MELISSA FABÍOLA SIQUEIRA PINTO

**ESTUDO QUÍMICO-QUÂNTICO DE PROPRIEDADES
ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DE OLIGOFLUORENOS COM
POTENCIAIS APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS**

Tese apresentada ao Instituto de Química
de São Carlos, da Universidade de São Paulo
para a obtenção do título de Doutor em
Ciências (Físico-Química).

Orientador: Prof. Dr. Milan Trsic

São Carlos
2007

*Dedico este trabalho aos meus pais
(Waldir e Fátima), irmãos (Fábio e Frank) e
ao meu querido Marcello.*

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Milan Trsic pela orientação, confiança e incentivo.
- Ao meu querido Marcello, pelo amor e companheirismo compartilhado ao longo de todos estes anos.
- Aos meus pais e irmãos, que foram fundamentais pelo amor e apoio de todas as horas.
- A todos os meus queridos amigos, pessoas maravilhosas que sabem que uma vez consolidada a amizade para sempre será duradoura. Em especial a: Elton, Hyrla, Emanuelle Simas (Manu), Roberto, Cláudia Leite, Viviann, Maria Juliana (Maju), Bernanete (Bê), Edson, Ana Cláudia, Marirah, André, Wagner e Maíra.
- Aos funcionários, alunos e professores da Química Estrutural pelos anos de convivência.
- Aos Professores Roberto Mendonça Faria e Leni Akcelrud.
- A Angelo Teruyoshi Dói pelas assistências no que concerne à informática.
- À CAPES pela bolsa concedida.
- À FAPESP pelo auxílio financeiro para compra dos servidores utilizados para o desenvolvimento deste trabalho.

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. Representação estrutural do fluoreno com a numeração sugerida pela IUPAC.....	3
FIGURA 2. Reação de oxidação do poli[(9,9'-dihexil)-2,7-fluoreno].....	3
FIGURA 3. Representação dos processos de absorção e emissões fluorescente, fosforescente e não radiativa, conhecida como diagrama de Jablonski.	7
FIGURA 4. Previsão de receita e aplicações referentes à OLEDs [66].....	8
FIGURA 5. Diagrama de energia dos orbitais, representando a sua evolução em relação ao aumento da cadeia e os respectivos “ <i>gaps</i> ” de energia (E_g).	10
FIGURA 6. Esquema representativo da diferença entre as bandas de energia de alguns materiais, acima do 0 K.	12
FIGURA 7. Mecanismo de geração de sítios de “ceto-defeitos” proposto por Scherf et al.	13
FIGURA 8. Representação estrutural dos três monômeros estudados: (a) fluoreno ou 9H-fluoreno (F) com numeração segundo a IUPAC, (b) 2-fenil-9H-fluoreno (FF) e (c) 2-(2,3,5,6-tetrafluorofenil)-9H-fluoreno (TFFF). Os átomos de cor cinza correspondem aos carbonos, os de cor azul aos átomos de flúor e os de cor branca aos hidrogênios.	14
FIGURA 9. Fluxograma com os principais passos seguidos nos cálculos com métodos HFR.	17
FIGURA 10. Fluxograma genérico com os principais passos seguidos nos cálculos com a DFT.....	22
FIGURA 11. Dímeros: (a) fluoreno, (b) FF e (c) TFF. Em destaque estão os ângulos diedros, τ , variados para efetuar a análise conformacional.	25
FIGURA 12. Representação dos ângulos (graus) e comprimentos de ligação (Å) entre os átomos de carbono do fluoreno provenientes de dados cristalográficos: (a) fluoreno, $C_{13}H_{10}$ e (b) 9,9-di-octil-9H-fluoreno, $C_{29}H_{42}$	29
FIGURA 13. Ângulos e comprimentos de ligação entre átomos de carbono do fluoreno calculados com os seguintes métodos e bases: (a) HF/6-31G(d,p) e (b) B3LYP/cc-pVTZ.	30
FIGURA 14. Comprimentos de ligação (Å) calculados com diferentes níveis de teoria e numeração das moléculas usadas para construção dos gráficos. (a) Fluoreno (F), (b) 2-fenil-9H-fluoreno (FF) e (c) 2-(2,3,5,6-tetrafluorofenil)-9H-fluoreno (TFFF).	31
FIGURA 15. Representação das distribuições de cargas CHELPG calculadas para (a) Fluoreno (F), (b) 2-fenil-9H-fluoreno (FF) e (c) 2-(2,3,5,6-tetrafluorofenil)-9H-fluoreno (TFFF).	33
FIGURA 16. Densidade eletrônica total construída sobre o mapa de potencial eletrostático para a molécula de fluoreno utilizando: (a) HF/6-31G(d,p) e (b) B3LYP/cc-pVTZ.	34
FIGURA 17. Densidade eletrônica total construída sobre o mapa de potencial eletrostático para o monômero de FF utilizando: (a) HF/6-31G(d,p) e (b) B3LYP/cc-pVTZ.....	34
FIGURA 18. Densidade eletrônica total construída sobre o mapa de potencial eletrostático para o monômero de TFFF utilizando: (a) HF/6-31G(d,p) e (b) B3LYP/cc-pVTZ.	34
FIGURA 19. Curvas de energia potencial calculadas com métodos semi-empíricos: (a) AM1 e (b) PM3.	36

FIGURA 20. Curvas de energia potencial calculadas para o dímero do fluoreno com os métodos: (a) <i>ab initio</i> HF e (b) DFT.	37
FIGURA 21. Barreira de energia potencial calculada para o 9,9,9',9'-tetrabutyl-9H,9'H-2,2'-bifluoreno construída utilizando-se o método HF e a base 6-31G(d,p).	40
FIGURA 22. Espectros teóricos de absorção eletrônica calculados para o dímero do fluoreno utilizando-se as seguintes metodologias: (a) ZINDO/S-CIS//HF/6-31G(d,p), (b) ZINDO/S-CIS//B3LYP/cc-PVDZ.	41
FIGURA 23. Espectros teóricos de absorção eletrônica calculados para o dímero do fluoreno com as metodologias: (a) TDHF//HF/6-31G(d,p), (b) TDHF//HF/cc-pVDZ,	41
FIGURA 24. Espectros teóricos de UV calculados para o dímero do fluoreno com as metodologias: (a) TDB3LYP//B3LYP/6-31G(d,p) e (b) TDB3LYP//B3LYP/cc-pVDZ.	42
FIGURA 25. Espectros experimentais de UV extraídos da Ref. [149], medidos para o dímero do 9,9,9',9'-tetrahexil-9H,9'H-2,2'-bifluoreno em: (a) solução de clorofórmio e (b) filme.	43
FIGURA 26. Representação da distribuição das cargas derivadas do potencial eletrostático (CHELPG) para as estruturas do dímero do fluoreno com máximas e mínimas energias calculadas com o método HF e base 6-31G(d,p).	44
FIGURA 27. Distribuição das cargas CHELPG para as estruturas do dímero do fluoreno com máximas e mínimas energias, calculadas com o funcional B3LYP e base cc-pVDZ.	45
FIGURA 28. Curvas de energia potencial calculadas para os derivados do fluoreno: (a) FF e (b) TFFF.	47
FIGURA 29. Espectros de absorção eletrônica calculados para os dímeros com energias mais baixas utilizando a metodologia ZINDO/S-CI//HF/6-31G(d,p): (a) FF e (b) TFFF.	48
FIGURA 30. Mapa de potencial eletrostático construído sobre o orbital HOMO calculado com HF/6-31G(d,p) para os dímeros mais estáveis. (a) Fluoreno - 45°, (b) FF- 45° e (c) TFFF-50°.	49
FIGURA 31. Representações das distribuições das cargas derivadas do potencial eletrostático (CHELPG), calculadas com o método HF e base 6-31G(d,p) para as estruturas com energias mais baixas dos dímeros FF (a) e TFFF (b).	50
FIGURA 32. Ângulos diedros, calculados com o método HF e base 6-31G(d,p), para dois oligômeros do fluoreno: (a) heptâmero e (b) dodecâmero.	53
FIGURA 33. Ângulos diedros de dois oligômeros do FF estudados: (a) heptâmero e (b) decâmero. Resultados calculados com o método HF e base 6-31G(d,p).	53
FIGURA 34. Ângulos diedros calculados para dois oligômeros do TFFF: (a) hexâmero e (b) octâmero. Resultados calculados com o método HF e base 6-31G(d,p).	54
FIGURA 35. Evolução da energia total (eV) em relação à gradativa inserção de unidades monoméricas (n). A energia foi calculada com o método de Hartree-Fock e base 6-31G(d,p).	55
FIGURA 36. Relação entre as energias dos orbitais de fronteira (HOMO e LUMO) e o recíproco do número de unidades monoméricas dos oligômeros (1/n), calculadas com o método HF e base 6-31G(d,p).	57

FIGURA 37. Evolução das energias dos orbitais de fronteira (HOMO e LUMO) em relação ao número de unidades monoméricas (n) para as três espécies de oligômeros estudadas, calculadas com o nível de teoria HF/6-31G(d,p).....	59
FIGURA 38. Variação da energia entre os orbitais de fronteira (E_g) em função do número de unidades monoméricas (n) dos oligômeros sob estudo.	61
FIGURA 39. Espectros teóricos de UV calculados para os oligômeros do fluoreno (n = 1 a n = 12), calculados com a metodologia ZINDO/S-CIS// HF/6-31G(d,p).	63
FIGURA 40. Espectros experimentais de UV dos oligofluorenos medidos (dímero ao heptâmero) em solução de clorofórmio em temperatura ambiente, adaptado da Ref. 105.	63
FIGURA 41. Espectros experimentais de UV medidos tanto para oligômeros (trímero ao decâmero) como para o polímero (PDHF) do 9,9-di- <i>n</i> -hexilfluoreno em solução de tetrahidrofurano, medidos por Klaerner e Miller [23]......	64
FIGURA 42. Espectros teóricos de UV calculados para os oligômeros do FF (n = 1 a n = 10), calculados utilizando-se a metodologia ZINDO/S-CIS// HF/6-31G(d,p).....	65
Figura 43. Espectros de UV teóricos calculados para os oligômeros do TFFF (n = 1 a n = 8), calculados com a metodologia ZINDO/S-CIS//HF/6-31G(d,p).	66
Figura 44. Dímero do di-tetrail-fluoreno em solução de clorofórmio. Cálculo efetuado combinando-se os métodos QM/SE/MM, onde a região QM corresponde ao dímero, a com SE	70

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 4.1 – Resultados da análise de Fourier sobre o comportamento da barreira rotacional do dímero do fluoreno calculada com HF/6-31G(d,p)	38
TABELA 4.2 – <i>Gap</i> de energia entre os orbitais moleculares de fronteira (E_g) e o momento de dipolo total (μ_T) relativos às estruturas de menor energia dos dímeros, calculados utilizando-se nível de teoria HF/6-31G(d,p)	51
TABELA 4.3 – Resultado da análise de regressão linear calculada para os gráficos de energia total em função do número de unidades monoméricas (n) dos oligômeros.....	56
TABELA 4.4 – Resultado do ajuste linear calculado a partir das energias do orbital HOMO em função do inverso do número de unidades monoméricas ($1/n$) das três espécies de oligômeros	58
TABELA 4.5 – Resultado do ajuste linear calculado a partir das energias do orbital LUMO em função do inverso do número de unidades monoméricas ($1/n$) das três espécies de oligômeros estudadas.....	58
TABELA 4.6 – Resultado do ajuste exponencial calculado para as curvas de energia dos orbitais de fronteira em função do número de unidades monoméricas (n) dos oligômeros do F, FF e TFFF.....	60
TABELA 4.7 – Energias dos orbitais de fronteira e diferença de energia entre os orbitais LUMO-HOMO (E_g), medidas experimentalmente para os polímeros derivados das espécies analisadas, segundo a Ref. 33	61

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

cc – Conjunto de funções de base de Dunning (Dunning's *correlation consistent basis set*)

CC – *Coupled Cluster*

CHELPG – *Charges from Electrostatic Potentials using a Grid based*

CI – Interação de configurações (*Configuration Interaction*)

DFT – Teoria do funcional da densidade (*Density Functional Theory*)

E_g – Diferença de energia entre os orbitais LUMO e HOMO (“*gap*” de energia)

F – fluoreno ou 9H-fluoreno

FF – 2-fenil-9H-fluoreno

FFM – *Métodos de Campo de Força (Force Field Methods)*

HFR – Método de Hartree-Fock-Roothaan

HOMO – Orbital molecular de maior energia completamente preenchido (*Highest Orbital Molecular Occupied*)

INDO – *Intermediate Neglect of Differential Overlap Method*

LUMO – Primeiro orbital molecular desocupado (*Lowest Orbital Molecular Occupied*)

MM – Mecânica molecular

PLED – *Polymer Light Emitting Diode*

RMSD – Raiz quadrada do desvio médio quadrático (*Root Mean Squared Deviation*)

TDDFT – *Time-Dependent Density Functional Theory*

TDHF – *Time-Dependent Hartree-Fock method*

TFFF – 2-(2,3,5,6-tetrafluorofenil)-9H-fluoreno

UPS – Espectroscopia fotoeletrônica com ultravioleta

UV – Ultravioleta

ZINDO/S – *Zerner's Intermediate Neglect of Differential Overlap*

RESUMO

Nesta tese foi analisada a evolução das propriedades eletrônicas e estruturais de oligômeros do fluoreno e de dois derivados, relacionada com a inserção gradativa de unidades monoméricas, utilizando-se os métodos de química quântica semi-empríricos, *ab initio* Hartree-Fock e Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Para tal finalidade, foram realizadas análises metodológicas assaz detalhadas com os monômeros e dímeros (fluoreno, fenil-fluoreno e tetrafluoro-fenil-fluoreno), cujos resultados mostraram que os métodos semi-empríricos AM1 e PM3 são inadequados para descrever as distribuições das cargas derivadas do potencial eletrostático e, por conseguinte, as propriedades que dependem das mesmas. Além disso, as análises conformacionais realizadas para as três espécies de dímeros mostraram que ambas as estruturas estáveis do tetrafluoro-fenil-fluoreno (TFFF) apresentaram o mesmo momento de dipolo total, provavelmente devido à influência dos átomos de flúor sobre o sistema. Ademais, com as investigações concernentes ao crescimento gradual das cadeias oligoméricas foi constatado que os espectros de UV e as energias dos orbitais fronteira calculados para os oligômeros seguiram a mesma tendência exibida por seus polímeros correspondentes, segundo os resultados de voltametria cíclica e de UV divulgados na literatura, enquanto que os ângulos diedros adotados pelos oligômeros indicaram que suas conformações não são planares. Quanto à energia total, verificou-se que o decaimento linear relativo aos oligômeros do TFFF ocorreu aproximadamente três vezes mais rápido que o observado para os do fluoreno. Portanto, as aplicações dos fundamentos da Química Quântica e a correlação entre esses resultados teóricos e medidas experimentais reportadas na literatura, evidenciaram que com estas informações é factível estimar algumas propriedades de polímeros orgânicos π -conjugados a partir de seus oligômeros, utilizando-se métodos de química quântica apropriados.

ABSTRACT

In this thesis, the evolution of electronic and structural properties of fluorene oligomers and two derivatives were accomplished relating to the gradual insertion of monomeric units using the quantum chemical methods semiempirical, *ab initio* Hartree-Fock and Density Functional Theory (DFT). For this purpose, detailed methodological analyses were performed with their monomers and dimers (fluorene, FF and TFFF). These results showed that the semiempirical methods AM1 and PM3 are inadequate to describe the atomic charges derived from electrostatic potential distributions and, hence, for the properties depending of them. In addition, the conformational analysis achieved for these three dimers showed that both stable structures found for the TFFF dimer possess the same total dipole moment, this is probably due to the influence of the fluorine atoms on the system. Moreover, with investigations regarding to the gradual increase in the oligomeric chain, it was verified that the UV spectra and the frontier orbital energies calculated for the oligomers provided the same tendency bespoken by their relative polymers from cyclic voltametry and UV measurements shown in the literature. Besides, the dihedral angles found in the oligomers indicated that their conformations are not planar. Furthermore, the total energy linear decay of the TFFF oligomers behaves approximately three times faster than that exhibited by the fluorene oligomers. In this way, the applications of the Quantum Chemistry principles and the correlation between these theoretical results and experimental data reported in the literature evidenced that using these information is feasible to estimate some properties of polymers from their oligomers by means of appropriate methods of quantum chemistry.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	<i>i</i>
ÍNDICE DE FIGURAS	<i>ii</i>
ÍNDICE DE TABELAS	<i>v</i>
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	<i>vi</i>
RESUMO	<i>vii</i>
ABSTRACT	<i>viii</i>
CAPÍTULO 1	1
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Fluorenos: revisão bibliográfica	2
1.2. Eletroluminescência em compostos orgânicos	6
1.3. Oligômeros e polímeros: aspectos eletrônicos	9
1.4. Fenômenos de degradação	12
1.5. Escopo do Trabalho	14
CAPÍTULO 2	16
2. MÉTODOS UTILIZADOS	16
2.1. Método de Hartree-Fock-Roothaan (HFR)	17
2.2. Métodos semi-empíricos	18
2.3. Teoria do funcional da densidade (DFT)	19
2.4. Métodos dependentes do tempo (TD)	23
CAPÍTULO 3	24
3. METODOLOGIA	24
3.1. Cálculos das propriedades de monômeros e dímeros: avaliação metodológica	24
3.2. Análises das propriedades dos oligômeros	26
3.3. Programas utilizados	27
CAPÍTULO 4	28
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	28
4.1. Primeira etapa: monômeros e dímeros	28

4.1.1. <i>Monômeros</i>	28
4.1.1.1. <i>Propriedades Estruturais</i>	28
4.1.1.2. <i>Propriedades Eletrônicas</i>	31
4.1.2. <i>Dímeros</i>	35
4.1.2.1. <i>Fluoreno</i>	35
4.1.2.2. <i>Derivados do fluoreno</i>	46
4.2. Segunda etapa: oligômeros	52
4.2.1. <i>Oligofluorenos</i>	52
4.2.1.2. <i>Propriedades Estruturais</i>	52
4.2.1.3. <i>Energia Total</i>	54
4.2.1.4. <i>Energia dos orbitais moleculares de fronteira</i>	56
4.2.1.5. <i>Evolução dos espectros de absorção eletrônica em relação a n</i>	62
CAPÍTULO 5	67
5. CONCLUSÕES	67
6. TRABALHO EM ANDAMENTO	70
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72

Capítulo 1

1. INTRODUÇÃO

Polímeros e oligômeros orgânicos π -conjugados emissores de luz são promissores materiais semicondutores que podem ser aplicados em diversas áreas como, por exemplo, na eletro-óptica (óptica não-linear, diodos emissores de luz e dispositivos eletrocromicos), optoeletrônica (fibras ópticas, fotocondução, células fotovoltaicas) e microeletrônica (cabos orgânicos, diodos, transistores orgânicos) [1-7]. Tais materiais apresentam singulares propriedades eletrônicas, que eram tradicionalmente associadas a compostos inorgânicos, combinadas com as propriedades mais desejáveis dos plásticos. Além disso, esses materiais permitem modificações estruturais que viabilizam o ajuste de suas propriedades eletrônicas e ópticas, utilizando planejamento molecular e síntese orgânica. Estes fatos têm estimulado a cooperação inter e multidisciplinar entre vários pesquisadores de diversas áreas da ciência.

