceitador, PCBM ou C60) tem sido evocada como fundamental para o mecanismo da dissociação excitônica. Esse resultado se expressa na obtenção das melhores eficiências de geração de carga com o emprego de até quatro vezes mais PCBM (em massa) em relação ao polímero doador.

Como dito acima, após a separação do exciton, o buraco deve difundir pelo domínio ocupado pelo polímero até o anodo (normalmente PDOT-PSS), ao passo que o elétron que passou à matriz

aceitadora deve difundir até o catodo (normalmente metálico, de prata ou alumínio). O mecanismo da migração dos portadores no interior de cada fase depende dos estados eletrônicos e do estado de ordenamento morfológico desses domínios.

Para o estudo dessa migração devem ser levadas em conta a complexidade dos sistemas e a necessidade de acoplamento de diferentes enfoques teóricos. O estudo do transporte de portadores de carga em sistemas orgânicos conjugados desordenados é tema bastante controverso, e sua determinação precisa permanece em debate [7, 26, 27]. O transporte nesses sistemas pode ter caráter dispersivo, ou seja, a mobilidade do portador é caracterizada por uma massa efetiva, dada em termos da curvatura da banda. Isso pode ocorrer em segmentos conjugados longos empacotados (regiões cristalinas). Nas regiões amorfas, onde se encontram segmentos conjugados finitos (*sítios conjugados*), o transporte eletrônico é não-dispersivo.

No segundo caso (transporte não-dispersivo), a desordem estrutural é responsável por eliminar a superposição coerente de estados eletrônicos nos diferentes centros atômicos, do modelo de estrutura de bandas, e ainda introduz um alargamento da distribuição energética dos estados quânticos. A modelagem dos efeitos da desordem na mobilidade de portadores é realizada desde a década de 60, sendo os trabalhos de Anderson, Mott e Baßler as referências clássicas [28, 29, 30, 26]. A representação simplificada da dinâmica de transporte por "saltos" entre sítios localizados (*hopping*) é apresentada na figura 1.2.

O transporte não-dispersivo é então caracterizado pela transição do portador de carga entre esses estados localizados distintos, e resulta em valores de mobilidade de portadores de uma a duas ordens de grandeza mais baixa do que o transporte por bandas. Para a simulação do transporte por *hopping* é comum o emprego de formulações estatísticas para a dinâmica dos portadores em aproximações de campo médio, utilizando parâmetros fenomenológicos fundamentados em modelos teóricos ou resultados experimentais. Correspondem assim a ingredientes fundamentais as definições e características (espaciais e energéticas) dos sítios e dos acoplamentos eletrônicos que definem a rede. Os sítios, como se vê, são definidos pelos estados eletrônicos acessíveis aos portadores de carga (estados localizados na fronteira da Densidade de Estados, DOS, na proximidade do gap), cada qual com localização espacial e energia específica.

A energia do estado eletrônico localizado (energia de sítio) é normalmente bastante dependente da extensão espacial do estado eletrônico, e está submetida ao efeito da fase condensada devido à interação

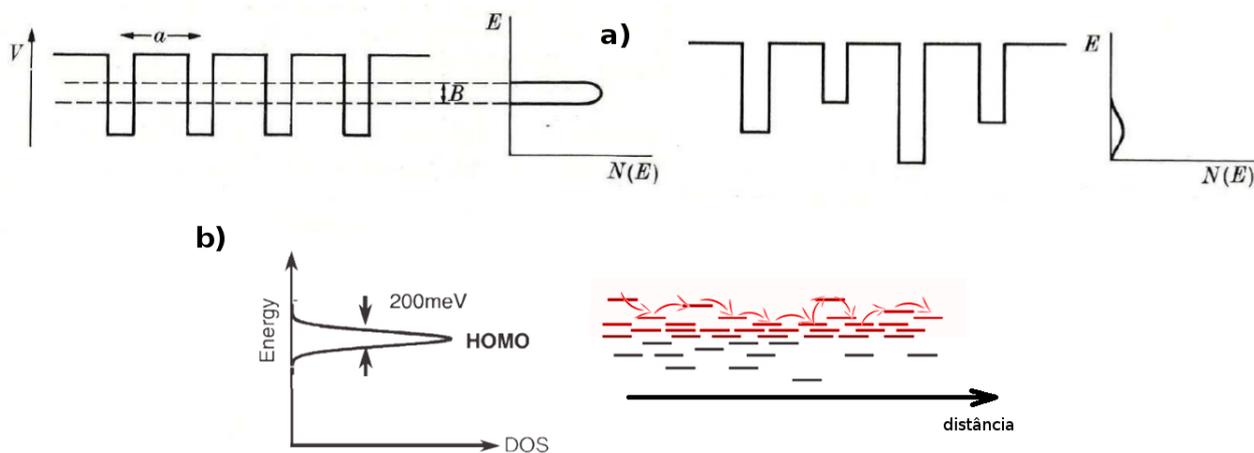


Figura 1.2: a) À esquerda, potencial periódico e a DOS associada, implicam no surgimento de um estado eletrônico coerente, com energia bem definida e largura de banda  $B$ , à direita, o modelo para um caso de desordem no potencial, tendo como resultado energias espalhadas distribuídas em torno de um valor médio, associadas a estados localizados nos diferentes poços. Figura extraída da Ref. [30]; b) Representação pictórica da DOS do modelo de desordem gaussiana. À direita, a representação da dinâmica de um portador que se move tunelando entre sítios de diferentes energias, do modelo de *hopping*. Aos buracos são acessíveis apenas alguns estados mais altos na borda da DOS, sendo favoráveis aqueles mais altos. O salto para um sítio mais baixo demandaria ativação térmica ou ajuda de um campo elétrico. Figura adaptada da Ref. [31].

com os demais estados eletrônicos em cadeias vizinhas e por efeitos de polarização. Diferentes propostas e aproximações para cada um destes efeitos são correntes na literatura teórica [26, 32, 27, 7].

O primeiro modelo para inserção de efeitos de desordem na DOS é a proposta de alargamento gaussiano, muito aplicado na literatura desde sua formulação por Bässler [26]. Os parâmetros do alargamento usualmente podem ser ajustados para reproduzir os valores experimentais para a mobilidade em relação a um campo elétrico externo aplicado.

O modelo de desordem gaussiana leva a resultados adequados na parametrização das curvas experimentais de mobilidade de buracos [33, 34, 35, 36], sendo amplamente empregado apesar de contestado por outros estudos. Por exemplo, simulação de P3HT em modelos de alta desordem utilizando uma aproximação baseada em resultados da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) [37, 38] leva a uma forma exponencial para a DOS.

Neste trabalho estudamos uma variedade de filmes amorfos de alta desordem, com e sem blenda com C60, obtidos a partir de Dinâmica Molecular Clássica. Avaliamos comparativamente o arranjo

morfológico entre eles e investigamos os efeitos da desordem estrutural sobre a estrutura eletrônica das cadeias no domínio de P3HT (na aproximação de cadeias independentes), por meio de cálculos quânticos semiempíricos. Os estados eletrônicos são analisados com respeito à sua extensão e energia, sendo obtidos efeitos que levam, no contexto de modelos atomísticos, à formação de uma densidade de estados gaussianas.



## Capítulo 2

# Metodologia

Em nosso trabalho estudamos sistemas desordenados de polímeros e sistemas híbridos (blendas) de polímero e fulereno, com ênfase no impacto da morfologia – simulada através de Dinâmica Molecular Clássica (DMC) – em propriedades eletrônicas ou óticas. O uso da DMC na etapa inicial permite simulação de células com número de moléculas/átomos bastante alto, atualmente não acessível pela aplicação de métodos quânticos.

Além disso, sendo os *campos de força* que definem os vários modelos de DMC dependentes do sistema que queremos descrever, aqui utilizamos um específico modelo já estabelecido, mas reparametrizado para tratar os sistemas de nosso interesse. A parametrização envolve o cálculo das constantes de interação de dispersão (van der Waals) e de cargas parciais, que são realizadas a partir de método de primeiros princípios utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT). De posse dos campos de força adequados apresentamos um protocolo para construção dos modelos e análise de sua morfologia.

O estudo de estrutura eletrônica nestes sistemas é conduzido por meio de cálculos quânticos, através de métodos semiempíricos de Hartree-Fock na parametrização AM1. Os métodos quânticos empregados são descritos nos Apêndices desta tese, e neste capítulo descrevemos a metodologia de simulação clássica e também a caracterização geométrica das moléculas que estudamos nesta tese, por serem de importância central neste trabalho.

## 2.1 Dinâmica Molecular Clássica

O uso da Dinâmica Molecular Clássica para simular modelos atomísticos de filmes amorfos de polímeros conjugados é bastante presente na literatura atualmente [7, 8, 37], na medida em que possibilita a simulação de sistemas com número muito maior de átomos do que o permitido por métodos *ab initio* ou semiempíricos. Em nosso trabalho modelamos sistemas com 10 a 50 mil átomos. A simulação de filmes amorfos foi realizada e testada por meio de um protocolo envolvendo Dinâmica Molecular e Mecânica Molecular (MM), que são descritas nesta seção. Todas as simulações de DMC e MM apresentadas aqui foram realizadas utilizando o pacote Cerius<sup>2</sup>, Accelrys inc. [39].

### 2.1.1 Equações de movimento, ensembles estatísticos e mecânica molecular

Na DMC os  $N$  átomos que compõem o sistema são tratados como corpos pontuais clássicos. Para a simulação de filmes empregamos, também, condições periódicas de contorno. As interações entre os átomos são tratadas por meio de potenciais empíricos, envolvendo pares (2 corpos), 3 e 4 corpos, e a dinâmica é governada pelo sistema de  $3N$  equações diferenciais ordinárias de segunda ordem acopladas, correspondente às equações clássicas de Newton. Além disso são incluídos termos de acoplamento com reservatórios externos de temperatura e pressão, e que caracterizam os *ensembles* estabelecendo a conexão com as características macroscópicas do sistema no limite termodinâmico.

Obtemos com a simulação, portanto, a descrição em caráter médio, servindo como amostragem estatística do espaço de fases acessível ao sistema. Se as interações moleculares médias forem descritas em suficiente correspondência com as interações quânticas completas, podemos inferir que os sistemas ganham correspondência microscópica com os modelos completos.

O conjunto de equações diferenciais da Dinâmica Clássica para as  $3N$  coordenadas espaciais e  $3N$  coordenadas de velocidade são resolvidas numericamente em intervalos discretos e sequenciais de tempo  $\Delta t$  (fixado aqui em 0.001ps), a partir de uma dada condição inicial, por meio de um integrador numérico. Dessa forma são obtidas as trajetórias dos átomos ao longo do tempo de simulação.

O integrador numérico que empregamos em nosso trabalho é conhecido como Algoritmo de Verlet [40], algoritmo de precisão de truncamento de ordem  $O(\Delta t^4)$ . Para o conjunto de  $3N$  equações diferenciais de segunda ordem, o algoritmo é dado por:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}_i(t)\Delta t^2 \quad (2.1)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2}[\mathbf{a}(t) + \mathbf{a}(t + \Delta t)] \Delta t \quad (2.2)$$

$$\mathbf{a}_i = \frac{1}{m_i} \sum_{j \neq i} \mathbf{F}_j \quad (2.3)$$

As forças são derivadas de funções potenciais,  $\mathbf{F}_i = -\nabla U_i$ , parametrizadas para descrever as diferentes interações relevantes à estrutura molecular, descritas adiante.

A partir das trajetórias  $\{\mathbf{r}_i(t)\}$  para o sistema (após equilibrado como descrito adiante) se tem acesso às propriedades estruturais médias, e à descrição atomística média do comportamento morfológico. As equações da mecânica, na formulação acima, mantém fixos número de partículas ( $N$ ), volume ( $V$ ) e Energia ( $E$ ), correspondente ao *ensemble microcanônico*, ou NVE.

O acoplamento com variáveis externas constantes (reservatórios) como pressão e temperatura é inserido nas equações que definem a dinâmica de maneira que se recobre, no limite termodinâmico, o *ensemble canônico* (NVT) ou o *ensemble isotérmico-isobárico* (NPT) [41]. O uso destes dois *ensembles* se mostrou importante em nosso trabalho, conforme será descrito adiante, na obtenção de modelos equilibrados para os filmes amorfos.

NVT é implementado segundo o esquema proposto por Berendsen [42]. O acoplamento não depende da formulação hamiltoniana, ou lagrangeana das equações de movimento (o que ocorre com outros ensembles), nem precisa de integradores mais custosos computacionalmente, assim se trata de um esquema bastante eficiente. Embora o termostato de Berendsen não reproduza exatamente o ensemble canônico especialmente para sistemas pequenos (o que é conseguido, por exemplo, no termostato Nosé-Hoover [43]) as diferenças são pequenas para a maior parte das propriedades em células unitárias com milhares de átomos, justamente o caso de nossas simulações, e especialmente quando as flutuações térmicas não são fundamentais.

A temperatura é definida em termos do momento das partículas,  $\mathbf{p}_i = \mathbf{p}_i(t)$ , a partir do teorema da equipartição:

$$T(t) = \frac{1}{gk_B} \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} \quad (2.4)$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $g = 3N - 3$  corresponde ao número de graus de liberdade do sistema (3 graus descontados devido ao vínculo de centro de massa em repouso). A temperatura das partículas é mantida acoplada à temperatura do reservatório,  $T_0$ , pela equação:

$$\frac{dT(t)}{dt} = \frac{1}{\tau} (T_0 - T(t)) \quad (2.5)$$

que conduz o sistema exponencialmente ao equilíbrio térmico a  $T_0$ ; O tempo de relaxação,  $\tau$ , insere a intensidade do acoplamento com o reservatório (correspondente a uma taxa temporal). A mudança de temperatura entre dois intervalos  $\Delta t$  da integração das equações de movimento é, então,  $\Delta T = \Delta t(T_0 - T(t))/\tau$ . As velocidades dos átomos são ainda reescaladas pelo fator  $\lambda$ . Em nossas simulações utilizamos  $\tau = 0.1ps$  [43] para o tempo de relaxação.

$$\lambda^2 = 1 + \frac{\Delta t}{\tau} \left[ \frac{T_0}{T(t + \Delta t/2)} - 1 \right] \quad (2.6)$$

A pressão,  $P$ , por sua vez, é uma variável dinâmica definida para modelos periódicos em termos do volume da célula unitária [41].

$$PV = Nk_B T + \frac{2 \langle W \rangle}{3} \quad (2.7)$$

$$W = \frac{1}{2} \sum_{i,j;i \neq j}^N \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{f}_{ij} \quad (2.8)$$

onde  $\langle W \rangle$  é o valor médio (temporal) do virial [41],  $\mathbf{f}_{ij}$  consiste da força entre o par de átomos  $i,j$ . Valores positivos para  $\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{f}_{ij}$  correspondem à repulsão, resultando contribuição positiva para a pressão (expansão do sistema) ao passo que valores negativos levam a valores negativos de pressão (contração do sistema).

No ensemble NPT é necessária introdução dos parâmetros de rede como variáveis dinâmicas, acopladas aos graus de liberdade atômicos. Em nossas simulações empregamos o método de Parrinello-Rahman [44]. Neste método também é necessária a introdução de um parâmetro de acoplamento com

o reservatório de pressão, conhecido como "massa de pistão",  $Q$ . Valores muito baixos para  $Q$  podem introduzir excessiva oscilação nos parâmetros de rede, ao passo que valores muito altos podem tornar a acomodação da célula muito lenta, ou ineficiente. No pacote de cálculo que aplicamos  $Q$  é calculado automaticamente usando uma estimativa empírica otimizada para esse fator. A arbitrariedade de sua escolha é definida a partir de um prefator multiplicativo que em nosso caso escolhemos como sendo 1, e que se mostrou ser adequado.

A variação temporal do volume da célula permite que se defina, ainda, mais um termo associado à temperatura, chamada "Temperatura de Célula",  $T_c$ , equação 2.9, a partir da energia cinética,  $K_c$ , associada ao movimento da célula (ou seja às variações dos vetores da célula unitária) dada pela eq. 2.10.  $T_c$  é um parâmetro relevante de controle da evolução do equilíbrio do sistema, conforme será exposto na seção 2.2.

$$\frac{3}{2}k_B T_c = K_c \quad (2.9)$$

$$K_c = \frac{1}{2}Q \left( \frac{dV}{dt} \right)^2 \quad (2.10)$$

Como ao longo da dinâmica NPT os vetores da célula unitária são deixados livres, as células de nossos modelos convergidos em geral não são ortorrômbricas (embora as distorções nos ângulos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  não sejam muito grandes). Toda a análise morfológica que desenvolvemos neste trabalho, realizada empregando códigos próprios, foi implementada em condições periódicas nas células finais.

## Mecânica Molecular

Em nosso trabalho utilizamos também técnicas de simulação de MM, que consiste na variação das posições atômicas de modo a minimizar diretamente a energia total (T=0K, sistema congelado), de acordo com a Superfície de Energia Potencial (SEP). O procedimento de MM é empregado em nosso trabalho tanto para a validação de campos de força em estruturas cristalinas-padrão, quanto para o protocolo de geração de filmes amorfos e para a implementação do estiramento mecânico.

A minimização de energia por MM em nosso trabalho é realizada aplicando-se dois diferentes algoritmos, de acordo com a precisão desejada para cada procedimento. Para a minimização "cautelosa" de estruturas cristalinas, utilizada nas validações de campo de força em comparação à base de dados de

cristais moleculares, empregamos o método do Gradiente Conjugado (GC) [45]. Para a minimização auxiliar das posições atômicas realizadas ao longo de simulações de estiramento e condensação (descritos mais adiante), empregamos um algoritmo híbrido conhecido como "Smart Minimizer" (SM). Os valores numéricos assumidos como critério de convergência estão apresentados na tabela 2.1.

Tabela 2.1: Critérios numéricos para convergência utilizados para os métodos de minimização de energia por MM. Todos correspondem à variação das quantidades entre passos consecutivos de otimização. O método CG é utilizado para otimização de geometria de cristais moleculares e moléculas isoladas. O SM é empregado para compactação da célula de sistemas condensados, e estiramento uniaxial. RMS: *raiz quadrada da média quadrática*.

Algoritmo	Força (kcal mol <sup>-1</sup> /Å)	Energia (kcal mol <sup>-1</sup> )	posições atômicas (Å, RMS)	<i>Stress</i> (GPa, RMS)
CG	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-3</sup>
SM	0.5	2×10 <sup>-3</sup>	10× 10 <sup>-2</sup>	–

O GC é um dos algoritmos mais utilizados para a minimização da energia potencial total ( $U_T$ ) em simulações computacionais. Consiste de um método iterativo no qual os graus de liberdade do sistema (posições atômicas e parâmetros de rede a menos daqueles que se estabelecerem como fixos), são atualizados iterativamente utilizando-se como direção o gradiente da superfície de energia potencial [46].

O algoritmo SM, desenvolvido por Accelrys Inc. [39], consiste no emprego sequencial de outros algoritmos de minimização em sequência [46]. A estrutura é inicialmente otimizada por meio do *Steepest Descent*, passando após convergência ao método *Quasi-Newton* e, por fim, sendo realizado o *Truncated Newton*, e tem alto desempenho numérico. A recuperação eficiente da energia total asseguram a nossa escolha por esse método, sendo empregado de maneira a conter divergências estruturais espúrias em nossos procedimentos de condensação e estiramento (seção 2.2), como por exemplo superposições atômicas que podem ser introduzidas por modificações descontínuas (ainda que pequenas) nos parâmetros de rede (seção 2.2).

### 2.1.2 Campos de força

O ponto fundamental para a simulação adequada em DMC entretanto é a correta descrição das interações, questão para a qual é inevitável a existência de diversas abordagens possíveis, dado que pretendemos com o uso de uma modelagem de mecânica clássica captar propriedades intrinsecamente

quânticas. Assim, é necessária a escolha de propriedades específicas e, conseqüentemente, funções e parâmetros adequados voltados a captar com maior ou menor precisão os diferentes aspectos energéticos e estruturais característicos a cada uma delas. Além disso, o tipo de interações relevantes depende dos sistemas de interesse, o que dá origem à extensa classe de campos de força atualmente utilizados na literatura. Em nosso trabalho empregamos como modelo de partida o Campo de Forças Universal (UFF) de Rappé e colaboradores [47], a partir do qual realizamos mudanças em apenas alguns termos.

A energia mecânica total  $U_T$  para um conjunto de átomos é escrita pela soma,

$$U_T = U_l + U_{nl},$$

de uma parte "ligada",  $U_l$ , que estaria incorporando interações diretas advindas das ligações químicas covalentes, e uma parte "não-ligada",  $U_{nl}$ , que incorpora interações de longo alcance como eletrostática, ou de curto alcance como a de dispersão, que não envolvem a formação de ligações químicas, e que são responsáveis pelo "empacotamento" de moléculas na fase condensada.

O conjunto de funções matemáticas e parâmetros que descrevem a energia em termos das posições relativas dos átomos caracteriza então os campos de força. As interações entre os átomos ligados em uma molécula ( $U_l$ ) são definidas nos campos de forças por potenciais de 2, 3 e 4 corpos, respectivamente para comprimentos de ligação ( $U^s$ ), ângulos diretos ( $U^b$ ), ângulos diedrais ( $U^d$ ) e ângulos de inversão ( $U^i$ ),

$$U_l = \sum_{ij} U_{ij}^s(r_{ij}) + \sum_{ijk} U_{ijk}^b(\theta_{ijk}) + \sum_{ijkl} U_{ijkl}^d(\phi_{ijkl}) + \sum_{ijkl} U_{ijkl}^i(\omega_{ijkl}) \quad (2.11)$$

onde  $i, j, k, l$  são índices para cada átomo e as somas são realizadas apenas entre os átomos ligados;  $r_{ij}$  é a distância entre os átomos  $i$  e  $j$ ;  $\theta_{ijk}$  o ângulo formado entre os átomos  $i, j, k$  e  $\phi_{ijkl}$  o ângulo diedral formado entre os átomos  $i, j, k, l$ ;  $\omega_{ijkl}$  é o ângulo formado entre a ligação  $i-l$  e o plano  $i-j-k$ . Os graus de liberdade envolvidos em cada potencial são representados esquematicamente na figura 2.1.

No UFF [47] as energias  $U^s$  e  $U^b$  são dadas por um modelo do tipo "mola", eqs. 2.12 e 2.13;  $U^d$  por modelos que envolvem expansão em cossenos com um ou mais termos, eq. 2.14, assim como  $U^i$ , eq. 2.15.

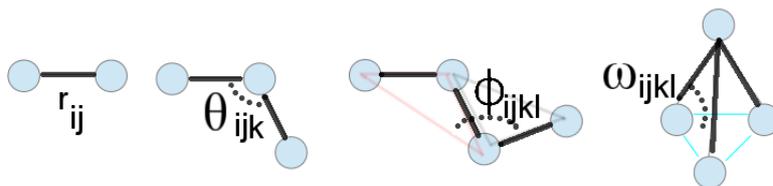


Figura 2.1: Representação dos graus de liberdade associados aos diferentes potenciais ligados. Da esquerda para direita: estiramento de ligação (*bond stretch*), ângulo de ligação (*bond angle*), ângulo diedral (*dihedral*) e ângulo de inversão (*inversion*).

$$U_{ij}^s = \frac{1}{2} k_{ij}^0 (r_{ij} - r_{ij}^0)^2 \quad (2.12)$$

$$U_{ijk}^b = \frac{1}{2} k_{ijk}^0 (\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^0)^2 \quad (2.13)$$

$$U_{ijkl}^d = \frac{1}{2} V_{ijkl}^0 [1 + \cos(n\phi_{ijkl} + \phi_{ijkl}^0)] \quad (2.14)$$

$$U_{ijkl}^i = \begin{cases} \frac{1}{2} \frac{K_{ijkl}^0}{\sin^2 \omega_{ijkl}} (\cos \omega_{ijkl} - \cos \omega_{ijkl}^0) & , \text{ se } \omega_{ijkl} \neq 0 \\ K_{ijkl}^0 (1 - \cos \omega_{ijkl}) & , \text{ se } \omega_{ijkl} = 0 \end{cases} \quad (2.15)$$

onde  $k_{ij}^0$ ,  $r_{ij}^0$ ,  $k_{ijk}^0$ ,  $\theta_{ijk}^0$ ,  $V_{ijkl}^0$ ,  $n$ ,  $\phi_{ijkl}^0$ ,  $K_{ijkl}^0$  e  $\omega_{ijkl}^0$  são parâmetros que definem essas interações completamente dentro de um campo de forças, e dependem apenas dos *tipos atômicos* envolvidos na ligação.

O conceito de *tipos atômicos* empregado se deve à necessidade de se incorporar a variedade do comportamento do átomo na molécula com respeito às diferentes intensidades e geometrias características acessíveis às ligações químicas que realiza, e estados de carga.

O átomo de carbono, por exemplo, pode realizar diferentes ligações: Com apenas dois átomos, uma delas  $\sigma$  com um "vizinho", e outra "tripla", ou seja três combinadas, uma  $\sigma$  e duas  $\pi$ , com o outro vizinho; com três vizinhos, ligações  $\sigma$  e  $\pi$ , com hibridização  $sp^2$ , com geometria trigonal entre as ligações (com ângulos de  $120^\circ$  entre si); ou em hibridização  $sp^3$ , com quatro vizinhos quatro ligações simples  $\sigma$ , em geometria tetraédrica (com ângulos de  $109.5^\circ$  entre si).

O UFF originalmente associa ao átomo de carbono quatro tipos de carbono: C\_1, C\_2, C\_R e C\_3. O C\_1 corresponde ao carbono de ligação tripla presente, por exemplo, no  $HC \equiv CH$ . C\_2 e C\_R realizam hibridização  $sp^2$  havendo a diferenciação entre a ligação ressonante (R), como no caso do anel aromático, ou duas ligações simples e uma ligação dupla, como no caso da molécula de eteno

( $H_2C=CH_2$ ) ou nos poliacetilenos  $[-CH=CH-]$ . O Tipo C-3 corresponde à hibridização  $sp^3$  dos átomos de carbono presente, por exemplo, no cristal de diamante.

Em princípio quanto menor o número de "tipos" para o mesmo elemento, mais geral é um campo de força. Quanto mais *transferíveis* os parâmetros de um sistema a outro, descrevendo corretamente as diferentes moléculas e sólidos possíveis, melhor é um campo. O UFF é dos poucos campos de força que tem tipos atômicos para toda a tabela periódica, mas, como é de se esperar, não se pode exigir que seja acurado para todas as possíveis aplicações, afinal não existe formulação em termos de funções fechadas e um conjunto finito de parâmetros que possa representar fidedignamente toda a química possível.

Tipicamente um parâmetro que comumente precisa ser reajustado é o potencial de torção,  $U^d$ . O reajuste desse termo diedral não introduz normalmente problemas na descrição nos potenciais que caracterizam as ligações com respeito à sua dureza/distâncias,  $U^s$ , e seus ângulos,  $U^b$ , normalmente bem descritos. Por outro lado, a mudança em termos não-ligados (por exemplo, carga efetiva presente em interações coulombianas) precisa de cuidado adicional já que alterações nas interações de longo alcance, mas entre átomos de uma mesma molécula, podem afetar a estrutura final.

Em nosso trabalho criamos novos tipos atômicos, reduzindo, portanto, a "universalidade" do UFF, para tratarmos os sistemas específicos de nosso interesse, definindo o campo NUFF (Nanomol-UFF, ou *Non-Universal-FF*). Esses tipos novos, entretanto, mantêm a maior parte das constantes características das interações ligadas dos tipos originais, com apenas uma exceção, a saber a reparametrização de barreiras de torção para sistemas com tiofeno. As alterações importantes foram nas constantes características das interações não-ligadas. A validação do campo de forças empregado será apresentada no próximo capítulo.

A parte não-ligada do campo de interações consiste das interações expressas por potenciais (efetivos) de pares: Coulomb,  $U_{ij}^c$ , energia de dispersão (ou van der Waals),  $U_{ij}^d$ , e a repulsão de Pauli (devida ao princípio de exclusão),  $U_{ij}^p$ .

$$U_{nl} = U_{ij}^c + U_{ij}^d + U_{ij}^p \quad (2.16)$$

A interação eletrostática é simulada como interação entre cargas pontuais. Assim, o potencial eletrostático é, dessa maneira, um potencial de pares definido em termos das cargas efetivas dos

átomos  $i$  e  $j$ ,  $q_i$  e  $q_j$ :

$$U_{ij}^c = K \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2.17)$$

As cargas eletrostáticas,  $q_i$  e  $q_j$  das espécies atômicas estão presentes em moléculas neutras na medida em que advém da "separação de cargas" (cargas parciais) que conferem polarização às ligações moleculares, gerada pela localização preferencial da nuvem eletrônica sobre alguns átomos em detrimento de outros.

O potencial eletrostático é de longo alcance, e, assim, deve ser tratado com cautela, mesmo que envolva cargas caracteristicamente pequenas, como as que usualmente se encontra nos polímeros conjugados. Em cristais é necessário, ainda, incluir a contribuição das imagens periódicas através do procedimento otimizado pelo emprego das *somas de Ewald* [48].

Por fim, completam o quadro das interações não ligadas as interações de van der Waals (atrativa) e a repulsão de Pauli,  $U^{d+p} = U^d + U^p$ . Estas interações apesar de terem origens físicas distintas podem ser modeladas por único potencial, por agirem a distâncias características distintas.  $U^p$  é repulsivo à curtas distâncias, enquanto  $U^d$  é atrativo atuando a distâncias maiores.

A repulsão de Pauli tem origem no princípio de exclusão. A interação de van der Waals tem origem em dois principais mecanismos nos sistemas de nosso interesse: a interação entre dipolos permanentes e induzidos, e o efeito de dispersão de London da interação dos dipolos induzidos [49].

No campo UFF é adotada a forma do potencial de Lennard-Jones ( $U_{ij}^{LJ}$ ) entre pares ( $i,j$ ) de átomos, eq. 2.18, muito empregado na literatura semiempírica:

$$U_{ij}^{LJ}(r) = \epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - 2 \left( \frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right] \quad (2.18)$$

$$= \frac{C12_{ij}}{r^{12}} - \frac{C6_{ij}}{r^6}, \quad (2.19)$$

onde  $\sigma_{ij}$  corresponde ao ponto de mínimo do potencial e  $\epsilon_{ij}$  à profundidade do mínimo. É comum na literatura o emprego tanto de coeficientes  $C6/12$  como das constantes  $\epsilon$  e  $\sigma$ . Como se vê a relação entre essas quantidades é dada diretamente por:  $C6 = 2\epsilon\sigma^6$ ,  $C12 = \epsilon\sigma^{12}$ .

As interações não-ligadas são especialmente importantes em condensados moleculares, como é o caso dos polímeros conjugados, advindo delas a principal componente da energia de coesão, das

constantes elásticas (Módulo de Volume, ou *Bulk Modulus*) dos cristais, e das propriedades de empacotamento das moléculas.

### O Campo NUFF para interações não-ligadas

Para a reparametrização de termos de interação não-ligados do campo UFF utilizamos resultados obtidos por cálculos de primeiros princípios. As cargas parciais são atribuídas a partir do método de Hirshfeld [50] e são utilizadas na definição de tipos atômicos. Como se vê na figura 2.2 os valores de carga atômica são dependentes da hibridização realizada e dos ligantes, entretanto tendem a se distribuir em grupos, em torno de valores médios característicos.

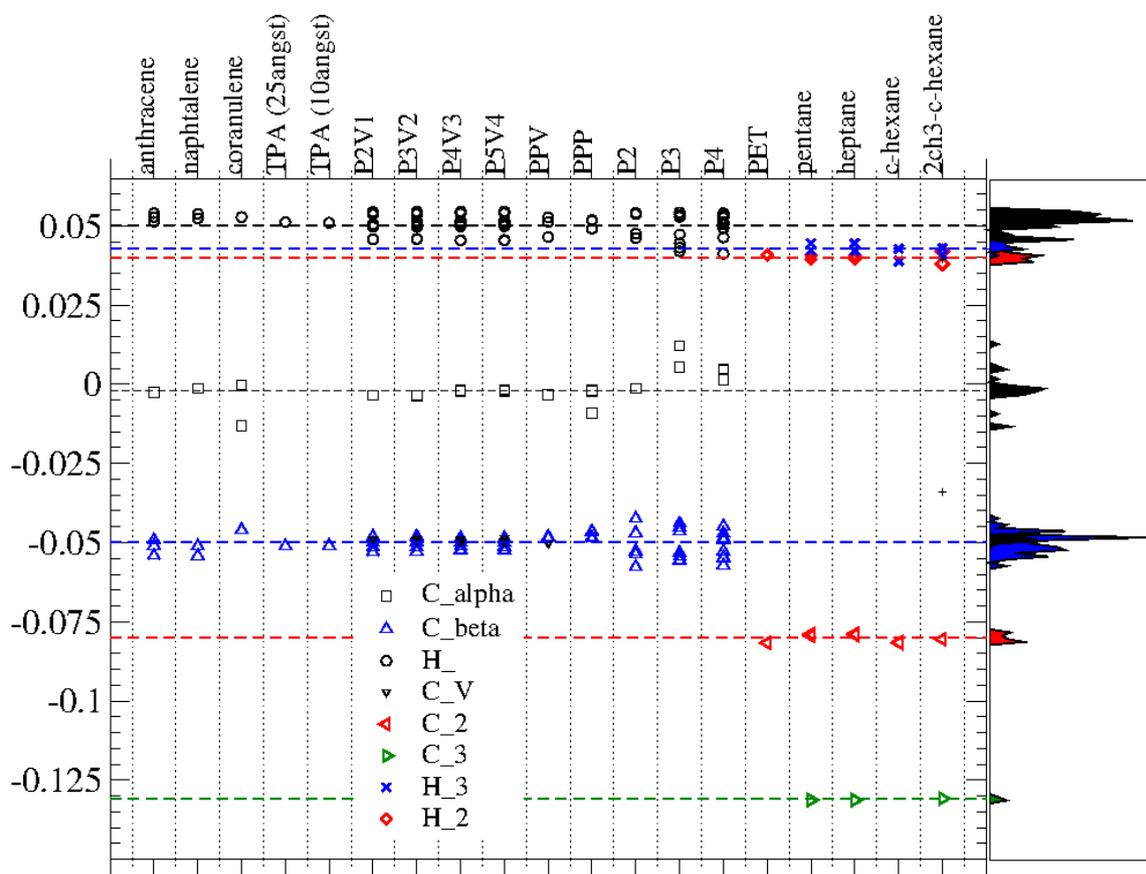


Figura 2.2: Cargas parciais obtidas em um conjunto de sistemas incluindo ligações tipo  $\pi$ , presentes em sistemas utilizados para o campo NUFF obtido para fenilenos-vinilenos (OPV) [51, 52]. Os tipos atômicos para os átomos de carbono e hidrogênio são definidos a partir da separação em grupos de carga em torno de valores médios bem definidos.

Para a interação de van der Waals os coeficientes  $C6$  são calculados a partir do método desenvolvido recentemente por Tkatchenko e Scheffler (método TS) [53], que é coerente com o método de Hirshfeld para o cálculo de cargas. Estas metodologias são apresentadas e discutidas no Apêndice A.1.

O cálculo de ambas as quantidades (cargas e  $C6$ ) é dependente do cálculo da densidade eletrônica, realizado a partir da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), na implementação do código AIMS[54] empregando os funcionais LDA e GGA. Novos parâmetros para substituição dos valores originais do UFF são obtidos a partir das constantes calculadas e do ajuste em uma base de dados com cristais moleculares. A primeira aplicação deste protocolo de reparametrização foi realizada para o sistema de oligo-fenilenos e oligo-fenilenos-vinilenos (OPVs), consistindo o campo de força NUFF [51, 52].

O átomo de carbono na grafite, e também no  $C60$ , sob a perspectiva deste método pode ser diretamente reparametrizado na medida em que o sistema é construído com um único tipo atômico (carbono  $sp^2$ , de carga neutra), sendo a distância interplanar da grafite bem definida experimentalmente e dependente unicamente da posição do mínimo do potencial LJ. O coeficiente  $C6$  calculado no trabalho de TS é de  $33.3 \text{ Ha} \cdot a_0^6$ . Como a razão  $C6/C12$  do UFF original é adequada, na medida que leva a valor muito bom da distância entre os planos da grafite (em um acordo de 5% com o valor experimental [55]), fica determinado o valor da constante de repulsão de Pauli, e, assim, o tipo  $C\_A$  (carbono- $\alpha$ ), de carga neutra, é redefinido [51, 52].

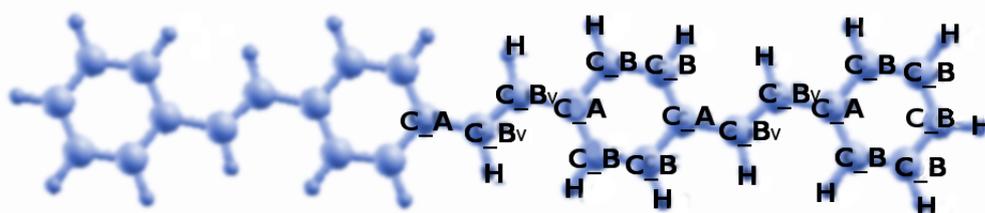


Figura 2.3: Tipos atômicos OPVs.  $C\_B$  (carbono- $\beta$ ,  $q = -0.05e$ ),  $C\_A$  (carbono- $\alpha$ ,  $q = 0$ ), e  $H$  (hidrogênio,  $q = +0.05e$ ), o tipo  $C\_Bv$  (carbono do vinileno) diferencia-se do carbono do  $C\_B$  com respeito à realização das ligações simples e dupla,  $-C=C-$ , e não ressonante como no caso daquela ocorrida no interior do anel aromático.

Já as cargas que definem os demais tipos atômicos e coeficientes  $C6$  e  $C12$  de todos os demais átomos presentes, por exemplo, no PPV (e moléculas similares), representados esquematicamente na figura 2.3, foram obtidos segundo a sequência de etapas abaixo, onde se considerou uma base de dados de 10 cristais moleculares de oligômeros e polímeros de OPVs [51, 52].

Tabela 2.2: Comparação dos módulos elásticos (Bulk modulus, em GPa) para alguns cristais moleculares. Os valores experimentais – C60, Ref. [58]; demais, Ref. [59], são obtidos à temperatura ambiente. Quando mais de um dado experimental na Ref. [59] é apresentado representamos os valores pela média e desvio padrão (entre parênteses). Os resultados teóricos são calculados a 0K por meio do campo reparametrizado (NUFF), do UFF (original), e o campo PCFF empregado em sistemas poliméricos, Ref. [56, 57].

Cristal	Exp	PCFF	UFF	NUFF
C60	18.1	18.4	28.5	19.5
bifenil	5.1 (0.5)	9.2	19.0	10.6
terfenil	6.1 (0.7)	10.2	20.7	5.5
quaterfenil	8.3	10.8	22.0	12.0
trans-poli-acetileno	12.5	10.5	20.2	11.5

1) Cargas: valores médios calculados pelo método de Hirshfeld sobre as moléculas da base de dados, isoladas e em cristais – agrupamento dos valores similares e criação dos tipos atômicos;

2) C6: valores médios obtidos pelo método TS sobre a mesma base de dados para cada um dos tipos atômicos definidos em 1);

3) C12: calculado inicialmente a partir do raio de van der Waals [53];

4) Variando para cada tipo atômico o valor de C6 em uma faixa de 10% e de C12 em uma faixa de 20%, construímos um conjunto de (mais de 2500) campos de força, gerados considerando todas as combinações possíveis entre todos esses parâmetros (C6 e C12) para todos os tipos atômicos definidos.

5) Cada um dos campos obtidos no passo 4 é aplicado sobre todos os cristais da base, realizando-se a otimização de geometria completa (parâmetros de rede e posições atômicas, sem vínculos de simetria) e comparando com os valores experimentais.

O conjunto de parâmetros que melhor resulta do passo 5) define, então, os primeiros tipos atômicos (C\_A, C\_B e H) no contexto do campo de forças NUFF.

O campo de forças resultante apresenta tipicamente poços mais rasos para o potencial LJ. Como resultado característico foi obtido considerável aperfeiçoamento da descrição de propriedades elásticas em relação àquelas obtidas por meio do campo de forças original, tabela 2.2, representando melhora de cerca de 30 a 50% em relação aos valores do UFF, e por vezes superando outro campo de forças de emprego bastante comum no tratamento de polímeros, o campo *Polymer Consistent Force Field* (PCFF) [56, 57]. Também verifica-se que as energias de coesão são melhor descritas pelo NUFF para o cristal de C60, como mostramos na seção de validação do campo NUFF.

## 2.2 Geração de modelos amorfos e estiramento mecânico

A geração de modelos amorfos de moléculas longas e sistemas com muitos átomos demanda uma sequência de procedimentos de simulação, formando um protocolo que desenvolvemos ao longo de nosso trabalho, que apresentamos nesta seção. O protocolo para estiramento mecânico de sistemas amorfos também é apresentado e discutido. Em caráter ilustrativo da metodologia apresentamos a seguir gráficos que utilizamos como controle ao longo do procedimento, para o sistema de PPV e condensados de P3HT:C60, que serão discutidos nas seções de resultados.

### 2.2.1 Condensação de filmes amorfos

A construção de células unitárias amorfas é realizada partir de modelos iniciais com baixa densidade, a partir de moléculas em geometrias ideais, de maneira a evitar a superposição entre átomos. É usual a distribuição aleatória das moléculas que compõem o sistema de interesse, com vínculos geométricos extras que definem a região do espaço em que se quer limitar a distribuição de conjuntos de moléculas. As configurações desse modelo inicial foram obtidas aplicando o programa Packmol [60].

O procedimento para obtenção do filme adotado neste trabalho é realizado em duas etapas: 1) Condensação; 2) Equilibração NPT. A etapa 1 é realizada reduzindo-se passo a passo o volume da célula até que se obtenha uma densidade do sistema que corresponda a valores de mínimo na energia de van der Waals total da célula (detalhes a seguir). A etapa 2 por sua vez é realizada de modo a equilibrar no ensemble realista permitindo a adequação da célula como um todo.

Com nosso protocolo para um sistema amorfo de fenileno-vinileno (P26V25) vemos pela aplicação do procedimento 1) que a densidade do sistema para o qual temos energia de van der Waals mínima é de cerca de  $1g/cm^3$ . Se a condensação é continuada até  $1.15 g/cm^3$ , e esse sistema final passa à etapa 2, da dinâmica NPT (com pressão externa  $P=1atm$  e temperatura  $T=300K$ ), figura 2.4, vemos que a densidade tende a retornar para o valor de  $1g/cm^3$ . Tipicamente a densidade cristalina do PPV é de cerca de  $1.25g/cm^3$  [61], assim, os defeitos estruturais (dobras e torções) abundantes em modelos amorfos ampliam o efeito de volume excluído, que tendem a reduzir a densidade final.

#### 1) Condensação

Na condensação empregamos um conjunto de simulações sequenciais e intercaladas de MM e DMC.

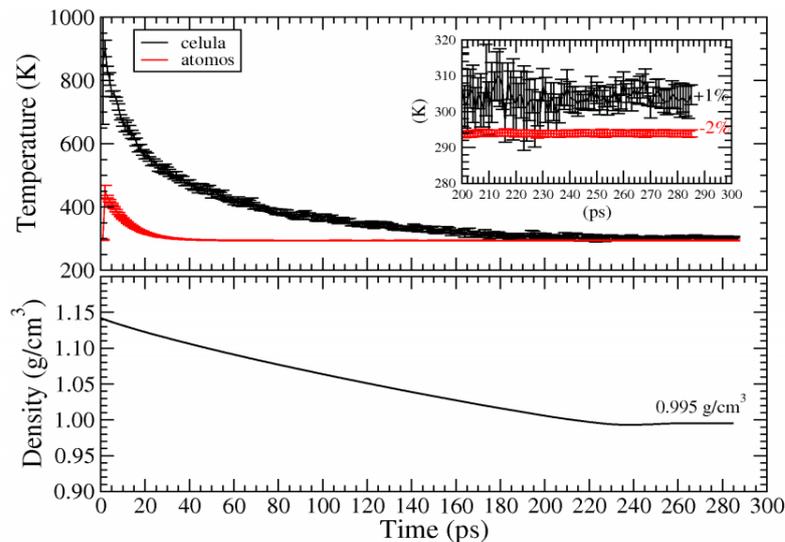


Figura 2.4: Evolução da densidade de um condensado amorfo de P26V25 com o tempo de simulação em dinâmica NPT com pressão  $P=1\text{atm}$ , e temperatura  $T=300\text{K}$ . A densidade inicial de  $1.15\text{g}/\text{cm}^3$  evolui para o valor de  $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ . São apresentadas as temperaturas atômicas e também da célula unitária.

A DMC nesta etapa é realizada a temperatura finita no ensemble NVT, com a temperatura escolhida como sendo a mesma do sistema que procuraremos estudar. Cada etapa é descrita abaixo:

**C1)** Reduzimos de maneira intercalada cada um dos parâmetros de rede em passos de  $0.3\text{\AA}$ , realizando uma minimização de energia por MM, mantendo fixo o volume da célula e empregando o algoritmo SM.

A otimização com MM atenua os problemas vindos das reduções descontínuas dos parâmetros de rede: Mesmo que pequenas causas um aumento súbito (também descontínuo) da energia de van der Waals, por estarmos aproximando átomos de "células vizinhas", ou seja posicionados próximos às fronteiras da célula unitária.

**C2)** Acumuladas 5 etapas de redução dos parâmetros de rede, totalizando uma redução de  $1.5\text{\AA}$  em cada parâmetro de rede, é realizada uma etapa de Dinâmica Molecular NVT por 50ps, dedicada a possibilitar que as moléculas evoluam a configurações acessíveis termicamente.

Esses dois passos, C1–C2, são repetidos e o volume (densidade) da célula é, então, progressivamente reduzido (aumentada) com o número de ciclos. A variável de convergência que adotamos ao longo do processo é a evolução da energia de van der Waals da célula. O valor onde o condensado pode ser considerado equilibrado para esse procedimento corresponde à configuração-alvo para a qual temos a

energia de van der Waals na região do mínimo, conforme se vê na figura 2.5. Obtida uma configuração próxima ao mínimo na energia de van der Waals passamos à etapa seguinte.

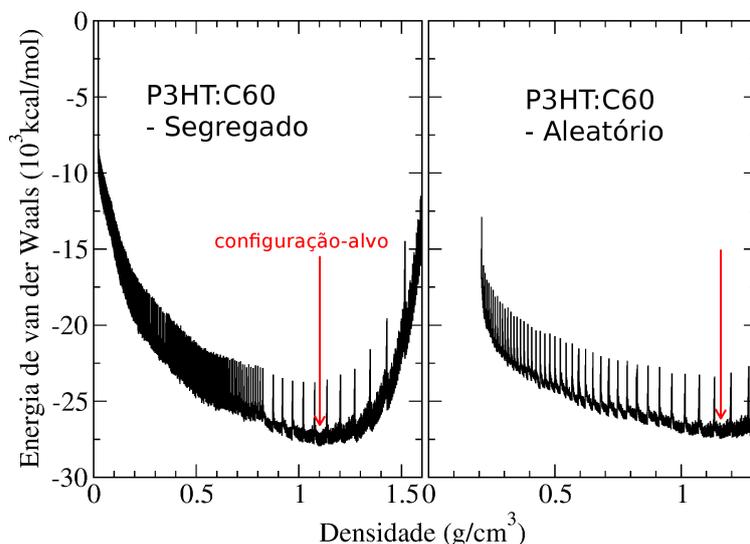


Figura 2.5: Exemplo de evolução da energia do potencial LJ em termos da densidade do filme para dois modelos de condensado de P3HT:C60 (40:250 moléculas) distintos que serão estudados neste trabalho. À esquerda um modelo onde as espécies são inicialmente segregadas espacialmente, ocupando volumes distintos (modelo segregado, ou de domínio); À direita um modelo onde as moléculas todas se encontram inicialmente distribuídas aleatoriamente no mesmo volume (modelo aleatório). A estrutura de picos curtos descontínuos corresponde às discontinuidades introduzidas na energia de van der Waals com a variação de cada parâmetro de rede, que são recuperados pela minimização de energia, que devolve o sistema às proximidades da região da SEP em que o sistema se encontrava (vide texto).

## 2) Equilibração por NPT

De modo a obter a equilibração do volume realizamos então uma simulação NPT,  $P=1$  atm, à temperatura  $T$  escolhida desde o princípio (neste trabalho sempre igual a 300K). Neste processo procuramos reduzir as componentes de *stress* residual do modelo, e a densidade é convergida de maneira mais acurada. No gráfico 2.6 apresentamos a evolução dos parâmetros de convergência acompanhados nesse processo para modelo de P3HT:C60 (modelo segregado, correspondente ao gráfico à esquerda na figura 2.5), no intervalo até 100 ps de simulação NPT. Com esse tempo de simulação NPT já vemos que o filme com densidade de  $1.108 \text{ g/cm}^3$  apresentam desvios nos parâmetros de convergência de: -2% – temperatura atômica; 3% – temperatura da célula; 0.02GPa – densidade.

O valor inicial da pressão no interior da célula, +0.3 GPa (indicando expansão da célula), vindo do

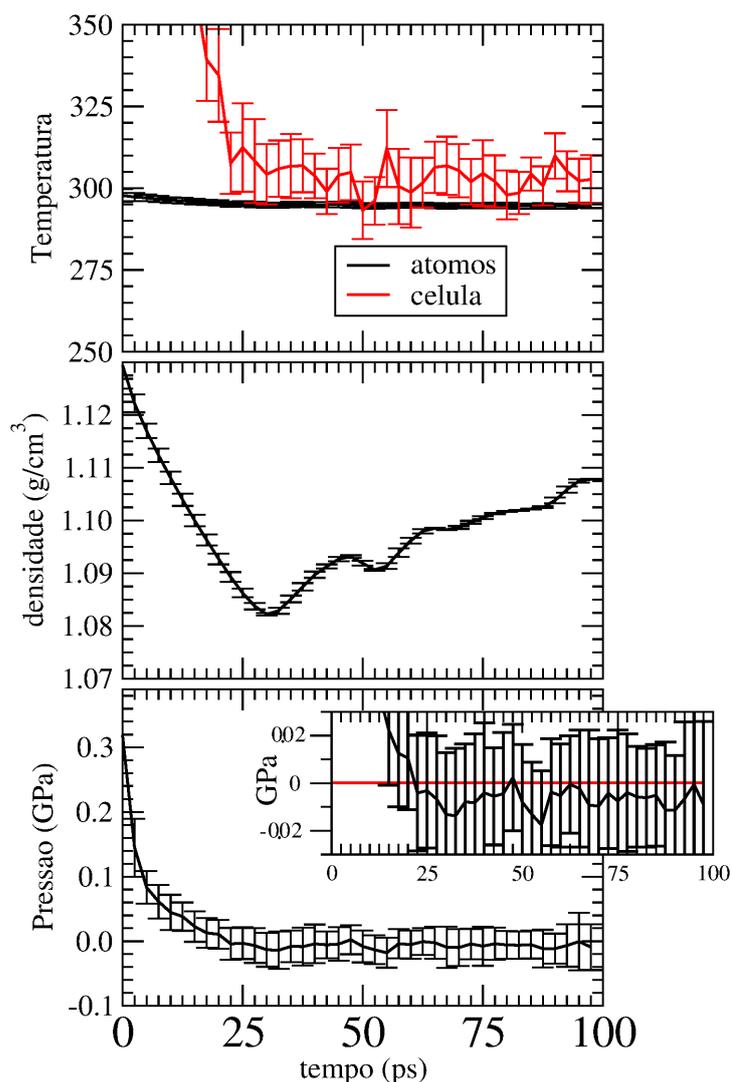


Figura 2.6: Evolução dos parâmetros de controle de convergência (Temperatura, Densidade e Pressão) durante a dinâmica NPT ( $P=1\text{atm}$ ,  $T=300\text{K}$ ) para o modelo P3HT:C60 em morfologia segregada. No detalhe do gráfico de pressões são apresentadas as pressões em atm, a linha vermelha representa a pressão de 1atm. As barras de erro são calculadas ao longo da dinâmica considerados períodos de 2.5ps.

procedimento de condensação (para densidade de  $1.13\text{g/cm}^3$ ) é reduzido em uma ordem de grandeza após 100 ps de dinâmica. A pressão residual de  $-0.01\text{ GPa}$  é suficientemente baixa, já que temos um sistema condensado onde as componentes de força que determinam a pressão interna, eq. 2.7, e causam flutuações (acompanhando o movimento atômico) nos parâmetros de rede da célula unitária tendem a permanecer na escala inferior a  $0.1\text{ GPa}$ , que já corresponde a uma ordem de grandeza abaixo das

constantes elásticas características em sistemas como esses, vide tabela 2.2.

Essa proposta de geração de amorfos contrasta com uma metodologia bastante empregada na literatura das simulações de sistemas desordenados de polímeros. É comum que o adensamento do sistema para a morfologia condensada final seja realizado apenas por meio da simulação no ensemble NPT, com alta pressão externa (da ordem de GPa), aplicada até que se obtenha valores escolhidos de densidade. Ao longo do processo é comum o emprego de altas temperaturas (da ordem de  $10^3 K$ ), o que é possível na medida em que as ligações químicas entre os átomos são modeladas por potenciais harmônicos, não "quebram". Estes valores extremos são artifícios cálculo, por vezes perigosos.

Na referência [62] para uma simulação de fenileno-vinileno, P5V4, com modelo amorfo de alta desordem como o que estudamos, por exemplo, o sistema inicialmente de densidade  $0.01 g/cm^3$  é aquecido a 2000K durante 100ps (NVT). Após o procedimento pressão é aplicada (o valor não é apresentado) com o sistema ainda a 1000K até que a densidade de  $1.25 g/cm^3$  seja obtida, sendo realizados 100ps de dinâmica nessas condições. Segundo os autores a temperatura alta deve evitar que o sistema fique preso em configurações desfavoráveis. A temperatura então é reduzida gradualmente em passos de 10K/25ps até a temperatura final de 0K. Porém não é removida a pressão externa, na medida em que a etapa final de cálculo (de redução da temperatura) é realizada a volume constante, NVT.

Para o P26V25 em nossa simulação, figura 2.4, estão representadas as temperaturas associadas ao movimento dos átomos, definida pela equação 2.4, e também a temperatura de célula ( $T_c$ ), definida na equação 2.9. O movimento inicial de expansão da célula é acompanhado, como se vê, de um valor alto para  $T_c$ . Tipicamente os átomos tendem a termalizar antes com o reservatório de temperatura, ao passo que  $T_c$  converge apenas quando o sistema se aproxima bastante da região de volume equilibrado e tem densidade convergida  $1.0 g/cm^3$ . Para um sistema de bitiofeno (que será apresentado adiante na seção de validação do campo NUFF) a densidade convergida típica é de  $1.1 g/cm^3$ . Desta maneira uma densidade de  $1.25 g/cm^3$  imposta na Ref. [62] parece excessiva, com a possibilidade da proximidade artificial entre átomos.

### 2.2.2 Estiramento mecânico

Nesta tese também apresentamos o estudo dos efeitos na morfologia molecular vindos da deformação uniaxial de filmes de PPV pelo processo de estiramento, a partir de um filme desordenado já obtido

segundo os procedimentos apresentados acima.

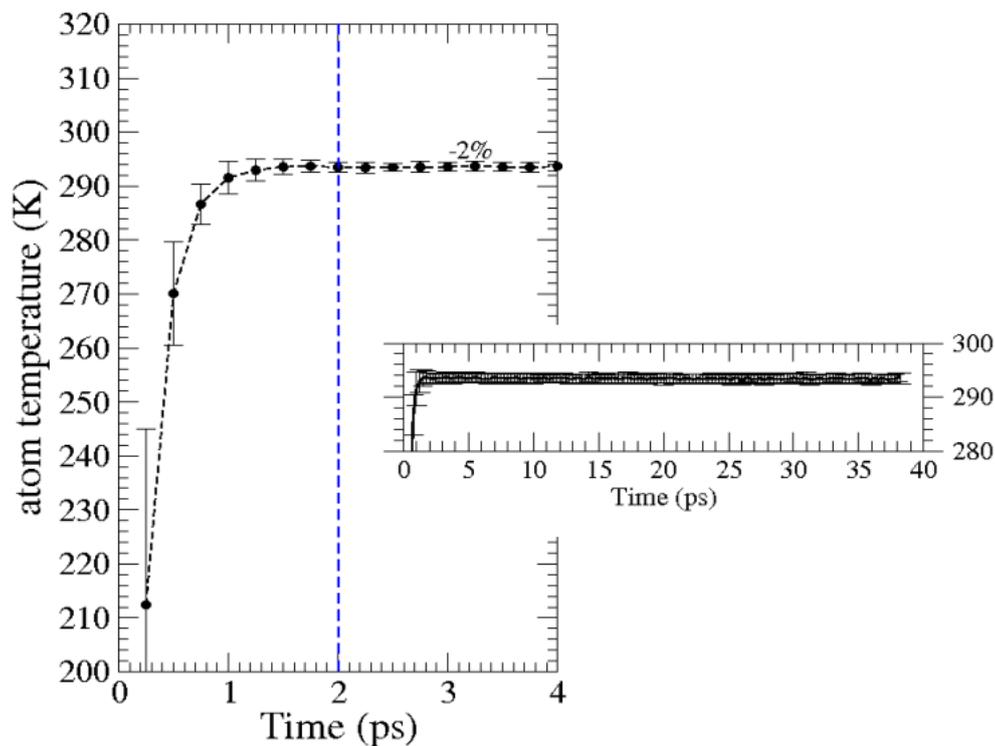


Figura 2.7: Evolução da temperatura em simulação de PPV amorfo em simulação NVT,  $T=300\text{K}$ , durante a reequilibração em um passo de estiramento, na qual as velocidades são reaproveitadas do passo anterior. Como se vê a convergência ocorre rapidamente (2 ps).

Empregamos, assim como no procedimento de condensação, um modelo intercalado de DM e MM. A diferença para o protocolo anterior é a variação imposta de apenas um parâmetro de rede. Nas etapas de minimização de energia MM fixamos o parâmetro de rede que está sendo estirado, sendo liberados os demais para otimização. Esse procedimento resulta na contração da célula nos parâmetros de rede da seção transversal ao estiramento e a densidade se mantém estável.

O procedimento é realizado como anteriormente em passos pequenos de  $0.3\text{\AA}$ , que se mostram suficientemente pequenos para terem as superposições atômicas controladas facilmente pela aplicação da minimização de energia. Quando são acumulados  $1.5\text{\AA}$  de estiramento, realiza-se a dinâmica NVT de maneira a manter o filme em configurações equilibradas termicamente. Neste ponto aproveitamos sempre o último conjunto de velocidades para reiniciar a reequilibração, acelerando bastante o processo para 2ps de tempo de dinâmica. A viabilidade deste tempo de equilíbrio bastante curto conseguido é demonstrado na figura 2.7.

Para diferentes valores de taxa de estiramento  $\lambda = (L - L_0)/L_0$  coleta-se, então, uma sequência de quadros do filme equilibrado, sob dinâmica NVT, de maneira a dispormos de estatística para as flutuações, e o conjunto de configurações pode ser analisado sob o aspecto de sua estrutura morfológica.

Para cada passo de estiramento a análise para incluir as flutuações térmicas na geometria é de 25 imagens em intervalos de 0.1 ps, totalizando-se 2.5 ps de tempo total de simulação. O intervalo de 0.1ps da amostragem é curto o suficiente para incorporar a vibração molecular. Como temos moléculas grandes, o efeito lento de "difusão" e migração não está em jogo.

## 2.3 Caracterização de morfologias complexas

Para realizar o estudo das propriedades morfológicas das cadeias em meios amorfos, utilizamos funções de correlação que levam em conta a estrutura geométrica característica dessas moléculas. Essas funções são definidas em termos de suas orientações relativas a partir dos eixos geométricos de cada anel da cadeia.

Essas funções podem ser calculadas sobre as configurações espaciais para as diferentes imagens instantâneas coletadas ao longo da simulação. Apresentamos abaixo a descrição dos parâmetros utilizados no tratamento dos sistemas de PPV e de P3HT.

### 2.3.1 PPV: empacotamento

Conforme será discutido adiante, o estudo que realizamos com o PPV envolve a variação do empacotamento dessas moléculas ao longo do procedimento de estiramento.

O PPV não derivado (ou seja, sem cadeias alquílicas laterais) apresenta em sua estrutura cristalina simetria *herring bone* (HB), figura 2.8(a), bastante comum nos sistemas conjugados. As duas cadeias da célula unitária ortorrômbica que define essa estrutura cristalina se arranjam naturalmente com um ângulo de colocação (*setting angle*) entre 56–68° [61]. A distância intercadeias (normal ao eixo de cadeia) é de cerca de 5Å.

Outro arranjo típico encontrado nos polímeros conjugados é o empilhamento  $\pi$  ( $\pi$ -stack,  $\pi$ -S), presente na forma cristalina do metil-etil-hexiloxi-PPV (MEH-PPV), polímero derivado do PPV. O arranjo em  $\pi$ -S favorece a superposição dos orbitais  $\pi$  dos anéis aromáticos na medida em que os anéis das diferentes cadeias estão empilhados, figura 2.8(b).

Sob o aspecto da estrutura eletrônica das regiões amorfas esse arranjo local pode, a princípio, ser bastante relevante para contribuir para a deslocalização eletrônica entre cadeias na medida em que sejam abundantes o suficiente, entretanto é bastante raro que ocorra naturalmente em PPV sem cadeias laterais, já que essa configuração não otimiza a energia coulombiana (repulsão entre átomos de carbono, entre átomos de hidrogênio, atração entre átomos de carbono e hidrogênio). Assim, o arranjo HB é favorecido, em virtude dos átomos de hidrogênio passarem a apontar para átomos de carbono.

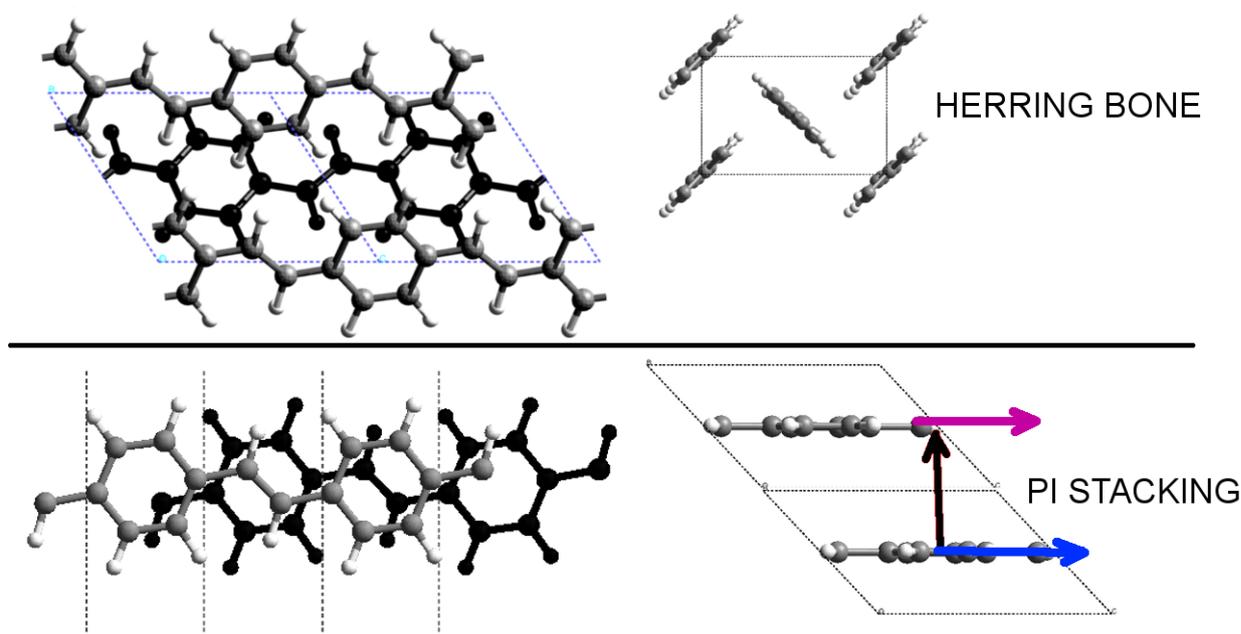


Figura 2.8: Arranjos ordenados (cristalinos). (a) célula unitária do cristal de PPV, simetria *herring bone*; (b) célula unitária da pilha  $\pi$ . Ambos arranjos convergidos com o campo NUFF. Representamos com setas as orientações das unidades fenil (azul) e vinil (roxo) e o vetor que une estas unidades (preto), cuja relação exploramos para definir o empacotamento (vide texto).

A caracterização do empilhamento  $\pi$ , do arranjo HB, ou demais arranjos possíveis entre segmentos de cadeia foi implementado com o uso de duas funções de correlação entre pares de anéis ( $i,j$ ) considerados:  $A(i,j)$  (alinhamento axial) e  $E(i,j)$  (alinhamento relativo das unidades que caracteriza o empilhamento), representadas nas equações 2.20 e 2.21,

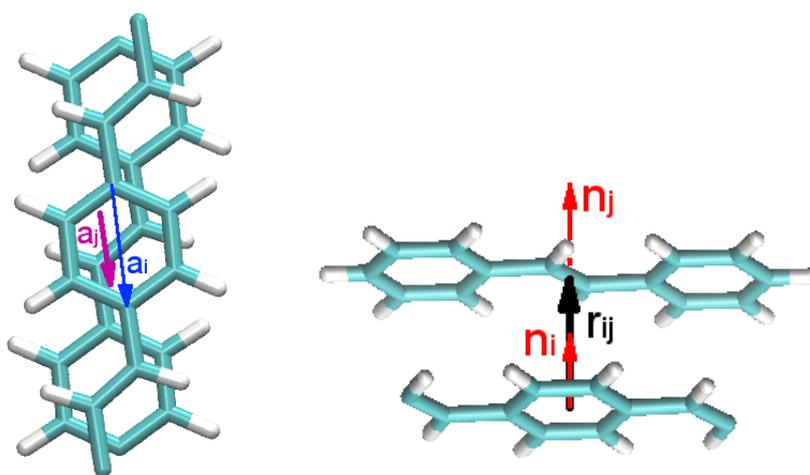
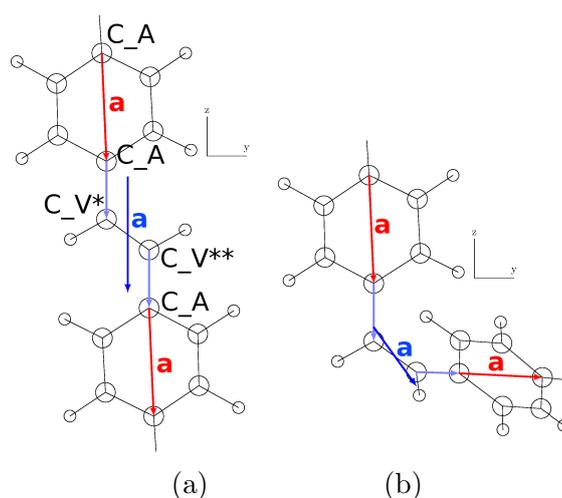
$$A(i,j) = \langle |\hat{\mathbf{a}}_i \cdot \hat{\mathbf{a}}_j| \rangle \quad (2.20)$$

$$E(i,j) = \langle (|\hat{\mathbf{n}}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij}| + 1)(|\hat{\mathbf{n}}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij}| + 1) / 4 \rangle \quad (2.21)$$

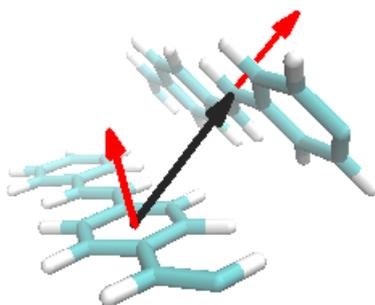
no qual os índices  $i$  são definidos sobre as unidades fenil, e os índices  $j$  correspondem a unidades vinil. Os versores  $\mathbf{a}$  definem o "eixo" de cada unidade (fenil ou vinil), conforme indicado na figura 2.9. O fator 4 na definição de  $E(i, j)$  é inserido de maneira a normalizar à unidade o valor da correlação para o empacotamento  $\pi$  ideal.

O eixo do vinil,  $\mathbf{a}_j$ , é definido pelo o vetor médio,  $\mathbf{a}_j = (\mathbf{a}'_j + \mathbf{a}''_j)/2$  entre dois eixos de orientação do vinil. Segundo a convenção de notação para os carbonos da figura 2.9-a):  $\mathbf{a}'_j$ : versor que liga C\_A até o carbono do vinil C\_V\* mais próximo; e  $\mathbf{a}''_j$ : versor que liga o carbono seguinte seguinte, C\_V\*\*, ao próximo C\_A (do anel seguinte, portanto).

Na equação 2.21 os versores  $\mathbf{n}$  definem os vetores normais da estrutura considerada (fenil ou vinil):  $\mathbf{n}_i$  é a normal do anel fenil considerado;  $\mathbf{n}_j$  é a normal do vinil, definida como sendo a média entre dois versores:  $\mathbf{n}_j = (\mathbf{n}'_j + \mathbf{n}''_j)/2$ , onde  $\mathbf{n}'_j$  é o versor de um plano do vinil (definido entre os 3 átomos na ordem da ligação, C\_A-C\_V\*-C\_V\*\*, figura 2.9-a) e  $\mathbf{n}''_j$  é o versor do plano complementar (definido entre os 3 átomos na ordem da ligação, C\_V\*-C\_V\*\*-C\_A, figura 2.9-a). 3) Os versores  $\mathbf{r}_{ij}$  são definidos na direção do centro do fenil de uma cadeia ao centro do vinil da cadeia vizinha.



(c)  $A(i,j) = 1$ ,  $E(i,j) = 1$



(d)  $A(i,j) = 1$ ,  $0.6 < E(i,j) < 0.8$

Figura 2.9: Representação de vetores de eixo característicos da orientação axial de segmentos.  $\mathbf{a}_i$ : azul – eixo dos anéis de benzeno;  $\mathbf{a}_j$ : roxo – eixo do grupo vinil, média dos dois eixos  $\mathbf{a}'_j$  e  $\mathbf{a}''_j$ , representados em azul claro em a).  $\mathbf{r}_{ij}$ : preto – eixo fenil–vinil/vizinhos.  $\mathbf{n}_{i,j}$ : vermelho – eixos normais (fenil ou vinil). a) Considerando o diedro do vinil em  $0^\circ$ ; b) Com diedro do vinil em  $60^\circ$ ; c) Para o arranjo  $\pi$ -S entre dois segmentos. d) Para o arranjo HB entre segmentos o vetor  $\mathbf{r}_{ij}$  não é paralelo aos vetores  $\mathbf{n}_i$  e  $\mathbf{n}_j$ , devido ao ângulo de colocação.

Desta maneira, a ocorrência do *alinhamento* entre segmentos de cadeia é avaliado pela função de correlação axial,  $A(i, j)$ .  $A \approx 1$  indica segmentos colineares, necessários para arranjo tipo- $\pi$  ou tipo-HB. O arranjo  $A \approx 0$  leva a eixos entre cadeias dispostos perpendicularmente entre si, como representado na figura 2.10-a).

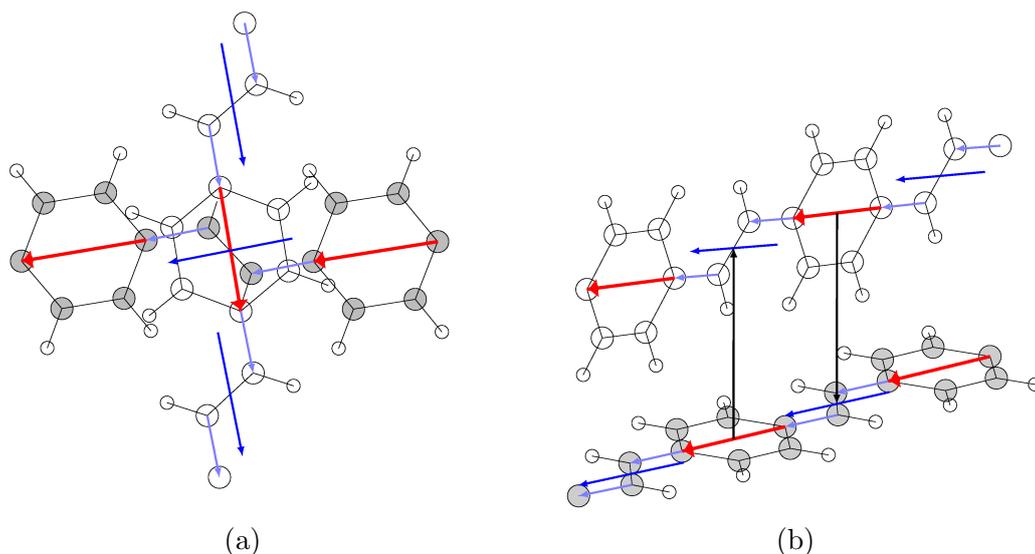


Figura 2.10: Dois arranjos particulares para: a)  $A(i, j) = 0$ ,  $E(i, j) = 1$ ; b)  $A(i, j) = 1$ ,  $E(i, j) = 0.25$  – aqui as cadeias estão com os planos,  $\mathbf{n}_i \perp \mathbf{n}_j$  orientados ortogonalmente, embora as unidades fenil-vinil estejam colineares com  $\mathbf{r}_{ij}$ .

A identificação de ocorrência de *empilhamento*, é realizada pelos valores da função de correlação  $E(i, j)$ . Quando um anel fenil está localizado imediatamente sobre um radical vinil, com ambos dispostos paralelamente à direção do raio vetor que os une, temos  $E(i, j) \approx 1$  (figura 2.9-c). O caso  $E(i, j) = 0.25$  corresponde ao caso onde a unidade fenil se encontra sobre o vinil, na direção do vetor que os une  $\mathbf{r}_{ij}$ , entretanto os planos de cada um estão ortogonais entre si (figura 2.10-b).

Já no arranjo local HB, temos  $0.6 < E(i, j) < 0.8$  (figura 2.9-d). Essa faixa de valores que associamos ao cristal HB vem dos dados experimentais para o ângulo de colocação [61], acrescida de 10% de tolerância.

O resumo esquemático dos setores do plano  $E(i, j) \times A(i, j)$ , com respeito à caracterização do arranjo correspondente, segue representado na figura 2.11.

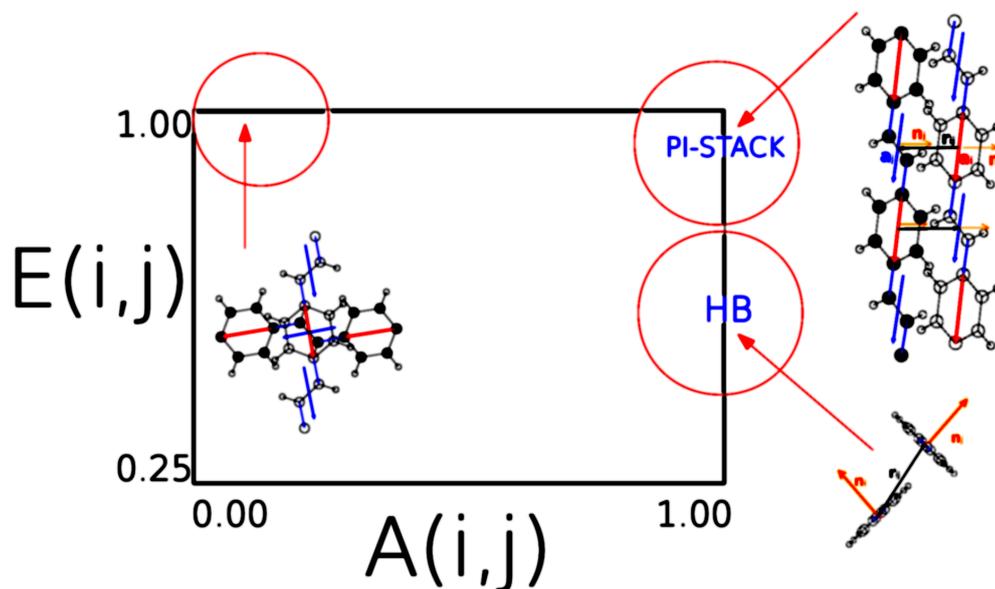


Figura 2.11: Identificação esquemática do arranjo estrutural em termos de regiões do plano  $E(i, j) \times A(i, j)$ . Os pares  $(i, j)$  dizem respeito à unidades fenileno ( $i$ ), vinileno ( $j$ ), próximas em um raio de corte de  $5\text{\AA}$ .

### 2.3.2 P3HT: orientação relativa de anéis ligados

O P3HT é uma derivação do politiofeno, sendo adicionado o radical hexil a cada anel, figura 2.12, ligado a um dos átomos de carbono opostos ao átomo de enxofre. Os estados eletrônicos mais relevantes ao transporte de portadores de carga e à excitação eletrônica estão localizados sobre a "espinha dorsal" (*backbone*) da molécula, ou seja, sobre o politiofeno. Aqui simulamos sempre cadeias de P3HT na configuração regioregular ilustrada na figura.

A descrição das distorções na geometria molecular realizamos a partir das variações locais da orientação de um anel com respeito ao seu consecutivo. Para tal definimos os eixos característicos de cada anel, representados na figura 2.13a). O sistema de vetores unitários  $\{\mathbf{s}, \mathbf{n}, \mathbf{c}\}$  é construído como segue:  $\mathbf{c}$  – liga os átomos de carbono ligados ao enxofre (considerado "direção da cadeia");  $\mathbf{s}$  – vetor do centro do pentágono ao átomo de enxofre (mesma direção do momento de dipolo permanente da molécula);  $\mathbf{n}$  – normal ao plano médio do anel,  $\mathbf{n} = \mathbf{c} \times \mathbf{s}$ .

As distorções moleculares mais características entre dois anéis consecutivos optamos por classificar em termos da orientação relativa do versor normal,  $\mathbf{n}'$ , de um anel em relação ao sistema de eixos próprios do anel anterior a ele ligado. Em princípio, a descrição vetorial dessas distorções poderia

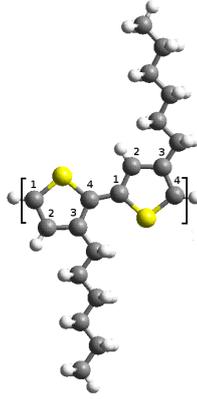


Figura 2.12: Representação do P3HT na configuração regio regular, em que o radical hexil de cada anel é colocado na mesma ordem nos anéis vizinhos. A orientação alternada entre anéis vizinhos, já presente no PT, é representada.

ser feita em termos dos (3) ângulos de Euler, entretanto aqui buscando por uma visualização dessas configurações em um plano (2 eixos) utilizamos um espaço reduzido, descrito a seguir. Ao reduzir o espaço não teremos, portanto, uma descrição completa, e nesta nossa escolha perdemos as rotações (no plano  $s'c'$ ) do segundo anel em torno de seu eixo normal,  $\mathbf{n}'$ .

Assim, utilizamos dois ângulos característicos anel–anel, aqui denominados  $\theta$  e  $\varphi$  de "coordenadas esféricas" que definem respectivamente as coordenadas polar e azimutal, figura 2.13b). Dessa maneira, para visualização podemos recorrer ao uso de histogramas neste plano para representar essas distorções. Os ângulos  $\theta$  e  $\varphi$  são representados no diagrama 2.13, e o cálculo em termos dos vetores característicos de cada anel fica definido pelas equações 2.22 e 2.23.

$$\varphi = \arccos(\mathbf{n}' \cdot \mathbf{n}) \quad (2.22)$$

$$\theta = \arccos\left(\frac{\mathbf{n}' \cdot \mathbf{c}}{\sqrt{\mathbf{n}' \cdot \mathbf{c}^2 + \mathbf{n}' \cdot \mathbf{s}^2}}\right) \quad (2.23)$$

Por serem definidos em termos do arcocosseno  $\theta$  e  $\varphi$  podem assumir valores entre  $0^\circ$  e  $180^\circ$ . Em termos dos ângulos polares  $\theta$  e  $\varphi$  as distorções de torção e *kink* são caracterizadas em termos de setores do plano  $\theta \otimes \varphi$ , descritos como segue, o caráter paralelo ou antiparalelo dos anéis consecutivos aparece no valor de  $\varphi$ .  $\varphi \approx 0$  temos anéis paralelos, e  $\varphi \approx 180^\circ$  temos anéis antiparalelos. Abaixo, na figura 2.14, apresentamos distorções típicas que levam a concavidade (movimento do segundo anel

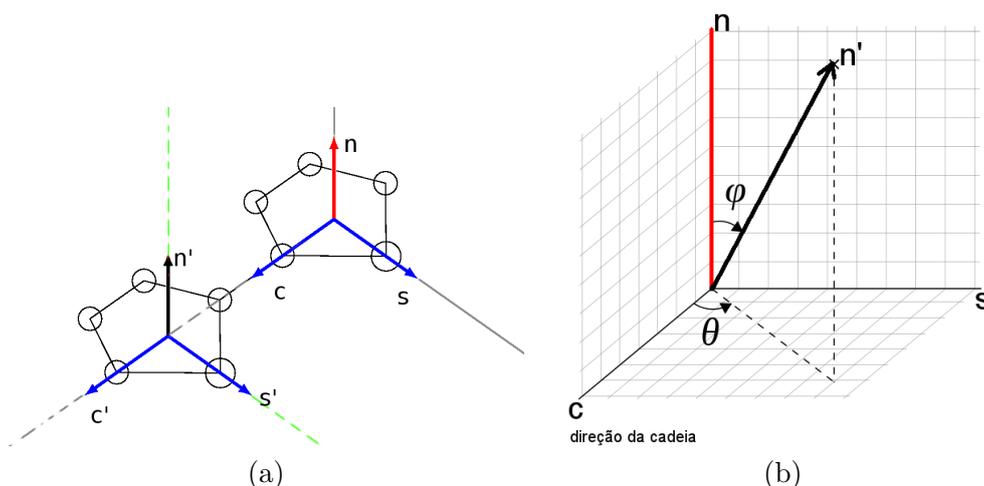


Figura 2.13: a) Sistema de eixos próprios correspondentes aos anéis ligados; b) Orientação relativa entre a normal de um vetor unitário  $\mathbf{n}'$  de um anel em relação aos eixos próprios do anel anterior  $\mathbf{c}$ ,  $\mathbf{s}$  e  $\mathbf{n}$ , que definem os ângulos  $\theta$  e  $\varphi$ .

fora do plano do anel de referência), curvatura (movimento do segundo anel no plano do anel de referência), ou torção (que *abre* o ângulo diedral – daí usarmos o nome *Aberto*, abaixo, em oposição a *Planar/Fechado*).

Assim, classificamos as distorções típicas em termos de uma sequência de três siglas, nesta ordem: Linear/Côncavo/Curvo (L/Cc/C); Aberto/Fechado (O/ $\tilde{O}$ ); Alternado/não Alternado (A/ $\tilde{A}$ ). O emprego da terminologia e os valores característicos para  $\theta$ - $\varphi$  estão representados nos diagramas da figura 2.14, e identificamos em termos do par de ângulos no plano  $\theta \otimes \phi$  na figura 2.15, o que auxiliará a identificação das correlações no capítulo 5.2.1.

Sobre a reta  $\theta = 90^\circ$ , na figura 2.15, temos as torções ideais de cadeias lineares com ângulo de torção  $\varphi$ . Sobre as retas  $\theta = 0^\circ$  e  $\theta = 180^\circ$  temos a formação de um segmento côncavo. Em geral valores de  $\varphi > 90^\circ$  correspondem aos arranjos em que os anéis estão alternados, e  $\varphi < 90^\circ$  correspondem aos arranjos nos quais estão não-alternados. Os setores no interior do diagrama  $\theta$ - $\varphi$  correspondem a distorções híbridas que podem incluir simultaneamente torções, *kinks* e desvios laterais.

Sobre a reta  $\varphi = 90^\circ$  temos dois casos extremos muito diferentes entre si dependente do valor de  $\theta$ . Para  $\theta = 0$ , ou  $180^\circ$ , temos uma distorção muito extrema com um *kink* de  $90^\circ$  (cotovelo com ângulo reto), enquanto para  $\theta = 90^\circ$ , temos uma torção de  $90^\circ$  (T90), algo que ainda que se espere ser um arranjo não tão comum é energeticamente muito mais acessível que o caso anterior, caso extremo de quebra de conjugação conforme veremos no capítulo 6.1.

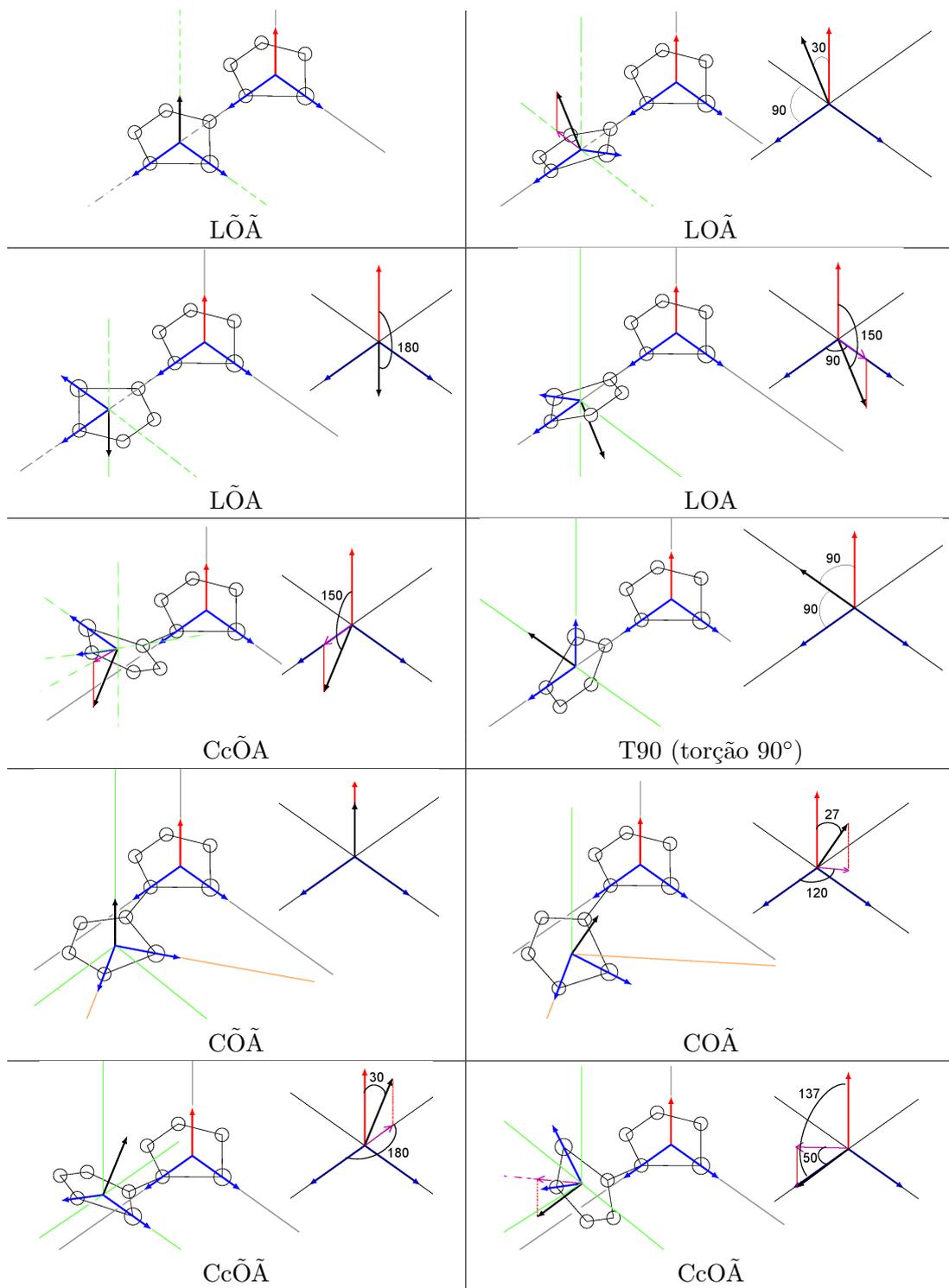


Figura 2.14: Distorções locais características do P3HT descritas em termos dos eixos próprios  $\{\mathbf{c}, \mathbf{s}, \mathbf{n}\}$  e  $\{\mathbf{c}', \mathbf{s}', \mathbf{n}'\}$  de anéis consecutivos, na notação descrita no texto, e na Figura 2.13.

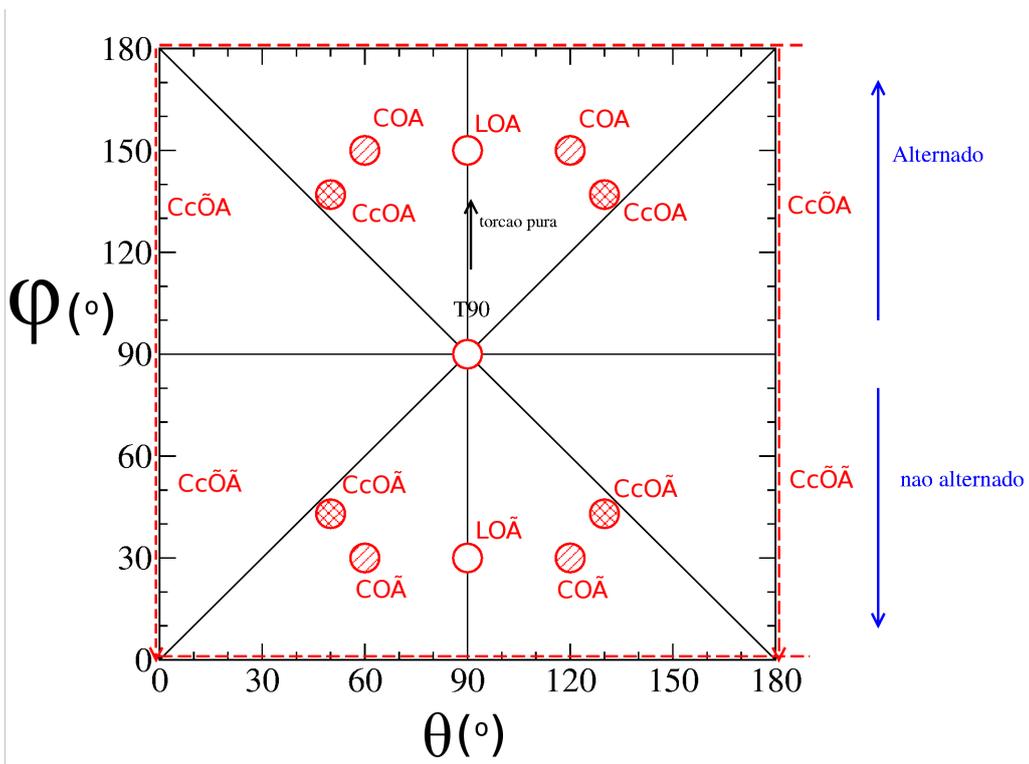


Figura 2.15: Representações no plano  $\theta$ - $\varphi$  dos valores característicos das distorções da figura 2.14.