Embora o conhecimento sobre as aplicações destes materiais tenha avançado consideravelmente, algumas propriedades fundamentais (como por exemplo, o comprimento das cadeias conjugadas, propriedades de transporte, tamanho do E_g e outras) relacionadas ao fenômeno da luminescência necessitam de melhor compreensão e consenso entre a comunidade científica, já que determinados problemas pertinentes a eles limitam sua utilização para fins comerciais [8, 9].

A química quântica aliada a uma boa fundamentação sobre a estrutura eletrônica de compostos em geral, se tornou uma valiosa ferramenta capaz de auxiliar na caracterização e interpretação de propriedades químicas e físicas. Com estas investigações é possível inferir

sobre o comportamento estrutural, espectroscópico e ainda quanto à reatividade de sistemas moleculares e iônicos. Portanto, essa metodologia de pesquisa tem um importante papel para a elucidação de fenômenos relacionados às propriedades de compostos usados para o desenvolvimento de materiais, como por exemplo, em análises de estrutura eletrônica de oligômeros derivados do tiazil [10, 11] e de tiofenos [12, 13]. Contudo para avaliações sobre o comportamento macroscópico de semicondutores orgânicos, os métodos de química teórica como *docking* e dinâmica molecular, baseados na mecânica clássica, são mais apropriados devido aos seus tratamentos termodinâmicos e estatísticos, como aplicados nos estudos de derivados do perileno [14, 15], porém essas abordagens não estão inseridas no escopo desta tese.

Neste contexto, foram investigadas algumas propriedades eletrônicas e estruturais de oligofluorenos utilizando-se métodos de química quântica. Para a melhor compreensão das proposições deste trabalho, esta tese está estruturada da seguinte forma: neste capítulo são abordados os aspectos considerados mais relevantes para o estudo do fluoreno e de dois de seus derivados (fenil-fluoreno e tetrafluoro-fenil-fluoreno), bem como a motivação e os objetivos deste trabalho. No Capítulo 2, os métodos de química quântica são explanados de forma sucinta. Posteriormente, é descrita a metodologia empregada no Capítulo 3. Enquanto que os resultados são interpretados e discutidos no Capítulo 4, cujas conclusões são apresentadas no Capítulo 5.

1.1. FLUORENOS: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Dentre os compostos utilizados para o desenvolvimento de dispositivos eletroluminescentes, os polímeros e oligômeros derivados do fluoreno se destacam por

apresentarem versatilidade na emissão de cores, especialmente a azul, e por possuírem alta eficiência quântica [16-21].

Na molécula do fluoreno, Figura 1, os hidrogênios ligados ao carbono-9 (C-9) são suscetíveis às substituições por grupos alquila, que não afetam significativamente as interações eletrônicas existentes entre os anéis e favorecem a sua solubilização em diversos solventes [22-24]. Contudo, remanescentes hidrogênios ligados ao C-9 em oligofluorenos e polifluorenos em solução podem propiciar a formação de fluorenonas ao longo da cadeia durante o processo de síntese, ocasionando deslocamentos da região de emissão tornando-os inadequados para algumas aplicações [22-24].

FIGURA 1. Representação estrutural do fluoreno com a numeração sugerida pela IUPAC.

Uma das primeiras tentativas de sintetizar o poli(2,7-fluoreno) foi realizada por Yoshino et al. (1989) [25-27], utilizando reações de oxidação com FeCl_3 para acoplar os monômeros de 9,9-dihexilfluoreno, como representado na Figura 2. No entanto essa metodologia não proporciona boa regioespecificidade o que possibilita, segundo relatos apresentados na literatura, incidências de defeitos nas ligações 2 e 7, além de ser difícil a remoção completa do oxidante [27-29].

FIGURA 2. Reação de oxidação do poli[(9,9'-dihexil)-2,7-fluoreno].

Atualmente as técnicas mais utilizadas para síntese de oligômeros e polímeros do fluoreno e seus derivados são os métodos de acoplamento de Yamamoto [30] e o de Suzuki [31, 32], que envolvem haletos orgânicos catalisados por níquel e paládio, respectivamente.

O método de Suzuki foi escolhido por Assaka et al. (2004) [33] para sintetizar o homopolímero do fluoreno, o poli(2,7-9,9-dihexilfluoreno-diil, e os dois copolímeros correspondentes aos oligômeros estudados nesta tese, o poli(2,7-9,9-dihexilfluoreno-diil-alt-p-fenileno) e poli(2,7-9,9-dihexilfluoreno-diil-alt-1,4-tetrafluorobenzeno). Conforme discutido neste artigo, o melhor desempenho eletroluminescente foi observado com o copolímero que possui o grupamento tetrafluoro-fenila, em relação aos demais. Segundo os autores, esse polímero apresentou a menor tensão de acendimento “*turn-on voltage*” e brilho mais intenso do que o homopolímero do fluoreno, apesar de apresentar maior E_g .

Pesquisas teóricas e experimentais sobre oligômeros e polímeros π -conjugados vem sendo desenvolvidas desde a década de 80 por Jean-Luc Brédas, pesquisador do Instituto de Tecnologia da Georgia – EUA, e seus colaboradores [9, 34-43]. Um dos principais enfoques de suas pesquisas é a compreensão dos processos de transferência de energia e a influência dos defeitos estruturais nestes sistemas. Seus resultados mostram que é possível e vantajoso planejar novos materiais poliméricos a partir de análises das propriedades de oligômeros, utilizando métodos de química quântica [41, 44].

Cornil e Beljonne, do grupo de química de novos materiais da Universidade de Mons Hainaut – Bélgica, em colaboração com Brédas e outros pesquisadores, divulgaram vários trabalhos utilizando caracterizações químico-quânticas de propriedades eletrônicas e ópticas de materiais conjugados [42, 43, 45-51]. Dentre estes trabalhos, destacam-se as investigações dos copolímeros do fluoreno contendo difenilaminas (tetrâmeros), benzotiadiazóis e etilenodioxítiofenos (monômero a hexâmero), empregando os métodos semi-empíricos AM1 e ZINDO/S-CI. Embora os cálculos tenham sido realizados no vácuo, foram observados

comportamentos similares entre os resultados teóricos e os experimentais de UPS (espectroscopia fotoeletrônica com ultravioleta) para os oligômeros com difenilaminas no estado sólido amorfo [51]. Como mencionado por estes autores, as avaliações de sistemas moleculares provenientes de cálculos químico-quânticos podem fornecer importantes informações preliminares que auxiliarão aos processos de síntese.

Leclerc, Belletête e colaboradores também realizaram pesquisas teóricas e experimentais, em solução e no estado sólido, acerca das propriedades fotofísicas e espectroscópicas de alguns oligômeros do fluoreno contendo co-monômeros com átomos de enxofre ou com ésteres, tanto isolados como incorporados em poliésteres. [52-57]. Nestes trabalhos foram utilizados o método *ab initio* Hartree-Fock com base 6-31G(d) e o método ZINDO/S-CI, com espaço ativo de 20 orbitais mais altos ocupados e 20 orbitais mais baixos desocupados. De modo geral, o principal objetivo destas análises consistiu em avaliar o comportamento da absorção eletrônica e da fluorescência diante da introdução de alguns compostos aromáticos nas posições 2 e 7 do fluoreno, bem como em poliésteres. Seus resultados mostraram que a incorporação destes substituintes não acarreta relevantes alterações nas propriedades fotofísicas e espectroscópicas destes cromóforos.

Outra relevante análise teórica sobre oligômeros do fluoreno foi realizada em 2003 por Franco e Tretiak, efetuada a partir de cálculos das propriedades eletrônicas e espectroscópicas para um pentâmero do fluoreno e um modelo de excímero com quatro fluorenos e uma fluorenona, utilizando o método semi-empírico AM1 e aproximações de dinâmica molecular, para estudar estados excitados. Estas avaliações indicaram que o surgimento de uma banda de emissão de baixa energia deve-se provavelmente à formação de fluorenonas em alguns polifluorenos [58]. Os possíveis fenômenos relativos à degradação de polifluorenos são brevemente discutidos na Seção 1.4.

É importante salientar que a maioria dos trabalhos teóricos sobre oligofluorenos reportados na literatura tinha como finalidade avaliar a influência de comonômeros introduzidos no fluoreno e de defeitos em suas estruturas. Em virtude principalmente da limitação computacional da época em que foram desenvolvidas essas pesquisas, utilizaram métodos semi-empíricos de química quântica ou modelos moleculares relativamente pequenos para as análises com métodos *ab initio* HFR ou DFT.

1.2. ELETROLUMINESCÊNCIA EM COMPOSTOS ORGÂNICOS

Compostos capazes de emitir luz sob estímulos externos são chamados de luminescentes e quando estes processos ocorrem em resposta à atuação de uma diferença de potencial, passam a ser chamados de eletroluminescentes. Esta classificação é feita de acordo com o tipo de fonte responsável pela energia de excitação [59]. Esse fenômeno é frequentemente observado em sistemas moleculares que possuem insaturações ao longo de suas cadeias ou em determinados compostos inorgânicos. Porém, as discussões deste trabalho serão permeadas apenas no âmbito de sistemas moleculares com ligações duplas conjugadas.

A luminescência depende da natureza dos estados excitados e é compreendida por dois processos: fluorescência e fosforescência. Para que estes fenômenos ocorram é necessário que o sistema absorva energia suficiente para excitá-lo eletronicamente e que ocasione uma posterior emissão de luz resultante da sua relaxação para o estado eletrônico fundamental. Assim, o excesso de energia em sistemas moleculares π -conjugados pode excitar os elétrons π , por localizarem-se em orbitais mais externos, para estados energéticos de maior energia e, por conseguinte, dar origem a processos radiativos (emissão) ou não-radiativos (conversão interna e cruzamento intersistemas). Estes processos estão esquematicamente representados no diagrama de Jablonski apresentado na Figura 3 [60, 61].

FIGURA 3. Representação dos processos de absorção e emissões fluorescente, fosforescente e não radiativa, conhecida como diagrama de Jablonski.

Como mencionado anteriormente, os polímeros sintéticos podem ser utilizados em variados segmentos da indústria. Mas foi após a descoberta de filmes condutores de poliacetileno em 1977, por Hideki Shirakawa, Alan G. MacDiarmid e Alan J. Heeger [62], que ocorreu a expansão de suas aplicações no campo da óptica e da eletrônica. Esta importante descoberta impulsionou as pesquisas em busca de novos materiais e foi “recompensada” com o prêmio Nobel de Química em 2000 [63, 64].

A partir da década de 80, houve um considerável avanço referente ao desenvolvimento de filmes finos orgânicos luminescentes, sobretudo após a descoberta do primeiro dispositivo luminescente, em 1987, por C. W. Tang e S. A. VanSkytle; na época ambos trabalhavam para a companhia Eastman Kodak. Este dispositivo, um diodo, foi desenvolvido utilizando como componente ativo o complexo tris-(8-hidroxi-quinolina) de alumínio, o qual é conhecido simplesmente por Alq_3 [65].

As pesquisas sobre novos materiais condutores avançaram rapidamente e pouco tempo depois, em 1990, foi anunciada a descoberta de eletroluminescência procedente de um

polímero π -conjugado, o poli(*para*-fenilenovinileno) (PPV), por Richard H. Friend e colaboradores [3], que pioneiramente desenvolveram o primeiro PLED (*Polymer Light Emitting Diode*). Desde então, houve um crescente investimento em pesquisas sobre polímeros eletroluminescentes, especialmente incentivadas pelo interesse de várias empresas em fabricar dispositivos eletrônicos e ópticos com estes materiais.

As estimativas atuais concernentes às aplicações de materiais orgânicos emissores de luz (OLED – *Organic Light Emitting Diode*) em dispositivos ultrafinos com alta resolução são bastante animadoras, o que instigaram diversas pesquisas a concentrar seus esforços para solucionar os problemas ainda existentes em materiais desta natureza. Especialistas em mercado de tecnologia prevêem que os rendimentos para 2008 com o consumo de equipamentos fabricados com OLEDs sejam da ordem 3500 bilhões de dólares [66], conforme apresentado na Figura 4.

FIGURA 4. Previsão de receita e aplicações referentes à OLEDs [66].

1.3. OLIGÔMEROS E POLÍMEROS: ASPECTOS ELETRÔNICOS

A condutividade elétrica em materiais é ocasionada por movimentos de elétrons e buracos em condutores eletrônicos ou de pares de cátions e ânions em condutores iônicos; e pode ser classificada como **intrínseca** e **extrínseca** [67, 68]. A primeira ocorre com a absorção direta de fótons ou pelo aumento da temperatura, resultando na promoção de elétrons da banda de valência para a de condução; enquanto que a segunda é decorrente da formação de níveis na zona de energia proibida em função da presença de impurezas no material. Este processo é conhecido como **dopagem** por transferência de carga, onde a ação de um agente oxidante corresponde à dopagem do tipo-p e a de um agente redutor consiste na dopagem do tipo-n [67, 69].

A facilidade de oxidação ou redução de um composto orgânico é uma importante informação sobre sua provável potencialidade semicondutora [41, 70]. Moléculas π -conjugadas também podem ser oxidadas ou reduzidas eletroquimicamente, dependendo do potencial aplicado. Há outros métodos de dopagem que são minuciosamente discutidos em literatura especializada [71, 72].

Quando os polímeros e oligômeros semicondutores são submetidos à ação de agentes dopantes, podem apresentar propriedades elétricas, eletrônicas e ópticas similares às observadas em metais, pois permitem alterar significativamente sua condutividade. O poliacetileno possui condutividade menor que $10^{-5} \Omega \text{ cm}^{-1}$ e em presença de agentes oxidantes e redutores sua condutividade aumenta para aproximadamente $10^3 \Omega \text{ cm}^{-1}$ [41, 62].

A diferença energética entre o último orbital ocupado de mais alta energia (HOMO – *Highest Occupied Molecular Orbital*) e primeiro orbital desocupado (LUMO – *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) é denominada de lacuna ou “gap” de energia ou “band gap” (E_g), esta região normalmente é proibida. A E_g representa a energia requerida para promover um elétron do orbital HOMO para o LUMO e é responsável pelas inerentes propriedades

ópticas e eletrônicas de sistemas π -conjugados. O controle da E_g é um dos principais desafios no campo dos condutores orgânicos por ser uma propriedade chave para muitos problemas fundamentais e tecnológicos [1, 72, 73]. Experimentalmente o valor da E_g é estimado a partir dos potenciais de oxidação e redução, $E_g \approx E_{ox} - E_{red}$, medidos com a técnica de voltametria cíclica ou utilizando o comprimento de onda máximo do espectro de UV [74-76]. Sob o ponto de vista da química teórica isto é importante porque os resultados experimentais podem dar respaldo aos cálculos das energias dos orbitais moleculares de fronteira e *vice-versa*.

A teoria dos orbitais moleculares (TOM) sugere que os elétrons em uma molécula encontram-se em orbitais deslocalizados e que a combinação linear de orbitais atômicos forma os orbitais moleculares [77, 78]. A sobreposição de orbitais atômicos de mesma fase (interferência construtiva) gera os orbitais moleculares ligantes de mais baixa energia eletronicamente ocupados. Todavia, as interações entre orbitais de fases opostas originam os orbitais moleculares antiligantes, que possuem energia mais alta e são orbitais desocupados no estado fundamental.

A região ocupada por elétrons e que possui energia mais baixa é chamada de **banda de valência**, enquanto que a região sem elétrons e com maior energia é denominada de **banda de condução**; a zona compreendida entre estas duas bandas também é chamada de “**band gap**”. A Figura 5 mostra um diagrama representativo das energias dos orbitais moleculares.

FIGURA 5. Diagrama de energia dos orbitais, representando a sua evolução em relação ao aumento da cadeia e os respectivos “*gaps*” de energia (E_g).

Segundo a teoria das bandas, o crescimento da cadeia de sistemas π -conjugados provoca a diminuição da distância entre os níveis energéticos HOMO e LUMO, em virtude do aumento da sobreposição dos orbitais p_z e p_y e a deslocalização dos elétrons π ; e consequentemente os orbitais vazios e preenchidos tornam-se energeticamente mais próximos uns dos outros [41, 78].

O aumento do tamanho da cadeia de compostos π -conjugados, geralmente é relacionado com o recíproco do número de unidades monoméricas de um oligômero ($1/n$). Porém, não é possível fazer essa relação quando houver um acoplamento elétron-fônon e distorção de Peierls em sólidos (equivalente ao efeito de Jahn-Teller em sistemas moleculares) [41, 79, 80]. A redução da E_g implica na diminuição do potencial de ionização e, por conseguinte, o potencial de redução e oxidação (redox) deste material.