## Capítulo 3

# Reparametrização de Campos de Força: C60 e P3HT

Conforme já comentado no capítulo de Metodologia, para simulação por DMC realizamos reparametrizações sobre o campo de força UFF, definindo assim um novo campo de forças, NUFF.

Há diversas propostas para o cálculo de cargas parciais na literatura, entre elas o método de Equilíbrio de Cargas (*Charge Equilibration*, ou QEq) desenvolvido por Rappé e Goddard III [63]. Esse método é dependente da geometria molecular e permite a variação das cargas parciais ao longo da simulação. Utiliza como pesos para a partição de carga entre as diferentes espécies atômicas valores de potencial de ionização (IP) e eletroafinidade (EA), fixos a partir de valores calculados para os átomos livres. Esse procedimento, apesar de engenhoso e comumente empregado em conjunto com o campo UFF, foi verificado ser inconsistente para sistemas de tiofeno [64, 65], levando a valores de cargas parciais erradas para o átomo de enxofre nos monômeros de tiofeno (que fica negativamente carregado, contrariando resultados teóricos e experimentais).

Neste trabalho optamos, então, pelo uso de cargas parciais fixas que guardam correspondência com aquelas obtidas em cálculos de primeiros princípios baseados na Teoria do Funcional da Densidade para todos os tipos atômicos, calculados a partir do Método de Hirshfeld [50] descrito no apêndice deste trabalho A.1.1. Esta metodologia é, ainda, formalmente compatível com o método TS que empregamos para o cálculo de coeficientes efetivos para as interações de van der Waals e Pauli (parâmetros C6 e C12 do potencial LJ), também a partir da densidade eletrônica calculada por metodologia de primeiros

princípios, também descrita nos apêndices A.1.2.

Desta forma, para o fulereno os parâmetros utilizados foram desenvolvidos em trabalho anterior [51, 52]. Para os sistemas de oligotiofenos reparametrizamos a parte não-ligada das interações, e também a energia de interação ligada associada ao potencial de torção do diedro central do *backbone* de tiofeno, cuja descrição no contexto do UFF também é verificado ser incorreta [64, 65]. Neste capítulo apresentamos a validação do NUFF para estes sistemas.

### 3.1 Fulerenos

Para o C60 definimos um único tipo atômico (C\_A), de carga neutra e mesmos potenciais ligados do UFF original. As modificações nas constantes para o potencial LJ são baseadas no cálculo do coeficiente C6 pelo método TS, sendo rescalada a constante C12 da repulsão de Pauli, conforme descrito no capítulo de metodologia. Os potenciais LJ do UFF e do NUFF e suas respectivas constantes características, equação 2.18, são apresentados na figura 3.1.

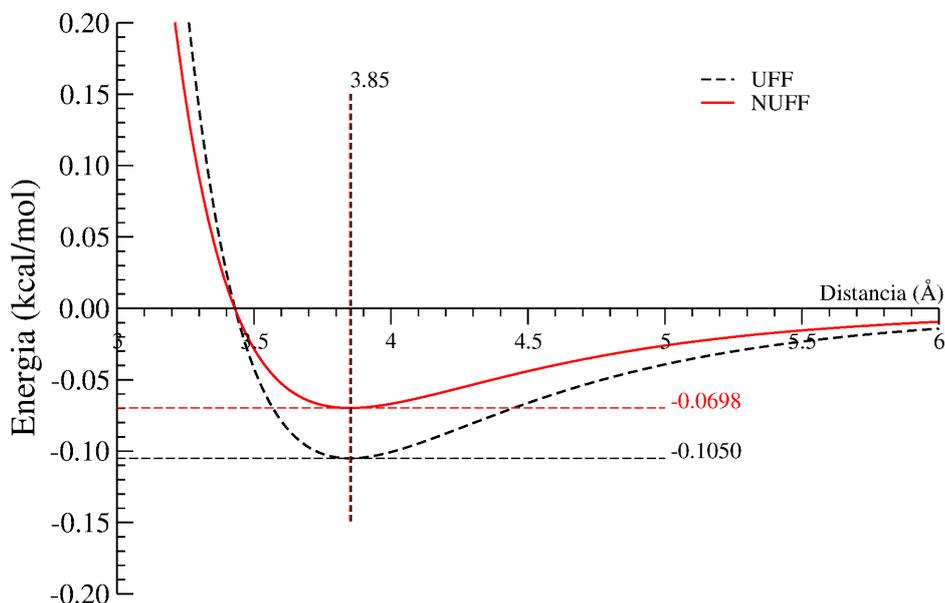


Figura 3.1: Potenciais LJ para a versão UFF ( $D = 0.105\text{kcal/mol}$ ) e a reparametrização NUFF ( $D = 0.0698\text{ kcal/mol}$ ); para ambos  $\sigma = 3.85\text{ \AA}$ .

Como já foi comentado, a precisão na descrição das propriedades geométricas dos cristais moleculares para o NUFF não é muito modificada em relação aos valores obtidos por meio do UFF. Isso

se dá em virtude de haverem sido obtidos raios de mínimo do poço LJ muito próximos aos valores originais. A reparametrização, entretanto, implica na diferença significativa para constantes elásticas (Bulk modulus –  $B_0$ ) dos sólidos moleculares, e também para as energias de coesão ( $E_{coh}$ ), desses cristais, já que o poço de potencial do NUFF é mais raso.

Experimentos de difusão de neutrons [66] mostram que o cristal de fulereno apresenta, para temperaturas acima de 260K, simetria cúbica de face centrada (fcc), com parâmetro de rede 14.154Å se consideramos apenas a organização dos centros das moléculas. Não há segundo os experimentos para essa fase uma orientação preferencial dos hexágonos e pentágonos que caracterizam o fulereno.

Abaixo de 260K ocorre uma transição estrutural com contração do parâmetro de rede e mudança de simetria cristalina: o cristal passa a apresentar simetria cúbica simples (sc), com parâmetro de rede 14.11Å. Além disso, as moléculas passam a apresentar sinais de orientação preferencial [66], embora persista alguma desordem intrínseca com respeito à orientação das moléculas.

Com respeito às propriedades elásticas medidas de *Bulk modulus*,  $B_0$ , são obtidos valores de 13.4 GPa para a fase fcc [67]; Para o cristal na fase sc à temperatura de 170K foi obtido o valor de 14.2 GPa, e para 70K, 14.7 GPa [67]. O conjunto de valores reportados para esses cristais se estendem, entretanto, até valores de 18 GPa [68].

A energia de coesão determinada experimentalmente para o cristal de simetria fcc vai de 33.2 kcal.mol<sup>-1</sup>/molécula a 38.1 kcal.mol<sup>-1</sup>/molécula [68]. Considerando-se a célula unitária convencional, a energia de coesão por molécula é definida pela equação 3.1.

$$E_{coh} = E_T(molecula\ isolada) - \frac{E_T(cristal)}{4} \quad (3.1)$$

Realizamos otimização da célula unitária utilizando o campo reparametrizado, o campo UFF original e o campo PCFF [69]. Na Tabela 3.1 resumimos os valores calculados para a otimização dos cristais e os valores de  $B_0$  e  $E_{coh}$  comparados com a literatura. Vemos assim, que os resultados obtidos com o NUFF são bastante mais próximos dos valores experimentais do que em relação à versão original.

Tabela 3.1: Parâmetros de rede, energia de coesão  $E_{coh}$ , e *Bulk modulus*  $B_0$ , para o cristal de  $C_{60}$  – fcc. Os resultados teóricos foram obtidos a partir do cálculo por diferentes campos de força: UFF original, nossa versão reparametrizada NUFF, e PCFF [69]. Valores experimentais compilados na Ref. [68].

	a	b	c	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$E_{coh}$ (kcal/mol)	$B_0$ (GPa)
Exp.	14.3	14.3	14.3	90	90	90	33–38	14–18
NUFF	13.338	13.883	13.939	90.24	90.00	90.00	47.1	19.5
UFF	13.166	13.846	13.889	90.24	90.00	90.00	71.0	28.5
PCFF	13.169	13.860	13.901	90.22	90.00	90.00	65.8	18.4

## 3.2 Oligotiofenos

O procedimento para reparametrização do UFF realizado neste trabalho é apresentado nesta seção a partir dos seguintes passos: 1) definição de tipos atômicos a partir de cálculos de cargas parciais de Hirshfeld em um conjunto de moléculas; 2) definição do conjunto de cargas-modelo para as moléculas de nosso interesse (tiofenos e hexil-tiofenos); 3) obtenção de parâmetros efetivos para o potencial LJ; 4) reparametrização do potencial de torção entre unidades de tiofeno; 5) validação.

Para obtenção dos modelos de carga além de nossos cálculos nos baseamos em valores e comportamentos extraídos de trabalhos experimentais, ou teóricos, para o anel de tiofeno. Utilizamos ainda, como referência para validação dos parâmetros de torção desenvolvidos, o ângulo de torção entre anéis no dímero bitiofeno; e, ainda, a descrição de configurações cristalinas em comparação com os valores da literatura para cristais de moléculas que contêm os átomos de carbono, enxofre e hidrogênio nas diferentes hibridizações incluídas em nosso campo.

Foram realizados muitos trabalhos experimentais para o tiofeno (T1). O momento de dipolo elétrico tem valores que vão de 0.46 a 0.60D [70], incluindo 0.55(4)D (fase gasosa) e 0.52(5)D (diluído em benzeno como solvente) [71], 0.53D [72], e 0.5296(13) [73]. O cálculo do momento de dipolo por método *ab initio* Hartree Fock Restrito (HFR) [74], mesmo com a inclusão de funções difusas (d) e polarizadas (p) no conjunto de funções de base em que se expande a função de onda, resulta no valor 1.34D, distante, como se vê, do valor experimental. O emprego da metodologia *Coupled Cluster*, incluindo excitações simples, duplas e triplas (CCSDT) leva aos valores (em termos da base): 1.0171D (pd), 0.9199D (pdd). O valor adequado é obtido apenas após incluírem orbitais 3d para o átomo de enxofre: 0.5549D (3d+pd).

Para o ângulo de torção utilizamos dados para o bitiofeno (T2), obtidos por meio de experimentos

de NMR [75] que mostram que, em fase condensada à temperatura ambiente, a distribuição torcional tem 70% das moléculas arranjadas na forma quase-antiparalela, com preferência de 140° para o ângulo diedral, enquanto a proporção de 30% restantes orientam-se preferencialmente em torno do ângulo de 40°, ou seja arranjo quase-paralelo.

Essa proporção entre as fases quase-antiparalela e quase-paralela apresenta notável correspondência com a curva de energia de torção calculada por meio de método *ab initio* MP2 [65], interpretada por meio da distribuição canônica:

$$P(\theta) = \exp[-E(\theta)/k_B T] / Z$$

em que  $Z = \int_0^\pi d\theta \exp[-E(\theta)/k_B T]$  é a função de partição clássica, sendo  $\theta$  o ângulo de torção. Assim, utilizaremos a curva calculada MP2 da Ref. [65] para reparametrizar a barreira de torção do tiofeno com o modelo de cargas e os coeficiente de LJ que desenvolvemos aqui.

Por fim, a avaliação da adequação destes termos não-ligados é feita a partir de um teste que consiste na otimização de um conjunto de cristais moleculares, comparados aos dados experimentais apresentados na literatura cristalográfica. Nossa base de cristais moleculares consiste de sete cristais, sendo que cinco deles contam com dois modelos de estrutura estável. A base de dados inclui desde o cristal de moléculas de tiofeno, ao cristal com o mais longo oligotiofeno já obtido experimentalmente [76].

### 3.2.1 Tipos atômicos

A definição dos tipos atômicos de cada molécula é feita a partir dos valores médios de carga parcial calculado sobre um conjunto de moléculas semelhantes. Consideramos oligo-hexil-tiofenos (HTs), tiofeno e o poli-3-hexil-tiofeno, figura 3.2.

Os dois modelos de P3HT (I e II) consistem de configurações otimizadas. Diferem esses dois modelos entre si pela disposição do plano--C–C–C...” do radical hexil, e em ambos há alternância da orientação dos anéis.

No modelo I, o polímero é planar (LÔA), corresponde a um mínimo local de energia. Com a perturbação da geometria do modelo I a configuração com o diedro aberto (LOA), modelo II, é obtida.

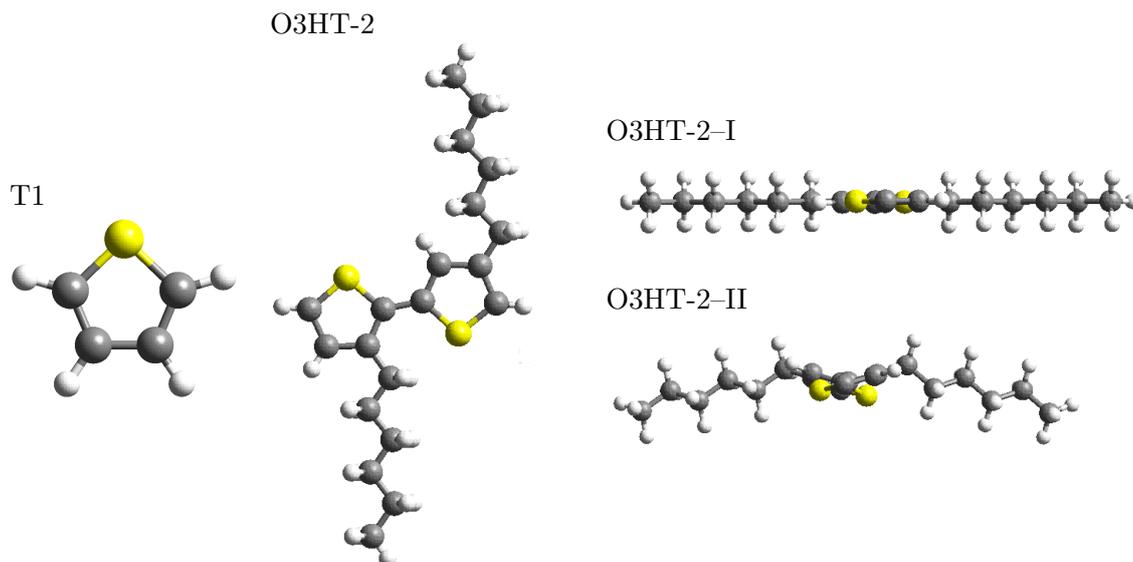


Figura 3.2: Moléculas de tiofeno (T1), e hexiltiofeno utilizadas por cálculos *ab initio*. Os modelos P3HT-I e P3HT-II são cadeias infinitas que diferem entre si pelo ângulo entre a orientação do plano do hexil em relação ao plano do anel, que produz também uma torção do backbone após o procedimento de otimização de geometria com DFT/PBE.

A diferença de energia entre ambas é de apenas 0.02 eV, acessível, portanto, à energia de flutuação térmica em temperatura ambiente. A utilização destes dois modelos serve para confirmarmos que a disposição da cadeia alquílica, e a sua planaridade não alteram significativamente as cargas parciais dos átomos da molécula.

As cargas parciais de cada átomo destas moléculas é marcadamente caracterizada pelas ligações feitas pelos átomos até a segunda vizinhança, como será mostrado adiante. Essa caracterização topológica de tipos é apresentada na tabela 3.2. Empregamos cálculos utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), com a energia de troca e correlação do funcional PBE implementados no pacote FHI-AIMS.

Os resultados para as cargas de Hirshfeld médias, para cada tipo atômico, são apresentados na tabela 3.3, para os diferentes oligo-3HT (de 1 a 4 unidades), P3HT (com duas disposições distintas do radical hexil).

Tabela 3.2: Tipos atômicos definidos pela conectividade (primeira vizinhança) para hexiltiofeno e sua representação esquemática. Os tipos nomeados são destacados em **negrito** na primeira coluna.

topologia	tipo	
<b>C-S-C</b>	S	
<b>S-C=C,-H</b>	CP	
<b>S-C-C,-C</b>	CBs	
<b>C=C-C,-H</b>	CB	
<b>C-C=C,-C</b>	CA	
<b>C-H</b>	H	
<b>C,C-C-(3 ou 2)H</b>	C(3 ou 2)	
<b>(1 ou 2)H,C-H</b>	H(2 ou 3)	
<b>C-H (ponta)</b>	H'	

Tabela 3.3: Cargas parciais médias (em unidades da carga do elétron  $e$ ), calculadas pelo método de Hirshfeld, utilizando as densidades eletrônicas DFT/PBE, para os vários tipos atômicos. São apresentados, ainda, valores médios sobre os tipos nas diferentes moléculas (AV) para o campo NUFF.

	CP	CB	CA	CBs	C2	C3	H2,3	H	H'	S
T1	-0.085	-0.071	-	-	-	-	-	0.052	0.054	0.099
P3HT-I	-	-0.081	-0.013	-0.041	-0.065	-0.111	0.035	0.037	-	0.122
P3HT-II	-	-0.080	-0.013	-0.039	-0.065	-0.112	0.034	0.034	-	0.127
3HT-1	-0.092	-0.074	-0.015	-	-0.064	-0.111	0.036	0.047	0.051	0.091
3HT-2	-0.092	-0.077	-0.015	-0.042	-0.064	-0.111	0.035	0.042	0.052	0.109
3HT-3	-0.090	-0.078	-0.015	-0.041	-0.064	-0.111	0.035	0.041	0.052	0.113
3HT-4	-0.090	-0.079	-0.014	-0.040	-0.065	-0.111	0.035	0.040	0.052	0.116
AV	-0.090	-0.077	-0.014	-0.041	-0.064	-0.111	0.035	0.042	0.052	0.111
NUFF(OPVs)		-0.050	0.000						0.050	

### 3.2.2 Potenciais não-ligados

#### Cargas parciais

A forte dependência das cargas parciais dos átomos com a primeira vizinhança na molécula facilita a atribuição de tipos e cargas em proximidade com os valores médios calculados da tabela 3.3. Entretanto, é preciso um cuidado extra para assegurar que um oligômero tenha carga líquida total nula, e, além disso, é necessário fazer com que os momentos de dipolo resultantes tenham correspondência com valores teóricos e experimentais.

Conforme observado no início desta seção, o cálculo do momento de dipolo do T1 revela uma série

de dificuldades para os modelos de função de onda. Isso chama atenção para o resultado que obtemos ao empregar o método de Hirshfeld utilizando a densidade eletrônica DFT (funcional PBE) que leva ao momento de dipolo elétrico de 0.50D em excelente acordo com os resultados experimentais citados.

Por meio de testes exaustivos chegamos ao modelo para o T1 apresentado na tabela 3.4, cujo momento de dipolo resultante (na aproximação de cargas pontuais) é 0.52D, também em acordo com os valores experimentais.

Tabela 3.4: Modelos de carga desenvolvidos para tratar tiofenos (T), oligo-tiofenos (OT) e oligo-hexil-tiofenos (OHT). As cargas dos hidrogênios estão escritas adjacentes ao carbono ligado correspondente. Os valores estão em unidade de  $e$ .

T		OT		OHT	
S	+0.10	S	+0.110	S	+0.110
CP	-0.08	CP	-0.085	CP	-0.090
CB	-0.07	CB	-0.070	CB	-0.080
H	+0.05	CBs	-0.035	CBs	-0.040
		H	+0.050	CA	0.000
				C2	-0.070
				C3	-0.105
				H	+0.050
				H2,3	+0.035

CP: carbonos de ponta de cadeia; H: hidrogênio ligado ao carbono (CB); H2,3: hidrogênios do hexil – 2: 2 hidrogênios ligados; 3: 3 hidrogênios ligados; CA: carbono que liga hexil ao tiofeno; CBs: carbono que liga anéis; C2,3: carbonos do hexil – 2: saturado pelos H2; 3: saturado pelo H3.

Os demais modelos de oligômeros, tanto de tiofeno quanto de hexiltiofeno, também foram obtidos por testes exaustivos. A topologia distinta das moléculas faz também com que não seja possível empregar diretamente os valores dos tipos já obtidos para o T1, sendo necessário empregarmos diferentes conjuntos de carga, mesmo que em tipos iguais na primeira vizinhança.

Dessa maneira, os tipos apresentados na tabela 3.4 foram obtidos adotando como estratégia a maior transferibilidade das cargas dos átomos de hidrogênio de um modelo a outro. Apenas duas variações de tipo H aparecem:  $0.05e$  – para aqueles ligados a átomos de carbono do anel; e  $0.035e$  para aqueles na cadeia alquílica, em bom acordo com a tendência que se vê na tabela 3.3.

Para o oligo-hexil-tiofeno adotamos a neutralidade do radical hexil. A carga do átomo de carbono do anel que conecta o hexil tem carga mais baixa dentre todos os demais carbonos do modelo, e, por simplicidade, é bastante razoável defini-lo como neutro.

## Parâmetros LJ

Completada a definição dos tipos atômicos e as suas cargas parciais, passamos ao desenvolvimento de parâmetros para o potencial LJ6-12. Os valores dos coeficientes de dispersão obtidas pelo método TS para as moléculas escolhidas seguem na tabela 3.5.

Tabela 3.5: Coeficientes C6 médios (em unidades de  $kcal \times mol^{-1} \times \text{Å}^6$ ), calculados pelo método TS utilizando a densidade eletrônica DFT/PBE, para os tipos atômicos nas moléculas descritas. São apresentados os valores médios sobre os tipos nas diferentes moléculas (AV), para o campo NUFF, e os valores originais do UFF (que não diferencia o potencial LJ para os diferentes tipos de carbono e hidrogênio), e a razão entre os valores TS/UFF.

	CP	CB	CA	CBs	C2	C3	H2,3	H	H'	S
T1	441.00	460.13	-	-	-	-	-	35.51	33.53	1525.38
P3HT-I	-	466.83	473.05	499.46	378.27	378.27	37.44	46.88	-	1473.32
P3HT-II	-	481.89	493.95	522.81	436.42	395.98	39.41	44.40	-	1502.85
3HT-1	463.97	451.42	467.13	-	415.17	378.31	36.18	38.21	36.52	1540.40
3HT-2	461.72	459.05	470.30	501.60	417.28	378.32	36.83	42.70	36.46	1502.19
3HT-3	462.10	460.48	471.48	500.97	417.88	378.37	37.00	43.39	36.59	1493.37
3HT-4	461.99	461.63	471.91	500.54	418.38	378.34	37.15	44.02	36.58	1485.99
AV	458.16	463.06	474.64	505.08	413.90	381.27	37.33	42.16	35.94	1503.36
UFF	684.95	684.95	684.95	684.95	684.95	-	50.85	50.85	50.85	2365.06
TS/UFF	0.67	0.68	0.69	0.74	0.60	-	0.73	0.83	0.71	0.64
NUFF (prévio)		406.14	454.62			406.52		30.31		

No trabalho em sistemas de oligo-fenilenos-vinilenos [51, 52], foi realizado teste exaustivo de parâmetros C6 e C12, a partir de variações sobre os resultados médios advindos de cálculos *ab initio*, conforme exposto na metodologia. Também os parâmetros para sistemas alquilados foram obtidos em nosso grupo seguindo esse procedimento exaustivo para sistemas que incluíam 5 cristais moleculares [52].

Esse refinamento dos parâmetros envolve uma grande quantidade de cálculos. É necessário realizar a otimização da geometria de cristais moleculares de milhares de campos de força-protótipos. Apesar de direto, esse procedimento é custoso por não utilizar simplificações empíricas que podem ser obtidas ao longo do procedimento. Além disso, simplificações adicionais contribuem de maneira elucidativa e facilitam o aspecto prático da obtenção de boa transferibilidade dos parâmetros.

Os tipos atômicos definidos para OPVs, C\_A, C\_B (e C\_Bv) e H, figura 2.3, pelo procedimento exaustivo, apresentaram valores para o coeficiente C12 aproximadamente rescalados, em relação aos valores originais do UFF, por fatores semelhantes àqueles obtidos para os valores obtidos para C6,

conforme apresentado na tabela 3.6.

Essa relação de proporção encontrada entre os resultados ajustados,  $C6(NUFF)/C6(UFF) \sim C12(NUFF)/C12(UFF)$ , é particularmente significativa, e implica que os poços de potencial obtidos tenham posições de mínimo próximas dos valores originais do UFF, porém com profundidade menor. Como já comentado, esta característica se mostrou fundamental para o aperfeiçoamento das constantes elásticas, mantendo-se a precisão na descrição dos parâmetros estruturais dos cristais moleculares.

Tabela 3.6: Comparação da razão entre os coeficientes C12 e C6 do UFF e aqueles obtidos para o NUFF tendo por base cristais de OPVs [51, 52]. AV: média da correção.

tipo	C12(NUFF/UFF)	C6(NUFF/UFF)
H	0.60	0.53
C_B	0.72	0.67
C_A	0.66	0.69
C <sub>{AV}</sub>	0.69	0.68

A derivação desse fato pode ser obtida como segue, a partir da substituição nos parâmetros característicos do potencial LJ,  $r_0$  e  $\epsilon$ .

$$C6_{NUFF} = \alpha C6_{UFF} \quad e \quad C12_{NUFF} = \alpha C12_{UFF} \quad (3.2)$$

$$r_0^6 = \frac{2C12}{C6} \Rightarrow r_{0(NUFF)} = r_{0(UFF)} \quad (3.3)$$

$$\epsilon = \frac{C6^2}{2C12} \Rightarrow \epsilon_{(NUFF)} = \alpha \epsilon_{(UFF)} \quad (3.4)$$

Dessa maneira, comparamos a razão entre os coeficientes C6 calculados (TS) para oligotiofenos para os diferentes tipos atômicos com aqueles correspondentes presentes no campo UFF padrão (UFF). Os fatores de escala ficam: para átomos de carbono na faixa 0.60 – 0.74 ; para átomos de hidrogênio 0.71 – 0.83; para o átomo de enxofre 0.64.

A presença de diferentes valores de carga parcial para os diferentes tipos atômicos poderia, em princípio, fazer com que tivéssemos o mesmo número de potenciais de LJ. Entretanto, avaliando a sensibilidade dos valores calculados de C6 como função da carga no cálculo direto, figura 3.3, é obtido que, por exemplo, para os átomos de carbono do 'backbone', {CP, CB, CA, CBs}, os coeficientes de dispersão tomados em relação à média,  $475.23kcal \times \text{Å}^6$  (4.4% de desvio), apresentam uma variação de

menos de 0.1% para cada  $-0.01e$  de carga eletrônica adicionada.

Dessa forma, para átomos de mesma hibridização e pequenas variações no valor da carga parcial, vemos ser possível considerarmos que as variações na carga não são seguidas por variações nos coeficientes C6, possibilitando que adotemos um único potencial LJ para todos os átomos de carbono dos anéis de tiofeno. Essa tendência é verificada também para os átomos de hidrogênio.

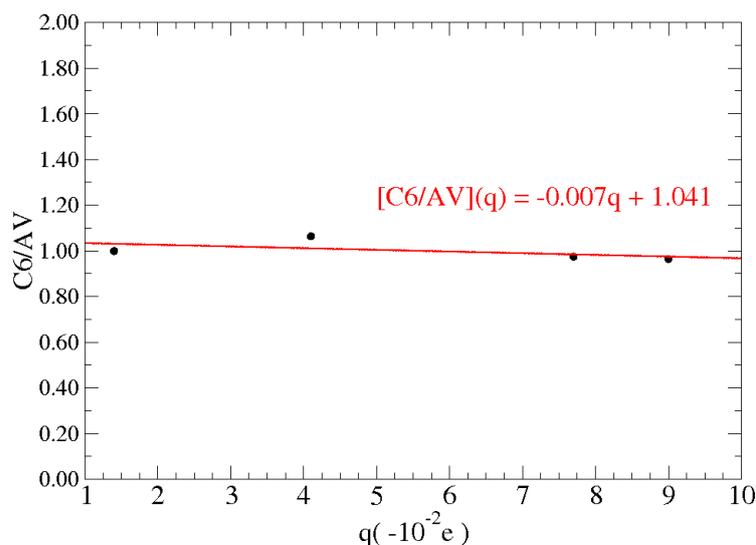


Figura 3.3: Correlação entre C6 (valor relativo à média) e a carga atômica (em  $10^{-2}e$ ) para os tipos atômicos dos átomos de carbono do anel de tiofeno, o ajuste tem um coeficiente angular de  $0.007/10^{-2}e$ .

Assim, os coeficientes do potencial LJ recobram os tipos atômicos calculados para os OPVs [51, 52], sendo justificada essa escolha. Em resumo, os átomos de carbonos no backbone recebem os parâmetros do C\_B (OPV) se carregados, ou C\_A para o carbono de carga considerada nula.

Para os átomos de hidrogênio, convém observar que a intensidade de suas interações são tipicamente mais de 10 vezes menor que a dos átomos de carbono. Assim, mesmo a diferença de 20 a 30% entre os valores do NUFF para OPVs e o valor calculado para os átomos de hidrogênio da cadeia alquílica e do anel (tabela 3.5), mostram-se pouco relevantes. De modo que os átomos de hidrogênio dos anéis também recebem os mesmos parâmetros C6 e C12 do campo NUFF/OPVs.

Para a verificação da adequação dos parâmetros aqui listados, empregamos o teste de otimização da geometria de cristais moleculares na base de dados, que será apresentada adiante.

Tabela 3.7: Tipos atômicos propostos e parâmetros para o potencial LJ6-12 que trata oligômeros de hexil-tiofeno obtidos neste trabalho.

tipo	q (e)	$r_0$ (Å)	D (kcal/mol)
S	0.110	4.035	0.379
CP	-0.900	3.975	0.051
CBs	-0.040	3.975	0.051
CB	-0.080	3.975	0.051
CA	0.000	3.850	0.070
C2	-0.070	4.350	0.030
C3	-0.105	4.350	0.030
H2,3	0.035	2.830	0.030
H	0.050	2.830	0.030

### 3.2.3 Potenciais ligados

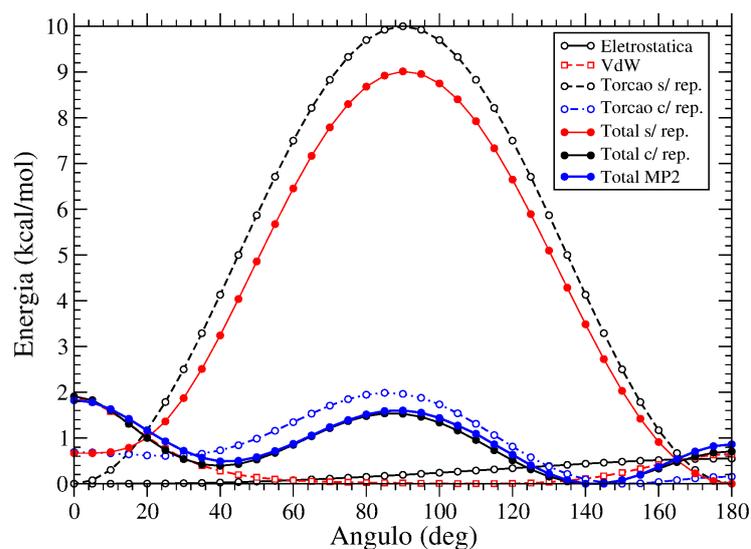
As energias de estiramento e ângulo das ligações entre os átomos são bem descritas nos potenciais-padrão como o UFF. Tipicamente a escala e a intensidade dessas interações as desacoplam da influência, por exemplo, das energias não-ligadas que alteramos.

Entretanto, as barreiras de torção do UFF apresentam problemas para oligotiofenos [65]. Há contribuição significativa da interação dos termos não-ligados, especialmente a repulsão de Pauli. Adotamos ainda, como procedimento padrão no campo de forças NUFF, a exclusão da interação não-ligada entre átomos de terceiros vizinhos dentro de uma molécula.

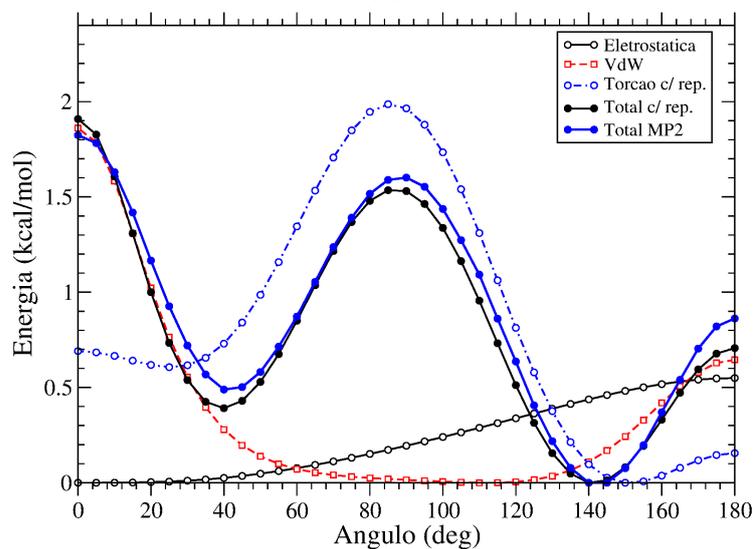
A reparametrização do potencial de torção é realizada tomando a molécula de T4 (quatertiofeno) segundo realizado na Ref. [65]. Os anéis mais externos são mantidos fixos no ângulo de  $144^\circ$  (configuração otimizada obtida pelo método MP2). O diedro central é variado de 0 a  $180^\circ$ . A curva de energia total utilizada como referência foi obtida por método de primeiros princípios utilizando o método MP2, Ref. [65].

A curva de energia de torção separada em suas componentes para o campo UFF é apresentada na figura 3.4-(a), para cargas parciais fixas vindas de nosso modelo e os coeficientes LJ reparametrizados. Como se vê na figura para o UFF original, há desacordo com o resultado *ab initio*, sendo necessário o reajuste.

Para o oligotiofeno o diedro entre dois anéis adjacentes envolve as sequências de quatro átomos ligados que passam pela ligação CBs–CBs, e correspondem a quatro casos: S–CBs–CBs–S, S–CBs–CBs–CB, CB–CBs–CBs–S, CB–CBs–CBs–CB. A reparametrização do potencial de torção  $U_{ijkl}^d(\phi_{ijkl})$



(a)



(b)

Figura 3.4: Barreiras de torção para a molécula de T4. Cálculo MP2 de Alves-Santos Ref. [65]. O ângulo diedral é obtido mantendo-se os ângulos externos em  $144^\circ$  (configuração quase-antiparalela) fazendo-se variar o diedro central. (a) O campo UFF apenas com as mudanças nos potenciais não ligados, mostra que o desacordo é muito grande. (b) Campo final reparametrizado realizada a reparametrização da energia de torção (NUFF).

é realizada com o emprego da forma "diedral deslocada" [65], eq. 3.5.

$$U^b(\phi_{ijkl}) = \sum_{n=1}^4 \frac{1}{2} U_{ijkl}(n) \left[ 1 + \cos(n\phi_{ijkl} + \phi_{ijkl}^{(0)}) \right] \quad (3.5)$$

Assim, recalculamos as amplitudes  $U_{ijkl}$  para cada valor de  $n=1,\dots,4$ , nos quatro átomos  $i-j-k-l$  para os tipos listados acima, que diferem entre si apenas pela fase  $\phi^{(0)}$ , escolhida para cada caso, e recebem os valores 0 e  $180^\circ$  de modo a estabelecer o diedro associado à molécula planar como referência (0 para S-CBs-CBs-S e CB-CBs-CBs-CB; e  $180^\circ$  para CB-CBs-CBs-S, S-CBs-CBs-CB). Por fim, as amplitudes  $U_{ijkl}$  são obtidas empregando o método de ajuste por mínimos quadrados sobre a curva-alvo de energia de torção:

$$U_\phi^b = E_{MP2}(\phi) - U^{LJ}(\phi) - U^c(\phi) - U^r$$

em que  $E_{MP2}$  é a energia total MP2 [65];  $U_r = U^s + U^b$  corresponde às energias de estiramento e de ângulo de ligação que são constantes ao longo da variação do ângulo diedral  $\phi$ .

Na figura 3.4-(b) a curva de energia total obtida após o ajuste do diedro – curva contínua preta – se mostra em bom acordo com a energia total MP2 – curva contínua azul. Na tabela 3.8 resumimos os parâmetros obtidos. Estes parâmetros são importados para a descrição dos oligo-hexiltiofenos.

Tabela 3.8: Parâmetros obtidos para o potencial de torção para o oligômero de tiofeno T4. Todos os parâmetros são da forma "diedro deslocado" para a sequência de átomos ligados: S-CBs-CBs-S (fase =  $0^\circ$ ), S-CBs-CBs-CB (fase =  $180^\circ$  para os termos de periodicidade ímpar) e CB-CBs-CBs-CB (fase =  $0^\circ$ ), que compõem os diedros nesta molécula.

$n$	$U_{ijk}$
1	0.7117
2	-1.5414
3	-0.1764
4	0.6670

### 3.2.4 Validação dos parâmetros

Para avaliar a adequação dos parâmetros obtidos nas seções anteriores realizamos o conjunto de testes em sistemas-modelo encontrados na literatura experimental. Aqui incluímos, apenas para comparação, a molécula de benzeno.

## Termos ligados de estiramento e *bend* em moléculas simples

As constantes de mola das interações ligadas podem ter sua adequação avaliada na descrição das vibrações moleculares avaliadas experimentalmente a partir de experimentos de espectroscopia na faixa do infra-vermelho.

É possível identificar os picos intensos de mais baixa energia empregando diretamente dinâmica molecular a temperatura finita. Esses modos encontrados, embora não descrevam a totalidade dos modos vibracionais vindos da análise (completa) dos modos de vibração, devem constar entre aqueles que viriam daquela análise. Como em nosso trabalho nos preocupamos de modo central com a DMC, vamos apenas analisar os modos vibracionais surgidos na dinâmica à temperatura finita de moléculas isoladas. Isso é apresentado como validação dos potenciais ligados de estiramento e de ângulo de ligação correspondentes à parametrização original UFF.

Na figura 3.5 apresentamos para a molécula tiofeno e de benzeno em fase gasosa resultados vindos da simulação de dinâmica molecular a 300K. A partir das trajetórias dos átomos ao longo da simulação calcula-se para cada instante o dipolos elétricos das moléculas separados em suas componentes cartesianas. A partir das frequências de oscilação do dipolo, calculada pela transformada de fourier ao longo da dinâmica, são obtidas energias dos modos ativos acessíveis à dinâmica. Comparamos os espectros para o campo UFF usado em conjunto com o método de QEq para o cálculo de cargas parciais, e o campo NUFF. Os dados espectroscópicos são obtidos do NIST [77].

Como sabido, para moléculas apolares as variações no dipolo induzidas pelas distorções moleculares assumem valores baixos, sendo, portanto, muito menos intensos do que o espectro de moléculas polares, algo que se verifica nos gráficos abaixo quando se compara a intensidade relativa dos espectros do benzeno (apolar) com respeito ao tiofeno (polar).

O benzeno tem o modo IR de mais baixa energia em  $673\text{cm}^{-1}$  (entre os mais intensos do espectro) em fase gasosa. Este corresponde ao modo de entortamento (*bend*) das ligações de CH [77]. Como vemos no gráfico da figura 3.5, ambos UFF e NUFF apresentam bom acordo, e verificamos (visualmente) também corresponder à vibração esperada "CH-bend".

Um segundo sinal em baixa energia é encontrado tanto para o benzeno como para o tiofeno, sendo muito intenso para o campo UFF+QEq. Esses sinais não são encontrados por espectroscopia, e aqui novamente temos um alerta sobre a atribuição de cargas atômicas pelo método QEq, já comentado

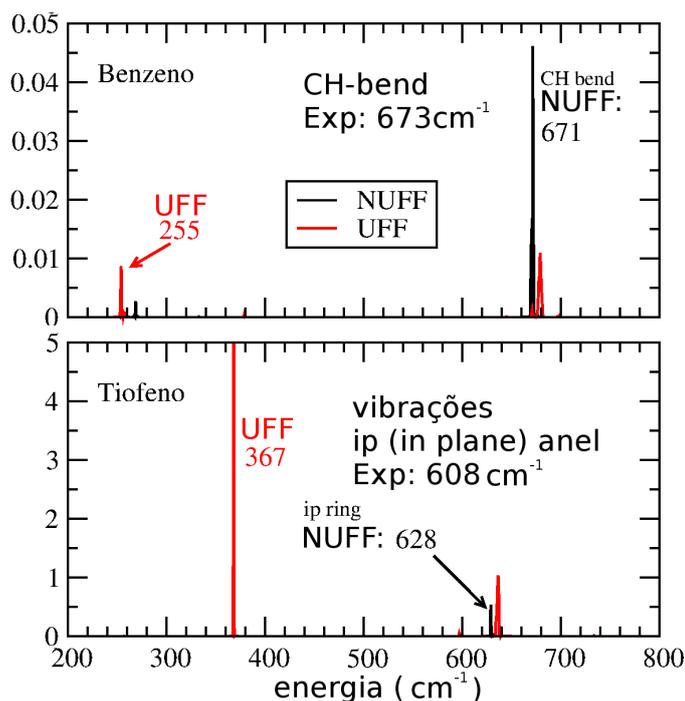


Figura 3.5: Espectros de IR calculados a partir da evolução com dinâmica molecular de 100 ps (intensidade em unidades arbitrárias, mas mesma normalização), realizada para as moléculas de benzeno e tiofeno em fase gasosa, a 300K. São empregados UFF original + QEq, e o campo NUFF. Dados experimentais obtidos no NIST [77]. Note-se a diferença de escala entre os espectros para cada molécula.

acima para o tiofeno, Ref. [65]. Para o benzeno, que não apresenta erros de sinais do QEq mas valores mais altos nas cargas parciais (em relação ao calculado pelo método de Hirshfeld), vemos também para o NUFF um sinal mas de muito menor intensidade, ou seja, provavelmente não detectável experimentalmente. Podemos, dessa maneira, tomar esses resultados como indicativo da boa consistência de se adotar as cargas de Hirshfeld, segundo fazemos em nossa reparametrização.

Para a molécula de tiofeno em fase gasosa um modo ativo a  $608\text{cm}^{-1}$  (de baixa intensidade) é obtido experimentalmente [77], e consiste de oscilações do anel contidas em seu plano. Novamente, boa adequação é verificada para esse sinal para ambos NUFF e UFF, figura 3.5. Assim, os parâmetros ligados originais do UFF empregados no NUFF, associados tanto ao CH-bend (benzeno) quanto às vibrações C-C, C-S (tiofeno), apresentam boa adequação mesmo com a mudança das energias não ligadas.

Por fim, analisamos o estiramento C-H, calculando a energia total como função da distância da ligação C-H, a partir do poço harmônico gerado, figura 3.6(a), o que possibilita calcular a energia  $\hbar\omega$

correspondentes ao quantum de transição para essa oscilação. Os poços harmônicos (e sua composição em energia) para o benzeno e o tiofeno são apresentados no gráfico 3.6. Os valores dos quanta de transição vibracional C–H seguem na tabela 3.9.

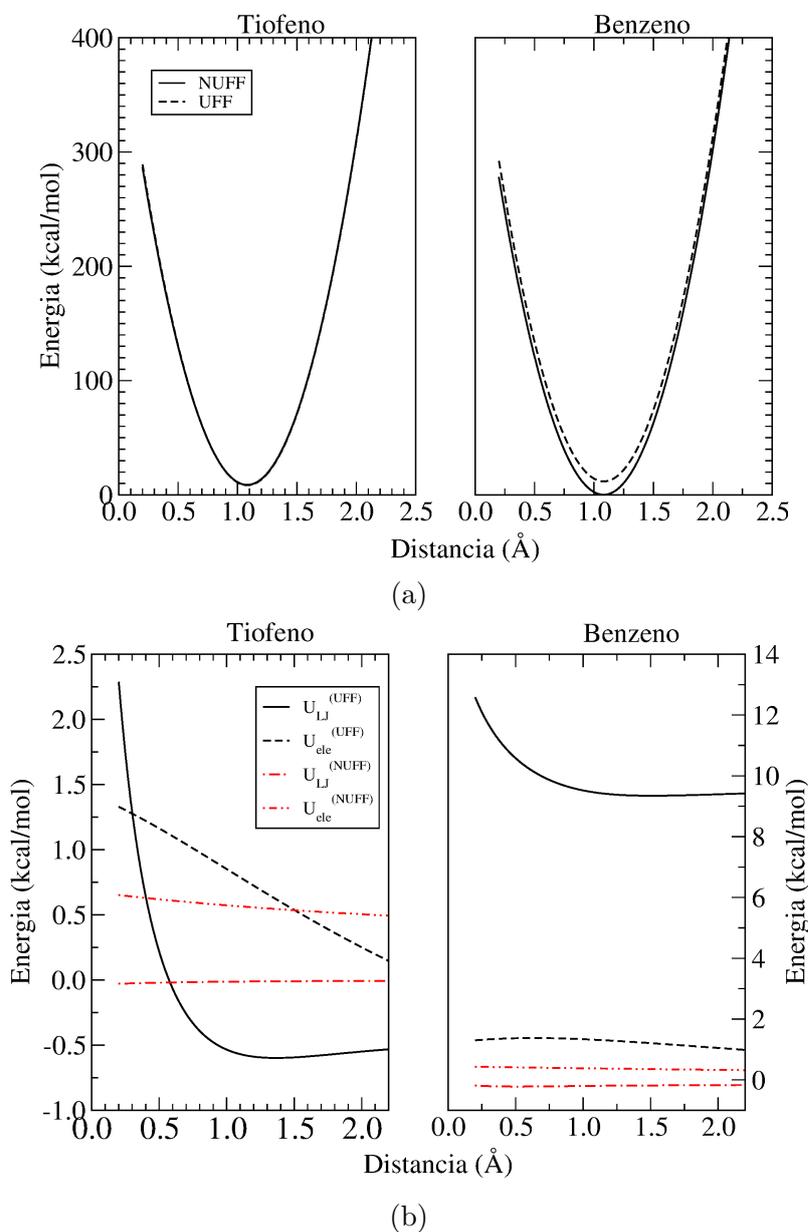


Figura 3.6: Análise do estiramento C–H nas moléculas de tiofeno e benzeno. a) Curva de energia total para o estiramento da ligação C–H para o UFF original e o campo reparametrizado NUFF; b) Detalhamento das energias LJ e eletrostática calculadas para cada um dos campos. Note-se a diferença na ordem de grandeza das energias totais (a) e LJ e eletrostática (b).

Vemos tanto pelos gráficos 3.6(a), quanto pelas constantes calculadas em 3.9, que todos os re-

sultados são equivalentes, mostrando que as alterações dos potenciais LJ e as cargas parciais não introduzem problemas na descrição da energia de estiramento C–H. Chama atenção a intensa repulsão no potencial LJ para o campo UFF original no anel de benzeno.

Tabela 3.9: Valores de quantum de energia para as oscilações C–H, obtidos a partir do ajuste das curvas de energia total 3.6(a). O modo CH de estiramento no benzeno é inativo no IR em virtude da simetria da molécula que mantém-se apolar ao longo desse estiramento.

	$m\omega^2/2$ (kcal $\times$ mol $^{-1}/\text{\AA}^2$ )	$\hbar\omega$ (eV – cm $^{-1}$ )	Exp(cm $^{-1}$ )[77]	erro(%)
Benzeno– NUFF	357.453	0.3508 – 2842	3062	-7.19
– UFF	358.758	0.3515 – 2847		-7.02
Tiofeno– NUFF	357.450	0.3508 – 2842	3126	-9.09
– UFF	358.708	0.3515 – 2847		-8.93

### Análise do condensado de T2: validação da barreira de torção reparametrizada

Inicialmente, a barreira de torção pode ser avaliada mediante a comparação com o resultado experimental sobre a fase condensada de T2 [75]. Para a simulação que realizamos, moléculas de T2 são distribuídas aleatoriamente no interior da célula unitária [60], em baixa densidade para que se evitem superposições atômicas. A condensação da célula é realizada por meio de simulação NPT, com P=1atm, e T=300K, e o sistema é equilibrado após cerca de 200ps de dinâmica.

O sistema com o volume convergido passa a apresentar a densidade flutuando em torno de 1g/cm $^3$ , conforme mostrado na figura 3.7-(a). A partir deste ponto, reiniciamos a simulação a volume fixo, NVT, após um ciclo prévio de reequilibração para readaptar o campo de velocidades à mudança de Ensemble.

Após a geração do sistema equilibrado são tomadas imagens do filme em intervalos regulares de 1ps, em um conjunto estatístico (Ensemble de configurações) com 100 imagens. A distribuição do ângulo de torção para o sistema é apresentada na figura 3.7-(b): verificamos a proporção de 33% de moléculas com geometria quase paralela e os 67% de moléculas restantes distribuem-se em torno da configuração quase anti-paralela, com centróide da distribuição em 144°, em muito bom acordo com o resultado experimental.

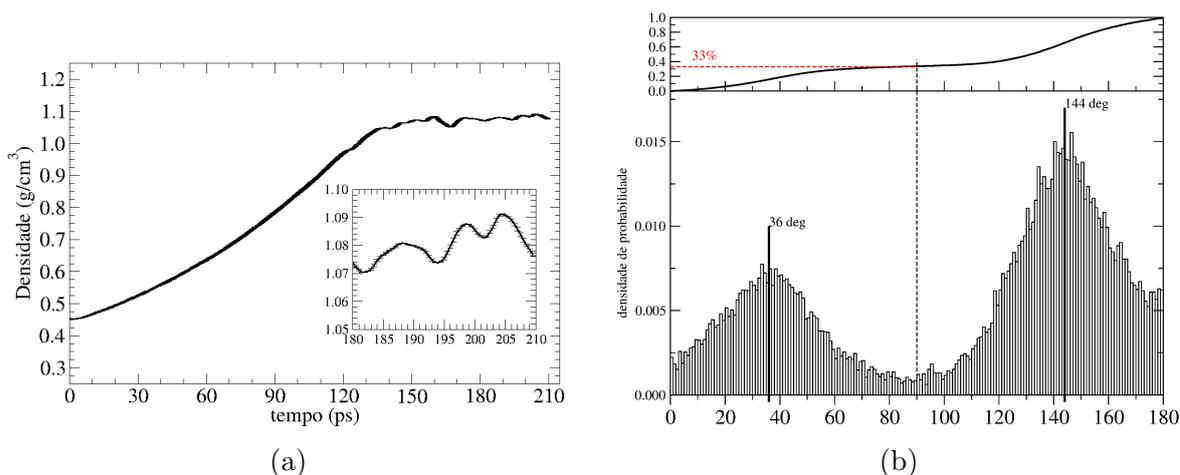


Figura 3.7: Simulação de condensado de T2. a) Evolução da densidade do sistema de 256 moléculas de T2, com o tempo de simulação no Ensemble NPT, com  $T=300\text{K}$  e  $P=1\text{atm}$ . b) Distribuição dos diedros ao longo da dinâmica NVT para 100 imagens tomadas em intervalos de 1ps. No detalhe acima do gráfico apresentamos a integral da distribuição obtida, até  $90^\circ$  correspondente à probabilidade da configuração quase-paralela (isso é, sem alternância entre anéis).

### Análise de cristais moleculares

O conjunto de todos os parâmetros, especialmente aqueles associados aos termos não-ligados, pode ser por fim testado. Para tal, consideramos o ajuste sobre um conjunto de cristais moleculares, cujas moléculas constituintes exibem átomos em hibridizações semelhantes àquelas de nossos modelos-alvo inseridos no NUFF.

A base de cristais moleculares empregadas como teste é apresentada na figuras 3.8 e 3.9.

A não-universalidade intrínseca pela adoção de valores de carga fixos, que adotamos em nosso modelo (baseadas no modelo de oligotiofenos e oligo-hexiltiofenos), não assegura neutralidade nos sistemas 3TA,3-4 (que incorporam funcionalizações por acenos). Entretanto, as diferenças em relação às cargas-padrão estabelecidas não são grandes já que as cargas parciais são relativamente baixas. Além disso, as contribuições estruturais nestes cristais devidas as interações eletrostática são mais baixas do que aquelas advindas das energias de van der Waals. Assim, realizamos o procedimento de subtrair homogeneamente o valor do excesso de carga para assegurar neutralidade nesses sistemas.

Realizamos a otimização de todos os graus de liberdade moleculares e da rede cristalina em cada um desses cristais utilizando MM. Empregamos o algoritmo CG e os critérios de convergência apresentados na seção de Metodologia.

Os resultados do procedimento de otimização são apresentados na tabela 3.10 e no gráfico 3.10.

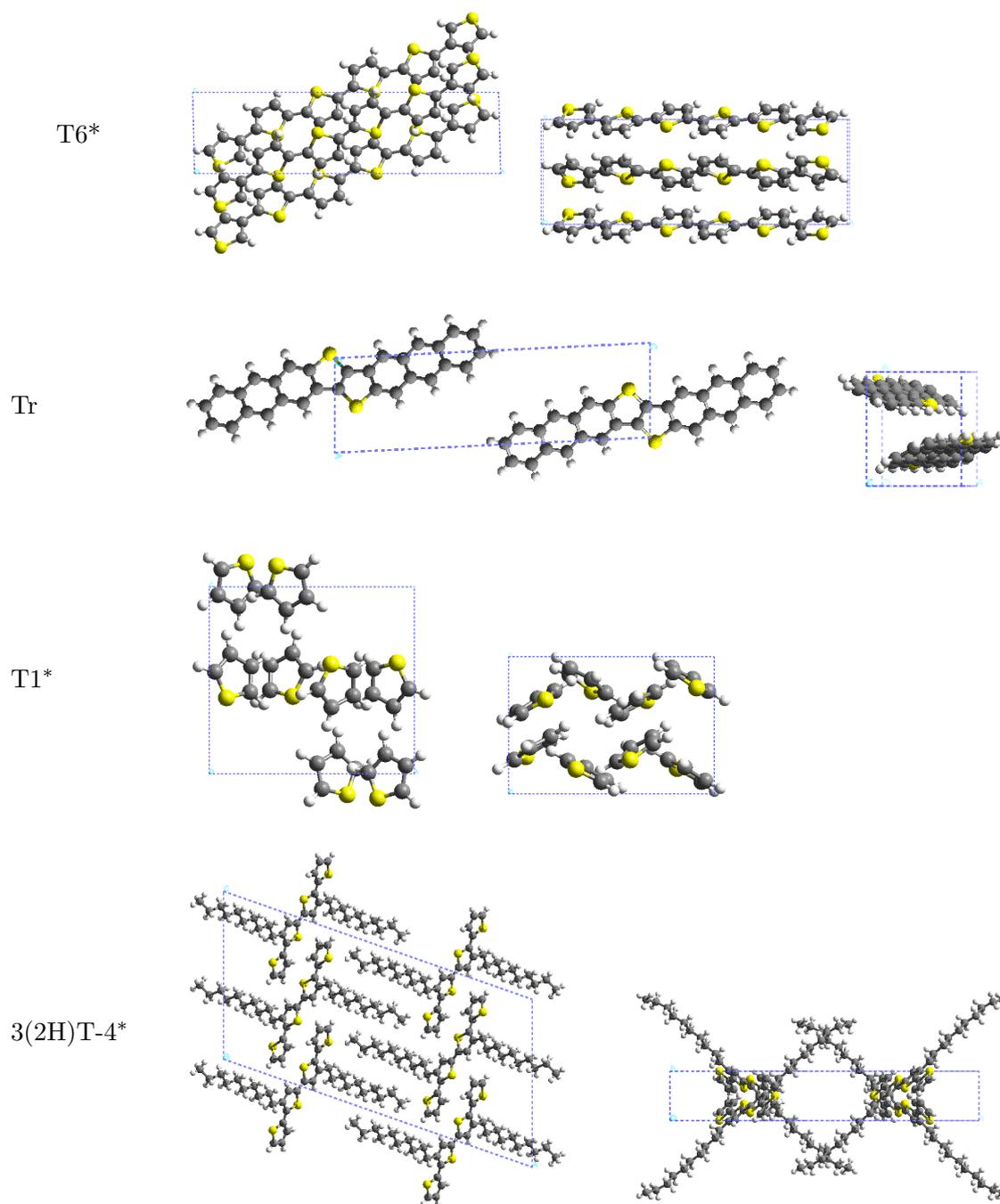


Figura 3.8: Cristais moleculares utilizados para avaliar a adequação do campo de força reparametrizado. Os modelos marcados com \* têm dois modelos de célula unitária apresentados na literatura cristalográfica, aqui exibimos apenas um deles.

Os desvios máximos estão abaixo de 10%, dentro, portanto, do nível de precisão que consideramos em nosso trabalho.

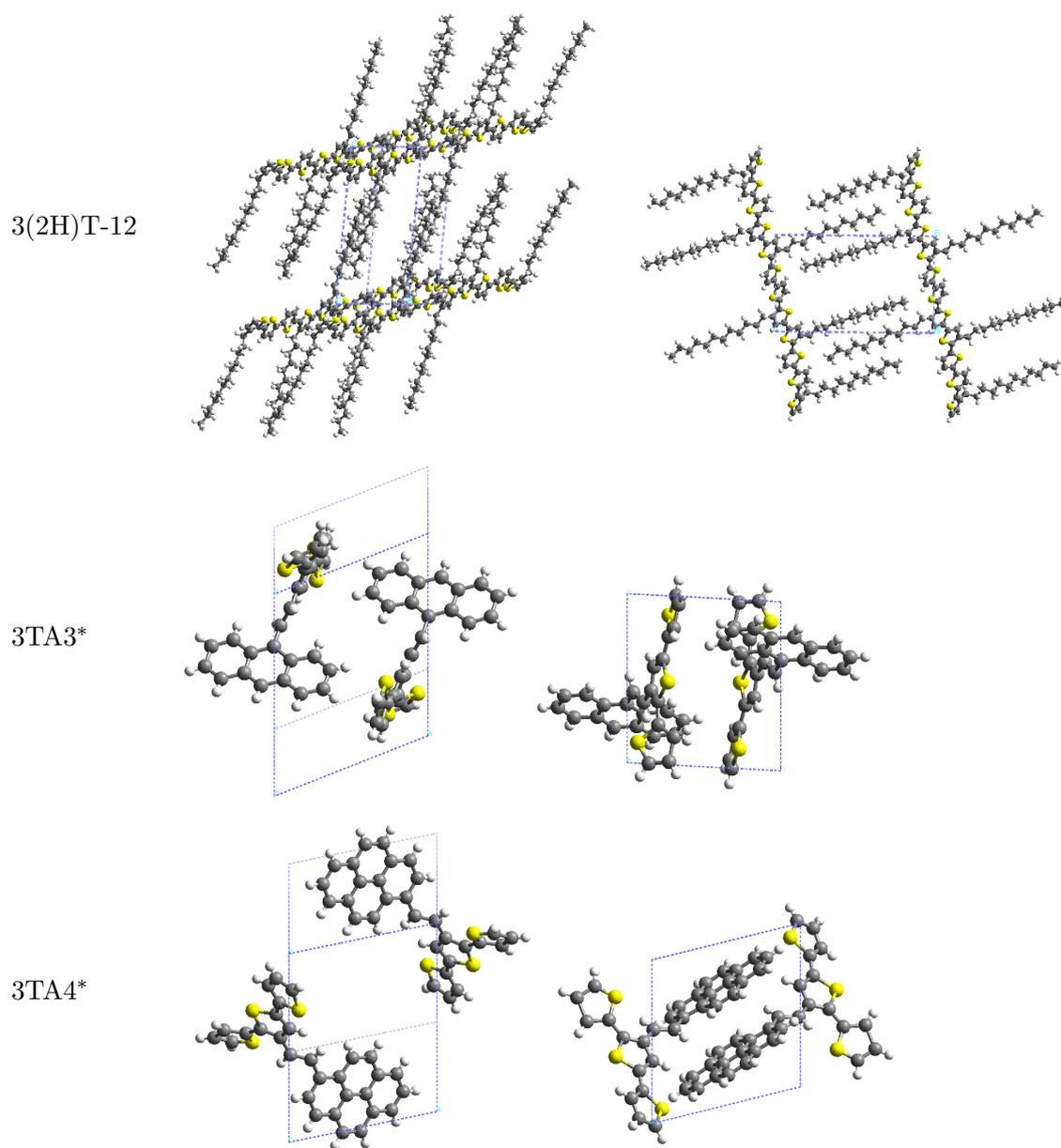


Figura 3.9: Cristais moleculares utilizados para avaliar a adequação do campo de força reparametrizado. Os modelos marcados com \* têm dois modelos de célula unitária apresentados na literatura cristalográfica, aqui exibimos apenas um deles.

Na figura 3.10 são apresentados os erros nos ajustes dos parâmetros de rede (valores relativos) e dos ângulos (valores absolutos). Vemos que foi obtida novamente, muito boa adequação, levando a valores de erro relativo médio (MARE – *Mean Average Relative Error*) de 3.5% para os parâmetros de rede, e de erro absoluto médio de  $0.5^\circ$  para os ângulos (MAE: *Mean Absolute Error*).

Podemos assim concluir que os parâmetros escolhidos para o campo de forças NUFF levam a

resultados adequados, tanto para configurações internas às moléculas (ângulos diedrais), quanto para configurações intermoleculares (células cristalinas). Assim como já verificado para os OPVs e para a fullerite, podemos esperar a melhora na descrição das propriedades elásticas destes sistemas, na medida em que estão inseridos todos os ingredientes característicos do campo NUFF que levaram àquela melhoria em cristais moleculares.

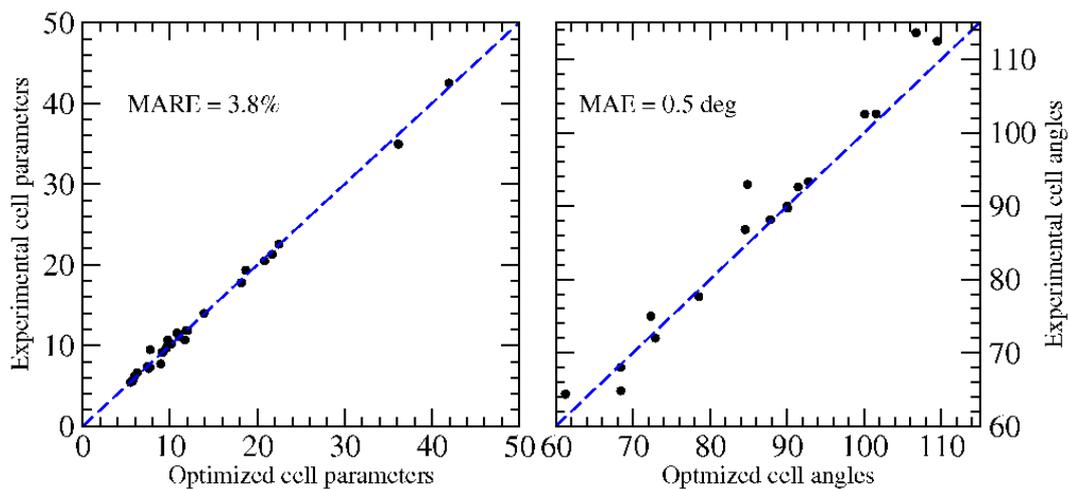


Figura 3.10: Análise de erros para os cristais estudados, apresentados na tabela 3.10. Esquerda: erros relativos dos parâmetros de rede (a,b,c); Direita: erros absolutos nos ângulos da célula ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ).

Tabela 3.10: Parâmetros geométricos das células unitárias obtidos após otimização com o NUFF para a base de dados de cristais moleculares considerados, em comparação com valores experimentais. Os sistemas com -A e -B, indicam que os estudos experimentais apresentavam duas propostas de modelos.

Par. Rede	Cristal	EXP	NUFF	Desvio (%)	Desvio médio	Ângulo	EXP	NUFF	Desvio
a	T6-A	22.45	22.54	0.41	2.74	$\alpha$	90	90	0.00
	T6-B	7.61	7.22	5.08			90	90	0.00
	Tr	6.26	6.62	5.82	5.08		90	90	0.00
	T1-A	11.02	11.13	0.97	0.82		90	90	0.00
	T1-B	11.05	11.13	0.68			90	90	0.00
	3(2H)T-4-A	36.15	34.95	3.32	3.32		90	90	0.00
	3(2H)T-4-B	36.15	34.95	3.32			90	90	0.00
	3(2H)T-12	9.62	9.70	0.81	0.81		87.83	88.16	0.33
	T3A4-A	9.74	10.67	9.59	6.28		61.24	64.36	3.12
	T3A4-B	9.77	10.06	2.97			68.42	68.02	0.40
	T3A3-A	9.11	9.17	0.71	0.72		90	90	0.00
	T3A3-B	9.24	9.17	0.74			90	90	0.00
b	T6-A	7.72	7.27	5.78	3.59	$\beta$	90	90	0.00
	T6-B	41.91	42.50	1.41			90	90	0.00
	Tr	7.57	7.13	5.87	1.41		90	90	0.00
	T1-A	7.43	7.37	0.82	1.30		90	90	0.00
	T1-B	7.50	7.37	1.79			90	90	0.00
	3(2H)T-4-A	5.47	5.42	0.95	0.94		90	90	0.00
	3(2H)T-4-B	5.47	5.42	0.93			90	90	0.00
	3(2H)T-12	13.90	13.98	0.64	0.64		87.83	88.16	0.33
	T3A4-A	11.71	10.67	8.90	8.07		61.24	64.36	3.12
	T3A4-B	10.80	11.58	7.24			68.42	68.02	0.40
	T3A3-A	5.73	5.73	0.00	0.09		90	90	0.00
	T3A3-B	5.72	5.73	0.17			90	90	0.00
c	T6-A	5.99	6.29	4.92	3.98	$\gamma$	90	90	0.00
	T6-B	11.03	11.37	3.04			90	90	0.00
	Tr	20.83	20.47	1.73	3.04		90	90	0.00
	T1-A	10.10	10.19	0.92	0.60		90	90	0.00
	T1-B	10.16	10.19	0.28			90	90	0.00
	3(2H)T-4-A	18.67	19.33	3.54	3.54		90	90	0.00
	3(2H)T-4-B	18.67	19.33	3.54			90	90	0.00
	3(2H)T-12	21.70	21.31	1.77	1.77		72.9	72	0.90
	T3A4-A	11.85	11.84	0.02	0.78		72.31	74.99	2.68
	T3A4-B	12.03	11.84	1.55			84.84	92.94	8.10
	T3A3-A	18.16	17.79	2.03	2.16		90	90	0.00
	T3A3-B	18.21	17.79	2.29			90	90	0.00



## Capítulo 4

# Efeitos de estiramento mecânico de filmes amorfos de PPV

Os condensados e sólidos poliméricos em virtude de terem a coesão mantida especialmente por meio das forças de van der Waals apresentam baixos valores para o módulo de volume, conforme discutido na seção 2.1.2 para cristais ideais. Esses sistemas se acionados por tensões externas passam do regime elástico ao regime plástico, quando as deformações (strain) para as forças aplicadas (stress) deixam de responder linearmente. Nesta situação a deformação se torna permanente, indicando a ocorrência de mudança estrutural no arranjo microscópico das cadeias.

Assim, o estiramento uniaxial pode resultar na alteração das características optoeletrônicas [78] dos filmes. Para o PPV, por exemplo, foi mostrado que o procedimento leva a mudanças no gap ótico e na refletância [79, 80, 81, 82]. Também foi observada variação da condutividade elétrica com o grau de orientação induzido por estiramento [83]. Estes efeitos são atribuído ao aumento da linearidade e planaridade das cadeias, favorecendo a deslocalização orbital ao longo do *backbone*.

Os efeitos característicos associados ao acionamento mecânico externo podem, ainda, apresentar assinaturas distintas para as regiões cristalinas ou amorfas presentes nos filmes poliméricos. Os domínios cristalinos podem ser reorientados preferencialmente na direção de estiramento, conforme discutido para outros sistemas poliméricos como o P3HT [84, 85], o que também leva a variações significativas da mobilidade eletrônica e da resposta ótica.

Neste capítulo descrevemos nosso estudo da morfologia de filmes de PPV sob ação mecânica externa

de estiramento uniaxial. O estudo foi motivado por resultados experimentais de comportamento ótico da absorção/luminescência com respeito à polarização da luz incidente/emitida nestes filmes quando estirados. Os resultados foram obtidos pelo Grupo de Polímeros Bernhard Gross/IFSC, e indicam luminescência com emissão polarizada preferencialmente na direção do eixo de estiramento, mesmo quando a absorção se dá na direção normal ao mesmo eixo. Este fenômeno pode ser útil ao desenvolvimento de polarizadores, e motivou a interação teórico/experimental.

Com base em estudos anteriores [86] de propriedades óticas de cristais ordenados de PPV, propusemos a existência de arranjo intermolecular tipo pilha- $\pi$ , não comum em filmes de PPV não derivado. Nossos resultados de morfologia sob estiramento, aqui apresentados, comprovam essa hipótese e indicam a possibilidade de desenho específico para emissões de luz.

## 4.1 Estiramento mecânico de PPV

Polímeros conjugados em sua fase condensada tipicamente apresentam regiões com arranjo cristalino e regiões amorfas. O efeito compartilhado nas propriedades óticas e elétricas destes sistemas sempre se apresenta como tema bastante desafiador, e mesmo o grau de cristalinidade de um filme orgânico é de difícil quantificação nas amostras; em grande parte das investigações experimentais existe um foco específico (ótica, transporte ou outro), de modo que não temos simultaneamente os dados estruturais da amostra estudada.

Aqui analisamos e interpretamos resultados experimentais do grupo de Polímeros Bernhard Gross do Instituto de Física de São Carlos (USP/IFSC) sobre filmes de PPV (de cerca de  $0.5\mu m$  de espessura) que são sintetizados sobre teflon, e estirados uniaxialmente até cinco vezes o seu comprimento original, ou seja,  $\lambda = (L - L_0)/L_0 = 4$ . Os filmes de PPV foram excitados por luz de 442nm (produzido por um laser He-Cd), com polarização controlada. A radiação emitida pelo filme por fotoluminescência é também coletada após passar por um polarizador, e a intensidade emitida total, integrada sobre todas as diferentes frequências irradiadas pelo filme excitado, é analisada segundo os diferentes ângulos de polarização definidos com respeito àqueles da radiação incidente.

Para facilitar a apresentação, define-se o eixo de estiramento como "paralelo"  $\parallel$ , mesmo antes de iniciado o procedimento mecânico, e como "normal"  $\perp$  o eixo no plano que define o filme mas perpendicular ao eixo de estiramento. Os resultados experimentais são apresentados na figura 4.1,

onde se registra a emissão fotoluminescente do filme, nas polarizações definidas pelo eixo angular ( $0, 180^\circ, 360^\circ$  – paralel;  $90^\circ, 270^\circ$  – normal), para luz incidente polarizada paralelamente (círculos sólidos) ou normal (círculos abertos) ao eixo de estiramento.

Vemos que para o filme isotrópico, não estirado, figura 4.1-a), a polarização da luz emitida segue fielmente a polarização da luz incidente, ou seja, máximos em  $(0, 180^\circ, 360^\circ)$  para incidência paralela  $I_{\parallel}$  e máximos em  $(90^\circ, 270^\circ)$  para incidência normal,  $I_{\perp}$ .

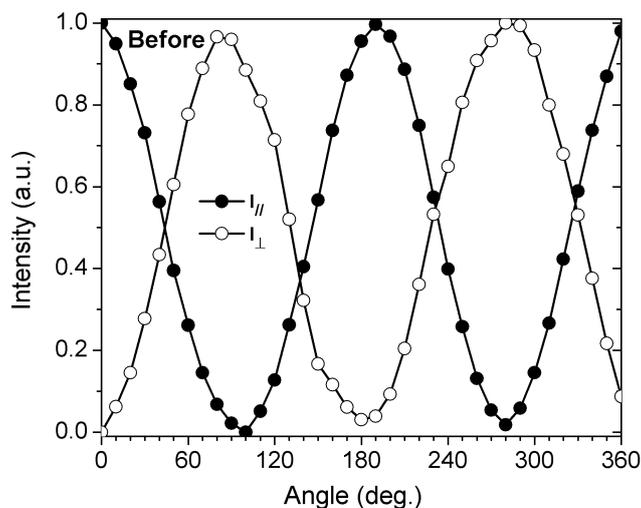
Após estirado o filme, figura 4.1-b), o mesmo padrão é mantido para a radiação emitida quando submetido à radiação polarizada  $\parallel$ , paralela ao eixo do estiramento, apresentando máximo na direção  $\parallel$  e mínimo na direção  $\perp$ , normal ao eixo de estiramento. Por outro lado, considerando-se a excitação do filme com radiação incidente polarizada na direção  $\perp$ , figura 4.1 b), o máximo na emissão passa agora a ocorrer preferencialmente na direção  $\parallel$ .

Resumindo, para o filme não estirado a emissão de luz ocorre com a mesma polarização imposta à radiação incidente. Esse comportamento nos diz que a luz é absorvida e emitida, na prática, pelo mesmo segmento conjugado sendo a interação luz/polímero selecionada paralelamente ao eixo de conjugação  $\pi$ , como é normal para cadeias isoladas, e em configurações específicas como discutimos a seguir. A emissão após o estiramento, entretanto, apresenta comportamento intrigante e nos leva a esta investigação.

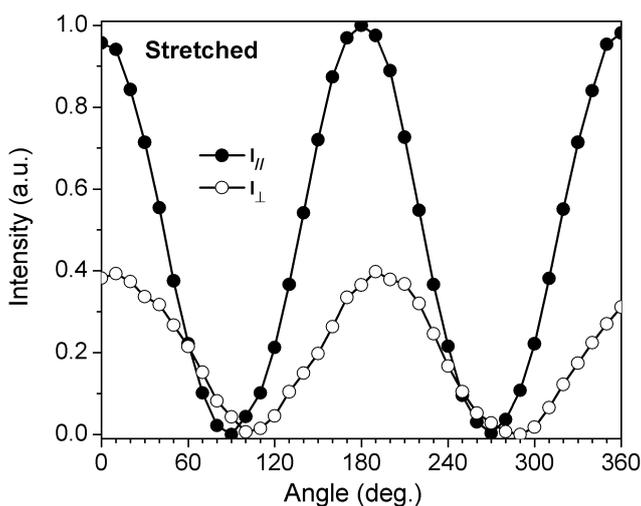
## 4.2 Discussão: absorção ótica em PPV em arranjos ideais

Nos referimos aqui aos cálculos *ab initio* de propriedades óticas de PPV, isolado e em empacotamentos cristalinos das referências [86, 87, 88, 89]. Iniciando pela cadeia isolada, vê-se da figura 4.2 (reproduzida da Ref. [86]) que, conforme o esperado, a absorção/emissão de luz ocorre apenas em polarização paralela ao eixo da cadeia. Na prática vemos da mesma figura ser intensa a atividade na direção da cadeia, habilitando a absorção de luz nesta direção sempre (independente do arranjo molecular considerado), consistindo de um exciton ativo direto (DA).

O cristal de PPV HB apresenta exciton ativo (DA) de intensidade significativa apenas com polarização na direção do eixo da cadeia. Existem excitons de polarização normal às cadeias, de transferência de carga (CT), mas de intensidade negligível. Encontra-se, ainda, um estado "escuro", ou seja inativo para a interação com a luz, a energia mais baixa, ao qual é possível a transferência da energia absorvida



(a)



(b)

Figura 4.1: Espectro de fotoluminescência (integrado) com respeito à polarização da luz emitida (no eixo horizontal), obtidos para o filme de PPV para duas direções de polarização da radiação incidente:  $I_{\parallel}$ , polarização alinhada com a direção de estiramento, e  $I_{\perp}$  polarização perpendicular à direção de estiramento do filme. (a) espectro coletado antes do estiramento; (b) depois de uma taxa de estiramento de  $\lambda = 4.0$ , os ângulos também são medidos em relação à direção definida pelo estiramento.

e que nessa configuração não será emitida como luz. Desta maneira, no arranjo HB a luminescência é fortemente suprimida, sendo a energia de excitação ótica transformada em fônons.

Por sua vez o PPV no arranjo  $\pi$ -S tem, além do primeiro exciton DA ativo, um modo excitônico

também ativo CT, ou seja envolvendo cadeias vizinhas, em energia pouco mais alta que o exciton na direção da cadeia, e de intensidade, embora menor, não negligível. Assim, a absorção de fótons polarizados em orientação perpendicular à direção da cadeia é em princípio possível pelo exciton CT, com seu decaimento e emissão através do modo DA na direção da cadeia.

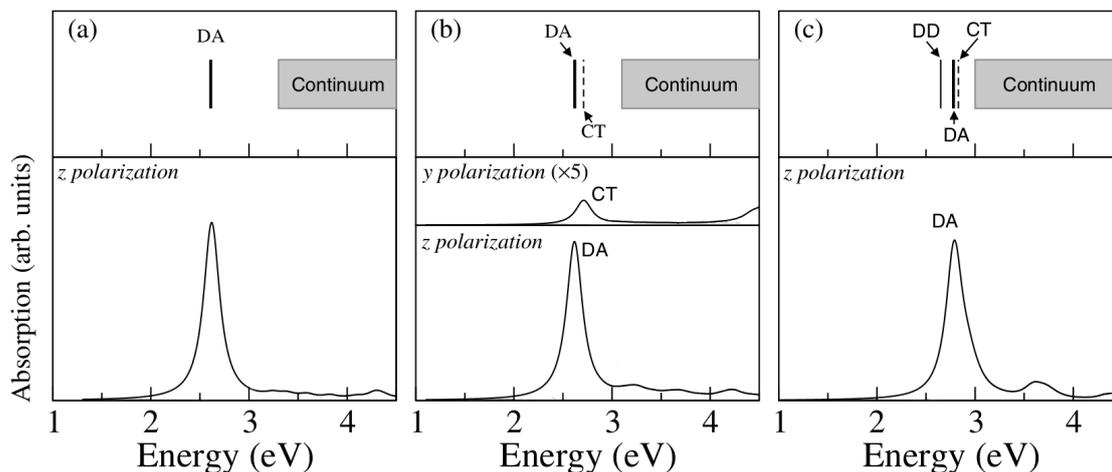


Figura 4.2: Espectros de absorção calculados para diferentes polarizações por métodos de primeiros princípios na Ref. [86]. A direção da cadeia é a direção  $z$ , a direção da pilha no cristal  $\pi$ -S é  $y$ . (a) cadeia isolada, modo direto ativo (DA) na direção da cadeia; (b) cristal de PPV em pilha  $\pi$ , dois modos excitônicos ativos: na direção da cadeia (ativo direto, DA) e na direção da pilha (menor intensidade mas ativo, CT – transferência de carga); (c) cristal de PPV *herring bone*, um exciton direto ativo na direção da cadeia, um exciton inativo (DD, *direct dark*) de energia mais baixa. O exciton CT de intensidade desprezível.

### 4.3 Análise de morfologia

Este trabalho tem foco na morfologia, e de modo a explorar a geração de domínios locais cristalinos nas regiões amorfas realizamos, então, a simulação do estiramento mecânico a partir de modelos de filmes de amorfos de PPV.

Os filmes são construídos a partir de oligômeros de 25 unidades de fenil-vinil, terminado por uma unidade fenil (*phenyl-capped*), totalizando 26 anéis e 25 unidades vinil (P26V25). São incluídos 40 oligômeros dispostos inicialmente em 4 camadas (14480 átomos), em um arranjo inicial de baixa densidade. Esse modelo é então condensado conforme o procedimento exposto na seção 2.2, com temperatura de simulação de 300K empregada ao longo do processo. A densidade desse sistema é de

cerca de  $1.0 \text{ g/cm}^3$ , conforme apresentado no gráfico 2.4 da seção 2.2.

O procedimento de estiramento, descrito na seção 2.2, foi então realizado sobre este filme. Os resultados para estiramento em duas direções distintas de um mesmo filme são análogos sob o aspecto estatístico e se considerados modelos distintos as tendências também apresentam resultados compatíveis. Assim, os resultados apresentados correspondem a um único filme, representado na figura 4.3 em imagens correspondentes às configurações não estirada,  $\lambda = 0$ , e estirada com  $\lambda = 0.5$ .

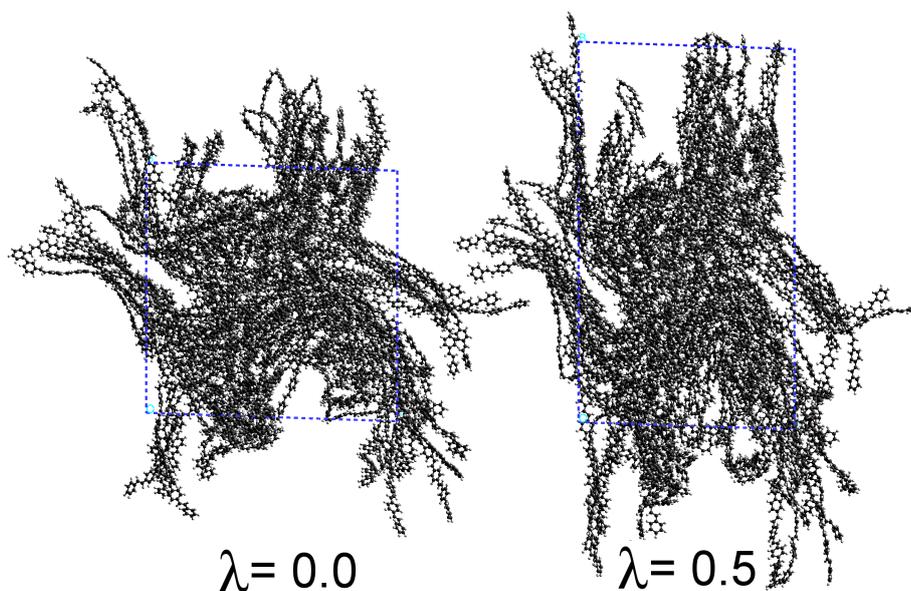


Figura 4.3: Diferentes imagens do condensado amorfo de PPV, obtidas ao longo da simulação de estiramento na configuração não estirada e estirada a  $\lambda = 0.5$ . As cadeias são representadas sem condições periódicas de contorno, a célula unitária está representada em azul.

A evolução do alinhamento das cadeias pode ser acompanhada, através das imagens para as diferentes taxas de estiramento consideradas, com o uso de função de correlação construída entre anéis vizinhos de uma mesma cadeia.

Seja  $\mathbf{r}_{ij}$  o versor unitário entre anéis vizinhos (ligados) e a direção  $\mathbf{s}$  de estiramento, o produto escalar  $\langle \mathbf{r}_{ij} | \mathbf{s} \rangle$ , portanto, mede o grau de orientação com a direção  $\mathbf{s}$ :  $\langle \mathbf{r}_{ij} | \mathbf{s} \rangle = \pm 1.0$  indica paralelismo entre o segmento de cadeia e a direção de estiramento;  $\langle \mathbf{r}_{ij} | \mathbf{s} \rangle = 0.0$  s corresponde ao arranjo ortogonal. O gráfico da distribuição dos módulos  $|\langle \mathbf{r}_{ij} | \mathbf{s} \rangle|$  para os diferentes passos de estiramento (não estirado,  $\lambda = 0.5$  e  $\lambda = 1.0$ ) é apresentado na figura 4.4(a).

Vemos que no filme condensado original (*i.e.* antes do estiramento), temos uma distribuição

homogênea da orientação dos vetores  $\mathbf{r}_{ij}$  com respeito à direção de estiramento vista pela distribuição praticamente constante do módulo  $|\langle \mathbf{r}_{ij} | \mathbf{s} \rangle|$ . Na medida em que se dá o estiramento, por sua vez, observamos um aumento muito significativo do alinhamento levando ao aparecimento de um pico em  $|\langle \mathbf{r}_{ij} | \mathbf{s} \rangle| = \pm 1.0$  correspondente ao arranjo paralelo ou quase-paralelo entre segmentos de cadeia e a direção de estiramento.

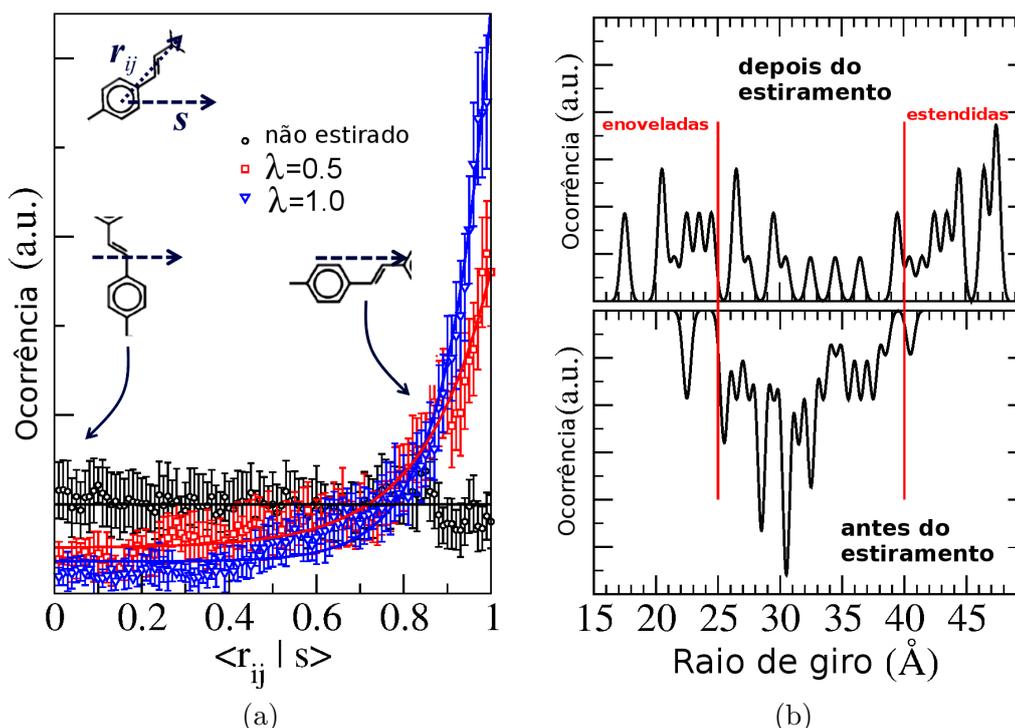


Figura 4.4: a) Para diferentes taxas de estiramento (não estirado,  $\lambda = 0.5$  e  $\lambda = 1.0$ ) evolução da distribuição do produto escalar  $\langle \mathbf{r}_{ij} | \mathbf{s} \rangle$  dos vetores construídos entre centros de anéis consecutivos  $\mathbf{r}_{ij}$  e o vetor unitário que define a direção do estiramento,  $\mathbf{s}$ . As barras de erro são obtidas considerando o ensemble térmico das configurações tomado ao longo da dinâmica para o sistema nas taxas de estiramento consideradas. b) Evolução do raio de giro,  $R_g$ , para a amostra simulada antes do estiramento (painel inferior) e após estiramento  $\lambda = 1.0$ . Nestes gráficos um alargamento gaussiano de  $0.1\text{\AA}$  é utilizado para efeito de visualização.

Face à geometria intrincada destas cadeias no amorfo, não é possível afirmar que as todas as cadeias estão passando a um arranjo onde estejam lineares e alinhadas na direção de estiramento. Está havendo, antes, o alinhamento de segmentos das mesmas. Exemplo disso é apresentado na figura 4.5, de duas cadeias que se comportam de maneira distinta ao longo do estiramento: uma evolui para geometria estendida, outra evolui para geometria ainda mais enovelada. Como se vê nesta figura, mesmo as cadeias enoveladas apresentam trechos que se alinham com a direção de estiramento.

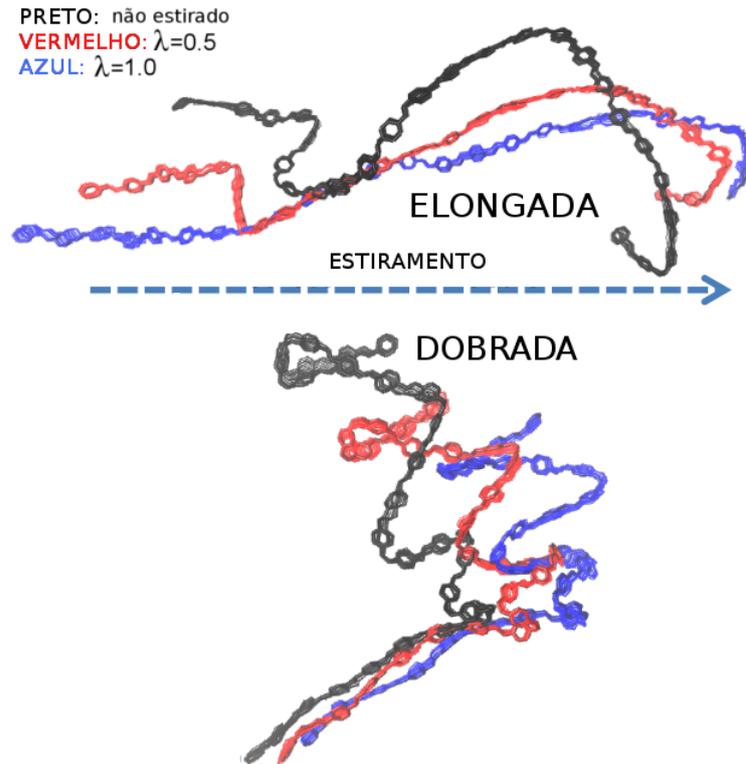


Figura 4.5: Para duas cadeias: Imagens térmicas (superpostas) tomadas à diferentes taxas de estiramento,  $\lambda = 0, 0.5$  e  $1.0$ . A cadeia de cima (Elongada) evolui para a geometria estendida ( $R_g$  crescente), a de baixo para a geometria enovelada (ou Dobrada) ( $R_g$  decrescente).  $R_g$ : equação 4.1. A direção de estiramento é representada e a orientação das cadeias em relação à ela no interior do filme é preservada.