Outro conceito pertinente a materiais condutores é o nível de Fermi. A probabilidade de elétrons ocuparem estados eletrônicos de mais alta energia (E) é estimada utilizando-se a distribuição de Fermi-Dirac, Equação (1.1), que relaciona a energia de Fermi (E_F) com a constante de Boltzmann (K) e a temperatura (T) [67, 69].

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E-E_F)/kT}} \quad (1.1)$$

Em semicondutores, o nível de Fermi situa-se na zona do *gap* de energia proibida e não pode ser medido diretamente; mas é considerada como o potencial químico dos elétrons e corresponde à metade da soma da energia potencial (I) e da afinidade eletrônica (E_a), Equação (1.2) [69].

$$E_F = \frac{(I + E_a)}{2} \quad (1.2)$$

A diferença de energia entre as bandas de valência e de condução (E_g) rege o tipo de propriedade condutora que determinado material poderá apresentar, Figura 6. Os metais

apresentam alta condutividade elétrica em decorrência da sobreposição das bandas de valência e de condução, o que facilita a movimentação dos elétrons entre as mesmas. Em contrapartida, nos materiais isolantes há uma distância considerável entre as bandas que dificulta a passagem dos elétrons. Enquanto que os semicondutores apresentam estruturas de bandas e propriedades elétricas intermediárias entre metais e isolantes.

FIGURA 6. Esquema representativo da diferença entre as bandas de energia de alguns materiais, acima do 0 K.

1.4. FENÔMENOS DE DEGRADAÇÃO

Apesar do grande avanço tecnológico alcançado ao longo dos anos utilizando estes materiais, os fenômenos responsáveis pela sua degradação ainda necessitam ser melhor compreendidos. Os principais processos envolvidos nestes comportamentos indesejáveis são: a degradação foto ou eletro-oxidativa, defeitos estruturais e conformacionais, influência de impurezas residuais oriundas de sua síntese [22, 81-84]. Esses efeitos têm sido um dos maiores entraves para o desenvolvimento de materiais orgânicos conjugados eficientes.

As possíveis causas da degradação de polímeros orgânicos há anos têm sido foco de várias pesquisas teóricas e experimentais. Baseando-se na hipótese de que hidrocarbonetos aromáticos podem ser passíveis de sofrerem reações fotoquímicas capazes de comprometer a

eficiência dos dispositivos desenvolvidos com polímeros ou oligômeros desta natureza, Miller et al. (1998) sugeriram que em derivados do fluoreno, esse comportamento é decorrente da formação de excímeros e de agregados no estado fundamental, os quais dependerão da composição e morfologia do polímero [23, 85, 86]. A colisão entre uma molécula excitada (M^*) e outra molécula idêntica (M), no estado fundamental, pode formar um complexo molecular excitado (MM^*) ou dímero excitado denominado **excímero** (o termo “excimer” é originário da contração das palavras *excited dimer*). Todavia **exciplexos** (*excited complexes*) são complexos excitados formados pela colisão entre compostos excitados e compostos no estado fundamental, sendo que esse processo ocorre entre espécies diferentes [87].

O grupo do Professor Ullrich Scherf, da Universidade Wuppertal – Alemanha, tem realizado interessantes investigações experimentais sobre as propriedades semicondutoras de moléculas conjugadas, incluindo oligômeros e polímeros do fluoreno, visando relacioná-las com as suas respectivas estruturas químicas [88-96]. Segundo Scherf et al., a variação da intensidade da banda de emissão de menor energia (em 2,2 – 2,3 eV) deve-se a acidental formação de sítios “defeituosos” de 9-fluorenonas durante a síntese, aleatoriamente incorporadas no C-9 ao longo da cadeia conjugada, proveniente da reação com oxigênio atmosférico, Figura 7. Assim, a desejável emissão de coloração azul torna-se azul-esverdeada. Essa proposta parece ser a mais coerente, analisando-se os resultados experimentais e teóricos reportados [42, 58, 97-99].

FIGURA 7. Mecanismo de geração de sítios de “ceto-defeitos” proposto por Scherf et al.

1.5. ESCOPO DO TRABALHO

Diversos trabalhos teóricos e experimentais evidenciam que oligômeros são interessantes por possuírem estruturas bem definidas, o que facilita sua caracterização e permitem avaliações sistemáticas sobre a relação entre suas estruturas e propriedades [44, 51, 79, 100-102]. Assim, podem ser estudados como sistemas modelo para avaliar os efeitos das conformações estruturais sobre propriedades físicas e químicas, com o intuito de estabelecer analogias e extrapolações com as propriedades de seus polímeros correspondentes. Além disso, os oligômeros podem ser utilizados como uma distinta classe de materiais que são empregados como matéria-prima em dispositivos de alta tecnologia [20, 79, 100, 103, 104].

Neste contexto, este trabalho foi desenvolvido em duas etapas:

- A primeira, visando efetuar análises metodológicas acerca das propriedades estruturais e eletrônicas dos três monômeros mostrados na Figura 8 e de seus dímeros, empregando diferentes métodos de química quântica.

FIGURA 8. Representação estrutural dos três monômeros estudados: (a) fluoreno ou 9H-fluoreno (F) com numeração segundo a IUPAC, (b) 2-fenil-9H-fluoreno (FF) e (c) 2-(2,3,5,6-tetrafluorofenil)-9H-fluoreno (TFFF). Os átomos de cor cinza correspondem aos carbonos, os de cor azul aos átomos de flúor e os de cor branca aos hidrogênios.

- A segunda etapa, o principal foco desta tese, consistiu em relacionar o tamanho das cadeias oligoméricas com propriedades eletrônicas, espectroscópicas e estruturais de oligômeros das moléculas supramencionadas, com o intuito de estabelecer correlações entre estas; além de compará-las com os resultados experimentais dos referentes oligômeros e polímeros reportados na literatura [23, 33, 105]. Com isso, mostrar a que é possível avaliar algumas propriedades de polímeros orgânicos π -conjugados a partir de propriedades teóricas de seus oligômeros.

Capítulo 2

2. MÉTODOS UTILIZADOS

Com o advento da química quântica e solidificação de seus princípios, após a constatação de que a mecânica clássica é inadequada para descrever o comportamento de partículas, os cientistas entraram em contato com uma maneira mais adequada de tratar átomos e moléculas, o que os propiciou fazer proposições fundamentadas em cálculos matemáticos aliados aos seus conhecimentos preliminares sobre as ciências naturais.

Com essa perspectiva, os métodos de química quântica mais utilizados para investigar sistemas moleculares baseiam-se na resolução da equação de Schrödinger independente do tempo empregando aproximações como o método *ab initio* de Hartree-Fock-Roothaan (HFR) ou fundamentam-se nas relações entre as propriedades dos sistemas com a densidade eletrônica, como a teoria do funcional da densidade (DFT).

Somente é possível encontrar soluções exatas da equação de Schrödinger independente do tempo, Equação (2.1), para o átomo de hidrogênios e sistemas hidrogenóides. Em função da complexidade do tratamento das repulsões intereletrônicas em sistemas multieletrônicos, são usados métodos aproximados que tentam solucionar a equação de Schrödinger para caracterizar adequadamente o sistema tratado, dentro das possibilidades matemáticas e computacionais disponíveis. Na Equação (2.1), o termo $\hat{H}$ corresponde ao operador diferencial Hamiltoniano e E refere-se à energia de um dos estados do sistema.

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (2.1)$$

2.1. MÉTODO DE HARTREE-FOCK-ROOTHAAN (HFR)

Para estimar as propriedades de moléculas utiliza-se geralmente o método *ab initio* auto-consistente de HFR, o qual se baseia na aproximação de Born-Oppenheimer. Este tratamento matemático tornou o cálculo para moléculas mais atrativo, especialmente após a introdução do “conceito” de conjuntos de funções base, proposto independentemente por Clemens C. J. Roothaan e George G. Hall. Dessa forma, os orbitais moleculares de HFR podem ser obtidos como combinações lineares de funções de base atômicas, como representado pela Equação (2.2). Este é um processo iterativo, no qual são usados determinantes de Slater para construir funções de onda anti-simétricas, o operador de energia de Fock ($\hat{F}$) e o princípio variacional. Com isso a energia orbital do sistema (ε_i) é minimizada, de acordo com os limites de convergência impostos, com o intuito de calcular os coeficientes de expansão (c_{ik}) e por fim obter as requeridas propriedades do sistema em avaliação como, por exemplo, a energia total do sistema [77, 106-108].

$$\hat{F} \sum_k^n c_{ik} \chi_k = \varepsilon_i \sum_k^n c_{ik} \chi_k \quad (2.2)$$

Na Equação (2.2), χ_i são as n funções de base monoelétrônicas usadas na expansão, as quais são funções conhecidas.

Esquemáticamente, os principais passos seguidos nos cálculos executados com o método HFR são sintetizados no fluxograma apresentado na Figura 9.

FIGURA 9. Fluxograma com os principais passos seguidos nos cálculos com métodos HFR.

Em virtude da deficiência inerente do método de HFR quanto ao tratamento da correlação eletrônica, foram elaborados os métodos pós-Hartree-Fock para melhor descrever as interações entre muitos corpos. Dentre estes estão inclusos o método de interação de configurações (CI), a teoria da perturbação de muitos corpos de Møller-Plesset (MBPT – *Many Body Perturbation Theory*), *Coupled Cluster* (CC), o método do campo auto-consistente multiconfiguracional (MCSCF – *Multi-Configuration Self-Consistent Field* ou CASSCF – *Complete Active Space Self-Consistent Field*) e outros. Entretanto, a utilização destes métodos necessita de elevado esforço computacional e tem como fator limitante o tamanho do sistema.

2.2. MÉTODOS SEMI-EMPÍRICOS

Devido à dificuldade em estudar moléculas constituídas por um número de átomos relativamente grande, aliada à necessidade de compreender o comportamento das propriedades concernentes a elas, surgiram os métodos semi-empíricos. Estes métodos são assim denominados porque, em suas formulações, além das constantes universais há também parâmetros empíricos que foram introduzidos com a intenção de diminuir o tempo computacional sem tornar seus resultados discrepantes em relação aos resultados experimentais e a métodos mais precisos como os *ab initio*. Os métodos semi-empíricos mais utilizados atualmente são o AM1 e o PM3, ambos baseiam-se na aproximação NDDO (*Neglect of Diatomic Differential Overlap*); a qual ignora as integrais de recobrimento diatômico diferencial quando os orbitais atômicos estão centrados em átomos diferentes [109-111].

Outro método semi-empírico intensamente utilizado foi o ZINDO/S-CI (*Zerner's Intermediate Neglect of Differential Overlap/Spectroscopic-Configuration Interaction*) e que

destaca-se por prever e reproduzir satisfatoriamente resultados experimentais de espectroscopia de absorção eletrônica [51, 112-115]. Este método foi parametrizado por Zerner e Ridley com parâmetros espectroscópicos e inclui o tratamento de interação de configurações aproximado, CI truncado, com o propósito de introduzir o efeito de correlação eletrônica [116-118]. No procedimento de CI completo, Equação (2.3), a função de onda inicial ou tentativa é escrita como uma combinação linear de determinantes de Slater, Equação (2.4), referentes às configurações dos estados excitados e fundamental, sendo que os coeficientes são determinados mediante o processo variacional de minimização da energia eletrônica de acordo com os limites impostos no cálculo [77, 119, 120].

$$\Psi_{CI-Completo} = c_o |\psi_{HF}\rangle + \sum c_n |\psi_{S,D,T,\dots}\rangle \quad (2.3)$$

$$\Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{pmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) & \dots & \chi_N(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \chi_2(x_2) & \dots & \chi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(x_N) & \chi_2(x_N) & \dots & \chi_N(x_N) \end{pmatrix} \quad (2.4)$$

2.3. TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFT)

Como mencionado anteriormente, a química quântica convencional tem como foco utilizar aproximações que melhor descrevam a função de onda (Ψ) e, por conseguinte, obter as informações necessárias para conhecer o comportamento de um estado particular ou de um determinado sistema. No entanto, a teoria do funcional da densidade (DFT – *Density Functional Theory*) possui outra diretriz, sua proposta consiste em obter informações sobre um dado sistema a partir de sua densidade eletrônica, $\rho(\vec{r})$, Equações (2.5) e (2.6).

$$E = E[\rho(\vec{r})] \quad (2.5)$$

$$E[\rho(\vec{r})]_{\min} = E_0 = E[\rho_0(\vec{r})]$$

onde:

$$\begin{aligned} E[\rho_0(\vec{r})] &= T[\rho_0(\vec{r})] + E_{Ne}[\rho_0(\vec{r})] + E_{ee}[\rho_0(\vec{r})] = \\ &= T[\rho_0(\vec{r})] + \int \rho_0(\vec{r}) V_{Ne} d\vec{r} + E_{ee}[\rho_0(\vec{r})] \end{aligned} \quad (2.6)$$

Na Equação (2.6), T é o termo atribuído à energia cinética, E_{Ne} é relativo a energia potencial de atração núcleo-elétron, E_{ee} é a energia potencial de repulsão elétron-elétron, enquanto que V_{Ne} refere-se ao potencial de atração entre o núcleo e os elétrons denominado de *potencial externo*. Rearranjando-a obtém-se o funcional de Hohenberg-Kohn, $F_{HK}[\rho_0(\vec{r})]$, como apresentado na Equação (2.7).

$$\begin{aligned} E[\rho_0(\vec{r})] &= \int \rho_0(\vec{r}) V_{Ne} d\vec{r} + F_{HK}[\rho_0(\vec{r})] \\ F_{HK}[\rho_0(\vec{r})] &= T[\rho_0(\vec{r})] + E_{ee}[\rho_0(\vec{r})] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \end{aligned} \quad (2.7)$$

De modo geral, a essência da DFT reside na consideração de que a densidade eletrônica do estado fundamental de um sistema pode ser calculada como a densidade de um sistema de partículas independentes que movem-se sob ação de um potencial externo. Uma vez que este potencial efetivo (V_{ext}) é calculado, a energia do estado fundamental pode ser obtida variacionalmente pela minimização do funcional de energia. Para isso uma função de onda inicial ou tentativa ($\tilde{\Psi}$) é selecionada, Equação (2.8), a fim de gerar o operador hamiltoniano associado à mesma [119-121].

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle &= T[\tilde{\rho}_0(\vec{r})] + V_{ee}[\tilde{\rho}_0(\vec{r})] + \int \tilde{\rho}_0(\vec{r}) V_{ext} d\vec{r} \\ &= E[\tilde{\rho}_0(\vec{r})] \geq E_0[\rho_0(\vec{r})] = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \end{aligned} \quad (2.8)$$

Kohn e Sham relacionaram um sistema de referência fictício e densidade $\rho_s(\vec{r})$, no qual os seus n elétrons não interagem entre si, com um sistema real. Admitindo que ambos os sistemas possuem densidades iguais obtiveram a Equação (2.9) [121].

$$\rho_s(\vec{r}) = \sum_i^n \sum_s |\varphi(\vec{r}, s)|^2 = \rho_0(\vec{r}) \quad (2.9)$$

Os orbitais de Kohn-Sham são determinados utilizando-se o teorema variacional na DFT, Equação (2.10), minimizando a energia (ε_i) e aplicando o operador de Kohn-Sham (h_i^{KS}).

$$h_i^{KS} \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r})$$

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{KS}[\rho(\vec{r})] \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (2.10)$$

Em contraste com o método de HFR, onde as funções monoelétrônicas são usadas para minimizar diretamente a energia, os orbitais calculados com a DFT aproximada são utilizados para obtenção da melhor densidade eletrônica do sistema. Portanto, os autovalores das energias da DFT não possuem significado físico e não há um teorema equivalente ao de Koopmans na teoria de Kohn-Sham que relacione as energias dos orbitais com as energias de ionização [121, 122]. Contudo, o autovalor de energia do mais alto orbital ocupado ($\varepsilon_{m\acute{a}x}$) relaciona-se com a energia de ionização, se for utilizado o potencial de correlação e troca exato (V_{xc}), e este por sua vez, está associado ao funcional de correlação e troca (E_{xc}), conforme apresentado na expressão (2.11) [121-123]. Os subscritos c e x , nestas equações, significam correlação e troca provenientes dos termos escritos na língua inglesa.

$$V_{xc} \equiv \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta[\rho(\vec{r})]} \quad (2.11)$$

Na prática, a qualidade da aproximação do funcional da densidade depende principalmente da escolha da aproximação utilizada para o funcional de correlação e troca (E_{xc}) para a descrição das propriedades do sistema em questão, que podem ser do tipo LDA, GGA, híbridos e outras. Considerando-se que todas as metodologias ou códigos da DFT

tentam resolver a equação (2.10), então para encontrar o potencial de Kohn-Sham, V_{KS} , utiliza-se a seguinte equação:

$$V_{KS}[\rho(\vec{r})] = V_{ext}(\vec{r}) + V_{Hartree}[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (2.12)$$

Assim, resumidamente os cálculos realizados com os métodos da DFT seguem os passos mostrados na Figura 10.

FIGURA 10. Fluxograma genérico com os principais passos seguidos nos cálculos com a DFT.

Dentre os funcionais existentes, foram escolhidos os funcionais híbridos B3LYP e o B3PW91 para a avaliação metodológica realizada nesta tese, os quais têm adquirido boa aceitação entre os químicos. Os funcionais híbridos possuem em suas formulações o termo de energia de troca (E_x) de Hartree-Fock combinado com o termo de energia de correlação e troca (E_{xc}) da DFT. As expressões referentes a estes funcionais são descritas nas Equações (2.13), onde os três termos a , b e c são parâmetros empíricos inseridos com a finalidade de ajustar as contribuições dos termos do HFR e da DFT [119, 120, 122].

$$\begin{aligned}
E_{xc}^{B3PW91} &= (1-a)E_x^{LSDA} + aE_x^{HF} + b\Delta E_x^B + c\Delta E_c^{PW91} + E_c^{LSDA} \\
E_{xc}^{B3LYP} &= (1-a)E_x^{LSDA} + aE_x^{HF} + bE_x^B + cE_c^{LYP} + (1-c)E_c^{LSDA}
\end{aligned} \tag{2.13}$$

2.4. MÉTODOS DEPENDENTES DO TEMPO (TD)

As investigações referentes aos estados estacionários têm um proeminente papel em muitos casos que ocorrem no estado fundamental. No entanto, há vários fenômenos que acontecem sob a dependência do tempo e possuem propriedades dinâmicas, como às excitações e emissões eletrônicas.