A análise da evolução de geometria molecular é acompanhada a partir de outra função de correlação envolvendo parâmetros geométricos simples, definidos em termos dos anéis. A estrutura enovelada ou estendida das cadeias, tomadas individualmente, pode ser considerada a partir do Raio de Giro (*radius of gyration*, [90]),  $R_g$  de cada molécula,

$$R_g^2 = \left\langle \frac{2}{N(N-1)} \sum_{i>j} \mathbf{r}_{ij}^2 \right\rangle \quad (4.1)$$

no qual  $N$  corresponde ao número de anéis da cadeia. Uma cadeia com baixo  $R_g$  significa uma cadeia bastante enovelada e valores maiores aproximam-se de um limite característico da cadeia completamente estendida. O limite para cadeias com 26 oligômeros é de aproximadamente  $50 \text{ \AA}$ . A distribuição de valores de  $R_g$  para diferentes taxas de estiramento, ao longo das imagens térmicas adquiridas nestas etapas, é apresentada na figura 4.4(b).

Vemos que de um padrão inicial – em que não se atinge a linearidade e temos uma distribuição concentrada em torno de um valor de raio de giro médio ( $\sim 30\text{\AA}$ ), o sistema passa a apresentar com o estiramento um padrão bastante uniforme ao longo dos valores acessíveis para  $R_g$ , onde temos tanto moléculas com alta taxa de alongamento (acima de  $40\text{\AA}$ ), como aquelas bastante enoveladas, (abaixo de  $25\text{\AA}$ ).

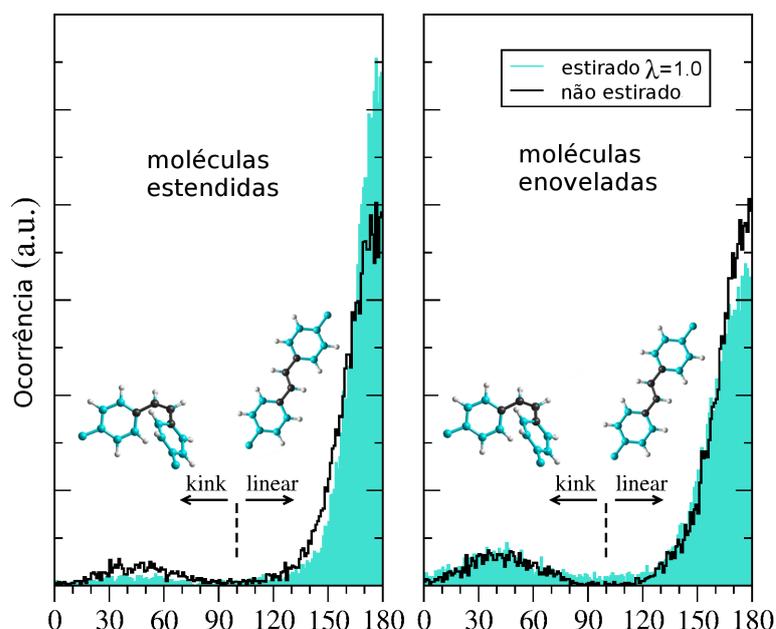


Figura 4.6: Comparação de distribuições médias dos ângulos diedrais, definidos usando os átomos de carbono das unidades vinileno e dos carbonos C\_A dos fenílenos. Os histogramas são calculados sobre as imagens térmicas para as diferentes taxas de estiramento: Estirado – sombreado, não-estirado – linha. Consideramos separadamente os dois conjuntos de cadeias: as que estendem (gráfico da esquerda), e as que enovelam (direita). Deformações locais do tipo cotovelo (*kink*) ocorrem abaixo de  $90^\circ$ , segmentos tendencialmente retos aparecem acima deste valor.

As moléculas enoveladas e estendidas comportam-se de maneira bastante distinta com respeito à evolução de sua estrutura geométrica. Assim, a análise morfológica pode ser realizada separadamente sobre o conjunto de moléculas que estendem (aumentam  $R_g$ ) e aquelas que enovelam (diminuem  $R_g$ ). Esse procedimento traz mais clareza à análise estatística. Desta forma, utilizamos o aumento ou diminuição de  $R_g$  como um filtro para esses dois conjuntos de moléculas no interior do amorfo.

Um exemplo de quantidade sensível a essa análise é a ocorrência de defeitos do tipo "cotovelo" (*kink*) entre dois anéis consecutivos. A presença do vinil entre anéis faz com que o backbone desta molécula tenha um comportamento mecânico muito característico, e a ocorrência desta distorção é frequente.

O ângulo diedral construído com os átomos de carbono ligados ao vinil e os dois átomos de carbono do vinil pode ser utilizado para avaliar um segmento reto e um segmento dobrado, conforme representado nos diagramas da figura 4.7. Identificamos que sempre que temos a mudança na direção da cadeia há uma distorção do vinil, e para os trechos onde há formação de *kink* temos este ângulo diedral assumindo valores menores que  $90^\circ$ . Valores acima de  $180^\circ$  para este ângulo diedral correspondem à segmentos que, embora não sejam exatamente lineares, preservam a direção da cadeia.

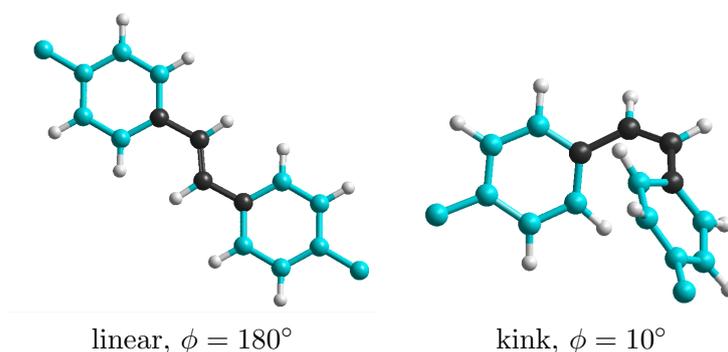


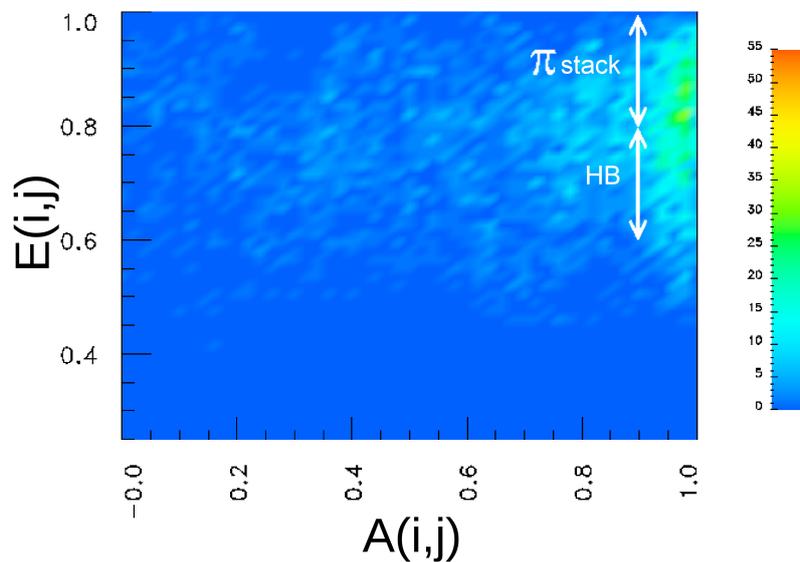
Figura 4.7: A mudança da direção do eixo da cadeia de PPV é sempre acompanhada das distorções do vinil. O ângulo diedral apresentado medido na unidade vinileno (átomos representados em preto) pode, então, ser utilizado para medir as distorções locais na linearidade da cadeia. Acima para o arranjo ideal linear de um segmento de cadeia, e para um segmento de cadeia onde ocorre o *kink* retirado do amorfo, cujo ângulo diedral no vinileno é de  $10^\circ$ .

Na figura 4.6 apresentamos para os diferentes conjuntos de moléculas, estendido e enovelado, as distribuições do ângulo diedro sobre o radical vinil antes do estiramento e depois do estiramento de  $\lambda = 1.0$ . Vemos que os oligômeros do conjunto daqueles que se estendem tendem a apresentar redução dos defeitos do tipo *kink* e aumentar a população de segmentos lineares. Por sua vez o conjunto complementar, de moléculas enoveladas, tende a manter a quantidade de defeitos *kink*, ou seja os "nós" que realizam mantêm-se fechados.

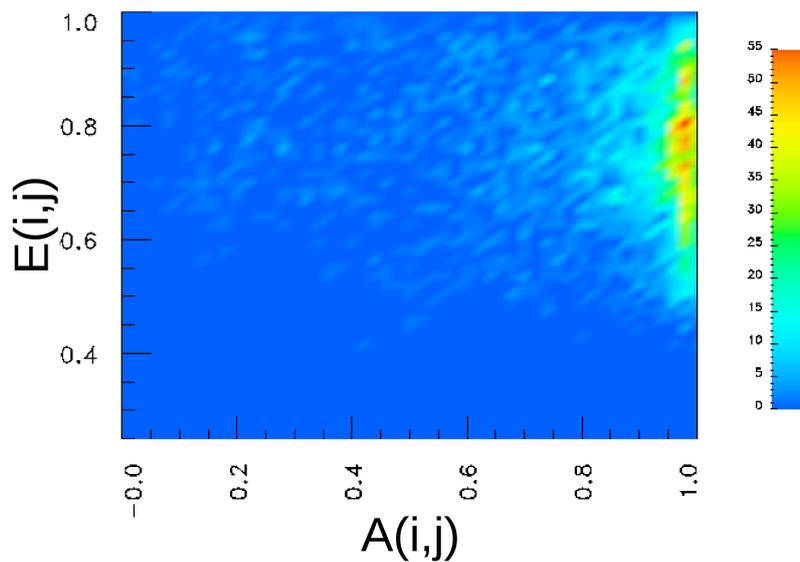
Por fim, recorreremos à caracterização do empacotamento por meio das funções de correlação  $A(i, j)$  e  $E(i, j)$  definidas na seção 2.3.1. Para as imagens térmicas do filme não-estirado e após o estiramento de  $\lambda = 1.0$ , construímos o diagrama da figura 4.8. São consideradas apenas as moléculas que se estendem ao longo do processo de estiramento (Rg crescente).

Vemos que para o filme não estirado temos já uma preferência para o alinhamento parcial (mero a mero) das cadeias. Com o estiramento essa preferência se torna mais intensa, nos setores  $\pi$ -S e HB. A ocorrência desses arranjos pode ser correlacionada com os resultados do espectro de absorção/emissão

apresentado anteriormente.



(a)  $\lambda = 0.0$



(b)  $\lambda = 1.0$

Figura 4.8: Histogramas construídos no plano  $E(i,j) \times A(i,j)$  das funções de correlação para todos pares  $(i,j)$  de grupos fenil-vinil em um raio de corte de  $5\text{\AA}$ . (a) filme não estirado; (b) filme estirado,  $\lambda = 1.0$ . Nestes histogramas são contabilizadas apenas as cadeias que estendem ao longo do estiramento ( $R_g$  crescente). Os setores correspondentes aos arranjos morfológicos, HB e  $\pi$ -S, estão indicados para o diagrama do filme não-estirado.

## 4.4 Conclusões parciais

Em resumo, vemos que nossa simulação apresenta dois aspectos importantes e normalmente não discutidos na literatura. Primeiramente, a ocorrência de defeitos de conjugação tipo "kink", uma configuração que não está relacionada à torção entre anéis fenil (mais comumente considerado como distorção estrutural) nem a desvios *trans-cis*. Trata-se de um defeito tipicamente tridimensional que favorece potencialmente a formação de "nós" entre cadeias no condensado.

Mais relevante aqui, vemos o aparecimento natural do arranjo  $\pi$ -S, que vai ao encontro de nossa proposta sobre a origem das propriedades óticas de orientação da emissão polarizada na direção do estiramento. O rearranjo local  $\pi$ -S possibilitaria o surgimento de modos excitônicos vindos do acoplamento inter-cadeias [86] como para o caso  $\pi$ -S ideal.

Assim, a absorção poderia se dar na direção  $\perp$ , pelo exciton CT, e passar à emissão pelo exciton DA. Isso pode ocorrer na medida em que este apresenta energia mais baixa. O exciton DA é polarizado na direção do eixo da cadeia, que, como vimos, corresponde ao alinhamento preferencial com o eixo de estiramento  $\parallel$ .

Além disso, vemos também a formação de arranjos HB, que absorvem somente na direção  $\parallel$  (como para cadeias isoladas) mas tem a característica de emissão proibida. Isso justifica ainda a redução no total de emissão do filme. Desta forma, este alinhamento e empacotamento causado pela tensão uniaxial reduz a intensidade de fotoluminescência, mas permite a escolha de polarização da radiação emitida.

## Capítulo 5

# Estudo de formação de filmes e blendas P3HT:C60

### 5.1 Modelos amorfos de P3HT e P3HT:C60

Nas heterojunções de volume P3HT:PCBM ocorre a separação de fases com a formação de domínios polímero/PCBM, de comprimentos característicos semelhantes ao comprimento de difusão dos excitons no polímero (10nm para o P3HT) [19]. Essa separação em domínios (fase bicontínua), com ampla área interfacial, favorece o contato entre as espécies doadoras e aceitadoras potencializando a dissociação do par e-h conforme já comentado.

O arranjo da BHJ é conseguido, em geral, durante a síntese, a partir de poucos segundos de um procedimento de aquecimento do filme a 150°C [19]. Antes do tratamento térmico a preparação dos filmes é realizada experimentalmente por meio dos métodos de *casting*, ou *spin coating*.

P3HT e PCBM são solúveis em solvente polar (normalmente empregando-se clorobenzeno), sendo dissolvidos e misturados segundo a proporção de massa que se deseja. A mistura é depositada (*casting*) sobre uma superfície, tipicamente PDOT-PSS, e para que recubra uniformemente a área de substrato disponível (rompendo a tensão superficial intrínseca à gota depositada) emprega-se usualmente a rotação da amostra *spin casting*. O solvente é então evaporado, resultando sobre o substrato a camada ativa com ambos materiais misturados, que pode passar assim pelos ciclos de tratamento térmico.

A composição em massa da mistura doador:aceitador que otimiza as propriedades resultantes da camada ativa é estabelecida, principalmente, através de testes experimentais. Em alguns sistemas

Tabela 5.1: Quantidades de átomos e moléculas vinculadas pelas proporções  $f$  de massa no interior do filme em nosso modelo, para 20 (15040 átomos) e 40 (30080 átomos) moléculas de OHT30.

$f$ ( $M_{OHT30} : M_{C60}$ )	$n_{P3HT}$	$n_{C60}$	total de átomos
1:1	40 20	250 125	45080 22540
1:2	40 20	3126 1563	217640 108820
1:3	40 20	4690 2345	311420 155680
1:4	40 20	6253 3126	405200 202600

as proporções da mistura podem estar por volta de 1:1, entretanto, para uma grande variedade de sistemas híbridos envolvendo derivados de fulereno, a fração otimizada fica mais próxima a 1:4 (com maior abundância em massa para o derivado de fulereno) [91]. Para uma heterojunção construída com um derivado pBTTT, a eficiência da conversão de luz em portadores de carga com o uso da proporção 1:4 é de 2.35%, em comparação com a notavelmente baixa eficiência de 0.16%, para a proporção 1:1 [91].

Recentemente a proporção de 3:2 [24] foi vista como limite mínimo para a ocorrência de suficiente dissociação excitônica, e supõe-se que essa proporção em massa corresponderia ao limite para ocorrência da separação em fases suficientemente definidas de doador e aceitador.

Em nossas simulações empregaremos oligômeros de 30 unidades de hexiltiofeno, OHT30 (ao qual também nos referiremos por P3HT) e moléculas de C60. A massa molecular do C60 é bem mais baixa que a do oligômero,  $m_{OHT30}/m_{C60} = 6.25$ . Assim, as proporções do número de moléculas de C60 necessárias para um sistema híbrido com um dado número fixo de moléculas de P3HT é dado por:  $n_{C60} = (6.25/f)n_{OHT30}$ , para  $f = M_{OHT30} : M_{C60}$ . Resumimos alguns casos particulares na tabela 5.1.

Optamos pela simulação de células de até 50mil átomos, de modo que não pretendemos cobrir a diversidade morfológica global de um modelo que contemple dois domínios completos. Focamos no estudo de efeitos locais que são relativamente independentes da abundância relativa total, como: arranjos de primeiras vizinhanças no interior de cada fase, arranjos na interface, e arranjo de moléculas interdifundidas. Dessa forma, podemos nos restringir à proporções de 1 : 1 (modelo com 45mil átomos), e que, ainda assim, estão um pouco acima da proporção mínima da fase de C60.

Desenvolvemos para estudo quatro modelos diferentes de amorfos utilizando a metodologia exposta anteriormente, com o procedimento de condensação das células realizado a 300K para todos eles. A

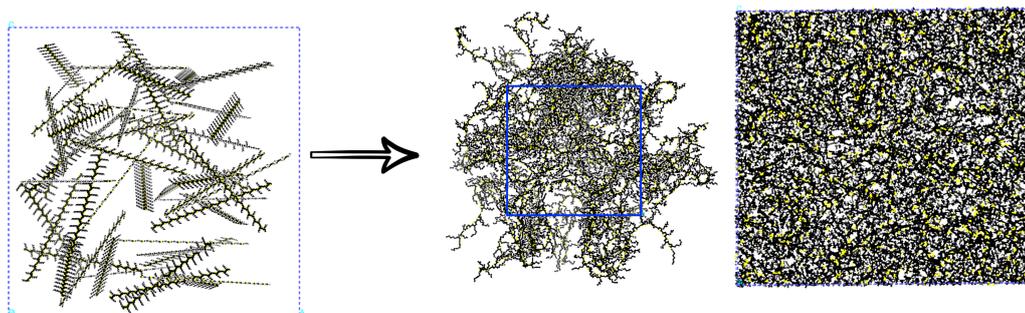
descrição de cada modelo é resumida na tabela 5.2, e imagens das células unitárias desses modelos estão ilustradas nas figuras 5.1 e 5.2.

Tabela 5.2: Descrição dos modelos de células estudados neste trabalho

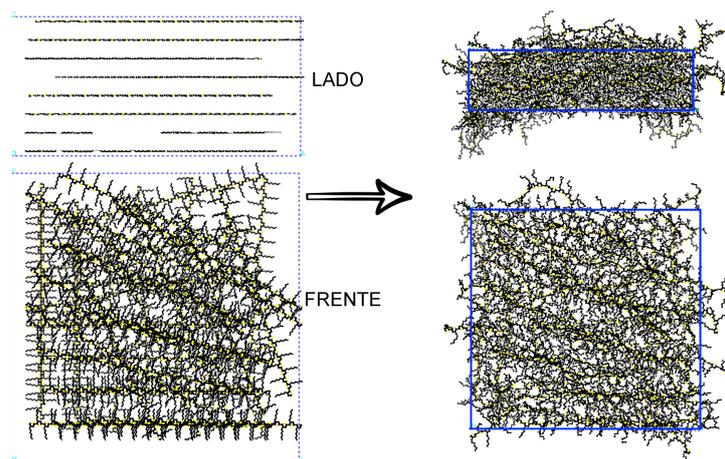
P3HT	Isotrópico: amorfo de OHT30 com desordem isotrópica (50 cadeias) Camadas: amorfo de OHT30 com cadeias inicialmente dispostas em camadas (40 cadeias)
P3HT:C60 – Segregado	amorfo com estrutura de O3HT:C60 – Segregado (inicialmente) (40:250 moléculas, 1:1 em massa)
P3HT:C60 – Aleatório	amorfo com blenda OHT30:C60 (mesmo número de moléculas que o modelo Segregado)

Os modelos puros de P3HT (Modelos 1, A e B) diferem entre si pela disposição inicial das moléculas. No P3HT – Isotrópico temos as moléculas dispostas isotropicamente nas 3 dimensões no interior da supercélula inicial de baixa densidade, figura 5.1. Neste modelo temos 50 oligômeros de 30 monômeros, totalizando 37600 átomos no interior da supercélula.

No P3HT – Laminar a célula inicial é construída com as moléculas sendo dispostas em 8 camadas, cada uma com 5 oligômeros com distância inicial entre as camadas de 10Å. Em cada camada as moléculas orientam-se aleatoriamente no plano. Comparadas entre si, as camadas assumem orientações distintas, conforme se vê na figura 5.1. Neste modelo temos 40 oligômeros de 30 anéis cada, totalizando 30080 átomos no interior da supercélula. O ordenamento em camadas faz com que haja interdigitação entre cadeias vizinhas.

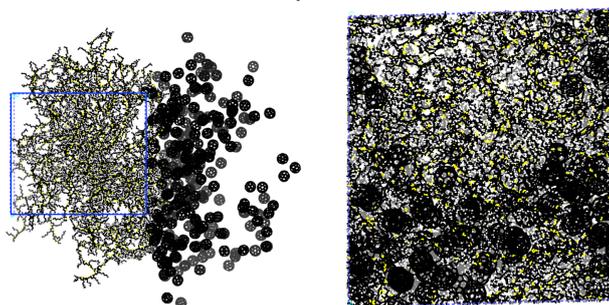
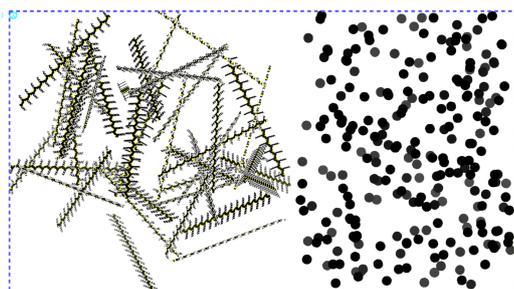


P3HT – Isotrópico

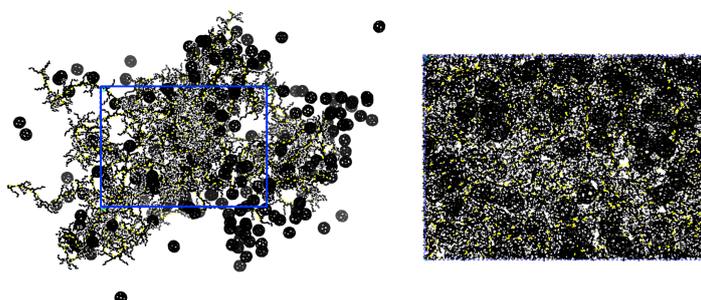
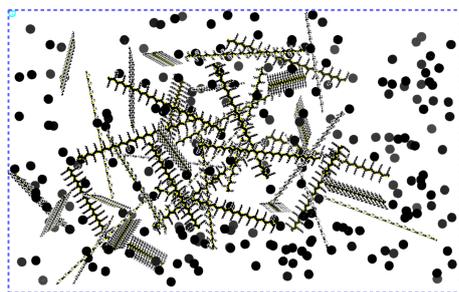


P3HT – Laminar

Figura 5.1: Imagens dos modelos amorfos de P3HT. P3HT – Isotrópico: Cadeias inicialmente dispostas aleatoriamente em todas as direções. À esquerda o modelo inicial, à direita a representação dos modelos equilibrados no volume, respectivamente, sem e com condições periódicas impostas na representação dos átomos. P3HT – Laminar: Cadeias inicialmente dispostas aleatoriamente em camadas (menor desordem). À esquerda são apresentadas as vistas de topo e de lado da célula. À direita imagens de topo e lado do filme condensado equilibrado.



P3HT:C60 – Segregado



P3HT:C60 – Aleatório

Figura 5.2: Modelos híbridos P3HT:C60. P3HT:C60 – Segregado, acima: filme inicial, abaixo: filme equilibrado, em vistas sem condições periódica sobre os átomos e com condições periódicas (vista de topo que evidencia a ocorrência de agregação da fase de C60); P3HT:C60 – Aleatório, modelo construído com a distribuição uniforme e isotrópica das moléculas e oligômeros. Modelo inicial acima, abaixo as vistas sem e com imposição de condições periódicas sobre os átomos na célula unitária (na qual é visível a ocorrência de segregação).

A região amorfa de hexiltiofeno tem densidade de  $1.0g/cm^3$ , a presença de C60 faz com que a densidade do condensado possa chegar ao valor de  $1.15g/cm^3$ . Nos modelos 2 e 3, figura 5.2, temos a proporção em massa de 1:1 de moléculas de P3HT e C60. Nestes modelos temos por célula unitária 40 oligômeros de 30 anéis de hexiltiofeno e, 250 moléculas de C60, totalizando 45080 átomos no interior da supercélula.

O P3HT:C60 – Segregado foi gerado inicialmente a partir da separação espacial entre as fases de P3HT e C60, com desordem isotrópica em ambas as fases. Após a condensação nota-se visualmente, alguma interpenetração dos dois domínios, figura 5.2, porém com segregação. O modelo P3HT:C60 – Aleatório foi gerado sem que houvesse a restrição a domínios distintos para polímero e C60, conforme visto na figura 5.2. Neste modelo não existe segregação inicial em fases, entretanto, visualmente, nota-se que há alguma agregação para o modelo após a equalização de volume.

Nas seções seguintes apresentaremos o estudo da morfologia que será dividido entre os estudos da morfologia intracadeia, da morfologia dos domínios de C60 e do arranjo morfológico entre as moléculas de C60 e o oligômeros de hexiltiofeno.

## 5.2 Análise de Morfologia

### 5.2.1 Análise intracadeia

Utilizando o mapa  $(\theta, \varphi)$ , introduzido na seção 2.3.2, construímos o histograma (bi-dimensional) apresentado na figura 5.3 para todos os pares adjacentes de anéis sobre cada um dos modelos estudados. São considerados na composição dos diagramas todos os pares de anéis de todas as cadeias durante toda a dinâmica com 100 imagens adquiridas. O filme isotrópico apresenta sinal mais intenso em virtude de sua maior quantidade de cadeias (50) em comparação com os demais.

Em todos os diagramas nota-se a concentração de arranjos preferencialmente em torno de  $\theta = 90 \pm 30$ , que é característico de distorções locais da geometria da cadeia com torção e concavidade (modelos CcOA e CcOÃ, segundo a nomenclatura na seção 2.3.2). A esses valores são compatíveis torções em torno dos ângulos  $50^\circ$  e  $130^\circ$ .

Da mesma maneira, é comum às cadeias de todos os sistemas a baixa probabilidade de ocorrência de torções extremas  $\varphi = 90^\circ$ , assim como é de se esperar que a distorção extremal de kink  $90^\circ$  ( $\theta = 0, 180^\circ$  &  $\varphi = 90^\circ$ ) seja inexistente em virtude de serem energeticamente desfavoráveis.

Vemos que existem variações de padrão em forma de "borboleta". Notadamente o P3HT – Laminar, de desordem em camadas, mantém valores de  $\theta$  preferencialmente acima de  $90^\circ$ . Esse setor do gráfico está associado ao arranjo preferencial quase antiparalelo. Assinatura também vista, embora não com tamanha prevalência, para o filme puro com desordem isotrópica, P3HT – Isotrópico.

A concentração preferencial das estatísticas de orientação entre anéis está no interior "do cone" representado em linhas pretas verticais nos gráficos, que usamos para orientar a análise. O favorecimento da configuração aberta-alternada (OA) reflete-se na alta ocorrência de orientação de  $\varphi$  entre  $120$  e  $130^\circ$  na região próxima ao centro. A tendência de fuga da linha  $\theta = 90^\circ$  por desvios de  $\pm 15^\circ$  indica presença de concavidade local.

Vemos que o filme P3HT:C60 – Aleatório apresenta mais ocorrências de arranjos fora da região central delimitada pelo cone, ou seja, distorções mais pronunciadas. Adiante veremos que neste modelo há presença de maior quantidade de moléculas de C60 difundidas no domínio do P3HT em comparação com o filme P3HT:C60 – Segregado. No próximo capítulo deste trabalho, avaliamos a ocorrência de localização e desordem energética nos estados eletrônicos dos oligômeros, em termos do arranjo intramolecular desordenado que emerge destes modelos de alta desordem configuracional.

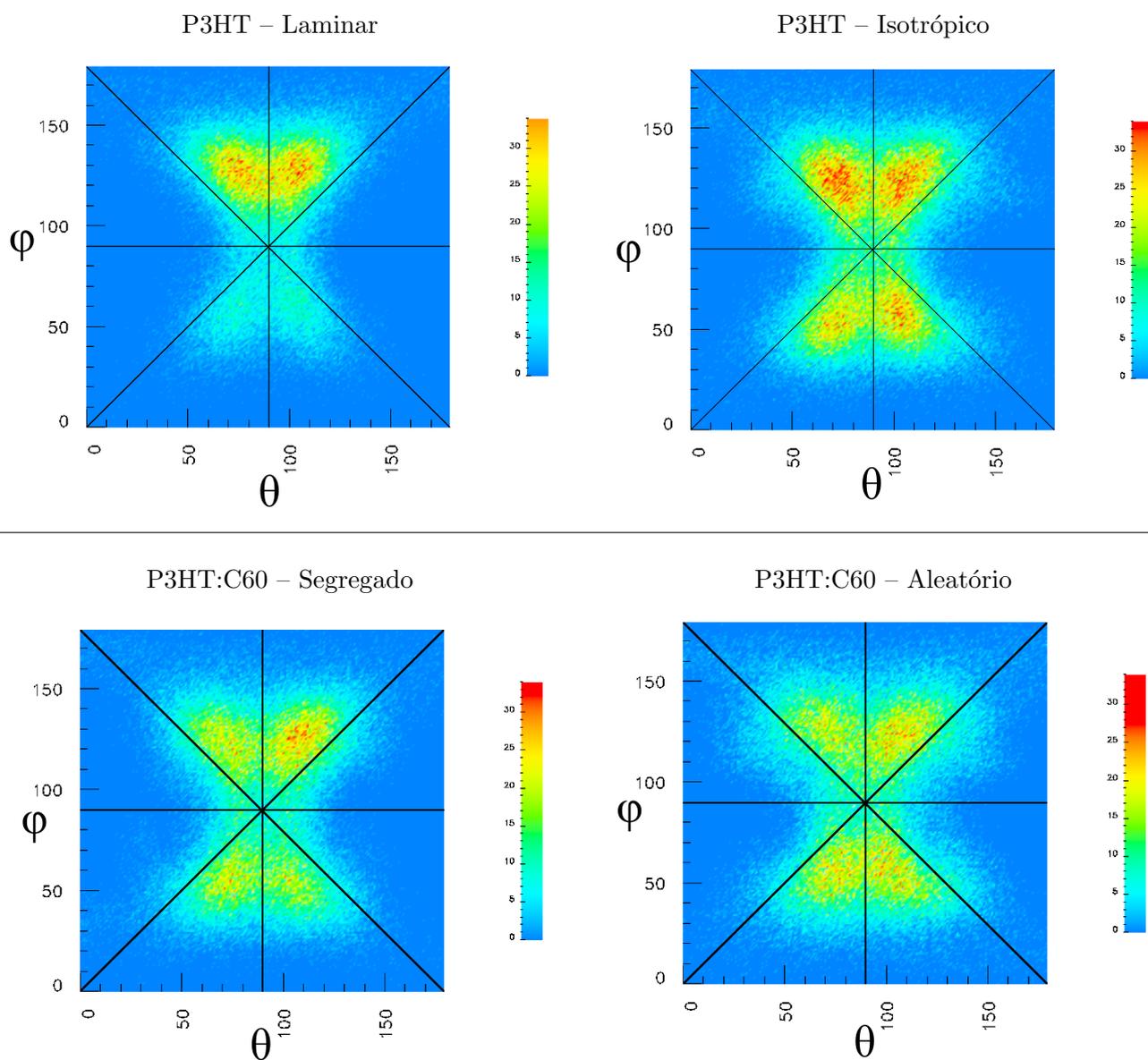


Figura 5.3: Histograma de ocorrências dos ângulos  $(\theta, \varphi)$ , seção 2.3.2, para os pares adjacentes de anéis de tiofeno calculadas para todas as imagens térmicas dos oligômeros dos modelos simulados.

### 5.2.2 Análise C60×C60 e C60×P3HT

A distribuição das distâncias radiais (*Radial Distribution Function*, RDF),  $D(r)$ , consiste da contagem de moléculas à distância  $r$ , descontado o fator  $1/4\pi r^2$  para correção do efeito volumétrico. Nos cristais  $D(r)$  assume a forma de picos em virtude do arranjo regular. Considerando-se  $D(r)$  calculada entre os centros das moléculas de C60, para o cristal ideal fcc otimizado pelo NUFF (temperatura nula), temos a estrutura de picos azuis da figura 5.4.

A RDF calculada para os sistemas P3HT:C60 Segregado e Isotrópico, calculada entre moléculas de C60 é apresentada na figura 5.4, os dois gráficos podem ser comparados entre si diretamente (mesma normalização). A distância de primeiros vizinhos apresenta boa concordância com o valor correspondente à estrutura cristalina fcc otimizada pelo NUFF, sendo maior devido à temperatura não nula.

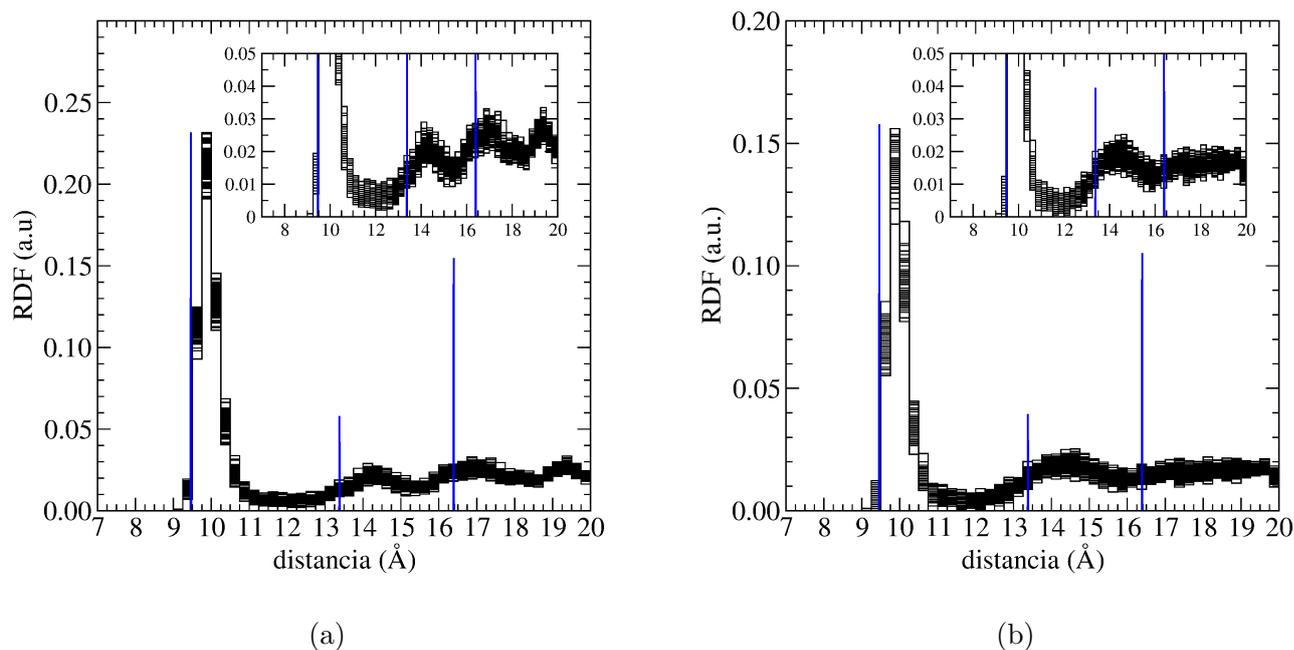


Figura 5.4: Superposição das RDFs entre os centros das moléculas de C60, para cada uma dos 100 imagens térmicas (histogramas em linhas pretas superpostas). Em azul os picos para a estrutura fcc otimizada pelo NUFF. a) P3HT:C60 – Segregado ; b) P3HT:C60 – Aleatório. A normalização é a mesma para os histogramas. O raio da molécula de C60 é de 7Å.

No P3HT:C60 – Segregado notamos o aparecimento de picos de segunda à quarta vizinhança. Se a diferença no raio de primeira vizinhança entre este amorfo e o cristal é de pouco menos de 1Å, os

raios de vizinhança maior diferem por mais de  $1\text{\AA}$ ; Por sua vez, a distância de segunda vizinhança no modelo de mistura aleatória é ligeiramente maior que no modelo de mistura segregada.

Portanto, mesmo no modelo aleatório, temos alguma segregação de fase. Entretanto, há uma proporção de C60 difundida no meio de P3HT, o que torna os modelos bastante atraentes para comparação entre si, por se tratarem de casos distintos do ambiente molecular. Um mais próximo de uma interface P3HT:C60 (modelo Segregado), e outro de uma região um pouco mais distante (modelo Aleatório).

Com respeito às distâncias entre os anéis do P3HT e as moléculas de C60, a existência de moléculas de C60 difundidas no meio polimérico apresenta o efeito inverso com respeito ao pico de primeira vizinhança do gráfico anterior, ou seja: O pico de primeira vizinhança da RDF C60–*anel de tiofeno*, passa a ser mais intenso no sistema que tem moléculas difundidas, já que geometricamente essa molécula é mais acessível ao polímero. Isso pode ser visto comparando-se diretamente os gráficos da figura 5.5. Ambos os modelos têm como distância mais provável de se encontrar anéis a  $4\text{\AA}$  da superfície do C60. A estrutura de organização do C60 no domínio agregado comparece nesta RDF na maior intensidade de oscilações.

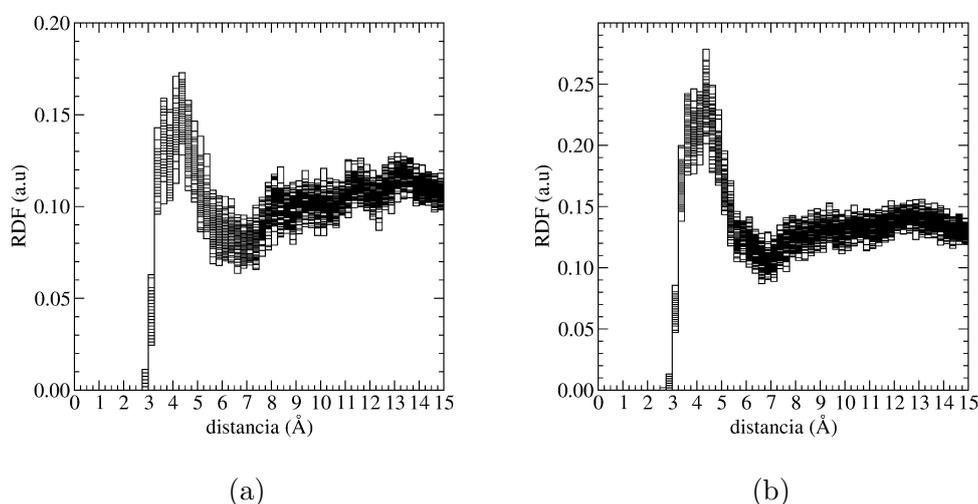


Figura 5.5: Superposição das RDFs calculada entre os centros das moléculas de C60 e o centro dos anéis de tiofeno do P3HT, para cada um dos 100 frames térmicos (histogramas em linhas pretas superpostas). a) P3HT:C60 – Segregado ; b) P3HT:C60 – Aleatório. Descontamos  $3.5\text{\AA}$  do raio do C60. As distribuições têm a mesma normalização.

Focalizando o par oligômero–C60 (correspondente à distância anel–C60 até o primeiro pico na RDF

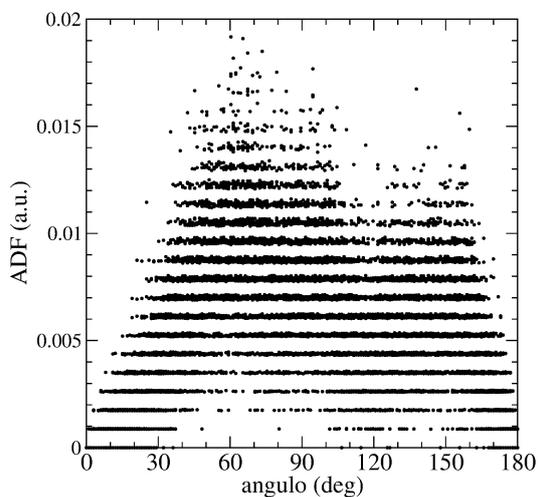
entre C60 e tiofeno, da figura 5.5), passamos à distribuição das orientação relativa média do anel do tiofeno com respeito à molécula de C60. A orientação que pode ser quantificada pelo ângulo  $\theta$  entre o versor unitário  $\mathbf{s}$  (que aponta do centro do anel ao átomo de enxofre) e o raio vetor que une o centro da unidade de tiofeno ao centro do C60, calculado pela equação 5.1, em termos do produto escalar  $\langle \mathbf{r}_{ij} | \mathbf{s}_j \rangle$ .

$$\theta = \arccos \langle \mathbf{r}_{ij} | \mathbf{s}_j \rangle \quad (5.1)$$

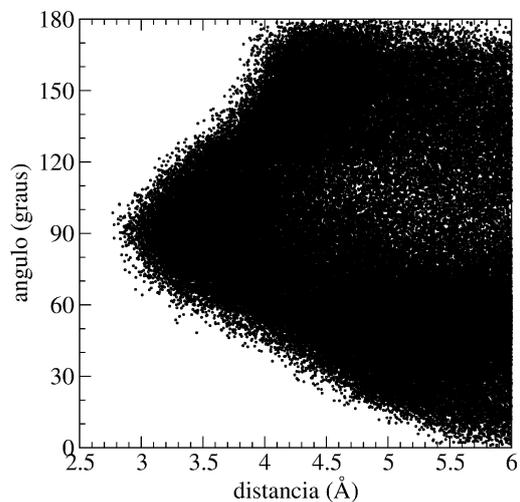
Desse modo,  $\theta = 90^\circ$  corresponde ao anel de tiofeno no plano tangente ao C60;  $\theta = 0^\circ$  corresponde ao arranjo perpendicular com o átomo de enxofre apontando "para fora"; enquanto em  $\theta = 180^\circ$  o átomo de enxofre aponta para o centro da molécula de C60.

Com os valores de  $\theta$  calculados ao longo da dinâmica contruímos a distribuição estatística dos valores de  $\theta$ ,  $A(\theta)$  (ADF, *Angular distribution function*). Essa função é apresentada para os dois filmes nos gráficos a.1 e a.2 da figura 5.6. Nestes gráficos vemos que os arranjos mais comuns compreendem ângulos de  $60^\circ$  a  $90^\circ$  e em torno de  $150^\circ$ .

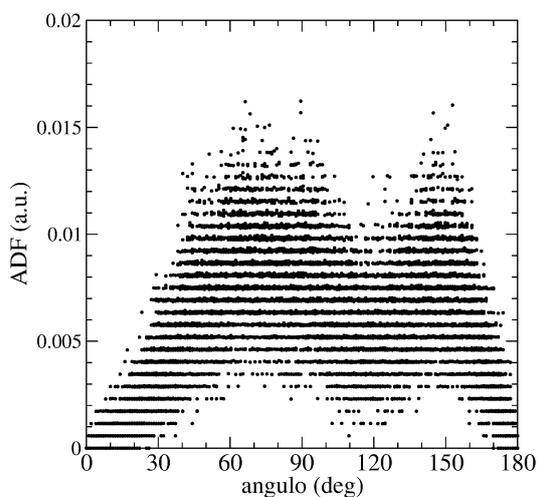
Ao graficamos  $\theta(r)$ , onde  $r_{ij}$  é a distância entre o C60 e o anel considerado, vemos que os arranjos mais próximos, no limite de  $3\text{\AA}$ , são todos correspondentes ao arranjo tangente dos anéis de tiofeno com respeito às moléculas de C60, gráficos b.1 e b.2 da figura 5.6. Como se vê o arranjo com o átomo de enxofre apontando contrariamente (na direção radial) à molécula de C60 é inviável para distâncias mais curtas, quando a cadeia hexílica está entre o anel e a molécula de C60.



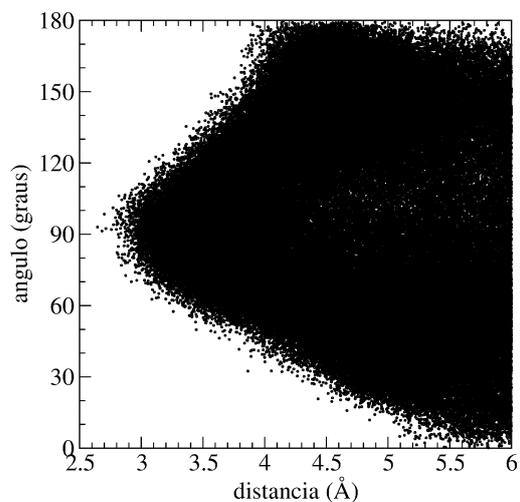
(a.1)



(b.1)



(a.2)



(b.2)

Figura 5.6: a.1, a.2) Distribuições dos ângulos entre anel e versor radial do C60 ao anel, para os modelos P3HT:C60 Segregado e Aleatório, respectivamente; b.1, b.2) Representação do ângulo  $\theta(r)$  entre tiofeno e C60 contra as distâncias,  $r$ , entre as unidades correspondentes, para cada modelo (foi subtraído o valor de  $3.0\text{\AA}$  relativo ao raio do C60).