Os métodos TDHF (*Time-Dependent Hartree-Fock*) e TDDFT (*Time-Dependent Density Functional Theory*) também foram usados neste trabalho para avaliar as transições eletrônicas envolvidas nas bandas de absorção do dímero do fluoreno, com o intuito de compará-las com os resultados obtidos com as metodologias ZINDO/S-CI//HF e ZINDO/S-CI//DFT. Em linhas gerais, os métodos TDHF e TDDFT são análogos e utilizam funções de Green (propagadores). Estes métodos consistem em aproximações do potencial do campo médio para o estudo de interações dinâmicas de sistemas com muitos corpos e têm sido empregados na literatura para obtenção de polarizabilidades, hiperpolarizabilidades, energias de excitação, dentre outras propriedades [119, 124-127].

Quando for necessário, será utilizada a notação de Pople [107] ao longo do texto para designar para qual finalidade determinado método foi usado:

- Para calcular propriedades // Para otimizar a estrutura.

Capítulo 3

3. METODOLOGIA

Para alcançar os objetivos mencionados na Seção 1.5, foram executadas as seguintes abordagens de investigação:

3.1. CÁLCULOS DAS PROPRIEDADES DE MONÔMEROS E DÍMEROS: AVALIAÇÃO METODOLÓGICA

Inicialmente foram realizadas análises metodológicas acerca das propriedades estruturais e eletrônicas de monômeros e dímeros, Figura 8 e 11 respectivamente, empregando diferentes métodos de química quântica (semi-empíricos, *ab initio* HFR e DFT). Sendo que para os dímeros, foi estudada ainda a relação entre a energia total e a variação do ângulo diedro (τ), conforme apresentado na Figura 11. Para esta avaliação, o ângulo τ foi variado de 0° até 360°, em passos graduais de 5° utilizando-se os métodos semi-empíricos e *ab initio* HFR. Enquanto que com DFT, o ângulo diedro foi variado gradualmente em 10°. Foi efetuada a rotação completa em torno do ângulo τ com a intenção de averiguar também a consistência dos métodos.

Foi efetivada a otimização completa para cada conformação, a partir das quais foram calculadas suas propriedades estruturais e eletrônicas para o acompanhamento de suas alterações. Foram calculadas ainda as frequências vibracionais das estruturas com energias mais baixas, com o propósito de avaliar sua natureza.

FIGURA 11. Dímeros: (a) fluoreno, (b) FF e (c) TFF. Em destaque estão os ângulos diedros, τ , variados para efetuar a análise conformacional.

Nesta fase do trabalho, foram utilizados os seguintes métodos e conjuntos de funções de base:

- Mecânica Molecular: com o campo de força MM+.
- Semi-empíricos: AM1, PM3 e ZINDO/S-CI.
- *Ab initio* Hartree-Fock-Roothaan (HFR), com as bases:
 - 3-21G, 6-31G, 6-31G(d), 6-31G(d,p), 6-311G(d) e 6-311G(d,p).
- Teoria do funcional da densidade (DFT), empregando os funcionais B3LYP e B3PW91 e as bases:
 - 6-31G(d), 6-31G(d,p) e cc-pVTZ
- Métodos dependentes do tempo, para o dímero do fluoreno: TDHF e TDDFT, para as estruturas de máximas e mínimas energias, combinados com as seguintes bases:
 - 6-31G(d,p) e cc-pVDZ

Após estas investigações, foram selecionados o método e a base que descreveram mais adequadamente as propriedades eletrônicas e estruturais analisadas para, efetuar os cálculos referentes à etapa seguinte, avaliação sobre o comportamento dos oligômeros.

3.2. ANÁLISES DAS PROPRIEDADES DOS OLIGÔMEROS

Como discutido na Seção 1.5, esta é a principal etapa deste trabalho e consiste em analisar a evolução do comportamento das propriedades estruturais e eletrônicas com relação ao aumento do tamanho das cadeias oligoméricas.

De acordo com os resultados obtidos com as metodologias descritas na Seção 3.1, foi observado que o método HFR e a base 6-31G(d,p) apresentam o melhor custo/benefício para o propósito desta etapa. Os detalhes desta escolha são discutidos no Capítulo 4.

Portanto, para a execução dos cálculos realizados para os oligômeros no estado fundamental foi empregado o método HFR com a base 6-31G(d,p) e o método ZINDO/S-CI para os cálculos de espectros de absorção eletrônica (UV).

Foram estudados os seguintes oligômeros:

- Para o fluoreno (F): dímero ao dodecâmero;
- Para o 2-fenil-9H-fluoreno (TFF): dímero ao decâmero;
- Para o 2-(2,3,5,6-tetrafluorofenil)-9H-fluoreno (TFFF): dímero ao octâmero.

3.3. PROGRAMAS UTILIZADOS

Os principais programas computacionais empregados para realização deste trabalho foram os seguintes:

- ♦ Para efetuar os cálculos químico-quânticos supramencionados:

- **HYPERCHEM 7.0** [128];

- **GAUSSIAN03** [129];

- **AMPAC 6.5** [130].

- ♦ Para o tratamento dos dados:

- **MOLDEN** [131];

- **WEBMO 7.0** [132];

- **GOPENMOL** [133];

- **ARGUSLAB** [134].

Capítulo 4

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. PRIMEIRA ETAPA: MONÔMEROS E DÍMEROS

Neste trabalho, conforme mencionado na seção anterior, foram utilizados vários níveis de teoria para a realização de detalhadas análises metodológicas acerca do comportamento eletrônico e estrutural dos monômeros. Ademais, investigou-se ainda os efeitos da rotação interna do ângulo diedro existente entre os monômeros que constituem os dímeros, visto que são pré-informações importantes para a melhor compreensão das propriedades dos sistemas oligoméricos. Os resultados apresentados a seguir mostram a relevância destas informações para as proposições sugeridas neste trabalho.

4.1.1. Monômeros

4.1.1.1. *Propriedades Estruturais*

Preliminarmente foi avaliada a influência dos substituintes (fenila e tetrafluorofenila) sobre as propriedades estruturais e eletrônicas do fluoreno, bem como o desempenho dos métodos empregados. Com este propósito, foram utilizados os métodos semi-empíricos, *ab initio* HFR e DFT, conforme mencionado na Seção 3.1.

As propriedades estruturais experimentais, ângulos e comprimentos de ligação entre átomos de carbonos, das moléculas de fluoreno e 9,9-di-octil-9H-fluoreno foram extraídas a partir de medidas cristalográficas reportadas na literatura [135, 136]. Estes dados foram

Considerando os desvios experimentais e as diferenças entre as duas moléculas, ambos os resultados apresentados na Figura 12 mostraram que a inserção dos grupos alquila na posição C-9 do fluoreno (ou C-16, pela numeração seguida neste trabalho) não afetou a estrutura do fluoreno de forma significativa.

As estruturas do fluoreno mostradas na Figura 13 foram calculadas com os métodos HF/6-31G(d,p) e B3LYP/cc-pVTZ, onde estão representados os ângulos e distâncias interatômicas. Estas estruturas foram sobrepostas à cristalográfica de McFarlane [136], Figura 12 (b), e o a raiz quadrada do desvio médio quadrático (RMSD) resultante foi de $1,71 \times 10^{-2}$ para as estruturas otimizadas com o método HFR e de $1,69 \times 10^{-2}$ com o DFT. Portanto, estes resultados indicaram que as estruturas calculadas com esses métodos são satisfatórias por serem condizentes com os dados experimentais.

FIGURA 13. Ângulos e comprimentos de ligação entre átomos de carbono do fluoreno calculados com os seguintes métodos e bases: (a) HF/6-31G(d,p) e (b) B3LYP/cc-pVTZ.

As propriedades estruturais dos três monômeros sob análise também foram averiguadas empregando-se outros métodos, como mostrado na Figura 14 para os comprimentos de ligação. Para facilitar a análise, nesta figura estão representadas ainda as numerações dos átomos nas estruturas do FF e TFFF utilizadas para a construção dos gráficos, tendo em vista que a numeração seguida para o fluoreno também pode ser observada nas mesmas.

Como pode ser verificado na Figura 14, todos os métodos apresentaram resultados similares quanto aos comprimentos de ligação das três espécies monoméricas estudadas. Além disso, para o fluoreno foi observado que os métodos semi-empíricos também foram capazes de fornecer resultados equivalentes aos observados nos dados cristalográficos citados anteriormente.

FIGURA 14. Comprimentos de ligação (Å) calculados com diferentes níveis de teoria e numeração das moléculas usadas para construção dos gráficos. (a) Fluoreno (F), (b) 2-fenil-9H-fluoreno (FF) e (c) 2-(2,3,5,6-tetrafluorofenil)-9H-fluoreno (TFFF).

4.1.1.2. Propriedades Eletrônicas

Dentre as propriedades eletrônicas estudadas é interessante destacar as distribuições de cargas atômicas derivadas do potencial eletrostático baseadas no método de rede

(CHELPG – *Charges from Electrostatic Potentials using a Grid based method*) [137], para auxiliar nas análises metodológicas. Esta propriedade é calculada assumindo-se que o potencial eletrostático (V_{ESP}) em uma dada posição $\vec{r}$ é dado pela soma das contribuições do núcleo (Z) e da função de onda eletrônica, como mostrado na Equação (4.1). Assim as cargas atômicas são ajustadas com a finalidade de reproduzir este potencial [120].

$$V_{ESP}(\vec{r}) = \sum_A^{n\underline{u}cleo} \frac{Z_A}{|\vec{r} - \vec{R}_A|} - \int \frac{|\Psi(\vec{r}_i)|^2}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} d\vec{r}_i \quad (4.1)$$

As distribuições das cargas CHELPG calculadas para os três monômeros em estudo foram representadas na Figura 15, as quais são procedentes dos resultados obtidos com vários métodos de química quântica.

Analizando-se os resultados calculados para as moléculas de fluoreno e FF, Figuras 15 (a) e (b), foi observado que os métodos semi-empíricos AM1 e PM3 apresentaram valores contrastantes para alguns átomos, principalmente para os pertencentes ao ciclopentadieno, quando comparados com os dados calculados com os outros métodos.

Como a distribuição das cargas CHELPG calculadas para o monômero TFFF forneceram resultados insatisfatórios não foram usados para compor o gráfico apresentado na Figura 15 (c).

Portanto, essas avaliações mostraram que as cargas atômicas CHELPG calculadas com os métodos semi-empíricos não são indicadas para realizar inferências sobre um possível comportamento da molécula de fluoreno e seus derivados.

FIGURA 15. Representação das distribuições de cargas CHELPG calculadas para (a) Fluoreno (F), (b) 2-fenil-9H-fluoreno (FF) e (c) 2-(2,3,5,6-tetrafluorofenil)-9H-fluoreno (TFFF).

Os resultados discutidos anteriormente podem ser melhor compreendidos ao serem analisados paralelamente com os mapas de potencial eletrostático (MEP) construídos sobre gráficos de densidade eletrônica total, representados nas Figuras 16 a 18. Estas superfícies foram calculadas utilizando-se os métodos HF/6-31G(d,p) e B3LYP/cc-pVTZ. Como mostrado nestas figuras, as regiões que não foram bem descritas com os métodos semi-empíricos (cargas CHELPG) possuem densidade mais positiva, indicando que estes métodos são inadequados para avaliação deste comportamento.

FIGURA 16. Densidade eletrônica total construída sobre o mapa de potencial eletrostático para a molécula de fluoreno utilizando: (a) HF/6-31G(d,p) e (b) B3LYP/cc-pVTZ.

FIGURA 17. Densidade eletrônica total construída sobre o mapa de potencial eletrostático para o monômero de FF utilizando: (a) HF/6-31G(d,p) e (b) B3LYP/cc-pVTZ.

FIGURA 18. Densidade eletrônica total construída sobre o mapa de potencial eletrostático para o monômero de TFFF utilizando: (a) HF/6-31G(d,p) e (b) B3LYP/cc-pVTZ.

4.1.2. Dímeros

A rotação em ângulos diedros tem um papel importante sobre o comportamento eletrônico de compostos orgânicos, uma vez que as interações intramoleculares decorrentes das conformações adotadas pelos mesmos podem ditar a natureza de algumas propriedades como, por exemplo, a região de absorção e emissão, tipo de interações intermoleculares e outras. Portanto, determinadas conformações assumidas pelas moléculas resultantes de rotações internas podem alterar consideravelmente suas propriedades eletrônicas e ópticas ocasionando com isso comportamentos indesejados para determinadas aplicações [79, 138]. O dímero do fluoreno e de seus derivados sob estudo enquadram-se nesta classe de moléculas, motivando, deste modo, a realização de detalhadas análises conformacionais e investigações referentes às barreiras de energia potencial.

4.1.2.1. Fluoreno

Conforme mencionado na Seção 3.1, para efetuar o acompanhamento das alterações das propriedades eletrônicas e estruturais dos dímeros sob estudo, Figura 11, em diferentes conformações foram construídos gráficos de energia potencial variando-se o ângulo diedro localizado entre os monômeros (τ) gradativamente em 5°, entre 0° até 360°.

Entre os métodos semi-empíricos utilizados, o método PM3 foi o que forneceu resultados mais divergentes, quando comparados com os dos métodos AM1, *ab initio* HF e DFT, como pode ser observado na Figura 19. Como as energias calculadas entre 180° a 360° apresentaram comportamentos especulares (reflexos) às compreendidas entre 0° a 180°, foram representados na Figura 19 apenas os dados oriundos dos resultados compreendidos entre os ângulos 0° e 180°.

FIGURA 19. Curvas de energia potencial calculadas com métodos semi-empíricos: (a) AM1 e (b) PM3.

A Figura 20 mostra os gráficos de energia potencial construídos com os resultados calculados usando os métodos *ab initio* HF e DFT combinados com diversos conjuntos de bases. Estas curvas de energia mostram que ambos os métodos, de modo geral, apresentaram resultados concordantes entre si quanto às estruturas com energias mais baixas, as quais foram confirmadas com os cálculos de frequência vibracional. A diferença no ângulo diedro observada entre eles para estas estruturas foi de aproximadamente 5°. No entanto, quanto às conformações dos pontos de máximo não houve concordância entre os resultados calculados com estes métodos, pois pode ser observada a inversão de comportamentos para as conformações planares. Contudo, alguns trabalhos destinados a investigar o comportamento de barreiras rotacionais em sistemas conjugados também evidenciaram que cálculos realizados com funcionais híbridos geralmente superestimam a altura da curva de energia potencial quando comparados com resultados calculados com os métodos *ab initio* HF e MP2 [139-143].

FIGURA 20. Curvas de energia potencial calculadas para o dímero do fluoreno com os métodos: (a) *ab initio* HF e (b) DFT.

Como adendo referente aos gráficos de barreira de potencial é interessante mencionar que em temperatura ambiente a energia térmica ($\frac{1}{2} k T$) é aproximadamente 0,6 kcal/mol ou 0,03 eV. Quando a energia relativa da molécula é menor que kT (onde k é a constante de Boltzmann) significa dizer que ocorrerá rotação livre em torno de uma ligação impulsionada pela energia térmica. Caso contrário, se a energia for maior que kT a energia térmica não será suficiente para que ocorra a rotação interna [144].

As curvas de energia potencial $V(\phi)$ representadas na Figura 20, foram decompostas utilizando-se expansões do tipo séries de Fourier de sexta ordem, Equação (4.2), para a obtenção das suas respectivas funções torsionais analíticas e assim determinar as componentes de expansão (V_n) com o intuito de avaliar o comportamento conformacional dos dímeros [144-146].

$$V(\phi) = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^6 V_n [1 - \cos n(180 - \phi)] \quad (4.2)$$

As componentes individuais, $V_n(\phi)$, calculadas a partir expressão (4.2) estão associadas a efeitos físicos específicos, em virtude de suas propriedades periódicas [119, 147]. Dentre estes efeitos estão incluídas as interações dipolares e estéricas, conjugação e hiperconjugação, assim como as repulsões entre pares de elétrons ligados. A Tabela 1 sumaria os resultados da análise de Fourier calculados a partir da curva de energia potencial construída utilizando-se o método HF e base 6-31G(d,p).

TABELA 4.1 – Resultados da análise de Fourier sobre o comportamento da barreira rotacional do dímero do fluoreno calculada com HF/6-31G(d,p)

Componentes (Kcal/mol)				RMS	Variância residual
V_1	V_2	V_3	V_4		
0.014	-1.188	0.003	-2.567	0.085	0.007

O desvio médio quadrático (RMS) e a variância residual apresentados na Tabela 4.1 indicaram que o potencial $V(\phi)$ encontrado com o ajuste de Fourier representou satisfatoriamente a curva de energia potencial construída com os resultados calculados com o método HF e a base 6-31G(d,p). As componentes V_5 e V_6 não foram inseridas nesta tabela porque usualmente não são tão importantes quanto às demais [147, 148]. Segundo estes resultados, o fator preponderante para a estabilização das conformações de menores energias são as fortes interações intramoleculares decorrentes do efeito de conjugação, que dificultam a rotação em torno do ângulo diedro τ .