### 5.3 Conclusões Parciais

Apresentamos neste capítulo a construção de quatro sistemas–modelo de alta desordem que serão utilizados para o estudo da estrutura eletrônica. Os sistemas procuram captar aspectos representativos de quatro arranjos morfológicos possíveis em filmes de BHJ do sistema P3HT/C60: 1) domínio polimérico de alta desordem, P3HT–Isotrópico; 2) domínio polimérico com maior ordem que o caso anterior, P3HT–Laminar; 3) a região próxima a uma interface P3HT:C60, representada pelo modelo P3HT:C60 – Segregado; 4) a região mais afastada da interface, onde ocorre difusão de moléculas de C60 para o interior do domínio majoritariamente ocupado pelo polímero, modelo P3HT:C60 – Aleatório.

Verificamos que o modelo P3HT:C60 – Aleatório, mesmo correspondendo a um sistema que inicialmente envolve a mistura homogênea de P3HT e C60, apresenta, após o equilíbrio do volume, segregação de domínios com estrutura até segunda vizinhança. O modelo P3HT:C60 – Segregado, por sua vez, mostra maior segregação de fases, com um domínio de C60 que se estende até distâncias de quarta vizinhança.

No que diz respeito à vizinhança das moléculas de C60 difundidas no meio polimérico, verificamos que os anéis de tiofeno vizinhos se orientam preferencialmente segundo o plano tangente ao C60. Além disso, o radical hexil impossibilita a orientação dos monômeros de tiofeno com o átomo de enxofre apontando na direção oposta radialmente ao C60 para distâncias menores do que um comprimento mínimo de 5.5Å.

A análise das distorções estruturais do *backbone* dos oligômeros foi realizada para todos os modelos utilizando o procedimento apresentado na seção 2.3.2. Verificamos que para todos os modelos existe preferência para segmentos de cadeia com ângulos diedrais abertos, havendo ocorrência significativa de segmentos quase-lineares, sendo preferenciais, porém, as distorções que envolvem concavidade local. O modelo Laminar apresenta maior manutenção da alternância inter-anéis do que os demais filmes que contam com desordem isotrópica na colocação das cadeias.

No próximo capítulo utilizaremos os oligômeros desses modelos desordenados para estudar a influência dessa variedade de distorções sobre os estados eletrônicos calculados nos oligômeros.



## Capítulo 6

# Caracterização Eletrônica de P3HT em Filmes e Blendas

Nesta seção realizamos estudo da estrutura eletrônica (EE) das cadeias de P3HT empregando o método AM1. Consideramos inicialmente modelos ideais, mostrando que os estados da fronteira do P3HT podem ser estudados a partir da análise da EE do tiofeno não alquilado. Comparamos o comportamento da EE para oligômeros de diferentes tamanhos, e discutimos o efeito da localização eletrônica e as energias dos estados HOMO e HOMO-1 quando ocorrem distorções na geometria dos oligômeros.

Em seguida, passamos ao estudo da EE das cadeias retiradas dos modelos amorfos obtidos com DMC, na aproximação de cadeias independentes também não alquiladas. Nosso foco é o estudo das implicações da desordem estrutural na EE, particularmente nas energias dos orbitais de fronteira de *gap* dos estados ocupados (estados de buraco).

### 6.1 Modelos ideais

Os cálculos AM1 que apresentamos foram realizados com o pacote MOPAC6 [92] compilado e distribuído dentro do programa Cerius<sup>2</sup> [39]. Esta seção é dedicada à estrutura eletrônica de oligômeros de tiofeno e de hexiltiofeno, que embasam aproximações que apresentaremos adiante.

No monômero de tiofeno, T1, temos 4 átomos de carbono (16 elétrons de valência), 4 átomos de hidrogênio (4 elétrons), 1 átomo de S (6 elétrons), formando um anel pentagonal. Ao todo são 26 elétrons de valência, com 13 níveis duplamente ocupados no estado fundamental. Os cálculos

semiempíricos apresentados abaixo incluem orbitais  $s$  e  $p$  para os átomos carbono e enxofre (4 orbitais por átomo), e  $s$  (1 orbital por átomo) para os átomos de hidrogênio, totalizando 24 níveis em todo o espectro. Para o T2 temos 46 estados ao todo, sendo 25 duplamente ocupados e assim por diante.

O estado mais alto ocupado (HOMO) tem simetria  $\pi$ , e se localiza sobre ligação dupla realizada entre os átomos de carbono da lateral do pentágono. É interessante notar que apenas no caso do monômero T1 temos uma simetria diferente resultante do cálculo AM1, incompatível com aquela obtida para os demais oligômeros e também com aquela obtida por outros métodos de EE. Apresentamos na figura 6.1 resultados obtidos com outro método HF semiempírico de uso comum, ZINDO [93] para a série de T1 a T4 no qual vemos claramente essa similaridade.

A falha do método AM1, entretanto, não representará problemas posteriores, na medida em que ao trabalharmos com cadeias longas nos condensados não encontramos orbitais de fronteira localizados em apenas uma unidade de tiofeno.

Figura 6.1: Orbitais moleculares de fronteira,  $\pi$  e  $\pi^*$ , para os oligômeros de T1 a T4, obtidos por meio dos modelos ZINDO e AM1 sobre a otimização de geometria AM1. Nota-se a similaridade de todas as distribuições eletrônicas, excetuando-se o HOMO do monômero T1. As cores são utilizadas para diferenciar as fases da função de onda.

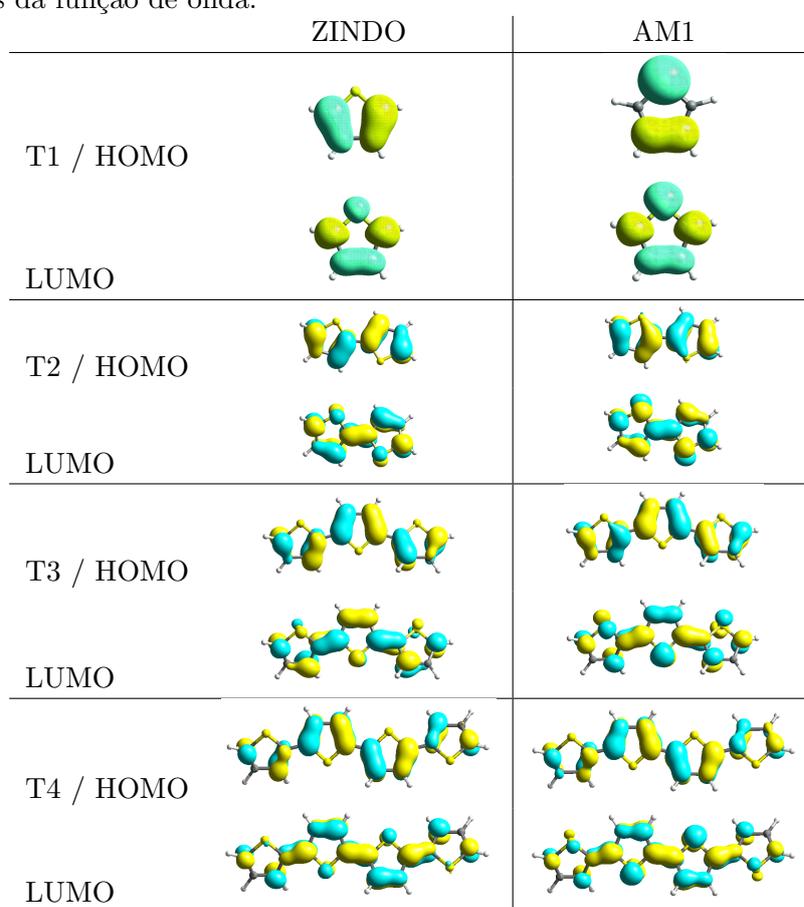


Tabela 6.1: Potenciais de ionização AM1 (em eV) comparados com os valores experimentais [94].

	T2	T3	T4
$IP_{EXP}$	7.95	7.43	7.28
IP	7.98	7.63	7.45
-HOMO	8.67	8.33	8.13

O potencial de ionização,  $IP_{\Delta SCF}$ , é obtido a partir do cálculo completo dos sistemas ionizado e neutro, na geometria otimizada para o sistema neutro (ionização vertical):

$$IP = E(N - 1) - E(N),$$

No nosso caso, o cálculo do IP completo (levando-se em consideração a relaxação molecular nos estados carregados), para todas as conformações das imagens extraídas da simulação DMC, seria impraticável em virtude do número de graus de liberdade das moléculas. Utilizaremos aqui uma aproximação usual, válida para o Hartree-Fock exato na perspectiva de efeitos desprezíveis de relaxação orbital, conhecida como "Teorema de Koopmans" [49], segundo a qual o IP é dado diretamente a partir da energia do mais alto orbital molecular ocupado (HOMO).

$$IP = -E_{HOMO}$$

Apresentamos na tabela 6.1 as energias calculadas para o IP para os três oligômeros T2 a T4, também na aproximação de Koopmans. Vemos que a diferença entre os dois valores, apesar de alta (0.7 eV), é muito semelhante para essas cadeias de comprimentos diferentes. Como neste trabalho o foco está nas energias relativas (de um sítio a outro), essa aproximação não representa um problema.

Para os oligômeros de 3HT a presença do radical hexil insere muitos graus de liberdade. Para o monômero analisamos duas configurações distintas com respeito a orientação do radical, que chamamos de: 3HT-I (cadeia alquílica no mesmo plano do anel de tiofeno; 3HT-II (cadeia alquílica fora do plano do anel). Ambas foram relaxadas com o método AM1.

A configuração 3HT-II, com o radical fora do plano do anel, é a mais estável. Entretanto, a diferença de energias totais obtidas com o AM1 é de apenas 0.1 kcal/mol (4 meV), indicando que ambos os estados conformacionais são praticamente equiprováveis. Mesmo com essa diferença grande na disposição do radical vemos que a simetria e localização dos estados eletrônicos de fronteira, bem

como suas energias, são pouco perturbadas, conforme se vê na tabela 6.2.

Tabela 6.2: Valores (em eV) AM1 para os níveis HOMO-4 a LUMO e IP, calculados para o monômero de 3HT em duas configurações da molécula com respeito à disposição do radical hexil (vide texto).

	3HT-I	3HT-II
LUMO	0.27	0.27
HOMO	-8.95	-8.99
HOMO-1	-9.44	-9.48
HOMO-2	-11.13	-11.10
HOMO-3	-11.33	-11.28
HOMO-4	-11.40	-11.39
$IP_{\Delta SCF}$	8.59	8.59

Para o dímero de 3HT, 2-3HT, temos 3 possíveis configurações envolvendo aquelas estudadas para o monômero: 3HT-I-II-III, que correspondem à combinações destas duas geometrias características para cada mero de 3HT, representadas na figura 6.2. Obtivemos o modelo 2-3HT-I, com as cadeias hexílicas no plano dos anéis, realizando otimização apenas a distância entre anéis e mantendo os meros fixos. A otimização completa de geometria, entretanto, leva ao modelo 2-3HT-III, na qual um radical hexil sai do plano de um dos anéis e o *backbone* permanece com o ângulo diedral fechado. Ao forçarmos a saída do plano do *backbone* das duas alquilas com uma nova otimização de geometria, chegamos à configuração 2-3HT-II, na qual o ângulo diedral central não nulo é obtido. A diferença de energia total entre as configurações fica em 0.5 kcal/mol (22 meV).

Ilustramos na figura 6.3 os últimos estados ocupados dos dímeros 2-3HT. Os estados mais altos HOMO a HOMO-3 estão concentrados no *backbone*, e os estados que cobrem o radical hexil encontram-se a partir do HOMO-4.

Na tabela 6.3 apresentamos as energias dos estados eletrônicos para o dímero 2-3HT-I,II,III. Vemos que a posição do hexil influencia pouco os níveis eletrônicos, na ordem de dezena de meV para o monômero, enquanto para o dímero são obtidas variações de cerca de 160 meV sobre o orbital HOMO, quando associadas a mudança no ângulo (fechado ou aberto) entre anéis.

Ilustramos nas figuras 6.4 e 6.5 os espectros de energia dos oligômeros de tiofeno e de hexiltiofeno. Os estados que incorporam o radical hexil estão separados dos estados que compreendem o *backbone* por uma janela de cerca de 1.8 eV. Como visto, portanto, a simetria e as energias dos orbitais de fronteira dos oligo-3HT são muito semelhantes àquela dos tiofenos. Assim, por questão de simplificação de

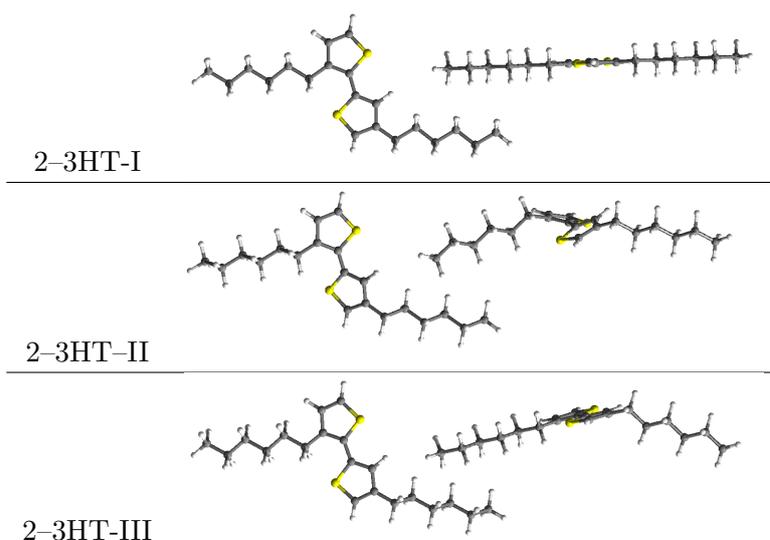


Figura 6.2: Vista frontal (acima) e de perfil (abaixo) das três configurações estudadas para a molécula de 2-3HT. 2-3HT-I: radicais hexil coplanares com os anéis; 2-3HT-II: os dois radicais fora do plano dos anéis de tiofeno; 2-3HT-III: um radical fora do plano do anel de tiofeno correspondente.

Tabela 6.3: Valores (em eV) para os níveis eletrônicos-AM1, HOMO-4 a LUMO, calculados para a molécula de 2-3HT.

	2-3HT-I	2-3HT-II	2-3HT-III
HOMO-4	-11.12	-11.11	-11.09
HOMO-3	-10.35	-10.15	-10.41
HOMO-2	-9.13	-9.07	-9.12
HOMO-1	-8.98	-9.04	-8.99
HOMO	-8.48	-8.61	-8.44
LUMO (eV)	-0.50	-0.41	-0.50
$IP_{\Delta SCF}$	8.76	8.87	8.03
-HOMO	8.48	8.61	8.44
$E_T$ (kcal/mol)	-3364.0	-3364.5	-3364.5

cálculos, vamos retirar os radicais hexil para realizarmos cálculos de estrutura eletrônica em cadeias maiores, que serão substituídos por átomos de hidrogênio, saturando a ligação faltante.

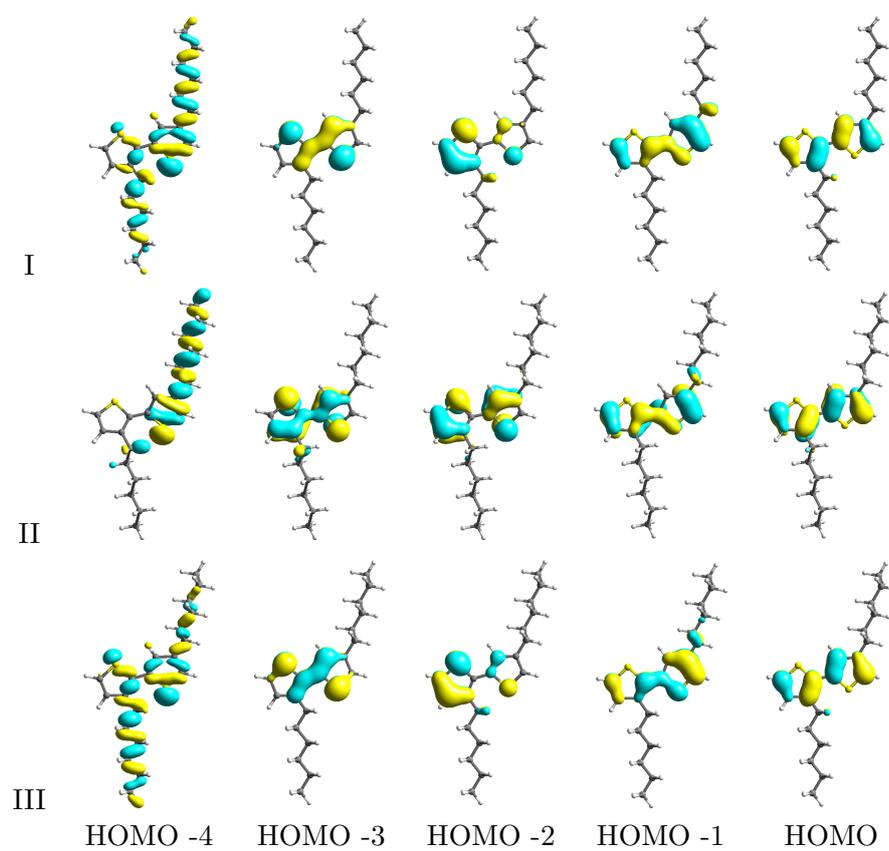


Figura 6.3: Orbitais de fronteira para o dímero de 2-3HT obtidos através do método AM1, para as diferentes configurações 2-3HT-I, 2-3HT-II e 2-3HT-III (vide texto e figura 6.2).

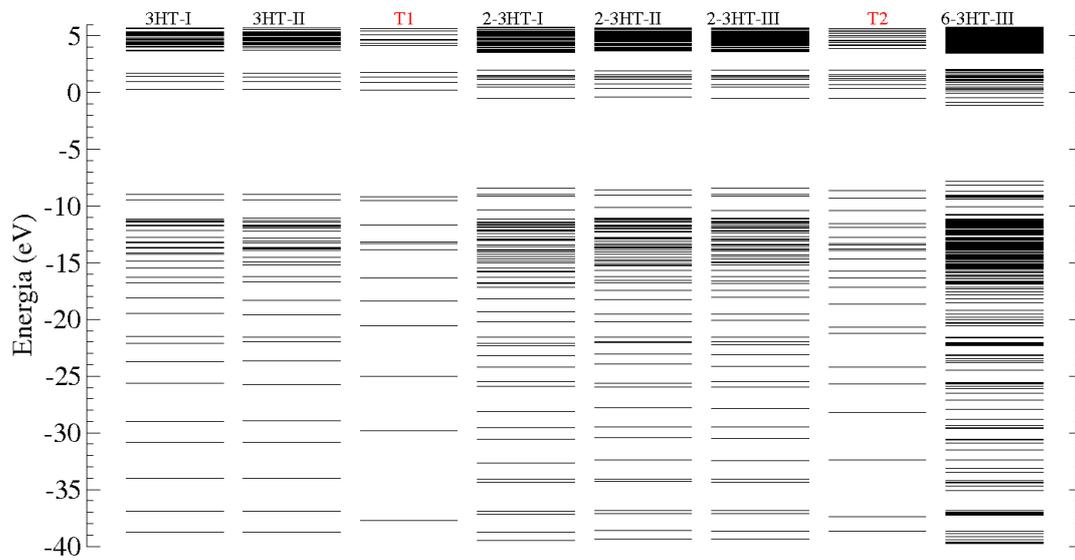


Figura 6.4: Diagramas de níveis com o espectro de autovalores AM1 obtidos para 3HT-I,II, T1, 2-3HT-I,II,III, T2, 6-3HT-III.

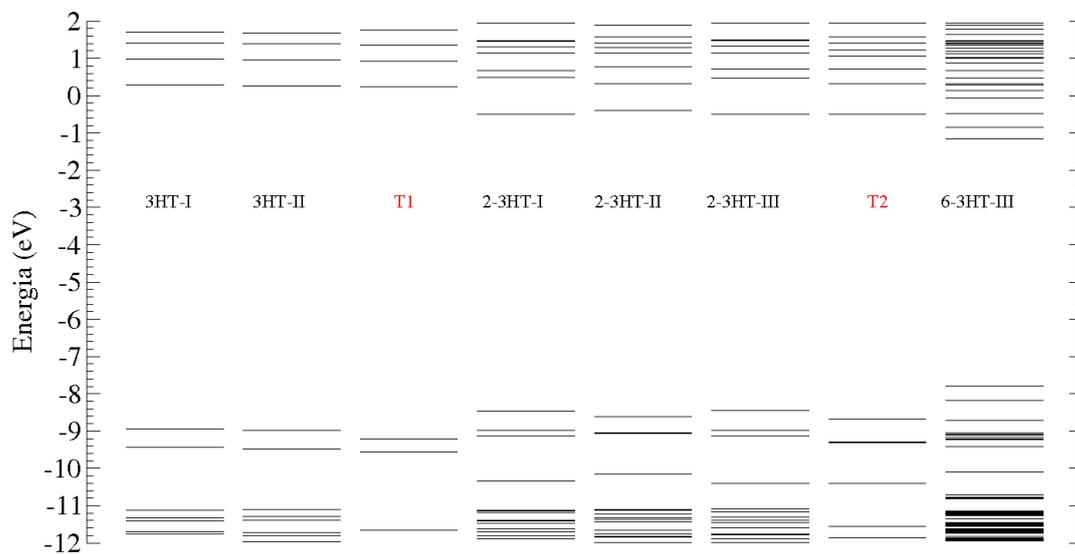


Figura 6.5: Detalhamento em janela em torno do gap do gráfico da figura 6.4.

## Efeitos da geometria molecular na localização e na energia dos estados quânticos

Conforme comentado, nos polímeros conjugados o orbital HOMO apresenta simetria  $\pi$ . Esse orbital forma a banda  $\pi$  nos modelos infinitos. Nos oligômeros finitos se estende de um lado a outro da molécula, indo a zero nas bordas.

Entretanto, as distorções na geometria da molécula implicam na impossibilidade dos estados eletrônicos mais altos ocupados se deslocalizarem sobre toda a cadeia. Como caso geral para moléculas grandes que apresentam desordem estrutural, os estados eletrônicos de fronteira acabam se concentrando em segmentos da molécula.

De maneira a explorar o efeito das deformações sobre os estados eletrônicos consideramos oligômeros planares de T6 e T10 pré-otimizados/AM1 na configuração antiparalela (ou alternada) e realizamos uma torção separando cada oligômero em duas partes de tamanho distintos, figura 6.6 e 6.7. Para esses modelos analisamos os orbitais de fronteira HOMO e HOMO-1 ao longo da torção.

Na figura 6.6 estão também representados os estados HOMO de moléculas de T2, na configuração planar (linhas verdes), e na configuração relaxada/AM1 na qual ocorre a torção alternada dos diedros consecutivos segundo um ângulo de  $150^\circ$  (linhas azuis). Verifica-se que a configuração planar sempre tem energia mais alta do que a configuração em que os ângulos diedrais são abertos para a relaxação estrutural.

O oligômero T6 é torcido sendo separado em segmentos de 4 e 2 oligômeros de tiofeno ( $T6 \rightarrow T4+T2$ ), enquanto o T10 é torcido nos segmentos de 6 e 4 unidades ( $T10 \rightarrow T6+T4$ ). Cada unidade é mantida na configuração planar e a única relaxação de geometria realizada é aquela para obter o modelo inicial planar.

Na figura 6.6, vemos que ao aumentar a torção, a energia do HOMO-T6 se aproxima da energia do HOMO do oligômero T4 planar, a partir do valor inicial associado ao oligômero de T6 planar. O HOMO-1 para o T6, por sua vez, evolui continuamente (também reduzindo sua energia) localizando-se sobre o segmento de tamanho 2 até valor compatível com a energia do HOMO do T2.

Para o oligômero de T10, figura 6.7, efeito análogo é encontrado. O estado HOMO-1, inicialmente próximo do valor do HOMO do oligômero T4, acaba por aumentar a sua diferença com respeito ao valor correspondente ao estado HOMO do oligômero isolado. Entretanto, as energias são compatíveis na faixa de 0.02eV.

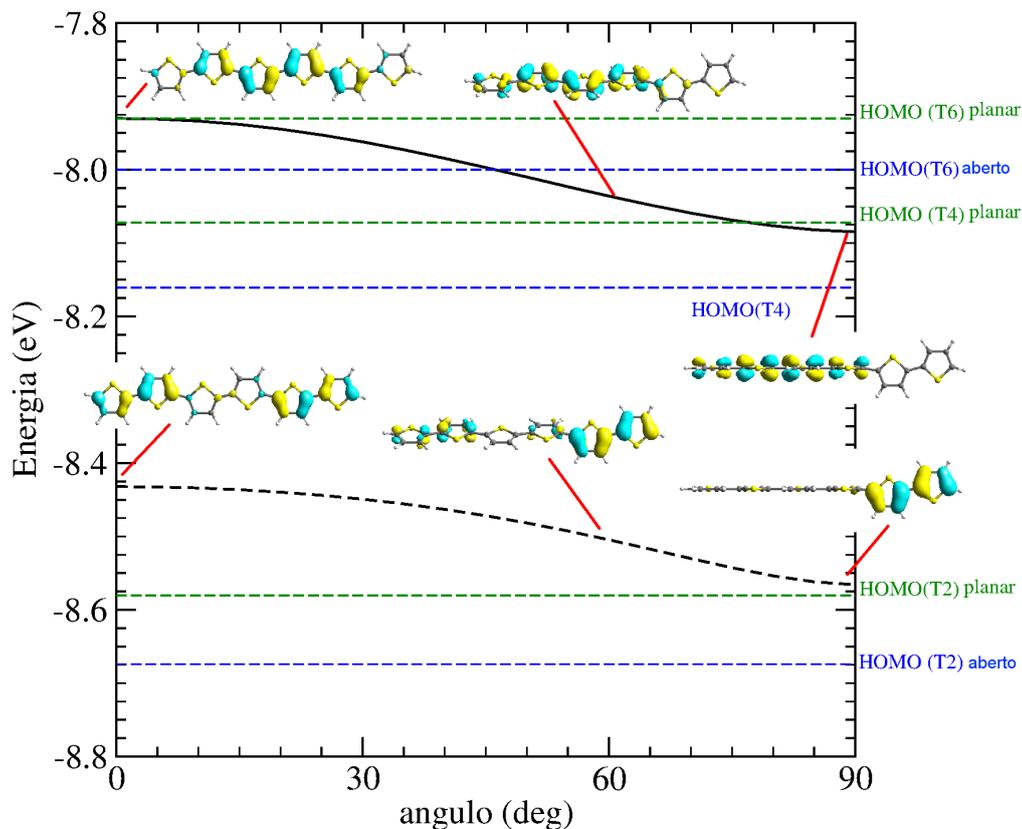


Figura 6.6: Energias dos orbitais moleculares HOMO e HOMO-1 em oligômeros lineares para as deformações de torção na cadeia linear planar do oligômero T6  $\rightarrow$  T4 + T2. Os oligômeros são inicialmente relaxados pelo AM1 com diedros planos fixos. São indicadas as energias dos orbitais para os oligômeros relaxados em estrutura aberta (com torção otimizada entre as unidades), em azul, e com a planaridade forçada, em verde. A energia para a configuração planar é sempre maior que aquela na qual o *backbone* é relaxado por meio da abertura dos ângulos diedrais internos da molécula.

Para ambos os casos T10 e T6 vemos que a torção acima de  $60^\circ$  já leva à localização dos orbitais nos segmentos complementares, em aspectos qualitativos. Esse valor bem definido veremos adiante que, para distorções mais gerais, nas quais os anéis vizinhos também apresentam distorções relativas de geometria, não é realista. No quadro mais geral de variações de geometria da cadeia há possibilidade de, por exemplo, ocorrer quebra de conjugação em ângulos abaixo de  $60^\circ$  devido a contribuições da vizinhança do anel considerado.

Dessa maneira, vemos que a variação de apenas um diedro, mantida a linearidade da molécula, tem efeito de levar a energia dos orbitais moleculares de fronteira até valores próximos àqueles dos

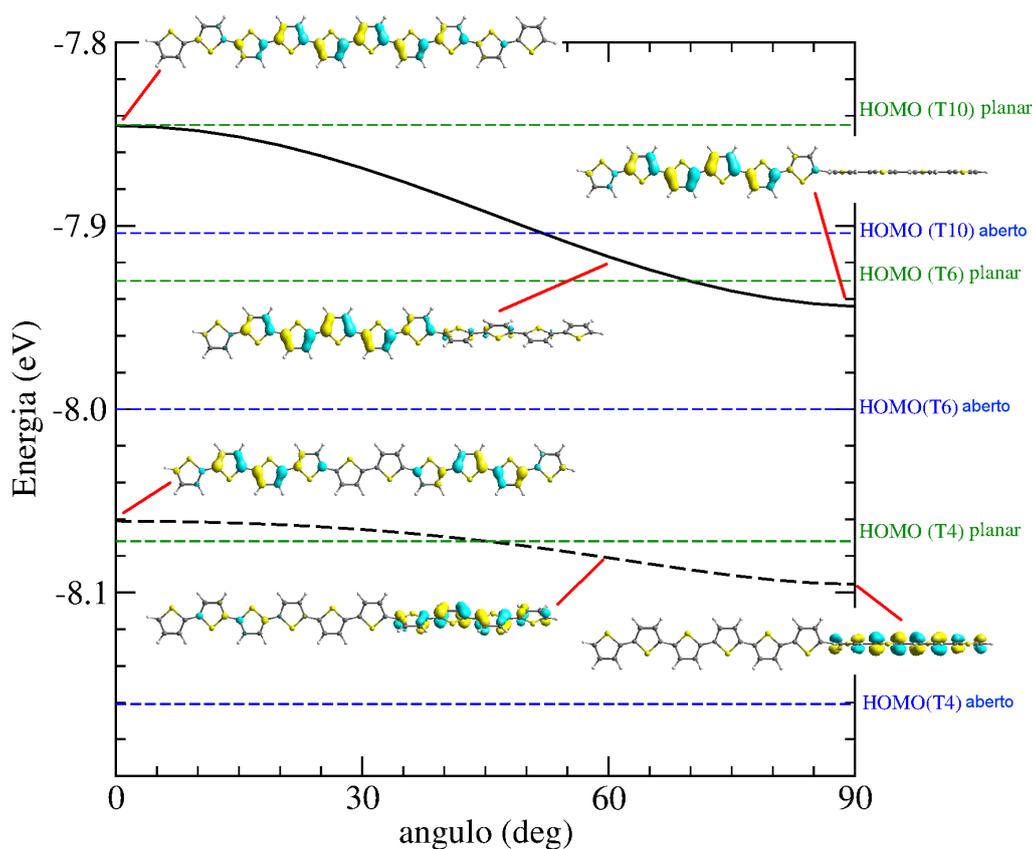


Figura 6.7: Energias dos orbitais moleculares HOMO e HOMO-1 em oligômeros lineares para as deformações de torção na cadeia linear planar do oligômero de T10  $\rightarrow$  T6 + T4; Os oligômeros são inicialmente relaxados pelo AM1 com diedros planos fixos. São indicadas as energias dos orbitais para os oligômeros relaxados em estrutura aberta (com torção otimizada entre as unidades), em azul, e com a planaridade forçada, em verde. A energia para a configuração planar é sempre maior que aquela na qual o *backbone* é relaxado por meio da abertura dos ângulos diedrais internos da molécula.

oligômeros. Entretanto, para moléculas grandes em sistemas condensados esperamos encontrar uma grande diversidade de distorções que afetem simultaneamente a linearidade das cadeias e, também, a sua planaridade. A energia do estado quântico pode também ser afetada, mesmo quando não há quebra de conjugação. Adiante, abordamos a variação em energia de estados mediante distorções que não quebrem conjugação mas que podem aparecer em circunstâncias mais gerais.

Para estudar a estrutura eletrônica a partir de modelos amorfos gerados por DMC aplicaremos o modelo AM1 sobre os oligômeros nas configurações obtidas por meio da simulação com o campo de forças. A comparação entre esses resultados envolvendo a combinação de ambas metodologias não

pode ser realizada com resultados como os das figuras 6.6 e 6.7, que envolvem apenas o método AM1.

O motivo para tal é o fato de que a descrição dos comprimentos de ligação no NUFF/UFF em comparação com aqueles obtidos por meio da relaxação estrutural do AM1 difere com respeito ao comprimento relativo entre a ligação  $C - C$  e  $C = C$ , que define o efeito de dimerização do *backbone*  $(...) = C - C = C - C = (...)$ . Essas diferenças estão apresentadas na tabela 6.4, para a molécula de T2 otimizada por cada método, e comparação com o valor de um cálculo MP2 [65] e do valor experimental [95].

Para o T2, o NUFF leva a uma diferença entre os comprimentos simples-dupla de  $0.13\text{\AA}$  sendo  $0.09\text{\AA}$  a diferença entre esses comprimentos obtida experimentalmente [95]. A estrutura otimizada AM1 leva a menor dimerização, com diferença de  $0.03\text{\AA}$  entre simples e dupla. Nota-se, ainda, que o cálculo MP2 [65] resulta em uma diferença de  $0.04\text{\AA}$ .

Tabela 6.4: Comprimentos de ligação  $C - C$  ( $L_{C-C}$ ), e  $C = C$  ( $L_{C=C}$ ) e a diferença entre ambos,  $\Delta L = L_{C-C} - L_{C=C}$ . Os valores entre parênteses correspondem às diferenças percentuais com respeito ao valor experimental.

	$L_{C-C}$	$L_{C=C}$	$\Delta L$
AM1	1.42 (-2.2%)	1.39 (2.0%)	0.03
NUFF	1.45 (-0.1%)	1.32 (-3.2%)	0.13
MP2[65]	1.415 (-2.5%)	1.377 (1.0%)	0.04
EXP[95]	1.452	1.363	0.09

Apesar de pequena a diferença entre os comprimentos de ligação simples e dupla para efeitos de morfologia (erros de comprimento de ligação menores que 5%), sobre o valor absoluto da energia do HOMO ela se faz notar. Isso se deve a ser a energia orbital muito dependente da dimerização. Se não há diferenciação entre os comprimentos de ligação (modelo pouco dimerizado) há tendência de fechamento de *gap* (aumento da deslocalização). Ao passo que a maior dimerização atua no sentido inverso, levando à abertura do *gap* (aumentando a localização eletrônica).

Como exemplo tomemos o efeito observado para molécula de T2 na configuração planar (para evitar efeitos advindos das diferentes planaridades preferenciais de cada modelo). A energia resultante do cálculo AM1 na geometria NUFF tem a energia AM1 calculada,  $E_{NUFF \rightarrow AM1} = -9.11eV$ . Para a configuração relaxada com o modelo AM1 encontra-se  $E_{AM1 \rightarrow AM1} = -8.58eV$ . Como se vê, uma grande variação de  $0.53eV$ .

O estudo sistemático destas variações usando oligômeros de diferentes tamanhos nos mostra que

a diferença satura em  $-0.9\text{eV}$  (onde também se adicionam efeitos da geometria molecular, porém em segunda ordem) para cadeias com número de monômeros acima de dez monômeros.

Por outro lado, o cálculo "NUFF  $\rightarrow$  AM1" é, naturalmente, consistente internamente, na medida em que os backbones carregam a dimerização característica devido ao campo de forças, estando portanto, assegurado o seu alinhamento relativo. Assim, as energias de estados eletrônicos que serão apresentadas daqui em diante correspondem unicamente a moléculas cuja geometria foi obtida com o NUFF.

Consideramos então, alguns modelos-protótipo de distorções mais gerais do que a torção, representados na figura 6.8, construídos a partir das distorções características descritas na seção 2.3.2 de metodologia.

No modelo de cadeia linear-planar-alternada (LÔA), figura 6.8a), o HOMO se deslocaliza por toda a molécula (a menos dos anéis mais externos) e tem energia de  $-8.61\text{ eV}$ . Por sua vez, o modelo linear-aberto-alternado (LOA), figura 6.8c), consiste do oligômero construído a partir da otimização de geometria no modelo para o politiofeno (cadeia infinita) usando o NUFF, em que são obtidas torções de  $140^\circ$  alternadas entre as unidades vizinhas.

O modelo côncavo-aberto-alternado (Ccoa), figura 6.8d), consiste na dobra da cadeia do tipo *kink*, porém suave. O HOMO, novamente, se deslocaliza sobre toda a cadeia e tem energia de  $-8.95\text{ eV}$ .

No modelo curvo-aberto-alternado (COA), figura 6.8b), temos o desvio lateral da cadeia para anéis de enxofre posicionados sem alternância. A curvatura é favorecida de maneira a reduzir a repulsão estérica entre os átomos hidrogênicos. Neste modelo a curvatura relaxada do backbone (com os anéis dispostos alternadamente segundo ângulos de  $40^\circ$ ) tem inclinação de  $10^\circ$  entre o eixo entre carbonos opostos de um anel e o eixo da ligação simples entre anéis. Isso leva a cadeia a completar a curva em 10 anéis, em bom acordo com o resultado observado para a curvatura do backbone no dodecil-tiofeno [96].

Assim, a deformação do backbone influencia significativamente as energias obtidas, em  $0.34\text{ eV}$ , considerado mesmo segmentos conjugados de mesmo tamanho. A energia dos estados eletrônicos para a conformação planar é mais alta do que aquela obtida para geometrias distorcidas, e, toda distorção corresponde a um abaixamento da energia dos estados de fronteira, devido ao aumento da localização orbital.

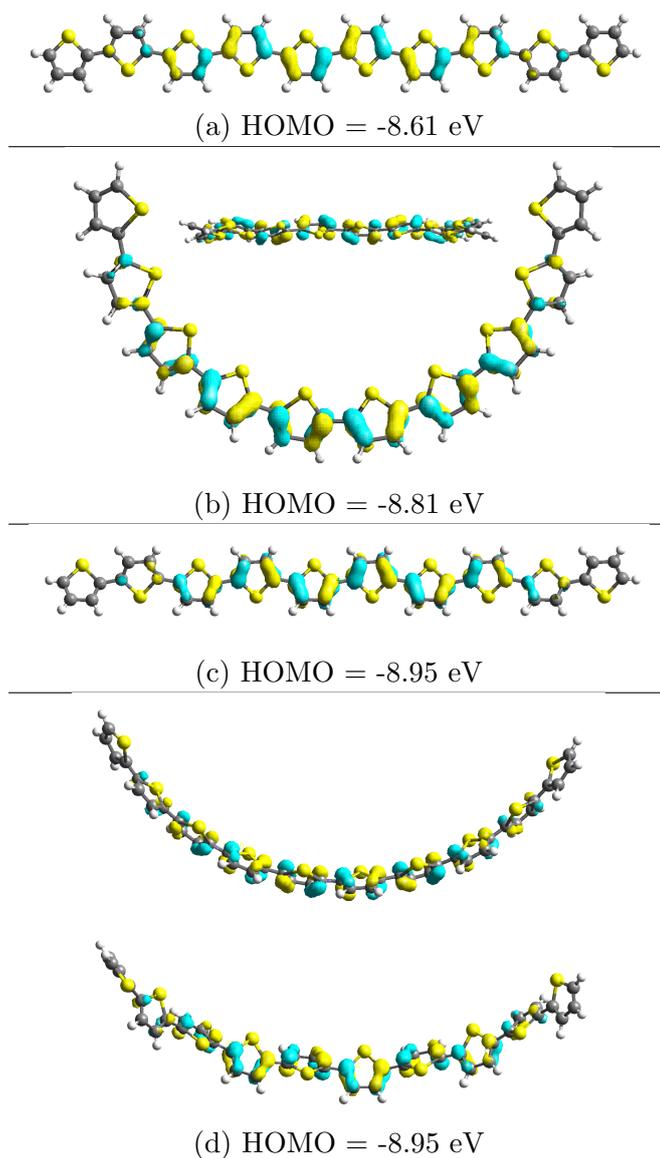


Figura 6.8: Orbitais HOMO (energias em eV) calculados por AM1 para os backbones de tiofeno em modelos de distorção ideais relaxados pelo NUFF, ordenados por energia do orbital. a) linear planar; b) curvo aberto; c) linear aberto; d) côncavo aberto.

## 6.2 Procedimento de cálculo de estrutura eletrônica

Como simulamos sistemas com mais de 40 mil átomos, constituídos por oligômeros de 30 unidades hexil-tiofeno (cada um com 752 átomos) e ainda consideramos a amostragem térmica com imagens desse sistema, a realização desses cálculos de EE demandaria esforço computacional que inviabilizaria o trabalho.

O cálculo do sistema completo dificilmente pode ser realizado atualmente, e o uso de aproximações

é fundamental. A primeira que adotamos é de realizar o cálculo de EE para as cadeias separadamente, retiradas do interior dos modelos amorfos. A EE perde assim, os desdobramentos de níveis pela interação com cadeias vizinhas, e fica em foco apenas o caráter intramolecular dos estados quânticos.

Assim, a partir dos amorfos simulados por DMC, adotamos o procedimento representado esquematicamente na figura 6.9.

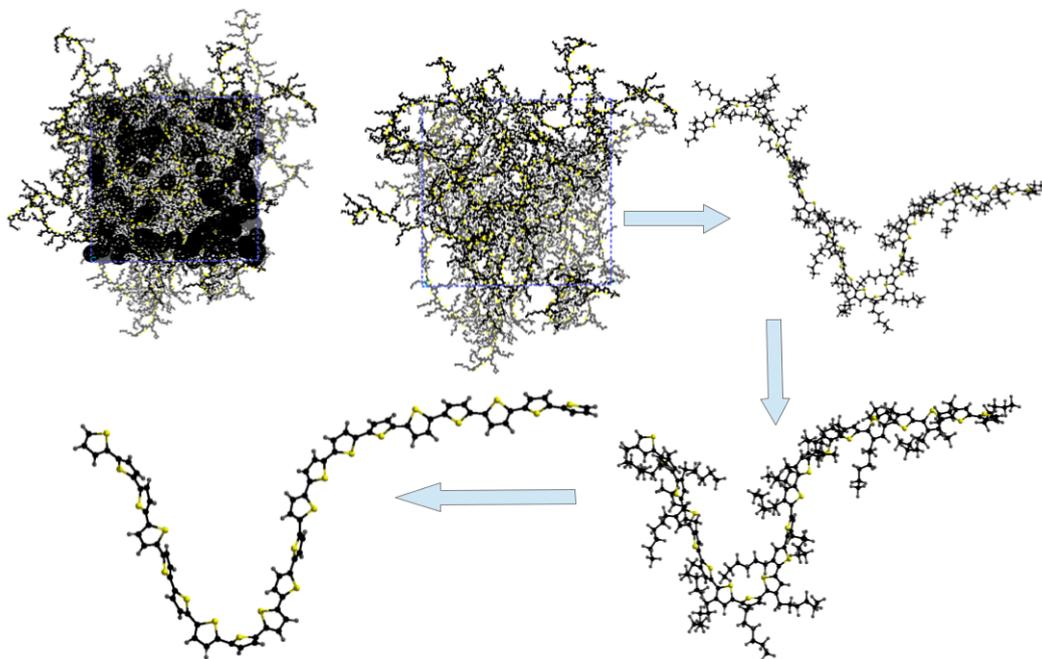


Figura 6.9: Representação esquemática do protocolo de cálculos semiempíricos realizados sobre todas as imagens de todos os oligômeros do sistema amorfo considerado. Os detalhes seguem no texto.

Nossos cálculos envolverão então duas quantidades principais a respeito dos estados eletrônicos mais altos ocupados, relevantes da condução de buracos nos polímeros conjugados:

1) O "Comprimento de Conjugação" (CC), que consiste no número de anéis sobre o qual existe contribuição significativa da autofunção associada à cada autoestado- $k$  considerado. Este cálculo é facilitado por usarmos um método de base local. Assim, a contribuição de um anel  $R$  corresponde à soma das contribuições de cada  $i$ -ésimo átomo, pertencente ao anel, ao estado- $k$  (orbital molecular) considerado. Essa contribuição acumula, ainda, a contribuição de cada um de seus orbitais de simetria  $j$ , incluídos no modelo AM1. Assim o  $R$ -ésimo anel tem a sua taxa de participação no estado- $k$  considerado de acordo com:

$$a_R(k) = \sum_{(i \in R)} \sum_j |c_j^{(i)}(k)|^2 \quad (6.1)$$

A partir de  $\sum_R^N a_R(k) = 1$ , em um oligômero de tamanho N, definimos o critério de corte: se  $a_R(k) < 1/N$ , o anel-R não participa do estado-k; Caso contrário ( $a_R(k) \geq 1/N$ ), o anel participa do estado-k somando 1 ao comprimento de conjugação desse orbital molecular.

2) A identificação da lista de anéis que participam de um estado conjugado-k, possibilita que se calcule, ainda, as orientações relativas entre anéis consecutivos neste orbital molecular. Isso permite, também, identificar as distorções de orientação relativa que levam à quebra da conjugação. Para a análise da quebra de conjugação não levamos em consideração anéis localizados na ponta do oligômero calculado, cuja quebra se dá, portanto, pela finitude do oligômero e não necessariamente por distorção geométrica.

3) Energias dos orbitais moleculares correspondentes.

De modo a tornarmos o cálculo acessível computacionalmente, procedemos realizando as seguintes simplificações em nossos cálculos:

I) Eliminamos os radicais hexil, que, conforme já comentado, não participam de maneira efetiva dos estados eletrônicos mais altos. As ligações pendentes pela retirada do hexil são saturadas por átomos de hidrogênio. Assim, o cálculo de EE é realizado apenas sobre o segmento de tiofeno correspondente.