Outra avaliação realizada com a finalidade de averiguar o comportamento da curva de energia potencial consistiu no estudo do efeito da inserção de grupos alquila na posição C-9 do fluoreno (ou C-16 segundo a numeração seguida nesta tese) sobre a energia total, uma vez que são os substituintes comumente utilizados para facilitar a solubilização dos oligômeros e polímeros dos fluorenos. Com esta abordagem, a rotação do ângulo diedro compreendido entre os monômeros que formam o dímero 9,9,9',9'-tetrabutyl-9H,9'H-2,2'-bifluoreno foi efetuada em passos graduais de 5°, variando-o de 0° a 180°. Estes cálculos foram realizados com o nível de teoria HF/6-31G(d,p) e barreira de energia potencial construída a partir destes resultados foi representada na Figura 21. Esta curva de energia potencial mostrou que o dímero com substituintes alifáticos no C-16 comportou-se de modo equivalente ao fluoreno sem as ramificações, apresentado na Figura 20a, inclusive quanto aos ângulos das estruturas dos pontos de mínimo.

FIGURA 21. Barreira de energia potencial calculada para o 9,9,9',9'-tetrabutil-9H,9'H-2,2'-bifluoreno construída utilizando-se o método HF e a base 6-31G(d,p).

A influência da rotação do ângulo diedro sobre os espectros de absorção eletrônica (UV) do dímero do fluoreno também foi avaliada, com o propósito de compreender o quanto esta propriedade é importante para as transições eletrônicas pertencentes à banda principal e, por conseguinte, para sua condutividade eletrônica. Nesta análise, foi dada especial atenção para as estruturas de máximas e mínimas energias observadas a partir dos gráficos de barreira torsional discutidos anteriormente.

Os espectros teóricos de UV, calculados para as estruturas com máximas e mínimas energias para o dímero do fluoreno, estão representados nas Figuras 22 a 24. Para obtenção destes espectros foram utilizadas as seguintes metodologias, conforme a notação indicada na Seção 3.5: ZINDO/S-CIS//HF/6-31G(d,p), **Figura 22a**, ZINDO/S-CIS//B3LYP/cc-pVDZ, **Figura 22b**, TD-HF//HF/6-31G(d,p), **Figura 23a**, TD-B3LYP/cc-pVDZ//B3LYP/cc-pVDZ, **Figura 23b**, TD-HF//cc-pVDZ, **Figura 24a** e TD-B3LYP//B3LYP/6-31G(d,p), **Figura 24b**.

FIGURA 22. Espectros teóricos de absorção eletrônica calculados para o dímero do fluoreno utilizando-se as seguintes metodologias: (a) ZINDO/S-CIS//HF/6-31G(d,p), (b) ZINDO/S-CIS//B3LYP/cc-pVDZ.

FIGURA 23. Espectros teóricos de absorção eletrônica calculados para o dímero do fluoreno com as metodologias: (a) TDHF//HF/6-31G(d,p), (b) TDHF//HF/cc-pVDZ.

FIGURA 24. Espectros teóricos de UV calculados para o dímero do fluoreno com as metodologias: (a) TDB3LYP//B3LYP/6-31G(d,p) e (b) TDB3LYP//B3LYP/cc-pVDZ.

A influência da rotação do ângulo diedro sobre a estrutura eletrônica do fluoreno pode ser notada nos espectros teóricos de UV, Figuras 22 à 24. As principais transições do dímero do fluoreno são do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ e os resultados indicam que a primeira banda é proveniente principalmente da transição eletrônica HOMO-LUMO. Deste modo, a rotação do ângulo diedro causa a desestabilização eletrônica na molécula afetando a diferença de energia existente entre os orbitais de fronteira HOMO e LUMO. Com isso, afetará algumas propriedades como a distribuição das cargas atômicas na molécula e consequentemente o seu momento de dipolo e polarizabilidades. Logo, a diferença de deslocamento observada nos espectros de UV para diferentes ângulos diedros está associada a esta alteração. Como constatado por todas as metodologias utilizadas, a estrutura com ângulo diedro de 90° apresenta maior energia do que as estruturas com 45° e 0° , por conseguinte possui o menor comprimento de onda da banda principal. A rotação do ângulo diedro τ no dímero do fluoreno

acarreta alterações na sobreposição dos orbitais π , afetando suas propriedades eletrônicas como observado nos espectros de UV.

Os espectros apresentados nas Figuras 23 e 24 indicaram que os resultados calculados com os métodos dependentes do tempo (TD), tanto utilizando o método HF como o DFT, são suscetíveis a consideráveis alterações de acordo com o conjunto de base escolhido para calcular as transições eletrônicas.

Para validar as metodologias, os espectros teóricos de UV apresentados nas Figuras 22 a 24 foram comparados com os espectros experimentais medidos por Lee et al. (2000) para o dímero 9,9,9',9'-tetrahexil-9H,9'H-2,2'-bifluoreno em solução de clorofórmio e em filme [149], os quais foram adaptados e estão representados na Figura 25.

FIGURA 25. Espectros experimentais de UV extraídos da Ref. [149], medidos para o dímero do 9,9,9',9'-tetrahexil-9H,9'H-2,2'-bifluoreno em: (a) solução de clorofórmio e (b) filme.

Comparando-se os resultados das Figuras 22 a 24 com a os espectros experimentais apresentados na Figura 25, foi observado que os espectros calculados com o método TDHF forneceram resultados insatisfatórios tanto em relação ao comprimento de onda da primeira banda de absorção como a sua intensidade. Portanto, não é indicado para calcular os espectros de UV dos oligômeros fluoreno e provavelmente nem de seus derivados. Considerando o

custo-benefício o método ZINDO/S-CI mostrou ser mais vantajoso que os métodos dependentes do tempo.

Como discutido anteriormente, quando o ângulo diedro existente entre os dímeros do fluoreno é alterado a distribuição das cargas atômicas é afetada, conforme mostrado pela Figura 26. Em geral, a magnitude das cargas atômicas aumenta quando o ângulo diedro chega a 90° , pois quando os dímeros tornam-se perpendiculares entre si, ocorre redução do efeito de ressonância nesta conformação, desestabilizando sua estrutura.

FIGURA 26. Representação da distribuição das cargas derivadas do potencial eletrostático (CHELPG) para as estruturas do dímero do fluoreno com máximas e mínimas energias calculadas com o método HF e base 6-31G(d,p).

As cargas atômicas CHELPG calculadas para as conformações do dímero do fluoreno com máximas e mínimas energias também foram avaliadas utilizando-se o funcional B3LYP e a base cc-pVDZ, *vide* Figura 27. De modo geral, estes resultados apresentaram comportamentos qualitativamente similares aos da Figura 26. No entanto, quanto à distribuição das cargas da estrutura com ângulo diedro de 90°, por se tratar de uma geometria instável esperava-se que as cargas estivessem dispostas diferentemente das demais conformações, porém este comportamento não foi observado com este funcional híbrido mesmo associado a uma base correlacionada.

FIGURA 27. Distribuição das cargas CHELPG para as estruturas do dímero do fluoreno com máximas e mínimas energias, calculadas com o funcional B3LYP e base cc-pVDZ.

Os resultados discutidos para o fluoreno servirão como parâmetros de comparação para as investigações subseqüentes referentes às moléculas (FF) e (TFF), em virtude da falta de dados experimentais concernentes a estes derivados.

4.1.2.2. Derivados do fluoreno

Na Seção 1.3 foi discutida a importância da E_g para semicondutores orgânicos. Experimentalmente, compostos retiradores ou doadores de elétrons geralmente são incorporados com o intuito de manipular a E_g e, por conseguinte, as suas propriedades eletrônicas e ópticas resultantes [1, 73, 79]. Portanto a escolha do comonômero é importante, uma vez que estes grupos alterarão também a forma e as energias dos orbitais moleculares de fronteira, bem como o transporte intramolecular de cargas. Sob o ponto de vista da química quântica, esta pesquisa tenciona compreender as implicações eletrônicas ocasionadas por estas modificações estruturais e assim contribuir para o controle eficiente do E_g .

A primeira propriedade investigada para os derivados do fluoreno (FF e TFFF), Figura 8, foi a variação da energia total, cujos resultados estão representados na Figura 28. As curvas de energia potencial calculadas para o FF, Figura 28a, com os métodos HF e DFT apresentaram comportamentos similares aos observados para o fluoreno na Figura 20a. Estes resultados indicaram que a inserção do fenil na posição C-2 do fluoreno não provocou impactantes alterações na estrutura eletrônica deste sistema. Contudo, os dados representados na Figura 20b mostraram que a introdução de quatro átomos de flúor neste fenil ocasionou uma considerável perturbação no dímero do TFFF. Com a análise comparativa entre os resultados das Figuras 20 e 28, observou-se que a energia total das estruturas do dímero TFFF com 90° em relação às demais foi reduzida em cerca de 50%, enquanto que as conformações co-planares tiveram suas energias elevadas em aproximadamente 56%. Os ângulos das conformações com energias mais baixas foram afetados em aproximadamente 5° .

FIGURA 28. Curvas de energia potencial calculadas para os derivados do fluoreno: (a) FF e (b) TFFF.

Os espectros de UV foram calculados para os dímeros do FF e TFFF a partir das suas respectivas conformações de máximas e mínimas energias encontradas utilizando-se a metodologia ZINDO/S-CI/HF/6-31G(d,p), Figura 29.

FIGURA 29. Espectros de absorção eletrônica calculados para os dímeros com energias mais baixas utilizando a metodologia ZINDO/S-CI//HF6-31G(d,p): (a) FF e (b) TFFF.

Os resultados indicaram que a maior contribuição para a formação da banda principal do dímero do FF é proveniente da transição HOMO $\rightarrow$ LUMO, a qual possui o comprimento de onda de aproximadamente 307 nm para as estruturas com ângulo diedro de 45° e 135°, como mostrado na Figura 29a. Enquanto que para as conformações do dímero de TFFF de menor energia, os resultados de UV teóricos mostraram que uma única transição do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ (HOMO – LUMO) é responsável pela banda principal cujo comprimento de onda observado foi de 309 nm, Figura 28b.

A análise populacional foi efetuada por meio de mapas de superfícies para as estruturas dos dímeros que apresentaram energias mais baixas, conforme exposto na Figura 30. Com este propósito, investigou-se a distribuição do potencial eletrostático construída sobre gráficos representativos do orbital molecular HOMO.

FIGURA 30. Mapa de potencial eletrostático construído sobre o orbital HOMO calculado com HF/6-31G(d,p) para os dímeros mais estáveis. (a) Fluoreno - 45°, (b) FF- 45° e (c) TFFF-50°.

Qualitativamente pode ser observado na Figura 30 que os orbitais atômicos com significantes coeficientes superpõem-se três a três e distribuem-se ao longo das cadeias dos dímeros para formar o orbital HOMO ligante. Além disso, estes mapas de superfície fornecem um indicativo sobre a deslocalização das cargas decorrente da introdução dos substituintes dos dímeros FF e TFFF.

As cargas derivadas do potencial eletrostático (CHELPG) calculadas para as estruturas dos dímeros do FF e TFFF que apresentaram energias mais baixas também foram avaliadas em separados e estão representadas nas Figuras 31 (a) e (b), respectivamente. Nestes gráficos foram destacadas apenas as distribuições das cargas CHELPG para os carbonos, com o intuito de facilitar a análise.

FIGURA 31. Representações das distribuições das cargas derivadas do potencial eletrostático (CHELPG), calculadas com o método HF e base 6-31G(d,p) para as estruturas com energias mais baixas dos dímero FF **(a)** e TFFF **(b)**.

A partir da magnitude das distribuições das cargas ao longo das cadeias conjugadas, Figura 31, observa-se o expressivo efeito que os átomos de flúor causaram na cadeia principal do TFFF em relação ao notado para o FF. As regiões selecionadas nesses gráficos representam os átomos diretamente envolvidos na torção, o efeito retirador de elétrons causado pelos átomos de flúor tornou os carbonos C_1 e C_{21} positivamente carregados, enquanto que o C_2 ficou bastante negativo em relação do dímero do FF.

Para as estruturas mais estáveis foram calculadas ainda, com o método HF e base 6-31G(d,p), as E_g entre orbitais moleculares de fronteira e o momento de dipolo total (μ_T), calculado a partir das cargas CHELPG. Estes resultados estão dispostos na Tabela 4.2.

TABELA 4.2 – *Gap* de energia entre os orbitais moleculares de fronteira (E_g) e o momento de dipolo total (μ_T) relativos às estruturas de menor energia dos dímeros, calculados utilizando-se nível de teoria HF/6-31G(d,p)

<i>Dímeros</i>	E_g (eV)		μ_T (Debye)	
	1 ^a .	2 ^a .	1 ^a .	2 ^a .
F	9,52	9,56	0,26	0,68
FF	9,35	9,38	0,51	0,11
TFFF	9,42	9,44	1,50	1,50

- 1^a. conformação estável: 45° para fluoreno e FF e 50° TFFF.
- 2^a. conformação estável: 135° para fluoreno e FF e 130° TFFF.

É interessante analisar os dados apresentados na Tabela 4.2 simultaneamente com os gráficos das Figura 26, 30 e 31. A partir desta comparação foi observado que o dímero do TFFF mantém suas propriedades eletrônicas mesmo quando submetido a significativas alterações em sua estrutura. Isto provavelmente se deve ao diferenciado comportamento da distribuição das cargas atômicas na região π -conjugada, provocado pela ação dos átomos de flúor.

4.2. SEGUNDA ETAPA: OLIGÔMEROS

A compreensão da relação entre o crescimento da cadeia oligomérica e as propriedades eletrônicas, estruturais e ópticas são informações que podem contribuir para o aperfeiçoamento de dispositivos desenvolvidos com polímeros ou oligômeros orgânicos π -conjugados e até mesmo para a elaboração de compostos com características específicas de acordo com a necessidade de aplicação. Desse modo, esta seção será destinada ao estudo da influência do aumento das unidades monoméricas (n) sobre as propriedades eletrônicas e ópticas.

Após as investigações metodológicas realizadas na primeira fase desta pesquisa, foram escolhidos método HF e a base 6-31G(d,p) para efetuar os cálculos desta segunda etapa, tanto para otimização completa dos oligômeros como para obtenção de suas propriedades eletrônicas e estruturais. Enquanto que, para as avaliações sobre o comportamento das transições eletrônicas (UV) dos oligômeros foi utilizado o método ZINDO/S-CI, devido a melhor relação custo-benefício quando comparado com TDDFT.

4.2.1. *Oligofluorenos*

4.2.1.2. *Propriedades Estruturais*

As conformações finais dos oligômeros apresentaram comportamentos regulares intrigantes, como pode ser verificado nas Figuras 32 a 34, para alguns dos oligômeros do fluoreno, FF e TFFF analisados. Estes resultados mostraram ângulos diedros de $\pm 45^\circ$ entre os monômeros do fluoreno, Figura 32. É interessante ressaltar que, como discutido na Seção 4.1.2, a primeira estrutura mais estável do dímero do fluoreno apresentou ângulo diedro de 45° . De modo geral, os resultados calculados para os oligômeros do FF, Figura 33, forneceram ângulos similares aos dos fluorenos, enquanto que para os oligômeros derivados do TFFF a diferença encontrada foi de apenas $\pm 5^\circ$, *vide* Figura 34, visto que o seu dímero

apresentou como primeira conformação mais estável a estrutura de 50° , obedecendo a mesma tendência seguida pelos demais compostos.

FIGURA 32. Ângulos diedros, calculados com o método HF e base 6-31G(d,p), para dois oligômeros do fluoreno: (a) heptâmero e (b) dodecâmero.

FIGURA 33. Ângulos diedros de dois oligômeros do FF estudados: (a) heptâmero e (b) decâmero. Resultados calculados com o método HF e base 6-31G(d,p).

FIGURA 34. Ângulos diedros calculados para dois oligômeros do TFFF: (a) hexâmero e (b) octâmero. Resultados calculados com o método HF e base 6-31G(d,p).

4.2.1.3. Energia Total

A medida em que cada unidade monomérica foi inserida para formar o oligômero foram realizadas sistemáticas análises conformacionais utilizando-se o campo de força da mecânica molecular, MM+, para averiguar as prováveis estruturas detentoras das menores energias. Nesta etapa, foram avaliadas as possíveis combinações dos ângulos diedros que possibilitassem rotações livres nas moléculas, gerando desta forma várias estruturas cujas energias totais foram avaliadas.

Após este procedimento, as estruturas com energias mais baixas foram selecionadas para serem recalculadas utilizando o método semi-empírico AM1. A partir destes resultados a estrutura com menor energia foi escolhida e finalmente esta conformação foi posteriormente submetida à otimização completa com o método HF e base 6-31G(d,p). Assim, após essa etapa um novo cálculo foi realizado para obtenção de suas requeridas propriedades. Esta metodologia foi seguida até o limite de átomos da implementação utilizada: nove unidades

monoméricas para o fluoreno, seis para FF e cinco para o TFFF. Depois disso, somente foi possível acrescentar alguns monômeros a mais em cada oligômero indo diretamente à etapa de otimização completa com o método *ab initio* HF, onde a razão custo/benefício limitou os cálculos dos oligômeros em no máximo doze monômeros para o fluoreno, dez para o FF e de oito para o TFFF.

A magnitude das perturbações causadas pela inserção gradual de novas unidades monoméricas foi primeiramente avaliada com resultados de energia total das três espécies, conforme apresentado na Figura 35.

FIGURA 35. Evolução da energia total (eV) em relação à gradativa inserção de unidades monoméricas (n). A energia foi calculada com o método de Hartree-Fock e base 6-31G(d,p).

Para avaliar o comportamento de cada oligômero, a partir dos dados referentes à Figura 35 foram realizados ajustes de regressão linear e os coeficientes lineares (a) e angulares (b) foram estimados com método dos mínimos quadrados. Os resultados destes ajustes estão dispostos na Tabela 4.3, com os respectivos erros padrões, desvios padrões (σ) e

coeficientes de determinação (R^2). Com estes dados será possível efetuar projeções com o propósito de prever as presumíveis energias que os oligômeros maiores que os analisados deverão apresentar.

TABELA 4.3 – Resultado da análise de regressão linear calculada para os gráficos de energia total em função do número de unidades monoméricas (n) dos oligômeros

Oligômeros	a ($\pm$ erro) / eV	b ($\pm$ erro) / eV. n ⁻¹	σ / eV	R ²
Fluoreno	-31,4516 $\pm$ 0,0002	-13523,92843 $\pm$ 0,00004	0,0004	1
FF	-31,4468 $\pm$ 0,0002	-19770,52783 $\pm$ 0,00004	0,0003	1
TFFF	-31,5285 $\pm$ 0,0007	-30529,1376 $\pm$ 0,0002	0,0009	1

Conforme apresentado na Figura 35 e Tabela 4.3, a introdução gradativa de monômeros ocasionou a redução linear da energia total em todos os oligômeros avaliados. O parâmetro **b** mostra o grau da variação com que ocorre esse decréscimo de energia do sistema. Assim, os resultados indicaram que a inserção de um monômero de TFFF para formar os oligômeros ocasionou a redução da energia em aproximadamente três vezes a observada para os oligômeros do fluoreno.

4.2.1.4. Energia dos orbitais moleculares de fronteira

Os orbitais atômicos e moleculares calculados com os métodos de química quântica baseiam-se no tratamento LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*). Segundo a teoria dos orbitais moleculares (TOM), os orbitais de fronteira geralmente são os primeiros a serem envolvidos nos processos reativos. A aproximação da TOM tem apresentado resultados satisfatórios para o estudo do comportamento de muitas moléculas [78, 150]. No que concerne a sistemas conjugados, a distância entre os orbitais de fronteira está diretamente relacionada a

região em que a mesma poderá absorver ou emitir energia. Além disso, à medida que a conjugação do sistema molecular aumenta espera-se que ocorra um maior efeito batocrômico, devido a redução da distância entre os níveis energéticos [151, 152].

Relacionando-se as energias dos orbitais moleculares de fronteira (HOMO e LUMO) com o inverso do número de oligômeros analisados, foi observado um comportamento linear para estas propriedades, como mostra a Figura 36. Além disso, estes resultados evidenciaram que com o aumento do tamanho da cadeia oligomérica ocorre a diminuição gradual do E_g . Este comportamento também foi observado por Cornil e colaboradores para oligômeros do fluoreno até $n = 4$, onde utilizaram o método semi-empírico INDO para realização dos cálculos [50].

FIGURA 36. Relação entre as energias dos orbitais de fronteira (HOMO e LUMO) e o recíproco do número de unidades monoméricas dos oligômeros ($1/n$), calculadas com o método HF e base 6-31G(d,p).

Com a finalidade de obter equações lineares genéricas ($y = a + bx$) capazes de delinear o comportamento dos orbitais moleculares de fronteira para cada oligômero e

viabilizar extrapolações posteriores para oligômeros maiores, foram realizados ajustes de regressão linear sobre os dados supramencionados. Os resultados destes ajustes foram tabulados nas Tabelas 4.4 e 4.5 para os dados de energia dos orbitais HOMO e LUMO respectivamente, os quais indicaram que os parâmetros calculados forneceram satisfatórias correlações entre energia dos orbitais de fronteira e o inverso do número de unidades monoméricas.

TABELA 4.4 – Resultado do ajuste linear calculado a partir das energias do orbital HOMO em função do inverso do número de unidades monoméricas ($1/n$) das três espécies de oligômeros

Oligômeros	a ($\pm$ erro) / eV	b ($\pm$ erro) / eV.n	σ / eV	R ²
Fluoreno	-6,678 $\pm$ 0,009	-0,99 $\pm$ 0,02	0,020	0,994
FF	-6,87 $\pm$ 0,01	-0,54 $\pm$ 0,03	0,021	0,998
TFFF	-7,590 $\pm$ 0,006	-0,24 $\pm$ 0,01	0,011	-0,978

TABELA 4.5 – Resultado do ajuste linear calculado a partir das energias do orbital LUMO em função do inverso do número de unidades monoméricas ($1/n$) das três espécies de oligômeros estudadas

Oligômeros	a ($\pm$ erro) / eV	b ($\pm$ erro) / eV.n	σ / eV	R ²
Fluoreno	1,837 $\pm$ 0,007	1,09 $\pm$ 0,02	0,015	0,998
FF	1,911 $\pm$ 0,009	0,69 $\pm$ 0,02	0,018	0,992
TFFF	1,37 $\pm$ 0,01	0,79 $\pm$ 0,03	0,023	0,992

Há uma relação exponencial entre os orbitais de fronteira e números de meros (n) do fluoreno, conforme mostrado na Figura 37. A análise deste gráfico propiciou a avaliação mais clara a respeito da evolução destas propriedades perante o crescimento das cadeias

oligoméricas. Os resultados indicaram que a partir dos pentâmeros as energias dos orbitais de fronteira não sofreram consideráveis alterações decorrentes das introduções consecutivas dos monômeros, sendo que foi observada a tendência de atingirem um patamar.

FIGURA 37. Evolução das energias dos orbitais de fronteira (HOMO e LUMO) em relação ao número de unidades monoméricas (n) para as três espécies de oligômeros estudadas, calculadas com o nível de teoria HF/6-31G(d,p).

A partir dos resultados apresentados na Figura 37, foram realizados ajustes exponenciais de primeira ordem a fim de determinar as equações que melhor pudessem descrever o comportamento de cada oligômero estudado, conforme sintetizado na Tabela 4.6. Estas equações são do tipo $y = y_0 + a_1 e^{(-x/t_1)}$, onde os valores de y são referentes às energias dos orbitais, y_0 o contrabalanço (“offset”) de y , os de x aos números de monômeros, a_1 à amplitude e t_1 é a constante de decaimento. A qualidade dos ajustes foi avaliada através dos erros calculados para cada parâmetro e com os coeficientes de determinação das curvas (R^2).

TABELA 4.6 – Resultado do ajuste exponencial calculado para as curvas de energia dos orbitais de fronteira em função do número de unidades monoméricas (n) dos oligômeros do F, FF e TFFF

Molécula	Orbital	$y_0 (\pm \text{erro}) / \text{eV}$	$a_1 (\pm \text{erro}) / \text{eV}$	$t_1 (\pm \text{erro})$	R^2
Fluoreno	LUMO	$1,98 \pm 0,01$	$2,1 \pm 0,1$	$1,27 \pm 0,08$	0,995
	HOMO	$-6,809 \pm 0,007$	$-2,0 \pm 0,1$	$1,20 \pm 0,06$	0,996
FF	LUMO	$2,018 \pm 0,005$	$1,51 \pm 0,08$	$1,08 \pm 0,05$	0,998
	HOMO	$-6,962 \pm 0,005$	$-1,4 \pm 0,1$	$0,94 \pm 0,07$	0,996
TFFF	LUMO	$1,504 \pm 0,007$	$1,9 \pm 0,10$	$0,97 \pm 0,05$	0,998
	HOMO	$-7,633 \pm 0,001$	$-0,65 \pm 0,03$	$0,85 \pm 0,03$	0,999

A progressão da E_g em função do aumento das cadeias oligoméricas pode ser melhor observada com os dados dispostos em forma de gráficos, *vide* Figura 38. Desta forma, os resultados teóricos sugerem que a partir dos trímeros a ordem decrescente de E_g provavelmente seria: TFFF > FF > Fluoreno. A mesma tendência foi apontada pelos resultados de voltametria cíclica realizados por Assaka et al. para os respectivos polímeros [33], sumariados na Tabela 4.7.

FIGURA 38. Variação da energia entre os orbitais de fronteira (E_g) em função do número de unidades monoméricas (n) dos oligômeros sob estudo.

TABELA 4.7 – Energias dos orbitais de fronteira e diferença de energia entre os orbitais LUMO-HOMO (E_g), medidas experimentalmente para os polímeros derivados das espécies analisadas, segundo a Ref. 33

Polímeros	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_g (eV)
PDHF ¹	5,97	2,60	3,37
PDHF-PP ²	6,05	2,31	3,74
PDHF-TB ³	6,14	1,63	4,51

¹ poli(2,7-9,9-dihexilfluoreno-diil), derivado do fluoreno.

² Poli(2,7-9,9-dihexilfluoreno-diil-alt-p-fenileno), derivado do FF.

³ Poli(2,7-9,9 -dihexilfluoreno-diil-alt-1,4-tetrafluorobenzeno), derivado do TFFF.

4.2.1.5. *Evolução dos espectros de absorção eletrônica em relação a n*

Os espectros de absorção eletrônica podem fornecer importantes informações relativas aos estados eletronicamente excitados de uma dada molécula. As transições eletrônicas entre os estados eletrônicos são acompanhadas por concomitantes alterações de seus estados vibracionais e rotacionais [68, 108, 152]. Como ocorrem várias transições para uma dada molécula, o espectrofotômetro detecta um espectro complexo de linhas muito próximas que assumem a forma de bandas. Este comportamento experimental pode ser quantificado utilizando os fundamentos da mecânica quântica e com isso fazer um paralelo entre o comportamento observado experimentalmente e o previsto teoricamente.

Os resultados experimentais de UV podem ser relacionados com os espectros de absorção eletrônica calculados com os métodos de química quântica, utilizando-se a Equação 4.3. Nesta equação, a intensidade absoluta é dada pela força do oscilador (f) que está relacionado à massa do elétron (m), ao número de Avogadro (N), ao coeficiente de absorção molar (ε) e o número de ondas (ν) [60, 152].

$$f = 0,102 (mc^2 / N\pi e^2) \int \varepsilon d\nu \equiv 4,315 \times 10^{-9} \int \varepsilon d\nu \quad (4.3)$$

Dando prosseguimento às discussões referentes aos resultados deste trabalho, os espectros teóricos de UV dos oligômeros foram calculados com a metodologia ZINDO/S-CI//HF/6-31G(d,p). Essa opção foi feita após as avaliações custo-benefício discutidas nas seções precedentes. Os resultados teóricos foram comparados com os dados experimentais reportados na literatura [23, 29, 33, 101, 105].

Os espectros de UV teóricos calculados no vácuo para os doze oligômeros do fluoreno estão representados simultaneamente na Figura 39, onde pode ser observada a evolução da banda principal com o aumento da cadeia. Os espectros de UV experimentais

medidos respectivamente em clorofórmio e tetrahidrofurano por Jo et al. [105] e por Klaerner e Miller [23] foram adaptados e representados nas Figuras 40 e 41 para servirem de comparação.

FIGURA 39. Espectros teóricos de UV calculados para os oligômeros do fluoreno ($n = 1$ a $n = 12$), calculados com a metodologia ZINDO/S-CIS// HF/6-31G(d,p).

FIGURA 40. Espectros experimentais de UV dos oligofluorenos medidos (dímero ao heptâmero) em solução de clorofórmio em temperatura ambiente, adaptado da Ref. 105.

FIGURA 41. Espectros experimentais de UV medidos tanto para oligômeros (trímero ao decâmero) como para o polímero (PDHF) do 9,9-di-*n*-hexilfluoreno em solução de tetrahidrofurano, medidos por Klaerner e Miller [23].

Os resultados apresentados nas Figuras 39 a 41 mostraram que a metodologia teórica utilizada foi capaz de prever satisfatoriamente o comportamento dos espectros de UV dos oligofluorenos, tendo em vista que os cálculos foram realizados no vácuo e substituindo-se as ramificações alifáticas por dois hidrogênios no C-16. Por mais que os grupos alquila utilizados nas condições experimentais não afetem diretamente o espectro de UV, eles poderão influenciar na geometria dos oligômeros.

O deslocamento batocrômico da banda principal ($\pi \rightarrow \pi^*$) dos oligofluorenos ocasionado em função do aumento da cadeia foi observado tanto nos resultados experimentais citados como nos espectros teóricos calculados neste trabalho. Além disso, esses resultados indicaram ainda que a partir de $n=4$ o deslocamento desta banda torna-se gradativamente menor entre um oligômero e outro. Segundo Assaka et al., o homopolímero do fluoreno exibiu um comprimento de onda de 370 nm [33].

Para os oligômeros do FF (monômero a decâmero) também foram observados deslocamentos batocrômicos da banda principal em decorrência da gradual introdução de um monômero de FF, Figura 42. Os resultados indicam também que a partir do dímero, os comprimentos de onda desta banda são menores do que os do oligofluorenos. A banda principal do homopolímero derivado do FF, sintetizado por Assaka et al., apresentou comprimento de onda de 340 nm.

FIGURA 42. Espectros teóricos de UV calculados para os oligômeros do FF ($n = 1$ a $n = 10$), calculados utilizando-se a metodologia ZINDO/S-CIS// HF/6-31G(d,p).

Como se tornou inviável continuar os cálculos para os oligômeros do TFFF com $n > 8$, devido demandarem de muito espaço para alocação de dados e memória, apenas foram calculados os espectros de UV dos oligômeros com até oito unidades monoméricas. No entanto, como mostrado na Figura 43, com este tamanho foi possível notar que as variações entre as bandas principais dos oligômeros do TFFF são menores do que as observadas para os

oligômeros do FF. Este indicativo foi corroborado pelos resultados experimentais de Assaka *et al.* para os respectivos polímeros, onde foi mostrado ainda que a banda principal do polímero do TFFF corresponde a um comprimento de onda de 330 nm.

Figura 43. Espectros de UV teóricos calculados para os oligômeros do TFFF ($n = 1$ a $n = 8$), calculados com a metodologia ZINDO/S-CIS//HF/6-31G(d,p).

De modo geral, as caracterizações dos espectros de UV dos oligômeros indicaram que a transição HOMO $\rightarrow$ LUMO ($\pi \rightarrow \pi^*$) é a principal responsável pela formação da primeira banda de absorção. Embora tenham sido observadas contribuições menores provenientes de outras transições, especialmente para os oligômeros do fluoreno e FF.

Com os espectros teóricos verifica-se ainda que as principais bandas dos oligômeros propendem a permanecer em torno de um dado comprimento de onda, assim como as energias dos orbitais de fronteira tendem a um patamar, corroborando com o comportamento observado nos espectros experimentais citados anteriormente.

Capítulo 5

5. CONCLUSÕES

As discussões efetuadas neste trabalho basearam-se nas aplicações dos fundamentos da Química Quântica e em comparações entre esses resultados teóricos e medidas experimentais, divulgadas na literatura, que permitiram estabelecer correlações entre as propriedades de três oligômeros, do fluoreno e de dois derivados (FF e TFFF), e as de seus polímeros.

A análise prévia acerca das propriedades dos monômeros e dímeros mostrou que os métodos semi-empíricos são inadequados para avaliar a distribuição das cargas derivadas do potencial eletrostático para a molécula de fluoreno e de seus derivados e, conseqüentemente, para estimar as propriedades que dependem das mesmas. Além disso, quanto à curva de energia potencial do fluoreno, os resultados calculados com o método PM3 não exibiram as mesmas tendências observadas com os demais métodos utilizados.

As investigações estruturais realizadas para os dímeros forneceram importantes subsídios tanto em relação às avaliações metodológicas quanto a respeito do grau de influência de sua conformação sobre as propriedades eletrônicas. Desse modo, essas informações indicaram que para cada dímero estudado há duas conformações com energias igualmente mais baixas (mais estáveis) e que possuem idênticos espectros de UV. No entanto, apenas as estruturas mais estáveis do dímero do TFFF apresentaram o mesmo resultado para o momento de dipolo total, quando comparado com o calculado para os outros dímeros. Essa similaridade provavelmente se deve ao singular comportamento de suas distribuições de cargas atômicas na região π -conjugada, provocado pela ação dos átomos de flúor, pois foi observado que o dímero do TFFF conseguiu manter a maior regularidade em suas

propriedades eletrônicas mesmo quando submetido às significativas alterações em sua estrutura.

As curvas de energia potencial calculadas para os dímeros do fluoreno e FF mostraram também que os funcionais híbridos B3LYP e B3PW91 são inapropriado para avaliar a altura das barreiras de potencial de sistemas π -conjugados mesmo que sejam utilizadas bases correlacionadas, visto que este superestima as energias das estruturas perpendiculares e subestima as das geometrias planares. Este comportamento também foi apontado por outros pesquisadores que estudaram moléculas conjugadas como o bifenil, bitiofeno, estirenos e butadienos [139, 148, 153].

Os espectros de UV e as energias dos orbitais de fronteiras teóricos apresentaram a mesma tendência observada através de medidas de voltametria cíclica e de UV efetuadas para os polímeros dos compostos estudados, reportadas na literatura [33], evidenciando ser factível a possibilidade de extrapolação destas propriedades calculadas para oligômeros visando a projeção e compreensão das propriedades dos polímeros correspondentes.

Quanto às energias dos orbitais de fronteira dos oligômeros, foi constatado que tendem a atingir um patamar à medida que as cadeias aumentam e que aparentemente poderá ser mais facilmente alcançado pelo TFFF. Além disso, as E_g começam a estabilizar-se a partir dos hexâmeros.

A introdução gradativa de monômeros ocasionou ainda um decréscimo linear na energia total dos oligômeros, sendo que para os oligômeros constituídos pelo TFFF essa redução ocorreu aproximadamente três vezes mais rapidamente do que para os oligômeros do fluoreno.

Relacionando a evolução do tamanho das cadeias oligoméricas com suas propriedades estruturais, verificou-se que os ângulos diedros apresentaram interessantes regularidades ao longo das cadeias π -conjugadas, sendo equivalentes ao estimado para a

primeira estrutura mais estável de cada respectivo dímero. Com isso, sugerem que as conformações dos oligômeros não são planares.

Em suma, as investigações abordadas neste trabalho mostraram que a realização prévia de análises concernentes às propriedades eletrônicas e estruturais dos oligômeros π -conjugados, empregando métodos de química quântica adequados, poderá ser de grande valia para a previsão e compreensão dos comportamentos que os mesmos e seus relativos polímeros poderão apresentar experimentalmente. Assim, essas informações podem contribuir para o aperfeiçoamento das suas potencialidades ou mesmo para o planejamento da síntese de novos materiais.

6. TRABALHO EM ANDAMENTO

Algumas propriedades relevantes para o estudo e desenvolvimento de novos materiais estão associadas às interações entre as moléculas e o ambiente químico no qual estes compostos encontram-se solubilizados ou adsorvidos. Investigações dessa natureza são complexas e necessitam de aproximações que levem em consideração essas interações intermoleculares.