II) Dividimos o cálculo realizando-o sobre segmentos menores da cadeia. São incluídos todos os possíveis cortes da molécula considerado um dado tamanho fixo.

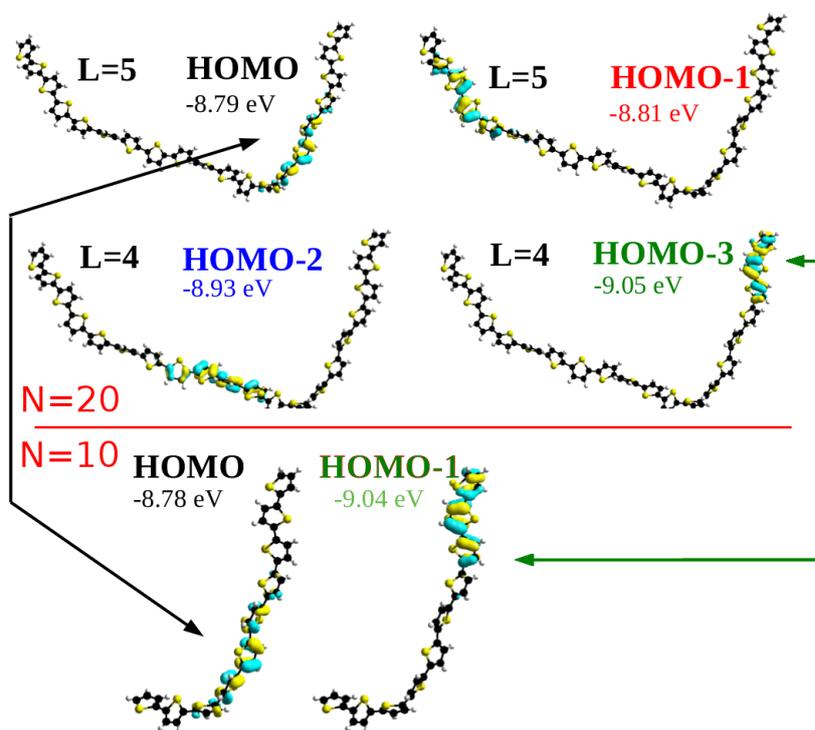
Com respeito a II) em nossos resultados gerais: considerando um oligômero de 30 unidades, optamos por realizar o cálculo de EE sobre sequencias de 20 unidades tiofeno. Dessa maneira, para que se incluía a molécula toda, a realizamos 11 cálculos AM1 independentes.

Como o tempo de computação escala como potência do número de átomos incluído no cálculo, a divisão de um problema maior (cadeia completa) em uma série de problemas menores (segmentos de cadeia) é vantajosa sob o aspecto de tempo de computação.

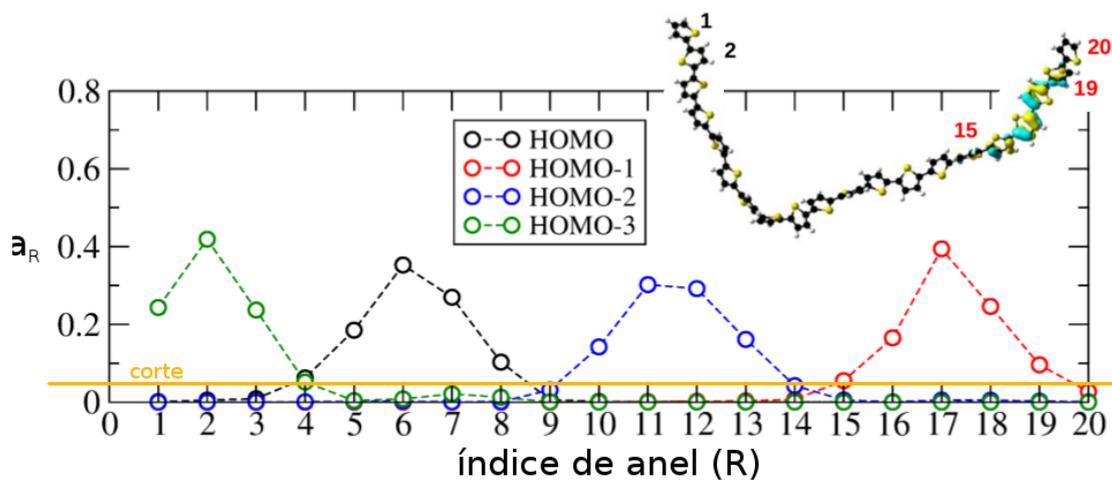
A escolha de divisão em tamanhos menores que o oligômero completo implica em princípio em perda dos estados de tamanho maior que o comprimento considerado. Entretanto, como será verificado adiante, não ocorrem segmentos que se estendam pelo comprimento maior que 10 anéis em

nossos sistemas. Desse modo, a escolha de 20 unidades preserva o suficiente da EE. Na figura 6.10 é apresentado exemplo de correspondência do cálculo por segmentos nas energias em cortes diferentes. As energias e a localização em termos dos anéis participantes são bem definidas, justificando nosso procedimento.

O estado HOMO para  $N=20$  também mantém-se HOMO para o corte com  $N=10$ , e, como se vê corresponde ao mesmo estado, com energia compatível em uma faixa 0.01 eV. Os estados HOMO-1 e HOMO-2 para  $N=20$  entretanto ficam fora do corte  $N=10$ , o que não afeta as energias dos demais estados, como se nota, mostrando a independência entre eles o que torna possível esse procedimento adotado.



(a)



(b)

Figura 6.10: a) Orbitais moleculares para oligômeros tiofeno calculados sobre a mesma cadeia em dois cortes diferentes do mesmo segmento, de  $N=20$  e  $N=10$  unidades (a correspondência entre os estados é apresentada pelas setas). Note-se a proximidade em energia entre os estados HOMO e HOMO-1 para  $N=20$ . b) Para o corte com  $N=20$ , cálculo da contribuição  $a_R(k)$ , eq. 6.1, de cada anel  $a_R(k)$  aos orbitais moleculares de  $k=\text{HOMO}$ , a  $k=\text{HOMO}-5$ . No detalhe é apresentado o segmento, com a numeração de seus anéis, e o autoestado HOMO-1.

### 6.3 Estrutura eletrônica de imagens extraídas da DMC

A partir dos filmes amorfos de P3HT e P3HT:C60, realizamos o estudo de estrutura eletrônica (EE) por meio do método HF/AM1 segundo exposto na seção 6.2.

Para os sistemas P3HT:C60 – Segregado e P3HT:C60 – Aleatório todos os 40 oligômeros foram considerados, tomadas 11 imagens distintas do sistema (adquiridas em intervalos de 2.0ps). Incluindo-se todos os 11 possíveis cortes conexos com 20 anéis em cada oligômero, realizamos, assim: 11(imagens)  $\times$  40 (cadeias/imagem)  $\times$  11 (cálculos/cadeia) = 4840 cálculos independentes de estrutura eletrônica para cada modelo.

O mesmo foi feito para os oligômeros dos filmes P3HT–Isotrópico (6050 cálculos), e no modelo P3HT– Laminar (4840 cálculos), totalizando 20570 cálculos de estrutura eletrônica, sendo obtida convergência SCF em todos, que definem, portanto, um *Ensemble* de cálculos de EE, focalizados sobre os estados mais altos ocupados.

Conforme exposto no capítulo de Metodologia, seção 2.3.2, o par de ângulos  $(\theta, \varphi)$  da orientação relativa do vetor normal de um anel ( $\mathbf{n}'$ ) em relação ao sistema de eixos próprios do anel anterior a ele ligado ( $\mathbf{c}, \mathbf{s}, \mathbf{n}$ ), pode ser usado para caracterizar a orientação relativa dos anéis ligados. Assim, a partir dos cálculos de estrutura eletrônica temos acesso à localização do estado HOMO ou HOMO-1 do segmento calculado, em termos dos índices dos anéis.

Conhecidos os anéis participantes de cada estado podemos calcular os valores do par  $(\theta, \varphi)$  de ângulos tanto no interior de um segmento conjugado (distorções de geometria que não quebram conjugação), quanto também caracterizar sob o aspecto geométrico a quebra de conjugação. De maneira que sobre todos esses cálculos podemos estabelecer a relação entre a geometria e a estrutura eletrônica.

Nas figuras 6.11 e 6.12 apresentamos para cada um dos sistemas os ângulos  $\theta, \varphi$  que identificam o arranjo relativo entre os pares de anéis considerando: a) quando não quebram a conjugação eletrônica; b) quando quebram a conjugação.

Para os cálculos realizados em geometrias ideais vimos que a quebra de conjugação podia ser atribuída (qualitativamente) a ângulos de torção próximos a  $60^\circ$ . Entretanto, como vemos nas figuras 6.11 e 6.12, para esses modelos mais desordenados vemos que a quebra de conjugação pode ocorrer mesmo para torções menores que  $60^\circ$ . Da mesma maneira, é possível encontrar torções abaixo de  $60^\circ$  que também podem corresponder à quebra de conjugação.

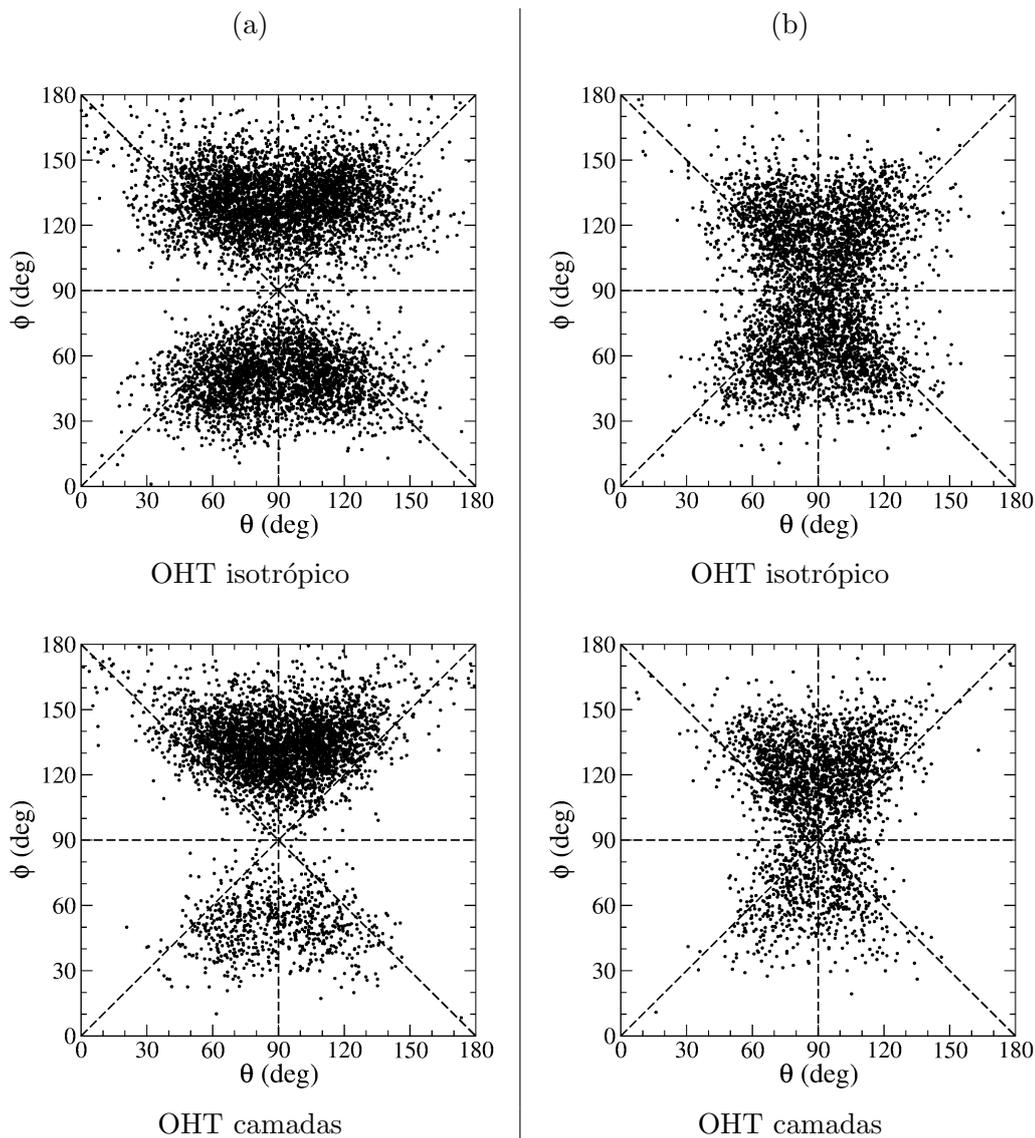


Figura 6.11: Considerando os amorfos de P3HT em 10 imagens para todas as cadeias, a) Distribuição de ângulos no interior de um estado eletrônico conjugado (conjugação não é quebrada); b) Distribuição de ângulos na fronteira do estado eletrônico (onde ocorre a quebra da conjugação). Resultados AM1 sobre geometria NUFF.

Verificamos também a ocorrência de superposição entre os pontos dos gráficos a) e b) das figuras 6.11 e 6.12, para cada sistema. Isso indica que a quebra depende do arranjo também nas vizinhanças do par considerado. Por outro lado, ainda que haja essa superposição, vemos que existe diferença (sob aspecto estatístico) entre as regiões preferenciais do diagrama  $\theta \times \phi$  que levam à quebra/manutenção da conjugação.

As quebras de conjugação, gráficos b) das figuras 6.11 e 6.12, tendem a ocorrer na região mais central dos diagramas (em uma faixa vertical, larga em torno da linha vertical correspondente à

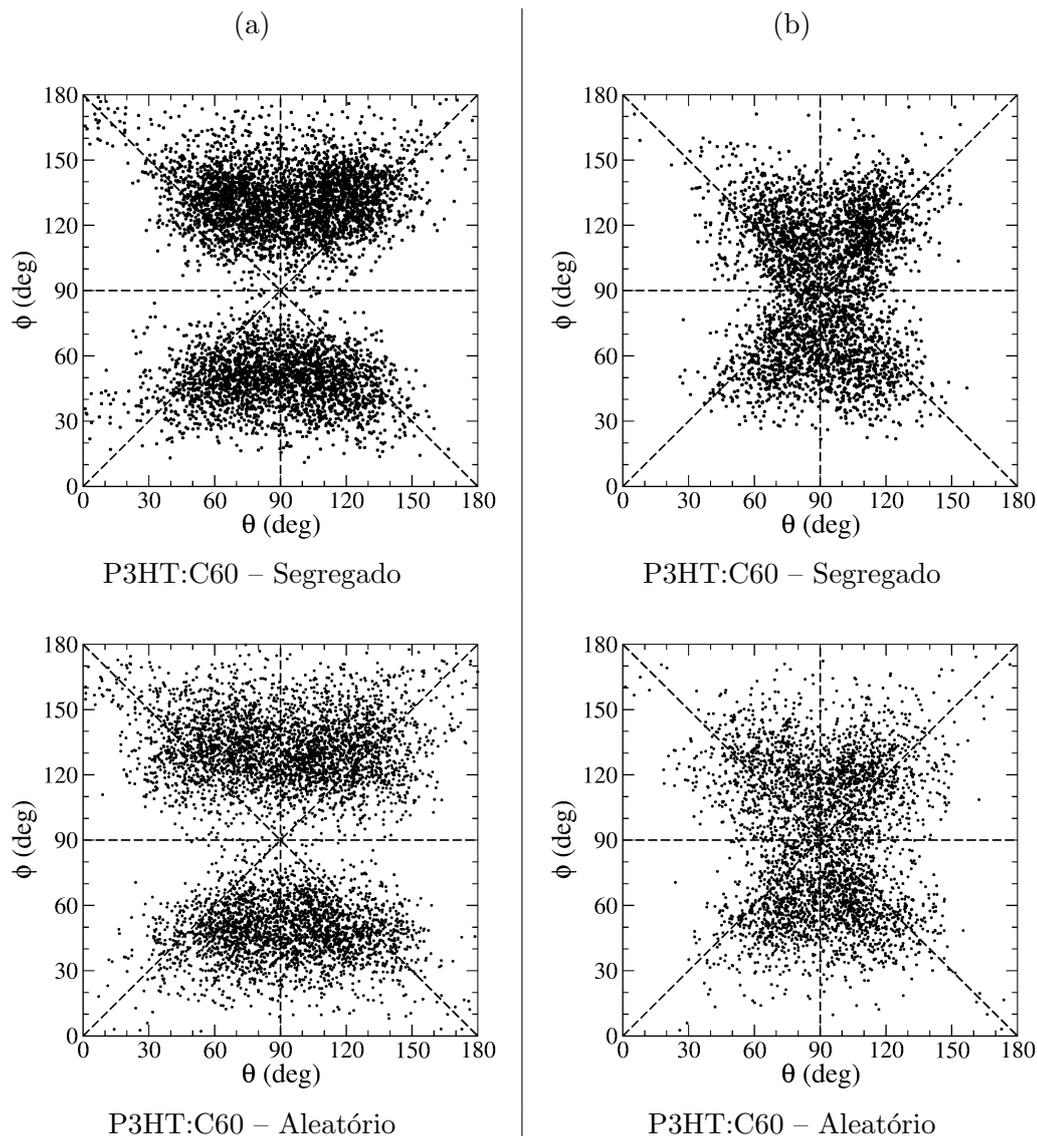


Figura 6.12: Considerando os amorfos de P3HT:C60 em 10 imagens para todas as cadeias, a) Distribuição de ângulos no interior de um estado eletrônico conjugado (conjugação não é quebrada); b) Distribuição de ângulos na fronteira do estado eletrônico (onde ocorre a quebra da conjugação). Resultados AM1 sobre geometria NUFF.

”torção pura” de ângulo  $\phi$ :  $\theta = 90^\circ$  e  $0^\circ < \phi < 180^\circ$ .

Assim, as distorções na geometria da molécula como um todo, influenciam bastante a ocorrência da localização, não sendo suficiente sua descrição por apenas um único ângulo diedral.

Por sua vez, as manutenções de conjugação, gráficos a) das figuras 6.11 e 6.12, tendem a ocorrer em porções um pouco acima e um pouco abaixo da região central ( $\theta = 90^\circ$   $\phi = 90^\circ$ ) em uma faixa horizontal – que mostra que a conjugação  $\pi$  consegue resistir a distorções moleculares menos ideais do que aquelas da seção anterior.

A análise da ocorrência dos diferentes comprimentos de conjugação dos estados calculados para cada sistema, leva aos gráficos da figura 6.13. Notamos que a distribuição guarda grande correspondência entre os diferentes sistemas. Identifica-se maior ocorrência daqueles com quatro e cinco unidades (meros), resultado muito próximo com respeito à estatística de comprimentos de conjugação da Ref. [97] em sistema de P3HT puro com alta desordem. Esse resultado também guarda correspondência com dados experimentais nos quais se verifica que segmentos de comprimento de cerca de 6 anéis são mais comuns no P3HT, Refs. [98, 99].

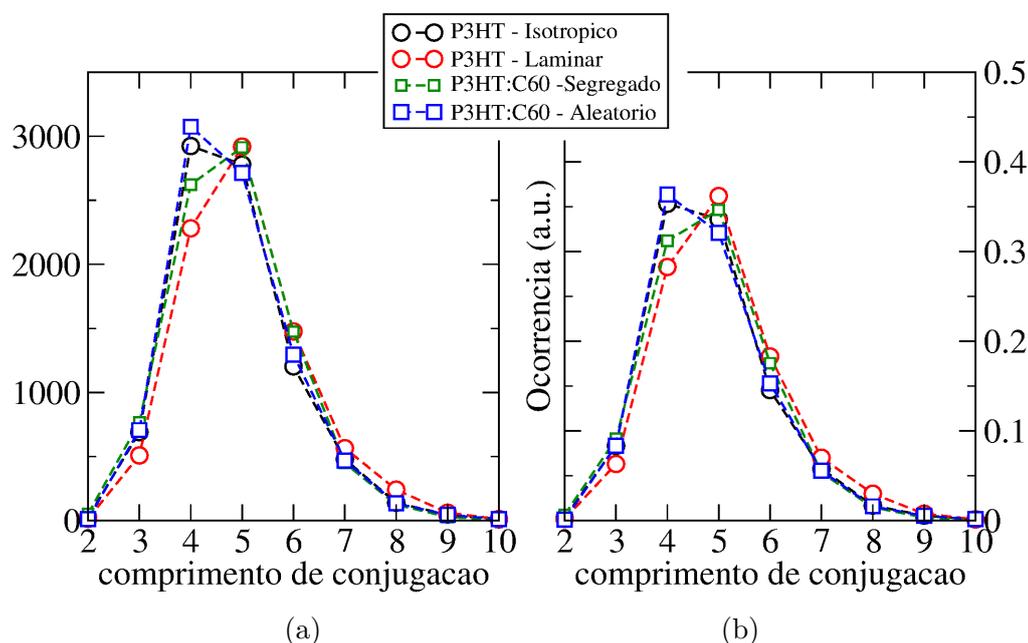


Figura 6.13: a) Distribuições da contagem de segmentos, em termos do comprimento de conjugação, de cada um dos sistemas estudados (o gráfico para o sistema P3HT – Isotrópico é rescalado para corrigir o maior número de cadeias); b) As distribuições normalizadas a partir daquelas na figura a).

A baixa ocorrência de estados de 2 unidades se deve à tendência a exibirem energias abaixo dos estados de fronteira, de modo que seu papel em termos do transporte, especialmente se o mecanismo dominante for intercadeia, tende a ser menos relevante à densidade de estados eletrônicos ativos no transporte de buracos.

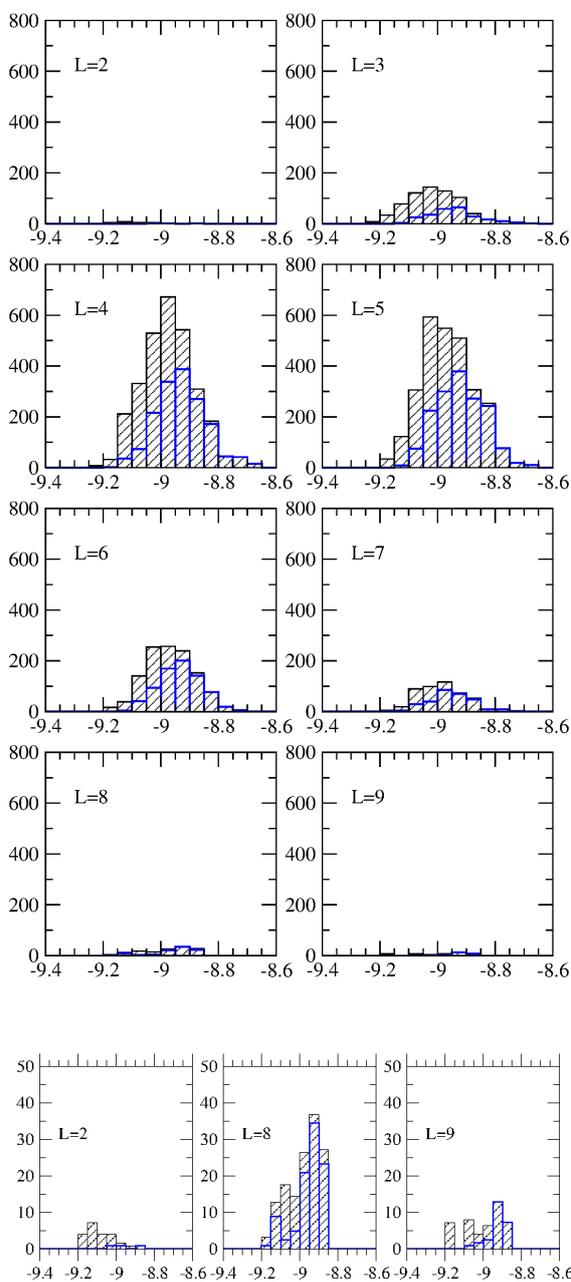
Além disso, vemos também ser baixa a incidência de estados conjugados com 10 unidades, mesmo no modelo laminar. Esse fato além de justificar nosso procedimento de cálculo em segmentos de tamanho  $N=20$ , mostra que em regiões de alta desordem estados muito extensos teriam, também, baixo significado com respeito ao transporte. Assim, o transporte não-dispersivo, ou seja através de

*hopping* intercadeia, se mostra como dominante sobre o transporte intracadeia.

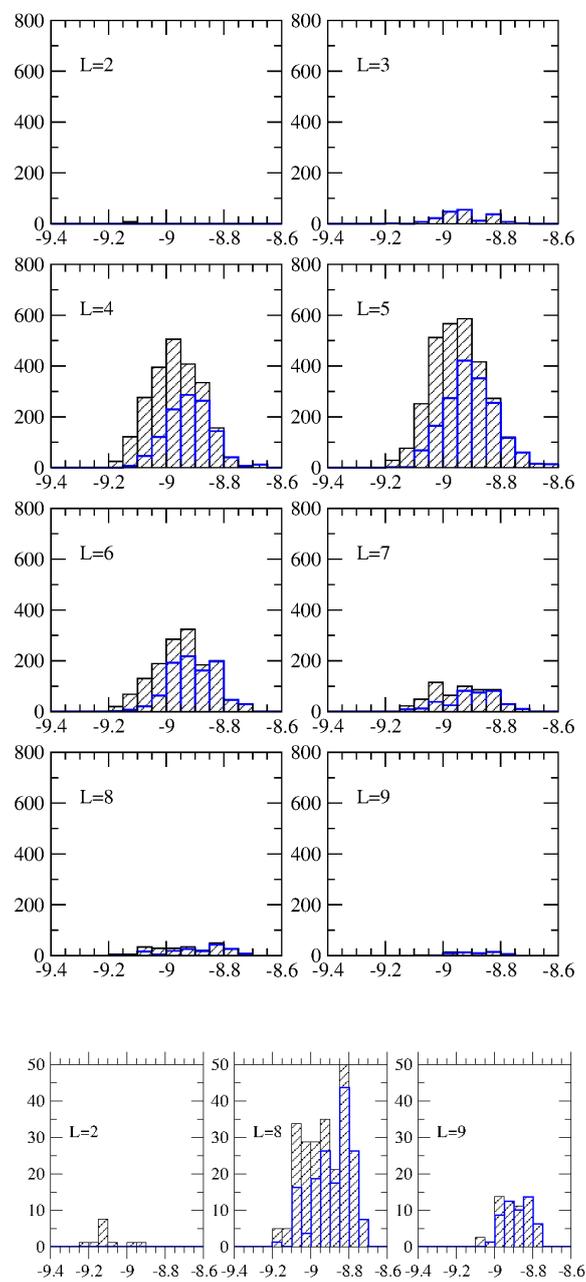
Calculando-se a densidade de estados, separadamente em termos do comprimento de conjugação de cada estado, figuras 6.14 e 6.15, verificamos ocorrer concentração das energias na faixa entre -8.8 eV e -9.2 eV *para todos os estados* independentemente do comprimento de conjugação. Nesta análise estão incluídos os orbitais HOMO e HOMO-1, lembrando que para uma dada cadeia estão localizados em segmentos distintos.

Com respeito à forma dessas distribuições de energia, vemos que as energias distribuem-se de maneira mais simétrica para os segmentos que têm maior ocorrência, e mais distorcidas para os de menor ocorrência. Como esperado, as contribuições de orbitais HOMO-1 em geral ficam pouco abaixo dos orbitais HOMO, entretanto, a sobreposição em energia de ambos é a justificativa pela qual realizamos a inclusão dos estados HOMO-1 na nossa análise. Vemos ainda, nas densidades de estado, que as energias estão abaixo de -8.61 eV, energia que corresponde ao limite da cadeia ideal planar de 10 unidades.

Verificamos anteriormente que, para as distorções ideais do *backbone*, a tendência é sempre de abaixamento das energias eletrônicas em relação aos valores de cadeias planares. Entretanto, nota-se agora, para as distorções mais gerais presentes nestes *ensembles* de configurações obtidos dos amorfos, que é possível também o efeito oposto. O HOMO do oligômero de T2, por exemplo, tem energia na faixa compreendida entre -9.24 eV (aberto) a -9.11 eV (planar), havendo estados com energia mais alta para segmentos conjugados de duas unidades, conforme visto nos detalhes das figuras 6.14 e 6.15.



P3HT – Isotrópico



P3HT – Laminar

Figura 6.14: Histogramas das distribuições de energia dos orbitais de fronteira HOMO e HOMO-1 separadas por tamanho do segmento conjugado, para o filme P3HT – Isotrópico e P3HT – Laminar. Em preto temos HOMO e HOMO-1. Em azul temos a contribuição apenas do HOMO. Os sítios conjugados de menor ocorrência são mostrados no detalhe com escala ajustada. \*) L=2 significa que o segmento conjugado se localiza entre dois anéis; L=3 por três anéis, e assim por diante.

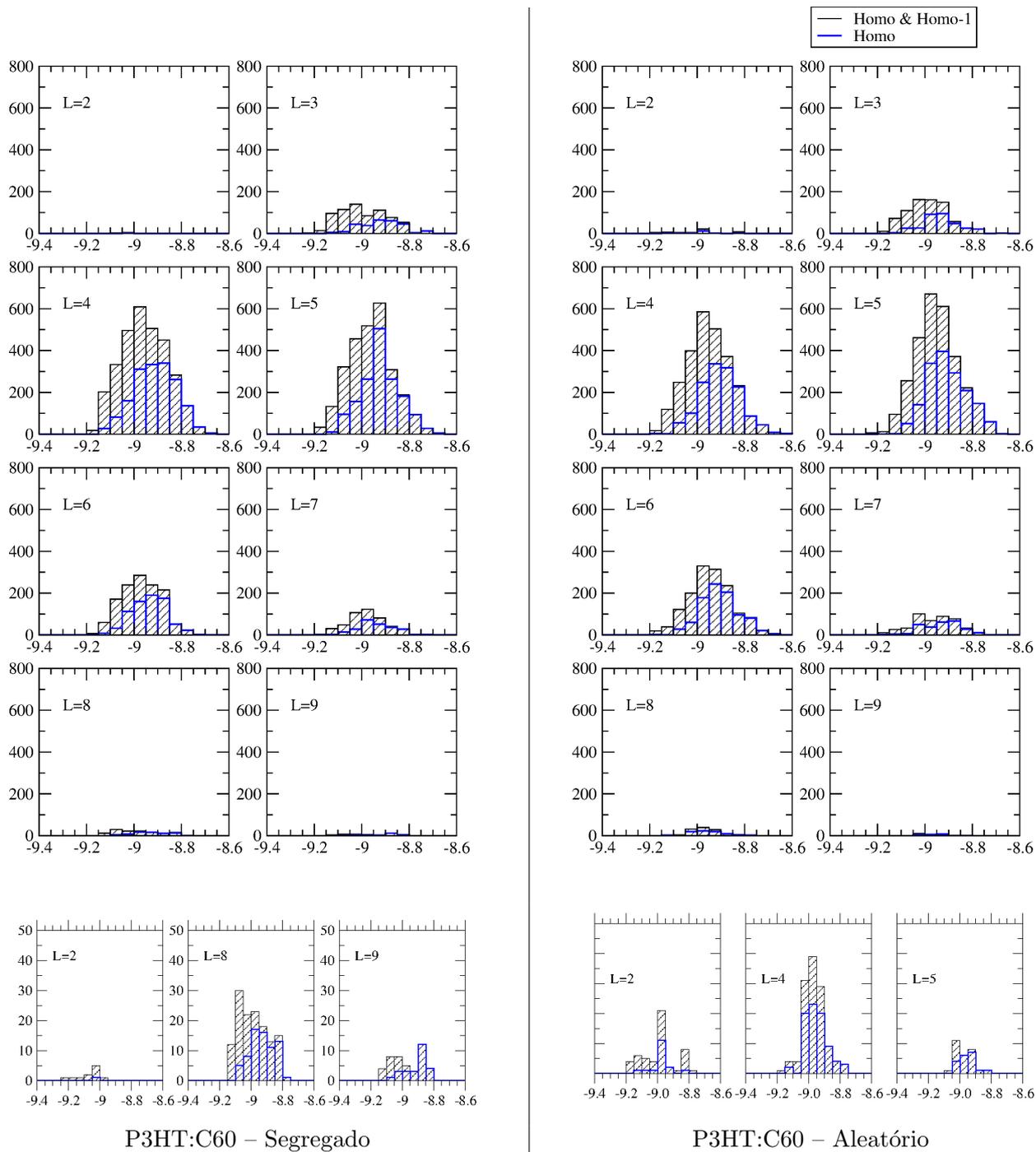


Figura 6.15: Histogramas das distribuições de energia dos orbitais de fronteira HOMO e HOMO-1 separadas por tamanho do segmento conjugado, para os filmes P3HT:C60 – Segregado e P3HT:C60 – Aleatório. Em preto temos HOMO e HOMO-1. Em azul temos a contribuição apenas do HOMO. Os sítios conjugados de menor ocorrência são mostrados no detalhe com escala ajustada. \*) L=2 significa que o segmento conjugado se localiza entre dois anéis; L=3 por três anéis, e assim por diante.

Chama a atenção a concentração de estados eletrônicos em uma faixa bem mais estreita do que aquela obtida para cálculos em oligômeros em geometrias ideais. Vemos assim, que como efeito geral os estados eletrônicos de diferentes comprimentos de conjugação, antes bastante diferentes entre si tornam-se bastante similares.

Isso é evidenciado no gráfico figura 6.16, onde apresentamos as médias em energia dos estados conjugados de todos os tamanhos em comparação com os valores obtidos em geometrias ideais calculados (NUFF  $\rightarrow$  AM1).

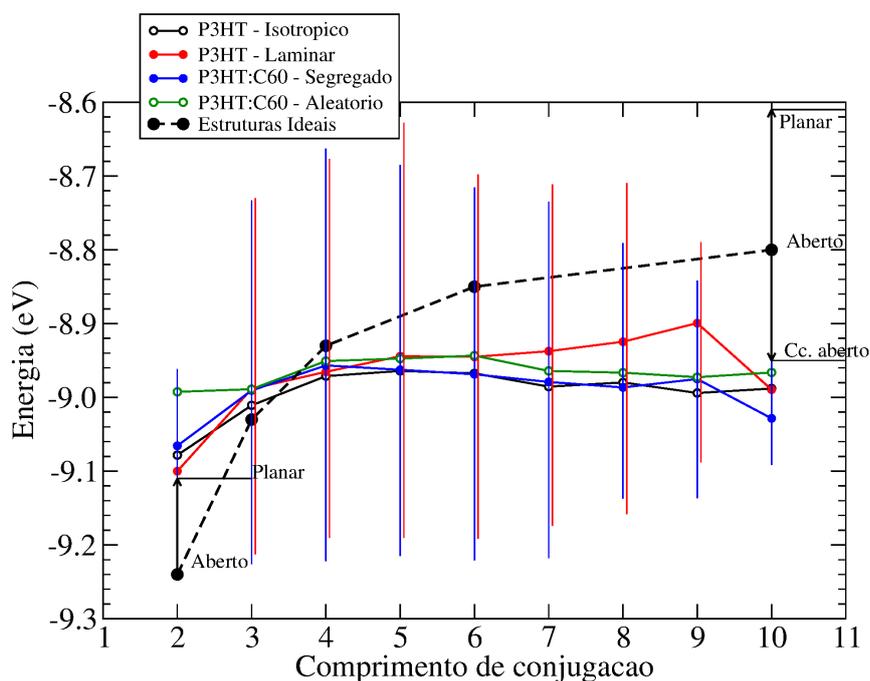


Figura 6.16: Valores médios dos espectros dos orbitais de fronteira calculados, figuras 6.14 e 6.15, em termos do comprimento de conjugação para os sistemas calculados e para os oligômeros ideais relaxados. As linhas verticais inseridas compreendem toda a faixa de valores de energia dos sistemas P3HT – Laminar (vermelho) e P3HT:C60 – Segregado (azul). Apresentamos também a energia de alguns oligômeros (em estrutura relaxada, ou seja aberta) e para o T2 e o T10 estão indicados os efeitos sobre a energia devida à deformações desta geometria.

A grande dispersão de valores possíveis (especialmente para os segmentos cuja ocorrência é maior), representadas nas barras do gráfico 6.16, mostra que diferenças de até 0.5 eV podem ser obtidas entre segmentos conjugados distintos. A presença dos estados de energia bastante alta próximos ao limite de segmentos conjugados de 10 unidades ( $\sim -1.6\text{eV}$ ) mantêm a possibilidade ocorrerem armadilhas de portadores de carga, que, por sua vez, também não são significativamente dependentes do comprimento de conjugação.

Por fim, construindo-se a DOS total, considerando HOMO e HOMO-1 de nossos cálculos, para cada sistema a partir das DOS para todos os segmentos, chegamos às curvas apresentadas na figura 6.17. A forma resultante das DOS é gaussiana [26, 36]:

$$D(E) = D_0 \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{E - E_0}{\sigma} \right)^2 \right] \quad (6.2)$$

Os resultados dos ajustes é apresentado na tabela 6.5, e os gráficos ajustados são apresentados na figura 6.17.

Tabela 6.5: Parâmetros de largura  $\sigma$  e média  $E_0$  para a distribuição gaussiana da densidade de estados total (considerados os estados HOMO e HOMO-1 calculados por segmentos), ajustados para cada sistema simulado. As incertezas de ajuste são menores que 4%.

Sistema	$\sigma$ (eV)	$E_0$ (eV)
P3HT – Isotrópico	0.092	-8.95 eV
P3HT – Laminar	0.099	-8.93 eV
P3HT:C60 – Segregado	0.100	-8.94 eV
P3HT:C60 – Aleatório	0.091	-8.93 eV

Os parâmetros da gaussiana (largura  $\sigma$  e média  $E_0$ ), ajustados a cada situação levam a coeficientes de largura  $\sigma$  92–100 meV. Esse resultado indica que as diferentes assinaturas morfológicas de cada modelo acabam mostrando-se pouco relevantes no que diz respeito à forma da densidade de estados disponível ao transporte de buracos pelo domínio do polímero.

Essas larguras de gaussianas calculadas são, também, consistentes com o valor de 100meV obtido para polímeros conjugados no geral e em P3HT em particular, calculados a partir da mobilidade de buracos em P3HT [33, 34].

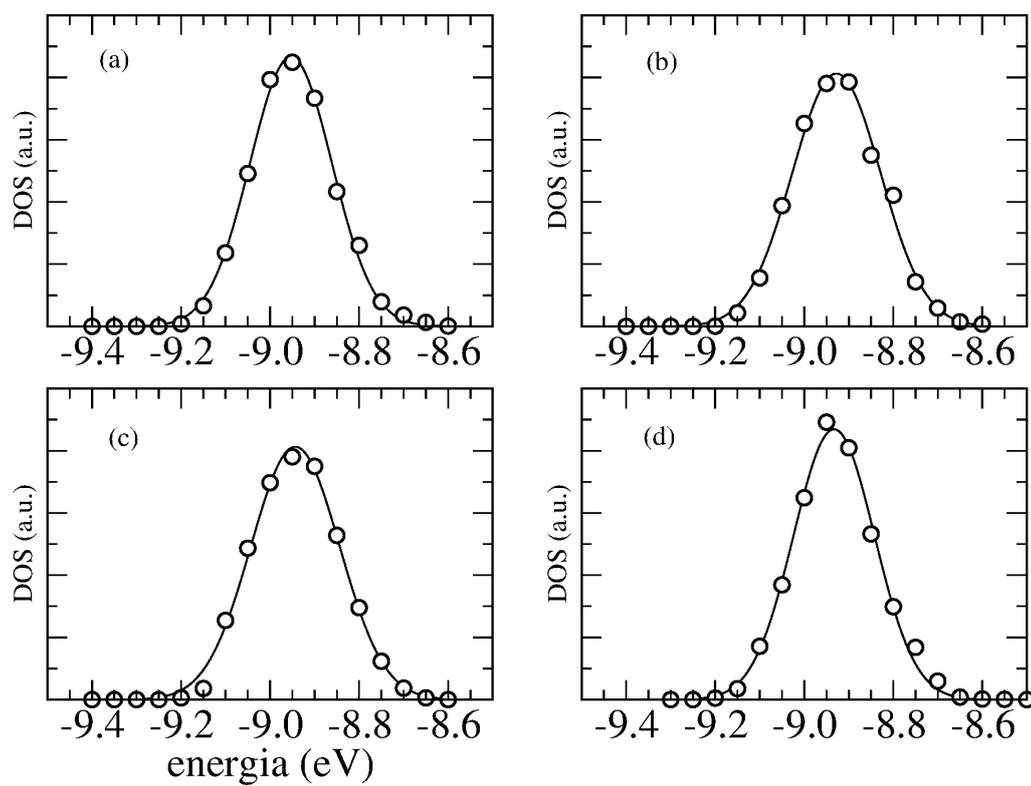


Figura 6.17: Densidades de estado (DOS) obtidas a partir da soma das densidades de estados para cada sistema, considerando-se HOMO e HOMO-1, e curvas ajustadas (larguras e médias apresentadas na tabela 6.5).

## 6.4 Conclusões Parciais

Verificamos o comportamento da estrutura eletrônica em modelos ideais de oligômeros de hexiltiofeno e de tiofeno. Distorções ideais de torção, curvatura e concavidade sobre a geometria dos oligômeros em geral produzem o abaixamento das energias dos estados mais altos ocupados em relação a geometrias ideais planares.

Realizamos, então, cálculos de estrutura eletrônica de oligômeros de P3HT retiradas dos filmes amorfos. Nestes modelos as distorções moleculares são mais intensas e a desordem estrutural é incorporada.

Avaliamos as distorções geométricas que geram quebra de conjugação. Foi obtido que, embora exista semelhança com as quebras de conjugação por torção (na região entre  $60^\circ$  e  $120^\circ$  para o ângulo diedral), ocorrem quebras de conjugação em ângulos fora destes limites por influência das demais distorções geométricas da cadeia na proximidade da quebra de conjugação.

Verificamos em nossos modelos haver um segmento conjugado com maior taxa de ocorrência, de comprimento entre 4 e 5 meros para todos os sistemas estudados em concordância com resultados teóricos e experimentais. Esse resultado mostrou-se robusto sobre as diferentes morfologias dos sistemas simulados.

Obtivemos por fim, um efeito de adensamento dos níveis de energia para os orbitais moleculares de fronteira (ocupados) em torno de valores médios semelhantes, mesmo quando correspondentes a diferentes comprimentos de conjugação, que em geometrias ideais apresentam energias caracteristicamente distintas. Estes estados eletrônicos de comprimentos distintos com média bem definida apresentam, também, dispersões semelhantes em torno da média.

A densidade de estados total dos filmes resultou em distribuições gaussianas de largura de 100meV em concordância com o obtido para filmes de P3HT. Esse mecanismo, segundo o qual a desordem estrutural das cadeias pode gerar média e dispersões bem definidas para os estados relevantes ao transporte é, portanto, evidência direta (obtida em termos completamente atomísticos) do modelo gaussiano para a densidade de estados.



## Capítulo 7

# Conclusões

Nesta tese apresentamos estudos empregando metodologia de simulação por Dinâmica Molecular Clássica de sistemas amorfos de polímeros conjugados PPV, P3HT, e do sistema híbrido P3HT:C60. Os polímeros foram modelados por oligômeros longos de 26 e 30 unidades, respectivamente. Estudamos e caracterizamos a morfologia na escala molecular, para cada um dos modelos, por meio de funções de correlação desenvolvidas para cada sistema, e realizamos estudo de estrutura eletrônica em modelos de cadeia única com as distorções produzidas pelo ambiente amorfo.

A obtenção de modelos amorfos de PPV e de P3HT (ambos sistemas de alta desordem), foi realizada a partir do emprego de simulações sequenciais de Mecânica Molecular e Dinâmica Molecular Clássica. Realizamos reparametrização de campo de forças UFF, tendo por foco mudança nos parâmetros associados às interações não-ligadas. Os parâmetros semiempíricos desenvolvidos (cargas parciais, coeficientes de van de Waals, C6, e de repulsão de Pauli, C12) foram obtidos empregando resultados advindos da densidade eletrônica, calculada por metodologia de primeiros princípios (DFT/LDA e DFT/GGA) para um conjunto selecionado de moléculas, e posterior ajuste empírico de acordo com os sistemas de interesse. Para sistemas de tiofeno foi necessária reparametrização complementar do potencial de torção. O campo de forças reparametrizado, seja pelo desenvolvimento de parâmetros seja pelo aproveitamento de parâmetros já presentes na versão original, mostrou produzir bons resultados com respeito aos da literatura experimental.

Para o filme de PPV seguimos a evolução de sua morfologia ao longo de estiramento uniaxial. Foi encontrada evolução tendencial com o estiramento para empacotamento local de segmentos correspondente à formação de pilhas  $\pi$  e de estruturas tipo *herring bone*. Este resultado nos permitiu

interpretar o surgimento do comportamento anisotrópico observado para a fotoluminescência de filmes de PPV estirado, obtido em experimentos realizados pelo Grupo de Polímeros Benhard Gross/IFSC, em termos da formação de excitons com simetrias bem determinadas.

Em relação aos sistemas orgânicos de interesse em células fotovoltaicas, o material que focalizamos foi a heterojunção de volume P3HT:C60, e, neste caso, estudamos três regiões-protótipo distintas envolvendo o polímero: domínios de polímero puro, interfaces de domínio polímero/molécula aceitadora, e regiões próximas à interface. Na região de P3HT puro realizamos estudo comparando os aspectos morfológicos e eletrônicos de dois arranjos: desordem anisotrópica, e desordem laminar em um filme construído inicialmente a partir de camadas. Obteve-se que a desordem anisotrópica favorece o surgimento de distorções moleculares de maior enovelamento com as cadeias do entorno, enquanto no modelo em camadas, a regio-regularidade é mantida em maior proporção, mesmo diante da desordem intrínseca.

Para os sistemas P3HT:C60, o estudo comparou duas disposições relativas distintas entre as espécies nos modelo amorfos: um modelo inicialmente com segregação das espécies em domínio, e outro com a disposição aleatória em todo o volume do sistema de ambas as espécies. Obtivemos que a segregação é mantida no modelo inicialmente segregado, mas também que ela ocorre (embora gerando grãos menores, com agregação característica até segunda vizinhança) no modelo no qual essa a separação de fases não é imposta *a priori*. Esses filmes desordenados correspondem assim a regiões-modelo de proximidade de interface entre os domínios doador/aceitador (modelo Segregado) e região um pouco mais afastada onde há difusão de moléculas de C60 (modelo Aleatório).

Estes modelos foram empregados para o estudo da estrutura eletrônica (AM1) para os oligômeros-modelo de P3HT na aproximação de cadeias isoladas. A quantidade de cálculos realizados possibilitou a interpretação sob aspectos estatísticos e comparativos das distorções e dos sistemas em suas diferentes morfologias características, e também comparativo com respeito às tendências seguidas por estruturas ideais e normalmente incorporadas nos modelos para a estrutura dos estados eletrônicos em sistemas desordenados.

Observamos que as diferentes morfologias não resultam em mudanças significativas da estrutura eletrônica de cada modelo. Foi encontrada a maior ocorrência de estados de fronteira (ocupados) com comprimento de conjugação entre 4 e 5 anéis. Comprimentos de conjugação menores ou maiores, por sua vez, são mais raros para os estados ativos ao transporte de buracos.

As múltiplas distorções moleculares dos oligômeros nos modelos amorfos mostraram-se determinantes no que diz respeito à localização e à energia dos estados eletrônicos das cadeias, tornando possível a localização de estados devida à torção de anéis mesmo a partir de  $30^\circ$ , abaixo de valores necessários para localização em modelos ideais, próximos à  $60^\circ$ .

Essas distorções mostraram reduzir significativamente a diferença de energia associada aos níveis eletrônicos de diferentes comprimentos de conjugação. Como resultado, a densidade de estados na fronteira do gap, que são acessíveis aos buracos, exibe valor médio característico e dispersão gaussiana (com precisão de 4% nos ajustes) com largura  $\sigma \approx 0.1eV$ . O modelo de DOS gaussiana é bastante aplicado na literatura como recurso para o ajuste de curvas de mobilidade de portadores obtidas experimentalmente.

Nossos resultados apontam que o adensamento das energias dos estados de diferentes comprimentos de conjugação, devido à desordem estrutural, bem como a presença de comprimentos de conjugação mais prováveis no interior dos modelos, correspondem ao mecanismo que leva ao surgimento da DOS gaussiana.



# Apêndice A

## Apêndices

### A.1 Método de Hirshfeld e Método TS

#### A.1.1 Cargas de Hirshfeld

A definição das cargas atômicas efetivas em sistemas moleculares mostra-se um tema controverso na medida em que não existe unicidade na sua definição. Existem duas principais propostas para calcular no contexto das teorias quânticas [100]: (i) particionamento da carga no espaço das funções de onda, utilizando as matrizes densidade (construída diretamente a partir com os coeficientes da expansão da função de onda em termos de bases locais); (ii) particionamento da carga no espaço real a partir da densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$ , que pode ser calculada com qualquer método quântico.

Nas propostas que partem da integral da densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$  no espaço real, como a de Bader[101], procura-se avaliar a carga a partir das regiões delimitadas pelos pontos de sela da densidade de carga em torno de cada átomo. Entretanto, apesar de muito eficiente para tratar metais, essa metodologia apresenta dificuldades na definição destas 'bacias' quando os sistemas apresentam grande direcionalidade na ligação, que é o caso dos sistemas orgânicos [102, 103].

Uma proposta alternativa e mais simples e transferível que a de Bader foi desenvolvida por Hirshfeld [50], na qual não se delimita a região do espaço para integração, mas, antes, é proposta uma diferenciação de peso da participação de cada átomo, de acordo com o que seria sua contribuição fosse ignorada a presença dos demais átomos. Nessa proposta, também conhecida como '*stockholder partitioning*' – em analogia com o mercado de ações onde o maior investidor fica com a maior parte dos lucros de um dado investimento conjunto – a carga  $q_i$  do átomo  $i$ , é dada por:

$$q_i = Z_i - \int d\mathbf{r} \omega_i(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}), \quad (\text{A.1})$$

onde  $Z_i$  é o número atômico do átomo  $i$ ,  $\rho$  é a densidade eletrônica da molécula (resultante do cálculo quântico), e  $\omega_i(\mathbf{r})$  são funções-peso. As funções-peso são definidas em termos da razão entre a densidade do átomo isolado,  $\rho_i$ , e dos demais posicionados na mesma configuração da molécula porém sem que se leve em conta a realização da ligação química (dados à priori a partir da valência de cada um), a chamada *proto-molécula*, de densidade  $\rho_p = \sum_i \rho_i$ .

$$\omega_i(\mathbf{r}) = \frac{\rho_i(\mathbf{r})}{\rho_p}, \quad (\text{A.2})$$

$$\rho_p(\mathbf{r}) = \sum_i \rho_i(\mathbf{r}). \quad (\text{A.3})$$

Substituindo as definições acima na equação para o particionamento da carga para o átomo  $i$ , finalmente temos:

$$q_i = \int d\mathbf{r} \frac{\rho_i}{\rho_p} (\rho_p - \rho). \quad (\text{A.4})$$

As densidades eletrônicas  $\rho$  calculamos por meio da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), no esquema de Kohn-Sham utilizando funcionais LDA [104] e utilizando a aproximação do Gradiente Generalizado, GGA, [105] implementados no código AIMS [54].

### A.1.2 Método TS

Os coeficientes C6 da interação de van der Waals são usualmente obtidos em boa parte dos campos de força de maneira indireta. O cálculo direto do coeficiente de dispersão C6 está para além de métodos de estado fundamental como a DFT e demandam o tratamento da correlação eletrônica, sendo necessário, portanto, tratar o problema de muitos corpos.

Tkatchenko e Scheffler (TS) [53] em 2009 chegaram à um método de cálculo de natureza semiempírica para os coeficientes C6 dos átomos de uma molécula, mas fundamentado na densidade eletrônica que pode ser obtida segundo metodologia *ab initio*, empregando, por exemplo, a DFT.

O sucesso do método TS se deve à obtenção de fatores que rescalam apropriadamente os valores calculados para átomos livres que podem ser realizado com métodos sofisticados que incluem os efeitos de muitos corpos.

Neste método o coeficiente efetivo (homonuclear),  $C6_{AA}^{eff}$  (chamado daqui para adiante apenas de  $C6_{AA}$ , do átomos na molécula podem ser obtido em termos de uma constante de proporcionalidade, que relaciona o volume e a polarizabilidade para o átomo livre  $C6_{AA}^0$  e o átomo-na-molécula em direta correspondência com a proposta de Hirshfeld para as cargas parciais.

$$C6_{AA} = \frac{\eta_A^{eff}}{\eta_A^{free}} \left( \frac{\kappa_A^{eff}}{\kappa_B^{free}} \right)^2 \left( \frac{V_A^{eff}}{V_A^{free}} \right)^2 C6_{AA}^0, \quad (\text{A.5})$$

onde,

$$\frac{V_A^{eff}}{V_A^{free}} = \frac{\int r^3 \omega_A(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r}}{\int r^3 n_A^{free}(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r}} \quad (\text{A.6})$$

sendo  $\omega_A(\mathbf{r})$  as funções-peso do particionamento de Hirshfeld. A constante de proporcionalidade  $\frac{\eta_A^{eff}}{\eta_A^{free}} \left( \frac{\kappa_A^{eff}}{\kappa_A^{free}} \right)^2$  se aproxima da unidade segundo demonstrado no artigo seminal de TS, precisando ser calculada com mais cuidado para moléculas pequenas como  $H_2$ ;

Assim, TS calculam valores para os coeficientes utilizando a DFT, para uma série de 8 átomos e 42 moléculas [53], obtendo a faixa de valores em que variam os coeficientes C6 para os átomos em diferentes hibridizações, que reproduzimos na Tabela A.1.

Tabela A.1: Tabela reproduzida da Ref. [53]. Coeficientes C6 para átomos livres ( $\text{hartree} \times \text{bohr}^6$ ),  $C6_{AA}^0$ , calculados por Chu e Dalgarno [106]. Resultados entre o mínimo o máximo obtido para as espécies em-moléculas (min e max), calculados por TS calculados a partir de uma base de dados (42 moléculas). Para os átomos HCNO os valores podem, ainda, ser comparados com valores medidos por Wu e Yang [107] para moléculas que apresentam diferentes hibridizações destes átomos.

	$C6_{AA}^{free}$	$C6_{AA}^{min}$	$C6_{AA}^{max}$	Wu-Yang		$C_{AA}^{6free}$	$C_{AA}^{6min}$	$C_{AA}^{6max}$
H	6.5	2.1	2.8	2.8	F	9.5	7.9	8.5
C	46.6	24.1	33.0	22.1-29.8	Si	305	146	158
N	24.2	17.1	19.6	19.3	S	134	113	134
O	15.6	11.7	14.7	11.6-13.0	Cl	94.6	88.8	89.4

A aplicação do método a uma série de 1225 moléculas, desvio médio (MAE) de 5.5% mostra-se

mais acurado que os métodos existentes [53] por um expressivo fator de 2 a 3 vezes melhor.

Dessa forma, por meio do método TS podemos calcular as constantes efetivas homonucleares ( $C6_{AA}$ ) para átomos em moléculas diretamente. A partir dessas constantes os coeficientes heteronucleares ( $C6_{AB}$ ) para os diferentes tipos atômicos do sistema podem ser obtidos a partir das anteriores por médias. Assumimos médias geométricas, como adotado no campo UFF original.

## A.2 Cálculos de estrutura eletrônica

Em nosso trabalho aplicamos o método Hartree-Fock, com parametrizações semiempíricas. As simplificações e correções com o emprego de parâmetros ajustáveis, possibilitam melhora na determinação quantitativa das variáveis físicas, e estabelecem o propósito dos métodos semiempíricos em geral. As parametrizações semiempíricas que empregamos correspondem ao modelo AM1 desenvolvido por Zerner *et al.* [93], que foi desenvolvido para obter boa descrição de propriedades de estado fundamental estruturais e potenciais de ionização. Neste apêndice apresentamos o método Hartree-Fock-Roothan e resumizamos o método AM1.

### A.2.1 O Método Hartree-Fock-Roothan

O Método Hartree-Fock-Roothan (HFR) consiste da solução autoconsistente das equações obtidas a variacionalmente a partir da equação de Schrödinger sobre uma forma específica para a função de onda do sistema de  $N$  elétrons  $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ , dada pelo produto antissimétrico de estados de uma partícula. Assim, nesta aproximação a correlação eletrônica não é incluída, entretanto a interação de troca é incluída de maneira exata.

Cada  $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  é escrita como o produto antissimétrico dos spin-orbitais  $\psi_i^{(\mu)} = \psi_i(\mathbf{r}_\mu)$ , onde  $\mu$  é o índice de cada elétron,  $\mathbf{r}_\mu$  suas coordenadas espaciais, e o índice  $i$  o rótulo de simetria (e spin) do estado.  $\phi_i$  são chamados "orbitais moleculares". Os estados de uma partícula compõem uma base ortonormal.  $\psi_{2i-1}^{(\mu)} = |\phi_i^{(\mu)}\alpha\rangle$ ,  $\psi_{2i}^{(\mu)} = |\phi_i^{(\mu)}\beta\rangle$ ,  $\alpha$  e  $\beta$  denotam os spins  $|\alpha\rangle = |\uparrow\rangle = (1, 0)$  e  $|\beta\rangle = |\downarrow\rangle = (0, 1)$ .

Estamos assumindo o modelo de Hartree-Fock Restrito (RHF), onde existe um número par de elétrons (camada fechada,  $N = 2n$ ). Essa condição sempre pode ser imposta mantendo a neutralidade de carga, mesmo em sistemas de número ímpar de elétrons, mediante a imposição de ocupações parciais de 1/2 elétron nos últimos spin-orbitais.

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = N!^{-1/2} \begin{vmatrix} \psi_1^{(1)} & \psi_2^{(1)} & \dots & \psi_N^{(1)} \\ \psi_1^{(2)} & \psi_2^{(2)} & \dots & \psi_N^{(2)} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_1^{(2)} & \psi_2^{(2)} & \dots & \psi_N^{(2)} \\ \psi_1^{(N)} & \psi_2^{(N)} & \dots & \psi_N^{(N)} \end{vmatrix} \quad (\text{A.7})$$

A energia do estado  $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  eletrônico é dada pelo valor esperado do operador hamiltoniano do sistema de N-elétrons. Por simplicidade de notação o elemento de volume do espaço de coordenadas do elétron  $\mu$  ( $\mathbf{r}_\mu$ ) será sempre representado por  $d\mathbf{r}_\mu$ , assim:

$$\begin{aligned} E[\Psi] &= \langle \Psi | H | \Psi \rangle \\ &= \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \Psi^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \hat{H} \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

O operador hamiltoniano,  $\hat{H}$ , inclui as interações coulombianas elétron-núcleo e elétron-elétron é dado pela equação A.9.

$$\hat{H} = \sum_{\mu=1}^N \hat{h}(\mu) + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\mu \neq \nu} \frac{1}{r_{\mu\nu}} \quad (\text{A.9})$$

onde o  $\hat{h}(\mu)$  é o operador de um elétron que inclui a energia cinética do  $\mu$ -ésimo elétron e a interação coulombiana com o potencial produzido pelos núcleos:

$$\hat{h}(\mu) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_\mu^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_A \frac{1}{r_{A\mu}} \quad (\text{A.10})$$

onde  $A$  indexa cada núcleo do sistema,  $\mathbf{r}_{A\mu} = \mathbf{r}_\mu - \mathbf{R}_A$ . A estrutura de  $N!$  termos somados no produto antissimétrico, a ortogonalidade de spin entre os termos que permutam elétrons e a independência do spin na interações definidas por  $\hat{h}(\mu)$ , levam à equação A.11 para os termos de um elétron.

$$\langle \Psi | \sum_\mu h(\mu) | \Psi \rangle = 2 \sum_i \int d\mathbf{r}_\mu \phi_i^*(\mathbf{r}_\mu) \hat{h}(\mu) \phi_i(\mathbf{r}_\mu) = 2 \sum_i h_i \quad (\text{A.11})$$

Os termos de 2 elétrons atuando no o produto antissimétrico resultam nas equações A.12–A.13.

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \frac{1}{r_{\mu\nu}} | \Psi \rangle &= +4 \int \int d\mathbf{r}_\mu d\mathbf{r}_\nu \phi_i^{*(\mu)} \phi_j^{*(\nu)} r_{\mu\nu}^{-1} \phi_i^{(\mu)} \phi_j^{(\nu)} \\ &\quad - 2 \int \int d\mathbf{r}_\mu d\mathbf{r}_\nu \phi_i^{*(\mu)} \phi_j^{*(\nu)} r_{\mu\nu}^{-1} \phi_i^{(\nu)} \phi_j^{(\mu)} \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle \Psi | \frac{1}{r_{\mu\nu}} | \Psi \rangle = 2J_{ij} - K_{ij} \quad (\text{A.13})$$

onde definimos os operadores (de dois elétrons) de Coulomb,  $J_{ij}$ , e de troca,  $K_{ij}$ :

$$J_{ij} = 2 \int \int d\mathbf{r}_\mu d\mathbf{r}_\nu \phi_i^{*(\mu)} \phi_j^{*(\nu)} r_{\mu\nu}^{-1} \phi_i^{(\mu)} \phi_j^{(\nu)} \quad (\text{A.14})$$

$$K_{ij} = 2 \int \int d\mathbf{r}_\mu d\mathbf{r}_\nu \phi_i^{*(\mu)} \phi_j^{*(\nu)} r_{\mu\nu}^{-1} \phi_i^{(\nu)} \phi_j^{(\mu)} \quad (\text{A.15})$$

Dessa forma o funcional da energia,  $E[\Psi]$ , pode ser escrito na forma da equação A.16.

$$E = 2 \sum_i h_i + \sum_{i,j} 2J_{ij} - K_{ij} \quad (\text{A.16})$$

A implementação numérica do método de Hartree-Fock se dá pela expansão dos orbitais moleculares  $\phi_i$  em termos de um conjunto de funções de base  $\{\chi_p\}$ . Como os estados  $\phi_i$  compõem uma base ortonormal,  $\int d\mathbf{r} \phi_i \phi_j = \delta_{ij}$ , os orbitais locais  $\{\chi_p\}$  passam a estabelecer a relação de ortogonalidade em termos da matriz de overlap entre eles,  $\mathbf{S}$ :

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{r} \phi_i^* \phi_j &= \int d\mathbf{r} \left( \sum_p C_{pi} \chi_p \right)^* \left( \sum_q C_{qj} \chi_q \right) \\ &= \sum_p \sum_q C_{pi}^* \left[ \int d\mathbf{r} \chi_p^* \chi_q \right] C_{qj} \\ &= \sum_p \sum_q C_{pi}^* \mathbf{S}_{pq} C_{qj} = \mathbf{C}_i^\dagger \mathbf{S} \mathbf{C}_j = \delta_{ij} \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

onde  $\mathbf{C}_i$  é a matriz coluna de coeficientes  $C_{pi}$ , que expandem  $\phi_i$  na base  $\{\chi_p\}$ . O operador de uma partícula  $h_i$ , eq. A.11, na base  $\{\chi_p\}$  ganha a forma das eqs. A.18 e A.19, apresentando termos de um e dois centros.

$$\begin{aligned}
h_i &= \int d\mathbf{r} \phi_i^* \hat{h} \phi_i \\
&= \sum_{pq} C_{pi}^* C_{qi} \int d\mathbf{r} \chi_p^* \hat{h} \chi_q = \sum_{p,q} C_{pi}^* h_{pq} C_{qi} \tag{A.18}
\end{aligned}$$

$$= \mathbf{C}_i^\dagger \mathbf{h} \mathbf{C}_i \tag{A.19}$$

Os operadores de duas partículas (Coulomb e exchange),  $J_{ij}$  e  $K_{ij}$ , por sua vez, ganham a forma das equações seguintes (por simplicidade vamos omitir o fator  $e^2/8\pi\epsilon_0$ ), chegando a envolver termos de até quatro centros.

$$\begin{aligned}
J_{ij} &= 2 \int \int d\mathbf{r}_\mu d\mathbf{r}_\nu \phi_i^{*(\mu)} \phi_j^{*(\nu)} r_{\mu\nu}^{-1} \phi_i^{(\mu)} \phi_j^{(\nu)} \\
&= 2 \sum_{p,q} C_{pi}^* C_{qi} \left[ \sum_{r,s} C_{rj}^* C_{sj} \int \int d\mathbf{r}_\mu d\mathbf{r}_\nu \chi_p^{*(\mu)} \chi_r^{*(\nu)} r_{\mu\nu}^{-1} \chi_q^{(\mu)} \chi_s^{(\nu)} \right] \tag{A.20}
\end{aligned}$$

$$= \sum_{p,q} C_{pi} \left[ \sum_{r,s} C_{rj}^* \langle pr | qs \rangle C_{sj} \right] C_{qi} = \mathbf{C}_i^\dagger \mathbf{J}_j \mathbf{C}_i \tag{A.21}$$

$$\begin{aligned}
K_{ij} &= \int \int d\mathbf{r}_\mu d\mathbf{r}_\nu \phi_i^{*(\mu)} \phi_j^{*(\nu)} r_{\mu\nu}^{-1} \phi_i^{(\nu)} \phi_j^{(\mu)} \\
&= \sum_{p,q} C_{pi}^* C_{qi} \left[ \sum_{r,s} C_{rj}^* C_{sj} \int \int d\mathbf{r}_\mu d\mathbf{r}_\nu \chi_p^{*(\mu)} \chi_r^{*(\nu)} r_{\mu\nu}^{-1} \chi_s^{(\nu)} \chi_q^{(\mu)} \right] \tag{A.22}
\end{aligned}$$

$$= \sum_{p,q} C_{pi} \left[ \sum_{r,s} C_{rj}^* \langle pr | sq \rangle C_{sj} \right] C_{qi} = \mathbf{C}_i^\dagger \mathbf{K}_j \mathbf{C}_i \tag{A.23}$$

O funcional  $E[\Psi]$ , eq. A.16, pode agora como:

$$E[\mathbf{C}_1 \dots \mathbf{C}_n] = 2 \sum_i \mathbf{C}_i^\dagger \mathbf{h} \mathbf{C}_i + \sum_{i,j} \mathbf{C}_i^\dagger (2\mathbf{J}_j - \mathbf{K}_j) \mathbf{C}_i \tag{A.24}$$

A equação de autovalores  $H\Psi = E\Psi$  tem soluções  $\{\Psi_n, E_n\}$  vindas da minimização do funcional  $E[\phi]$ :

$$\delta E[\mathbf{C}_1 \dots \mathbf{C}_n] = 2 \sum_i \delta \mathbf{C}_i^\dagger \left( \mathbf{h} + \sum_j 2\mathbf{J}_j - \mathbf{K}_j \right) \mathbf{C}_i + 2 \sum_i \mathbf{C}_i^\dagger \left( \mathbf{h} + \sum_j 2\mathbf{J}_j - \mathbf{K}_j \right) \delta \mathbf{C}_i$$

$$= 2 \sum_i \delta \mathbf{C}_i^\dagger \mathbf{F} \mathbf{C}_i + 2 \sum_i \delta \mathbf{C}_i^\dagger \mathbf{F}^* \mathbf{C}_i^* \quad (\text{A.25})$$

onde é introduzido o operador de Hartree-Fock-Roothan,  $\mathbf{F}$ :

$$\mathbf{F} = \mathbf{h} + \sum_j 2\mathbf{J}_j - \mathbf{K}_j \quad (\text{A.26})$$

Tomando a variação sobre o vínculo de ortonormalidade dos orbitais  $\phi_i$ , eq. A.17, temos:

$$\mathbf{C}_i^\dagger \mathbf{S} \mathbf{C}_j = \delta_{ij} \quad \rightarrow \quad \delta \mathbf{C}_i^\dagger \mathbf{S} \mathbf{C}_j + \delta \mathbf{C}_j^\dagger \mathbf{S}^* \mathbf{C}_i^* = 0, \quad (\text{A.27})$$

Inserindo os multiplicadores de Lagrange ( $-2\epsilon_{ij}$ ) na eq. para  $\delta E = 0$ , segue a eq. A.28.

$$\delta E = 2 \sum_i \delta \mathbf{C}_i^\dagger \left( \mathbf{F} \mathbf{C}_i - \sum_j \mathbf{S} \mathbf{C}_j \epsilon_{ij} \right) + 2 \sum_i \delta \mathbf{C}_i^\dagger \left( \mathbf{F}^* \mathbf{C}_i^* - \sum_j \mathbf{S}^* \mathbf{C}_j^* \epsilon_{ji} \right) = 0 \quad (\text{A.28})$$

A equação A.28 é satisfeita [49] pela equação de autovalores não-ortogonal conhecida como Equação de Hartree-Fock-Roothan, eq. A.29.

$$\mathbf{F} \mathbf{C} = \epsilon \mathbf{S} \mathbf{C} \quad (\text{A.29})$$

Escrevendo o operador de Fock em termos dos orbitais  $\{\chi_p\}$  obtemos a eq. A.30.

$$\begin{aligned} F_{pq} &= h_{pq} + 2 \sum_j \sum_{rs} C_{rj}^* \langle pr | qs \rangle C_{sj} + \sum_j \sum_{rs} C_{rj}^* \langle pr | sq \rangle C_{sj} \\ &= h_{pq} + \sum_{rs} P_{rs} \left( \langle pr | qs \rangle - \frac{1}{2} \langle pr | sq \rangle \right) \end{aligned} \quad (\text{A.30})$$

onde, para simplificar a notação, utilizamos a matriz de população  $P_{rs} = \sum_j C_{rj}^* C_{sj}$ . O operador  $\mathbf{F}$  e também a matriz de overlap  $\mathbf{S}$  dependem dos autovetores  $C_i$ , assim é necessária solução autoconsistente (SCF) do problema de autovalores.

Até aqui descrevemos o cálculo para uma dada configuração espacial dos núcleos atômicos. A "otimização" de geometria molecular ou, ainda, "relaxação estrutural" leva à configuração tal que a energia total da molécula seja a menor possível. Para isso é necessário incorporar ainda o termo de interação coulombiana núcleo-núcleo,  $V \sim \sum_{I \neq J} Z_I Z_J / |R_I - R_J|$ , e a componente eletrônica da

energia que atua sobre eles, obtidas para cada configuração específica dos núcleos (desacoplamento adiabático). A configuração de equilíbrio pode então ser obtida mediante a aplicação de algoritmos de minimização, como o método BFGS [108] que é o método de aplicamos neste trabalho, por ser estável.

Como comentado anteriormente o método de Hartree-Fock-Roothan não incorpora a correlação eletrônica pelo uso da forma de produto dos orbitais moleculares,  $\phi_i^{(\mu)}$ , ainda que esteja inserida a interação de troca. Mesmo assim, a solução exata pode ser excessivamente custosa sob o aspecto computacional para sistemas relativamente pequenos.

Desta forma, se faz interessante para a aplicação prática o emprego de parâmetros ajustáveis que corrijam limitações de precisão e de velocidade de cálculo, de modo a levar a resultados adequados para propriedades estruturais e eletrônicas, em comparação com valores medidos experimentalmente (como potenciais de ionização) ou calculados de maneira acurada para sistemas-modelo menores e mais simples. Estes métodos são conhecidos como métodos semiempíricos [109, 93]. As aproximações semiempíricas sobre as equações de Hartree-Fock-Roothaan começam com o tratamento aproximado da matriz de overlap  $\mathbf{S}$ . Tratam-se dos métodos NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap). Esse esquema geral foi implementado segundo diferentes receitas desprezando parcial ou totalmente os termos monoatômicos, como o CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap) ou o INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap).

### A.2.2 Parametrizações Semiempíricas – Método AM1.

O método Austin Model 1, AM1, de Dewar *et al.* [109], é do tipo CNDO e foi desenvolvido (parametrizado) para descrever propriedades do estado fundamental como a geometria molecular, propriedades elétricas como o Potencial de Ionização (IP) e momento de dipolo, e propriedades termodinâmicas como energia de formação. Ele é reconhecidamente estável e acurado sobre sistemas, semelhantes aos que nos interessam neste trabalho [110].

O AM1 despreza completamente as integrais de três e quatro centros que aparecem nos operadores de dois corpos. Na expansão dos orbitais moleculares são incluídos apenas os orbitais atômicos de simetria s e p, tratados analiticamente por meio de STO's, com suas constantes características tratadas como parâmetros livres para ajuste de cada tipo atômico.

Sejam I e J os índices dos átomos, a integral de overlap é assumida diagonal para o caso em que p e q não pertencem ao mesmo átomo (p pertence ao átomo I, q pertence ao átomo J,  $I \neq J$ ), mas

os termos com p e q sobre o mesmo átomo são mantidos. Desta forma o operador de Fock, eq. A.30 assume a forma da equação A.31.

$$F_{pq} = h_{pq} + \begin{cases} \sum_{r,s \in I} P_{rs} \left( \langle pr | qs \rangle - \frac{1}{2} \langle pr | sq \rangle \right) & , se p, q \in I \\ -\frac{1}{2} \sum_{r \in J} \sum_{s \in I} P_{rs} \langle pr | sq \rangle & , se p \in I, q \in J \end{cases} \quad (\text{A.31})$$

As integrais de um elétron são parametrizadas em termos das energias atômicas, integrais de dois centros e parâmetros  $\beta$  (também chamados na literatura de 'integrais de ressonância'):

$$\begin{aligned} h_{pp} &= E_p - \sum_{r \in I} Z_r \langle pr | pr \rangle & , p \in I \\ h_{pq} &= S_{pq}(\beta_p + \beta_q)/2 & , p \in I, q \in J \end{aligned} \quad (\text{A.32})$$

onde os termos  $\beta_{p,q}$  dependem do tipo atômico apenas, e são ajustados para reproduzir cálculos HF prévios para as moléculas simples escolhidas como base de dados.

As integrais de um e dois centros são calculadas para orbitais s e p em diferentes orientações. Essas integrais são tratadas em termos apenas dos expoentes das STOs,  $\zeta_s$  e  $\zeta_p$ , e das distâncias entre os átomos.

A repulsão entre os núcleos IJ,  $V_{nn}(I, J) \sim Z_I Z_J / |R_{IJ}|$ , não é cancelada corretamente pela interações elétron-elétron e elétron-núcleo a longas distâncias devido à falta das integrais de três e quatro centros. Dewar *et al.* [109] modificam  $V_{nn}(I, J)$  de maneira a recobrar esse cancelamento físico.

Essa correção introduzida no modelo prévio de Dewar e Thiel [111], MNDO, e é aperfeiçoado no AM1 com a adoção da forma funcional para  $V_{nn}(I, J)$  que engloba uma correção com a adição de gaussianas (cujo número de termos depende do átomo e os coeficientes de largura e posição são parâmetros adicionais de ajuste), equação A.33

$$V_{nn}(I, J)^{AM1} = V_{nn}^{MNDO}(I, J) + \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} \left( \sum_n e^{-b_n I (R_{IJ} - c_n I)^2} + \sum_n e^{-b_n J (R_{IJ} - c_n J)^2} \right) \quad (\text{A.33})$$

onde  $V_{nn}^{MNDO}(I, J)$  é dada pela eq. A.34.

$$V_{nn}^{MNDO}(I, J) = Z_I Z_J \langle s^I s^J | s^I s^J \rangle (1 + e^{-\alpha_I R_{IJ}} + e^{-\alpha_J R_{IJ}}) \quad (\text{A.34})$$

onde  $s^I$  ( $s^J$ ) é o orbital s do átomo I (J). Todo conjunto de parâmetros para o carbono e o hidrogênio foram ajustado por Dewar *et al.* na Ref. [109], os parâmetros para o enxofre que utilizamos são do trabalho de Dewar e Yuan [112].



# Referências Bibliográficas

- [1] D. Braga e G. Horowitz, *Adv. Mater.* **21**, 1473 (2009).
- [2] A. Facchetti, *Chem. Mater.* **23**, 733 (2011).
- [3] A. Teichler, J. Perelaer, e U. S. Schubert, *J. Mater. Chem. C* **1**, 1910 (2013).
- [4] D. Tobjörk e R. Österbacka, *Adv. Mater.* **23**, 1935 (2011).
- [5] N. R. E. L. (NREL), [www.nrel.gov](http://www.nrel.gov).
- [6] U. D. of Energy (DOE), <http://www.energy.gov/>.
- [7] T. Vehoff, B. Baumeier, A. Troisi, e D. Andrienko, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 11702 (2010).
- [8] V. Rühle, A. Lukyanov, F. May, M. Schrader, T. Vehoff, J. Kirkpatrick, B. Baumeier, e D. Andrienko, *J. Chem. Theory Comput.* **7**, 3335 (2011).
- [9] S. B. G. Zheng, S. J. Clark e R. A. Abram, *J. Phys. Condens. Matter.* **16**, 8609 (2004).
- [10] M. Sun, P. Kjellberg, W. J. Beenken, e T. Pullerits, *Chem. Phys.* **327**, 474 (2006).
- [11] M. C. Traub, G. Lakhwani, J. C. Bolinger, D. V. Bout, e P. F. Barbara, *J. Phys. Chem. B* **115**, 9941 (2011).
- [12] K. Becker, E. Da Como, J. Feldmann, F. Scheliga, E. Thorn Csányi, S. Tretiak, e J. M. Lupton, *J. Phys. Chem. B* **112**, 4859 (2008).
- [13] K. Meng, Q. Ding, S. Wang, e Q. Gong, *Chem. Phys. Lett.* **515**, 155 (2011).
- [14] H. Ghosh, *Synth. Met.* **158**, 320 (2008).

- [15] R. S. Bhatta e M. Tsige, *Polymer* **55**, 2667 (2014).
- [16] J. E. Northrup, *Phys. Rev. B* **76**, 245202 (2007).
- [17] T. V. Richter, C. H. Braun, S. Link, M. Scheuble, E. J. W. Crossland, F. Stelzl, U. Würfel, e S. Ludwigs, *Macromol.* **45**, 5782 (2012).
- [18] C. Deibel, D. Mack, J. Gorenflot, A. Schöll, S. Krause, F. Reinert, D. Rauh, e V. Dyakonov, *Phys. Rev. B* **81**, 085202 (2010).
- [19] D. Chen, A. Nakahara, D. Wei, D. Nordlund, e T. P. Russell, *Nano Lett.* **11**, 561 (2011).
- [20] M. T. Dang, L. Hirsch, e G. Wantz, *Adv. Mater.* **23**, 3597 (2011).
- [21] M. T. Dang, L. Hirsch, e G. Wantz, *Adv. Mater.* **23**, 3597 (2011).
- [22] S. Meng, J. Ma, e Y. Jiang, *J. Phys. Chem. B* **111**, 4128 (2007).
- [23] T. Yasuda, H. Meguro, S. Okamoto, e L. Han, *Polym. J.* **45**, 129 (2013).
- [24] S. Gélinas, A. Rao, A. Kumar, S. L. Smith, A. W. Chin, J. Clark, T. S. van der Poll, G. C. Bazan, e R. H. Friend, *Science* **343**, 512 (2014).
- [25] S. M. Falke et al., *Science* **344**, 1001 (2014).
- [26] H. Bässler, *Phys. Status Solidi B* **175**, 15 (1993).
- [27] V. Coropceanu, J. Cornil, D. A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey, e J.-L. Brédas, *Chem. Rev.* **107**, 926 (2007).
- [28] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **109**, 1492 (1958).
- [29] H. C. Andersen, *J. Chem. Phys.* **72**, 2384 (1980).
- [30] N. F. Mott e E. A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials.*, Clarendon, Oxford, 2nd edition, 1979.
- [31] W. Brutting, *Physics of organics semiconductors*, Wiley-VCH, 2005.
- [32] J. Kirkpatrick, *Int. J. Quantum Chem.* **108**, 51 (2008).

- [33] R. Coehoorn, W. F. Pasveer, P. A. Bobbert, e M. A. J. Michels, *Phys. Rev. B* **72**, 155206 (2005).
- [34] C. Tanase, E. J. Meijer, P. W. M. Blom, e D. M. de Leeuw, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 216601 (2003).
- [35] J. Gorenflot, M. C. Heiber, A. Baumann, J. Lorrmann, M. Gunz, A. Kämpgen, V. Dyakonov, e C. Deibel, *J. Appl. Phys.* **115**, (2014).
- [36] J. O. Oelerich, D. Huemmer, e S. D. Baranovskii, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 226403 (2012).
- [37] N. Vukmirovic e L.-W. Wang, *Nano Lett.* **9**, 3996 (2009).
- [38] N. Vukmirovic e L. Wang, *Phys. Status Solidi B* **115**, 1792 (2011).
- [39] Cerius<sup>2</sup>, versão 4.6 – Accelrys Inc., 2001.
- [40] L. Verlet, *Phys. Rev.* **159**, 98 (1967).
- [41] M. P. Allen e D. J. Tildesley, *Computer simulation of liquids*, Clarendon Press New York, NY, USA, 2005.
- [42] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, e J. R. Haak, *J. Chem. Phys.* **81**, 3684 (1984).
- [43] P. Hünenberger, Thermostat algorithms for molecular dynamics simulations, in *Advanced Computer Simulation*, edited by C. Dr. Holm e K. Prof. Dr. Kremer, volume 173 of *Advances in Polymer Science*, pages 105–149, Springer Berlin Heidelberg, 2005.
- [44] M. Parrinello e A. Rahman, *J. Appl. Phys.* **52**, 7182 (1981).
- [45] K. E. Atkinson, *An Introduction to Numerical Analysis*, John Wiley and Sons, 1989.
- [46] A. Rappé e C. J. Casewit, *Molecular Mechanics Across Chemistry*, University Science books, 1997.
- [47] A. K. Rappe, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard, e W. M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10024 (1992).
- [48] P. P. Ewald, *Ann. Phys. (Berlin)* **369**, 253 (1921).

- [49] J. D. M. Vianna, A. Fazzio, e S. Canuto, *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*, Livraria da Física, São Paulo, 2004.
- [50] F. L. Hirshfeld, *Theor. Chem. Acta* **44**, 129 (1977).
- [51] J. G. Amazonas, Tese de doutoramento: Modelo atomístico para transporte eletrônico em sistemas orgânicos desordenados, 2012.
- [52] R. Ramos, J. G. Amazonas, M. Alves-Santos, R. Lelis-Souza, J. M. Pinheiro Jr., M. F. Siqueira, e M. J. Caldas, a ser publicado.
- [53] A. Tkatchenko e M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 073005 (2009).
- [54] V. Blum, R. Gehrke, F. Hanke, P. Havu, V. Havu, X. Ren, K. Reuter, e M. Scheffler, *Chem. Phys. Lett.* **180**, 2175 (2009).
- [55] D. Chung, *J. Mat. Sci.* **37**, 1475 (2002).
- [56] H. Sun, S. J. Mumby, J. R. Maple, e A. T. Hagler, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 2978 (1994).
- [57] H. Sun, *J. Comput. Chem.* **15**, 752 (1994).
- [58] C. B. Ying Q, Marecek J, *J. Chem. Phys.* **101**, 2665 (1994).
- [59] G. Heimel, P. Puschnig, M. Oehzelt, K. Hummer, B. Koppelhuber-Bitschnau, F. Porsch, C. Ambrosch-Draxl, e R. Resel, *J. Phys. Condens. Matter.* **15**, 3375 (2003).
- [60] L. Martínez, R. Andrade, E. Birgin, e J. Martínez, *J. Comput. Chem.* **30**, 2157 (2009).
- [61] T. Granier, E. L. Thomas, D. R. Gagnon, F. E. Karasz, e R. W. Lenz, *J. Pol. Sci. B: Pol. Phys.* **24**, 2793 (1986).
- [62] P. Yang, E. R. Batista, S. Tretiak, A. Saxena, R. L. Martin, e D. L. Smith, *Phys. Rev. B* **76**, 241201 (2007).
- [63] A. K. Rappé e W. A. Goddard, *J. Phys. C* **95**, 3358 (1991).
- [64] M. Alves-Santos e M. J. Caldas, *Synth. Met.* **159**, 2302 (2009).

- [65] M. Alves-Santos, Tese de doutoramento: Estudo atomístico da formação de interfaces orgânico-inorgânico: Tiofenos sobre Óxido de titânio., 2006.
- [66] W. I. F. David, R. M. Ibberson, T. J. S. Dennis, J. P. Hare, e K. Prassides, *Europhys. Lett.* **18**, 219 (1992).
- [67] H. Ludwig, W. Fietz, F. Hornung, K. Grube, B. Wagner, e G. Burkhardt, *Z. Phys. B Con. Mat.* **96**, 179 (1994).
- [68] A. F. Hebard, *Ann. Rev. Mat. Sci.* **23**, 159 (1993).
- [69] H. Sun, S. J. Mumby, J. R. Maple, e A. T. Hagler, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 2978 (1994).
- [70] B. Bak, D. Christensen, L. Hansen-Nygaard, e J. Rastrup-Andersen, *J. Mol. Spec.* **7**, 58 (1961).
- [71] B. Harris, R. J. W. Le Fevre, e E. P. A. Sullivan, *J. Chem. Soc.* , 1622 (1953).
- [72] F. Fringuelli, G. Marino, e A. Taticchi, *Adv. Heteroc. Chem.* **21**, 119 (1977).
- [73] U. Spoerel e D. Consalvo, *Chem. Phys.* **239**, 199 (1998).
- [74] K. Kamada, M. Ueda, H. Nagao, K. Tawa, T. Sugino, Y. Shmizu, e K. Ohta, *J. Phys. Chem. A* **104**, 4723 (2000).
- [75] P. Bucci, M. Longeri, C. A. Veracini, , e L. Lunazzi, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 1305 (1974).
- [76] R. Azumi, E. Mena-Osteritz, J. Benet-Buchholz, e P. Bauerle, *J. Mater. Chem.* **16**, 728 (2006).
- [77] NIST, Chemistry webbook – <http://webbook.nist.gov/chemistry>.
- [78] R. Zhu, A. Kumar, e Y. Yang, *Adv. Mater.* **23**, 4193 (2011).
- [79] A. Marletta, R. H. Miwa, T. Cazati, F. E. G. Guimarães, R. M. Faria, e M. Veríssimo-Alves, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 141907 (2005).
- [80] V. Morandi, M. Galli, F. Marabelli, e D. Comoretto, *J. Appl. Phys.* **107**, 073106 (2010).
- [81] V. Morandi, M. Galli, F. Marabelli, e D. Comoretto, *Phys. Rev. B* **79**, 045202 (2009).
- [82] D. Comoretto, G. Dellepiane, F. Marabelli, J. Cornil, D. A. dos Santos, J. L. Brédas, e D. Moses, *Phys. Rev. B* **62**, 10173 (2000).

- [83] R. Ou, G. Cui, R. A. Gerhardt, e R. J. Samuels, *Electrochim Acta* **51**, 1728 (2006).
- [84] L. Hartmann, K. Tremel, S. Uttiya, E. Crossland, S. Ludwigs, N. Kayunkid, C. Vergnat, e M. Brinkmann, *Adv. Func. Mater.* **21**, 4047 (2011).
- [85] M. Brinkmann, L. Hartmann, L. Biniek, K. Tremel, e N. Kayunkid, *Macromol. Rapid Comm.* **35**, 9 (2014).
- [86] G. Bussi, A. Ferretti, A. Ruini, M. Caldas, e E. Molinari, *Adv. Solid State Phys.* **43**, 123 (2003).
- [87] A. Ruini, M. J. Caldas, G. Bussi, e E. Molinari, *Phys. Rev. Lett.* **88** (2002).
- [88] A. Ruini, A. Ferretti, G. Bussi, E. Molinari, e M. J. Caldas, *Semicond. Sci. Technol.* **19**, S362 (2004).
- [89] K. Hummer, C. Ambrosch-Draxl, G. Bussi, A. Ruini, M. J. Caldas, E. Molinari, R. Laskowski, e N. E. Christensen, *Phys. Status Solidi B* **242**, 1754 (2005).
- [90] I. Teraoka, *Polymer Solutions: An introduction to Physical Properties*, John Wiley & Sons Inc., 2002.
- [91] A. C. Mayer, M. F. Toney, S. R. Scully, J. Rivnay, C. J. Brabec, M. Scharber, M. Koppe, M. Heeney, I. McCulloch, e M. D. McGehee, *Adv. Func. Mater.* **19**, 1173 (2009).
- [92] M. J. Dewar, MOPAC6 – distribuído e compilado por Accelrys/pacote Cerius2, 1987.
- [93] J. Ridley e M. Zerner, *Theor. Chem. Acta* **32**, 111 (1973).
- [94] D. Jones, M. Guerra, L. Favaretto, A. Modelli, M. Fabrizio, e G. Distefano, *J. Phys. C* **94**, 5761 (1990).
- [95] S. Samdal, E. J. Samuelsen, e H. V. Volden, *Synth. Met.* **59**, 259 (1993).
- [96] E. Mena-Osteritz, *Adv. Mater.* **14**, 609 (2002).
- [97] N. Vukmirovic e L.-W. Wang, *J. Phys. Chem. B* **115**, 1792 (2011).
- [98] A. A. Virkar, S. Mannsfeld, Z. Bao, e N. Stingelin, *Adv. Mater.* **22**, 3857 (2010).
- [99] G. W. Heffner e D. S. Pearson, *Macromol.* **24**, 6295 (1991).

- [100] J. Meister e W. H. E. Schwarz, *J. Chem. Phys.* **98**, 8245 (1994).
- [101] R. Bader, *Atoms in Molecules - A quantum theory*, Oxford University Press, NY, 1990.
- [102] R. Giro e M. J. Caldas, *Phys. Rev. B* **76**, 161303 (2007).
- [103] R. Giro e M. J. Caldas, *Phys. Rev. B* **78**, 155312 (2008).
- [104] W. Kohn e L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [105] J. P. Perdew, K. Burke, e Y. Wang, *Phys. Rev. B* **54**, 16533 (1996).
- [106] X. Chu e A. Dalgarno, *J. Chem. Phys.* **121**, 4083 (2004).
- [107] Q. Wu e W. Yang, *J. Chem. Phys.* **116**, 515 (2002).
- [108] R. Fletcher, *Practical Methods of Optimization*, John Wiley & Sons Inc., 1981.
- [109] M. Dewar e et al., *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 3902 (1985).
- [110] L. Y. A. Dávila e M. J. Caldas, *J. Comput. Chem.* **23**, 1135 (2002).
- [111] M. J. S. Dewar e W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4899 (1977).
- [112] M. Dewar e Y.-C. Yuan, *Inorg. Chem.* **29**, 3881 (1990).