A Figura 44 mostra um resultado preliminar dos cálculos efetuados em clorofórmio empregando-se três camadas: HF/6-31G(d,p):AM1:UFF.

Figura 44. Dímero do di-tetrafluoreno em solução de clorofórmio. Cálculo efetuado combinando-se os métodos QM/SE/MM, onde a região QM corresponde ao dímero, a com SE a moléculas de solventes distantes até 5 Å do dímero e a região MM as moléculas de solventes restantes.

Os métodos híbridos (QM/MM) são aproximações que utilizam métodos de química quântica combinados aos campos de força da mecânica molecular. Esta metodologia pode fornecer resultados interessantes a respeito das possíveis interações entre os compostos sob análise e os solventes. Assim, está em curso a avaliação sobre a dependência da conformação do dímero do di-tetrasil-fluoreno em relação ao tipo de solvente, Figura 44. A primeira camada corresponde ao dímero, onde utilizou-se o método *ab initio* HF; para a segunda à região com moléculas de solventes distantes em aproximadamente 5 Å do dímero, foi utilizado o método semi-empírico AM1 e para as demais moléculas de solvente foi empregada a mecânica molecular.

É importante ressaltar também que os resultados discutidos nesta tese estão sendo utilizados para composição de artigos que estão em fase de conclusão e que serão submetidos para revistas científicas internacionais.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] NALWA, H. S. (Ed.). HANDBOOK of organic conductive molecules and polymers. Chichester: John Wiley, 1997. v. 4.
- [2] SANTOS, L. F.; BIANCHI, R. F.; FARIA, R. M. Electrical properties of polymeric light-emitting diodes. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 338-340, p. 590-594, 2004.
- [3] BURROUGHES, J. H.; BRADLEY, D. D. C.; BROWN, A. R.; MARKS, R. N.; MACKAY, K.; FRIEND, R. H.; BURNS, P. L.; HOLMES, A. B. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. **Nature**, v. 347, p. 539-541, 1990.
- [4] KOVAC, J.; PETERNAI, L.; LENGYEL, O. Advanced light emitting diodes structures for optoelectronic applications. **Thin Solid Films**, v. 433, n. 1-2, p. 22-26, 2003.
- [5] KRAFT, A.; GRIMSDALE, A. C.; HOLMES, A. B. Electroluminescent conjugated polymers - seeing polymers in a new light. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 37, n. 4, p. 402-428, 1998.
- [6] UEBERHOFEN, K.; DEUTESFELD, A.; KOYNOV, K.; BUBECK, C. Nonlinear optical waveguide spectroscopy of a conjugated polymer: poly(p-phenylenevinylene). **J. Opt. Soc. Am. B**, v. 16, p. 1921-1935, 1999.
- [7] NALWA, H. S. Organic materials for third-order nonlinear optics. In: NALWA, H. S.; MIYATA, S. **Nonlinear optics of organic molecules and polymers**. Boca Raton: CRC, 1997. p. 611-797.
- [8] HWANG, J.; KIM, E. G.; LIU, J.; BREDAS, J. L.; DUGGAL, A.; KAHN, A. Photoelectron spectroscopic study of the electronic band structure of polyfluorene and fluorene-arylamine copolymers at interfaces. **J. Phys. Chem. C**, v. 111, n. 3, p. 1378-1384, 2007.
- [9] GRECZYNSKI, G.; FAHLMAN, M.; SALANECK, W. R.; JOHANSSON, N.; SANTOS, D. A. D.; DKHISSI, A.; BRÉDAS, J. L. Electronic structure of poly(9,9-dioctylfluorene) in the pristine and reduced state. **J. Chem. Phys.**, v. 116, n. 4, p. 1700-1706, 2002.
- [10] AQUINO, A. J. A.; SOARES, L. A.; DA SILVA, A. B. F.; TRSIC, M. Molecular orbital description of the polythiazyl polymer : Part 1. MNDO calculations of models of (SN)_x. **J. Mol. Struct. (Theochem)**, v. 139, n. 3-4, p. 327-332, 1986.
- [11] TRSIC, M.; AQUINO, A. J. A.; SOARES, L. A.; DA SILVA, A. B. F. Molecular-orbital description of the polythiazyl polymer.1. MNDO calculations of models of (SN)_x. **J. Mol. Struct. (Theochem)**, v. 32, n. 3-4, p. 327-332, 1986.
- [12] IRLE, S.; LISCHKA, H. An *ab initio* investigation of the charge-transfer complexes of alkali atoms with oligo (alpha,alpha [prime]) thiophenes and oligoparaphenylenes: a model calculation on polaronic and bipolaronic defect structures. **J. Chem. Phys.**, v. 103, n. 4, p. 1508-1522, 1995.

- [13] DE OLIVEIRA, M. A.; DOS SANTOS, H. F.; DE ALMEIDA, W. B. Structure and electronic properties of cyanothiophene derivatives: A theoretical ab initio and DFT study. **Int. J. Quantum Chem.**, v. 90, n. 2, p. 603-610, 2002.
- [14] OLIVEIRA, C. B.; CARACELLI, I.; TRSIC, M. A docking approach for the deposition of perylene derivatives on a water surface. **Mat. Chem. Phys.**, v. 80, p. 457-460, 2003.
- [15] DE MOURA, A. F.; TRSIC, M. Molecular dynamics simulation of a perylene-derivative Langmuir film. **J. Phys. Chem. B**, v. 109, n. 9, p. 4032-4041, 2005.
- [16] LÉVESQUE, I.; DONAT-BOUILLUD, A.; TAO, Y.; D'ORIO, M.; BEAUPRE, S.; BLONDIN, P.; RANGER, M.; BOUCHARD, J.; LECLERC, M. Organic tunable electroluminescent diodes from polyfluorene derivatives. **Synth. Met.**, v. 122, n. 1, p. 79-81, 2001.
- [17] PALILIS, L. C.; LIDZEY, D. G.; REDECKER, M.; BRADLEY, D. D. C.; INBASEKARAN, M.; WOO, E. P.; WU, W. W. Bright and efficient blue and green light-emitting diodes based on conjugated polymer blends. **Synth. Met.**, v. 111-112, p. 159-163, 2000.
- [18] MILLARD, I. S. High-efficiency polyfluorene polymers suitable for RGB applications. **Synth. Met.**, v. 111-112, p. 119-123, 2000.
- [19] LECLERC, M. Polyfluorenes: twenty years of progress. **J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.**, v. 39, n. 17, p. 2867-2873, 2001.
- [20] WU, C.-C.; LIU, T.-L.; LIN, Y.-T.; HUNG, W.-Y.; KE, T.-H.; WONG, K.-T.; CHAO, T.-C. Influences of oligomer length on carrier-transport properties of oligofluorenes. **App. Phys. Lett.**, v. 85, n. 7, p. 1172-1174, 2004.
- [21] WU, W.; INBASEKARAN, M.; HUDACK, M.; WELSH, D.; YU, W.; CHENG, Y.; WANG, C.; KRAM, S.; TACEY, M.; BERNIUS, M.; FLETCHER, R.; KISZKA, K.; MUNGER, S.; O'BRIEN, J. Recent development of polyfluorene-based RGB materials for light emitting diodes. **Microelectron. J.**, v. 35, n. 4, p. 343-348, 2004.
- [22] SCHERF, U.; LIST, E. J. M. Semiconducting polyfluorenes - towards reliable structure-property relationships. **Adv. Mater.**, v. 14, p. 477-487, 2002.
- [23] KLAERNER, G.; MILLER, R. D. Polyfluorene derivatives: effective conjugation lengths from well-defined oligomers. **Macromolecules**, v. 31, n. 6, p. 2007-2009, 1998.
- [24] KREYENSCHIMDT, M.; KLAERNER, G.; FUHRER, T.; ASHENHURST, J.; S., K.; CHEN, W.; LEE, V. Y.; SCOTT, J. C.; MILLER, R. D. Thermally stable blue-light-emitting copolymers of poly(alkylfluorene). **Macromolecules**, v. 31, n. 4, p. 1099-10103, 1998.
- [25] YOSHINO, K.; MANDA, Y.; SAWADA, K.; MORITA, S.; TAKAHASHI, H.; SUGIMOTO, R.; ONODA, M. Electrical and optical properties of poly(3,4-dialkylthiophene). **J. Phys. Soc. Jpn.**, v. 58, p. 1320-1324, 1989.

- [26] FUKUDA, M.; SAWADA, K.; YOSHINO, K. Fusible conducting poly(9-alkylfluorene) and poly(9,9-dialkylfluorene) and their characteristics. **Jpn. J. App. Phys.**, v. 28, n. 8, p. L1433-L1435, 1989.
- [27] FUKUDA, M.; SAWADA, K.; YOSHINO, K. Synthesis of fusible and soluble conducting polyfluorene derivatives and their characteristics. **J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.**, v. 31, n. 10, p. 2465-2471, 1993.
- [28] AKCELROUD, L. Electroluminescent polymers. **Prog. Polym. Sci.**, v. 28, n. 6, p. 875-962, 2003.
- [29] INBASEKARAN, M.; WOO, E.; WU, W.; BERNIUS, M.; WUJKOWSKI, L. Fluorene homopolymers and copolymers. **Synth. Met.**, v. 111-112, p. 397-401, 2000.
- [30] YAMAMOTO, T.; MORITA, A.; MUYAZAKI, Y.; MARUYAMA, T.; WAKAYAMA, H.; ZHOU, Z.-H.; Y., N.; KANBARA, T.; SASAKI, S.; KUBOTA, K. Preparation of π -conjugated poly(thiophene-2,5-diyl), poly(p-phenylene) and related polymers using zero valent nickel complexes. Linear structure and properties of the π -conjugated polymers. **Macromolecules**, v. 25, n. 4, p. 1214-1223, 1992.
- [31] SUZUKI, A. Recent advances in the cross-coupling reactions of organoboron derivatives with organic electrophiles, 1995-1998. **J. Organomet. Chem.**, v. 576, p. 147-168, 1999.
- [32] MIYAURA, M.; SUZUKI, A. Palladium-catalyzed cross-coupling reactions of organoboron compounds. **Chem. Rev.**, v. 95, p. 2457-2523, 1995.
- [33] ASSAKA, A. M.; RODRIGUES, P. C.; DE OLIVEIRA, A. R. M.; DING, L. M.; BIN, H.; KARASZ, F. E.; AKCELROUD, L. Novel fluorine containing polyfluorenes with efficient blue electroluminescence. **Polymer**, v. 45, n. 21, p. 7071-7081, 2004.
- [34] BOUDREAUX, D. S.; CHANCE, R. R.; BRÉDAS, J. L.; SILBEY, R. Solitons and polarons in polyacetylene: Self-consistent-field calculations of the effect of neutral and charged defects on molecular geometry. **Phys. Rev. B**, v. 28, n. 12, p. 6927-6936, 1983.
- [35] BRÉDAS, J. L.; BELJONNE, D.; CORNIL, J.; SANTOS, D. A. D.; SHUAI, Z. Electroluminescence in semiconducting conjugated polymers and oligomers: a quantum-chemical approach. **Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A**, v. 355, n. 1725, p. 735-747, 1997.
- [36] BRÉDAS, J. L.; CALBERT, J. P.; DA SILVA FILHO, D. A.; CORNIL, J. Organic semiconductors: A theoretical characterization of the basic parameters governing charge transport. **Proc. Natl. Acad. Sci. (PNAS)**, v. 99, n. 9, p. 5804-5809, 2002.
- [37] BRÉDAS, J. L.; CORNIL, J.; BELJONNE, D.; DOS SANTOS, D. A.; SHUAI, Z. Excited-state electronic structure of conjugated oligomers and polymers: a quantum-chemical approach to optical phenomena. **Acc. Chem. Res.**, v. 32, p. 267-276, 1999.

- [38] BRÉDAS, J. L.; THÉMANS, B.; FRIPIAT, J. G.; ANDRÉ, J. M.; CHANCE, R. R. Highly conducting polyparaphenylene, polypyrrole, and polythiophene chains: An ab initio study of the geometry and electronic-structure modifications upon doping. **Phys. Rev. B**, v. 29, n. 12, p. 6761-6773, 1984.
- [39] DELHALLE, J.; PIELA, L.; BRÉDAS, J.-L.; ANDRÉ, J.-M. Multipole expansion in tight-binding Hartree-Fock calculations for infinite model polymers. **Phys. Rev. B**, v. 22, n. 12, p. 6254-6267, 1980.
- [40] BRÉDAS, J. L.; CHANCE, R. R.; SILBEY, R. Comparative theoretical study of the doping of conjugated polymers: polarons in polyacetylene and polyparaphenylene. **Phys. Rev. B**, v. 26, n. 10, p. 5843-5854, 1982.
- [41] ANDRÉ, J.-M.; DELHALLE, J.; BRÉDAS, J. L. **Quantum chemistry aided design of organic polymers: an introduction to the quantum chemistry of polymers and its applications**. Singapore: World Scientific, 1991. 377 p.
- [42] ZOJER, E.; POGANTSCH, A.; HENNEBICQ, E.; BELJONNE, D.; BRÉDAS, J. L.; DE FREITAS, P. S.; SCHERF, U.; LIST, E. J. W. Green emission from poly(fluorene)s: the role of oxidation. **J. Chem. Phys.**, v. 117, n. 14, p. 6794-6802, 2002.
- [43] BELJONNE, D.; POURTOIS, G.; SILVA, C.; HENNEBICQ, E.; HERZ, L. M.; FRIEND, R. H.; SCHOLLES, G. D.; SETAYESH, S.; MÜLLEN, K.; BRÉDAS, J. L. Interchain vs. intrachain energy transfer in acceptor-capped conjugated polymers. **Proc. Natl. Acad. Sci. (PNAS)**, v. 99, n. 17, p. 10982-10987, 2002.
- [44] BRÉDAS, J.-L. Conjugated polymers and oligomers: designing novel materials using a quantum-chemical approach. **Adv. Mater.**, v. 7, n. 3, p. 263-274, 1995.
- [45] CORNIL, J.; BELJONNE, D.; CALBERT, J. P.; BRÉDAS, J. L. Interchain interactions in organic π -conjugated materials: impact on electronic structure, optical response, and charge transport. **Adv. Mater.**, v. 13, n. 14, p. 1053-1067, 2001.
- [46] CORNIL, J.; BELJONNE, D.; DOS SANTOS, D. A.; SHUAI, Z.; BRÉDAS, J. L. Towards a better understanding of polymer-based light-emitting diodes: A theoretical insight into the basic phenomena. **Synth. Met.**, v. 78, n. 3, p. 209-217, 1996.
- [47] CORNIL, J.; DOS SANTOS, D. A.; CRISPIN, X.; SILBEY, R.; BRÉDAS, J. L. Influence of interchain interactions on the absorption and luminescence of conjugated oligomers and polymers: a quantum-chemical characterization. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 120, n. 6, p. 1289-1299, 1998.
- [48] BELJONNE, D.; SHUAI, Z.; FRIEND, R. H.; BRÉDAS, J. L. Theoretical investigation of the lowest singlet and triplet states in poly(paraphenylene vinylene)oligomers. **J. Chem. Phys.**, v. 102, n. 5, p. 2042-2049, 1995.
- [49] BRÉDAS, J. L.; BELJONNE, D.; COROPCEANU, V.; CORNIL, J. Charge-transfer and energy-transfer processes in π -conjugated oligomers and polymers: a molecular picture. **Chem. Rev.**, v. 104, n. 11, p. 4971-5004, 2004.

- [50] CORNIL, J.; GUELI, I.; DKHISSI, A.; SANCHO-GARCIA, J. C.; HENNEBICQ, E.; CALBERT, J. P.; LEMAUR, V.; BELIJONNE, D.; BRÉDAS, J. L. Electronic and optical properties of polyfluorene and fluorene-based copolymers: a quantum-chemical characterization. **J. Chem. Phys.**, v. 118, n. 14, p. 6615-6623, 2003.
- [51] SANCHO-GARCÍA, J. C.; FODEN, C. L.; GRIZZI, I.; GRECZYNSKI, G.; DE JONG, M. P.; SALANECK, W. R.; BRÉDAS, J. L.; CORNIL, J. Joint theoretical and experimental characterization of the structural and electronic properties of poly(dioctylfluorene-alt-N-butylphenyl diphenylamine). **J. Phys. Chem. B**, v. 108, n. 18, p. 5594-5599, 2004.
- [52] BELLETÈTE, M.; MORIN, J. F.; BEAUPRE, S.; LECLERC, M.; DUROCHER, G. Electronic spectroscopy and photophysics of phenylene-fluorene derivatives as well as their corresponding polyesters. **Synth. Met.**, v. 126, n. 1, p. 43-51, 2002.
- [53] BELLETÈTE, M.; MORIN, J. F.; BEAUPRE, S.; RANGER, M.; LECLERC, M.; DUROCHER, G. Spectroscopic and photophysical properties of thiophene-fluorene oligomers as well as their corresponding polyesters. **Macromolecules**, v. 34, n. 7, p. 2288-2297, 2001.
- [54] BELLETÈTE, M.; MORIN, J.-F.; BEAUPRE, S.; LECLERC, M.; DUROCHER, G. Electronic spectroscopy and photophysics of phenylene-fluorene derivatives as well as their corresponding polyesters. **Synth. Met.**, v. 126, n. 1, p. 43-51, 2002.
- [55] TIRAPATTUR, S.; BELLÊTETE, M.; DROLET, N.; BOUCHARD, J.; RANGER, M.; LECLERC, M.; DUROCHER, G. Spectroscopic study of intermolecular interactions in various oligofluorenes: precursors of light-emitting polymers. **J. Phys. Chem. B**, v. 106, n. 35, p. 8959-8966, 2002.
- [56] TIRAPATTUR, S.; BELLÊTETE, M.; DROLET, N.; LECLERC, M.; DUROCHER, G. Spectral and photophysical properties of fluorene-based polyesters in solution and in the solid state. **Macromolecules**, v. 35, n. 23, p. 8889-8895, 2002.
- [57] BLONDIN, P.; BOUCHARD, J.; BEAUPRE, S.; BELLETÈTE, M.; DUROCHER, G.; LECLERC, M. Molecular design and characterization of chromic polyfluorene derivatives. **Macromolecules**, v. 33, n. 16, p. 5874-5879, 2000.
- [58] FRANCO, I.; TRETIK, S. Electron-vibrational relaxation of photoexcited polyfluorenes in the presence of chemical defects: A theoretical study. **Chem. Phys. Lett.**, v. 372, p. 403-408, 2003.
- [59] KRASOVITSKII, B. M.; BOLOTIN, B. M. **Organic luminescent materials**. Weinheim: Wiley-VCH, 1988. 340 p.
- [60] TURRO, N. J. **Modern molecular photochemistry**. California: University Science Books, 1991. 628 p.
- [61] LUMB, M. D. (Ed.). **Luminescence spectroscopy**. New York: Academic Press, 1978. 375 p.

[62] CHIANG, C. K.; FINCHER, C. R.; PARK, Y. W.; HEEGER, A. J.; SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; GAU, S. C.; MACDIARMID, A. G. Electrical conductivity in doped polyacetylene. **Phys. Rev. Lett.**, v. 39, n. 17, p. 1098-1101, 1977.

[63] SHIRAKAWA, H. Conducting polymers. **Electrochemistry**, v. 71, n. 7, p. 586-587, 2003.

[64] THE ROYAL SWEDISH ACADEMY OF SCIENCES. The Nobel Prize in chemistry 2000. Disponível em: <www.nobel.se/chemistry/laureates/2000/public.html>. Acesso em: 18 set. 2006.

[65] TANG, C. W.; VANSLYKE, S. A. Organic electroluminescent diodes. **Appl. Phys. Lett.**, v. 51, n. 12, p. 913-915, 1987.

[66] WORLD of Photonics Portal. DisplaySearch releases annual OLED and FPD equipment reports. Disponível em: <<http://world-of-photonics.net/link/en/16279918>>. Acesso em: 15 jun. 2007.

[67] BLYTHE, A. R. **Electrical properties of polymers**: cambridge solid state science series. London: Cambridge University, 1980. 191 p.

[68] EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física quântica**: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas. Rio de Janeiro: Campus, 1994. 928 p.

[69] SEANOR, D. A. **Electrical properties of polymers**. New York: Academic Press, 1982. 379 p.

[70] BRÉDAS, J. L.; STREET, G. B. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. **Acc. Chem. Res.**, v. 18, n. 10, p. 309-315, 1985.

[71] MOLITON, A.; HIORNS, R. C. Review of electronic and optical properties of semiconducting π -conjugated polymers: applications in optoelectronics. **Polym. Int.**, v. 53, n. 10, p. 1397-1412, 2004.

[72] SKOTHEIM, T. A.; ELSNBAUMER, R. L.; REYNOLDS, J. R. (Ed.). **Handbook of conducting polymers**. 2 ed. New York: Marcel Dekker, 1998. 1097 p.

[73] KERTESZ, M. Handbook of organic conductive molecules and polymers. In: NALWA, H. S. **Electronic structures of π -conjugated polymers**. New York: John Wiley, 1997. v. 4, p. 146-172.

[74] CHI, C.; WEGNER, G. Chain-length dependence of the electrochemical properties of conjugated oligofluorenes. **Macromol. Rapid Commun.**, v. 26, n. 19, p. 1532-1537, 2005.

[75] COLLADET, K.; NICOLAS, M.; GORIS, L.; LUTSEN, L.; VANDERZANDE, D. Low-band gap polymers for photovoltaic applications. **Thin Solid Films**, v. 451-452, p. 7-11, 2004.

- [76] JANIETZ, S.; BRADLEY, D. D. C.; GRELL, M.; GIEBELER, C.; INBASEKARAN, M.; WOO, E. P. Electrochemical determination of the ionization potential and electron affinity of poly(9,9-dioctylfluorene). **Appl. Phys. Lett.**, v. 73, n. 17, p. 2453-2455, 1998.
- [77] LEVINE, I. N. **Quantum chemistry**. New York: Prentice-Hall, 2000. 739 p.
- [78] TRAVEN, V. F. **Frontier orbitals and properties of organic molecules**. New York: Ellis Horwood, 1992. 401 p.
- [79] MÜLLEN, K.; WEGNER, G. **Electronic materials: the oligomer approach**. Weinheim: Wiley-VCH, 1998. 600 p.
- [80] PEIERLS, R. E. **Quantum theory of solids**. Oxford: Clarendon Press, 1955. 229 p.
- [81] BRÜTTING, W.; BERLEB, S.; MÜCKL, A. G. Device physics of organic light-emitting diodes based on molecular materials. **Organic. Elect.**, v. 2, p. 1-36, 2001.
- [82] SCOTT, J. C.; KAUFMAN, J. H.; BROCK, P. J.; DIPIETRO, R.; SALEM, J.; GOITIA, J. A. Degradation and failure of MEH-PPV light-emitting diodes. **J. App. Phys.**, v. 79, n. 5, p. 2745-2751, 1996.
- [83] CUMPSTON, B. H.; PARKER, I. D.; JENSEN, K. F. In situ characterization of the oxidative degradation of a polymeric light emitting device. **J. App. Phys.**, v. 81, n. 8, p. 3716-3720, 1997.
- [84] PARKER, I. D.; CAO, Y.; YANG, C. Y. Lifetime and degradation effects in polymer light-emitting diodes. **J. App. Phys.**, v. 85, n. 4, p. 2441-2447, 1999.
- [85] LEE, J. I.; KLAERNER, G.; MILLER, R. D. Oxidative stability and its effect on the photoluminescence of poly(fluorene) derivatives: end group effects. **Chem. Mater.**, v. 11, n. 4, p. 1083-1088, 1999.
- [86] BLIZNYUK, V. N.; CARTER, S. A.; SCOTT, J. C.; KLÄRNER, G.; MILLER, R. D. Electrical and photoinduced degradation of polyfluorene based films and light-emitting devices. **Macromolecules**, v. 32, n. 2, p. 361-369, 1999.
- [87] GUILLET, J. **Polymer photophysics and photochemistry: an introduction to the study of photoprocesses in macromolecules**. New York: Cambridge University Press, 1985. 391 p.
- [88] KNAAPILA, M.; ALMASY, L.; GARAMUS, V. M.; PEARSON, C.; PRADHAN, S.; PETTY, M. C.; SCHERF, U.; BURROWS, H. D.; MONKMAN, A. P. Solubilization of polyelectrolytic hairy-rod polyfluorene in aqueous solutions of nonionic surfactant. **J. Phys. Chem. B**, v. 110, n. 21, p. 10248-10257, 2006.
- [89] KADASHCHUK, A.; SCHMECHEL, R.; VON SEGGERN, H.; SCHERF, U.; VAKHNIN, A. Charge-carrier trapping in polyfluorene-type conjugated polymers. **J. App. Phys.**, v. 98, n. 2, p. 024101-024109, 2005.

- [90] ROMANER, L.; PIOK, T.; GADERMAIER, C.; GUENTNER, R.; SCANDIUCCI DE FREITAS, P.; SCHERF, U.; CERULLO, G.; LANZANI, G.; LIST, E. J. W. The influence of keto defects on photoexcitation dynamics in polyfluorene. **Synth. Met.**, v. 139, n. 3, p. 851-854, 2003.
- [91] SAINOVA, D.; MITEVA, T.; NOTHOFER, H. G.; SCHERF, U.; GLOWACKI, I.; ULANSKI, J.; FUJIKAWA, H.; NEHER, D. Control of color and efficiency of light-emitting diodes based on polyfluorenes blended with hole-transporting molecules. **Appl. Phys. Lett.**, v. 76, n. 14, p. 1810-1812, 2000.
- [92] GRELL, M.; KNOLL, W.; LUPO, D.; MEISEL, A.; MITEVA, T.; NEHER, D.; NOTHOFER, H. G.; SCHERF, U.; YASUDA, A. Blue polarized electroluminescence from a liquid crystalline polyfluorene. **Adv. Mater.**, v. 11, n. 8, p. 671-675, 1999.
- [93] SCHERF, U. A soluble polymer with 6,12-dihydroindeno[1,2-b]fluorene-6,12-diylidene substructures. **Makromol. Chem.-Rapid Comm.**, v. 14, n. 9, p. 575-579, 1993.
- [94] SCHERF, U.; MULLEN, K. Design and synthesis of extended pi-systems - monomers, oligomers, polymers. **Synthesis-Stuttgart**, v., n. 1-2, p. 23-38, 1992.
- [95] LIST, E. J. W.; GAAL, M.; GUENTNER, R.; DE FREITAS, P. S.; SCHERF, U. The role of keto defect sites for the emission properties of polyfluorene-type materials. **Synth. Met.**, v. 139, n. 3, p. 759-763, 2003.
- [96] LIST, E. J. W.; GUENTNER, R.; DE FREITAS, P. S.; SCHERF, U. The effect of keto defect sites on the emission properties of polyfluorene-type materials. **Adv. Mater.**, v. 14, n. 5, p. 374-378, 2002.
- [97] BECKER, K.; LUPTON, J. M.; FELDMANN, J.; NEHLS, B. S.; GALBRECHT, F.; GAO, D. Q.; SCHERF, U. On-chain fluorenone defect emission from single polyfluorene molecules in the absence of intermolecular interactions. **Adv. Funct. Mater.**, v. 16, n. 3, p. 364-370, 2006.
- [98] GAAL, M.; LIST, E. J. W.; SCHERF, U. Excimers or emissive on-chain defects? **Macromolecules**, v. 36, n. 11, p. 4236-4237, 2003.
- [99] POGANTSCH, A.; ZAAMI, N.; SLUGOVIC, C. Fluorenone defects in poly-fluorene: investigations on model compounds. **Chem. Phys.**, v. 322, n. 3, p. 399-404, 2006.
- [100] CULLIGAN, S. W.; CHEN, A. C. A.; WALLACE, J. U.; KLUBEK, K. P.; TANG, C. W.; CHEN, S. H. Effect of hole mobility through emissive layer on temporal stability of blue organic light-emitting diodes. **Adv. Funct. Mater.**, v. 16, n. 11, p. 1481-1487, 2006.
- [101] JARAMILLO-ISAIZA, F.; TURNER, M. L. Synthesis and properties of conjugated oligomers containing fluorene, fluorenone, thiophene and cyclopentadithiophenone units. **J. Mat. Chem.**, v. 16, n. 1, p. 83-89, 2006.
- [102] MARTIN, R. E.; DIEDERICH, F. Linear monodisperse π -conjugated oligomers: model compounds for polymers and more. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 38, n. 10, p. 1350-1377, 1999.

- [103] CULLIGAN, S. W.; GENG, Y. H.; CHEN, S. H.; KLUBEK, K.; VAETH, K. M.; TANG, C. W. Strongly polarized and efficient blue organic light-emitting diodes using monodisperse glassy nematic oligo(fluorene)s. **Adv. Mater.**, v. 15, n. 14, p. 1176-1180, 2003.
- [104] CHEN, A. C. A.; CULLIGAN, S. W.; GENG, Y.; CHEN, S. H.; KLUBEK, K. P.; VAETH, K. M.; TANG, C. W. **Glassy nematic conjugated oligomers**: materials for organic light-emitting diodes. In: LIQUID crystals VIII. Denver: SPIE, 2004. Disponível em: <<http://link.aip.org/link/?PSI/5518/77/1>>. Acesso em: 20 nov. 2005.
- [105] JO, J.; CHI, C.; HÖGER, S.; WEGNER, G.; YOON, D. Y. Synthesis and characterization of monodisperse oligofluorenes. **Chem. Eur. J.**, v. 10, n. 11, p. 2681-2688, 2004.
- [106] SZABO, A.; OSTLUND, N. S. **Modern quantum chemistry**: introduction to advanced electronic structure theory. New York: McGraw-Hill, 1996. 466 p.
- [107] HEHRE, W. J.; RADOM, L.; SCHLEYER, P. V. R.; POPLE, J. A. **Ab initio molecular orbital theory**. New York: John Wiley, 1986. 548 p.
- [108] ATKINS, P. W.; FRIEDMAN, R. S. **Molecular quantum mechanics**. Oxford: Oxford University Press, 1997. 545 p.
- [109] DEWAR, M. J. S.; HEALY, E. F.; HOLDER, A. J.; YUAN, Y. Comments on a comparison of AM1 with the recently developed PM3 method. **J. Comp. Chem.**, v. 11, n. 4, p. 541-542, 1990.
- [110] STEWART, J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods I. Method. **J. Comp. Chem.**, v. 10, n. 2, p. 209-220, 1989.
- [111] STEWART, J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods II. Applications. **J. Comp. Chem.**, v. 10, n. 2, p. 221-264, 1989.
- [112] PINTO, M. F. S. **Estudo químico quântico de pigmentos visuais de vertebrados**: considerações sobre a geração da informação visual. 2003. 152 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.
- [113] PINTO, M. F. S.; TRSIC, M. Quantum chemical calculations for protonated rhodopsin and considerations on the transduction process in the retina. **Internet Electron. J. Mol. Des.**, v. 3, n. 1, p. 45-54, 2004.
- [114] SAVEDRA, R. M. L.; PINTO, M. F. S.; TRSIC, M. Quantum chemical study of electronic and structural properties of retinal and some aromatic analogs. **J. Chem. Phys.**, v. 125, n. 14, p. 144901-144907, 2006.
- [115] KWIT, M.; SKOWRONEK, P.; KOLBON, H.; GAWRONSKI, J. Synthesis, structure, and contrasting chiroptical properties of large trianglimine macrocycles. **Chirality**, v. 17, n. S1, p. 93-100, 2005.

- [116] KARELSON, M. M.; ZERNER, M. C. Theoretical treatment of solvent effects on electronic spectroscopy. **J. Phys. Chem.**, v. 96, p. 6949-6957, 1992.
- [117] RIDLEY, J.; ZERNER, M. An intermediate neglect of differential overlap technique for spectroscopy: Pyrrole and the azines. **Theor. Chim. Acta**, v. 32, n. 2, p. 111-134, 1973.
- [118] ZERNER, M. C. Semiempirical molecular orbital methods. In: LIPKOWITZ, K. B.; BOYD, D. B. **Reviews in computational chemistry**. New York: Wiley-VCH, 1991. p. 313-365.
- [119] CRAMER, C. J. **Essentials of computational chemistry: theories and models**. Chichester: John Wiley, 2003. 596 p.
- [120] JENSEN, F. **Introduction to computational chemistry**. New York: John Wiley, 1999. 429 p.
- [121] PARR, R. G.; YANG, W. **Density-functional theory of atoms and molecules**. New York: Oxford University Press, 1989. 333 p.
- [122] KOCH, W.; HOLTHAUSEN, M. C. **A chemist's guide to density functional theory**. Weinheim: Wiley-VCH, 2002. 300 p.
- [123] ESCHRIG, H. **The fundamentals of density functional theory**. Berlin: Springer, 1989. 204 p.
- [124] ORTIZ, J. V. One-electron density-matrices and energy gradients in the random-phase-approximation. **J. Chem. Phys.**, v. 101, n. 8, p. 6743-6749, 1994.
- [125] LÖWDIN, P.-O. (Ed.). **Advances in quantum chemistry**. San Diego: Academic Press, 1999. v. 35.
- [126] VAN LEEUWEN, R. Key concepts in time-dependent density-functional theory. **Int. J. Mod. Phys. B**, v. 15, n. 14, p. 1969-2023, 2001.
- [127] MARQUES, M. A. L.; GROSS, E. K. U. Time-dependent density functional theory. **Ann. Rev. Phys. Chem.**, v. 55, n. 1, p. 427-455, 2004.
- [128] HYPERCHEM: Release for Windows, Version 7.0, Gainesville: HyperCube, 2002. 1 CD ROM.

- [129] FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; MONTGOMERY, J., J. A.; VREVEN, T.; KUDIN, K. N.; BURANT, J. C.; MILLAM, J. M.; IYENGAR, S. S.; TOMASI, J.; BARONE, V.; MENNUCCI, B.; COSSI, M.; SCALMANI, G.; REGA, N.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K.; FUKUDA, R.; HASEGAWA, J.; ISHIDA, M.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; KITAO, O.; NAKAI, H.; KLENE, M.; LI, X.; KNOX, J. E.; HRATCHIAN, H. P.; CROSS, J. B.; BAKKEN, V.; ADAMO, C.; JARAMILLO, J.; GOMPERTS, R.; STRATMANN, R. E.; YAZYEV, O.; AUSTIN, A. J.; CAMMI, R.; POMELLI, C.; OCHTERSKI, J. W.; AYALA, P. Y.; MOROKUMA, K.; VOTH, G. A.; SALVADOR, P.; DANNENBERG, J. J.; ZAKRZEWSKI, V. G.; DAPPRICH, S.; DANIELS, A. D.; STRAIN, M. C.; FARKAS, O.; MALICK, D. K.; RABUCK, A. D.; RAGHAVACHARI, K.; FORESMAN, J. B.; ORTIZ, J. V.; CUI, Q.; BABOUL, A. G.; CLIFFORD, S.; CIOŚLOWSKI, J.; STEFANOV, B. B.; LIU, G.; LIASHENKO, A.; PISKORZ, P.; KOMAROMI, I.; MARTIN, R. L.; FOX, D. J.; KEITH, T.; AL-LAHAM, M. A.; PENG, C. Y.; NANAYAKKARA, A.; CHALLACOMBE, M.; GILL, P. M. W.; JOHNSON, B.; CHEN, W.; WONG, M. W.; GONZALEZ, C.; POPLE, J. A. GAUSSIAN 03, Revision-B.4, Wallingford CT: Gaussian, 2004.
- [130] AMPAC, Version 6.5, Shawnee: Semichem, 2000.
- [131] NOORDIK, G. S. A. J. H. Molden: a pre- and post-processing program for molecular and electronic structures. **J. Comput.-Aided Mol. Design**, v. 14, p. 123-134, 2000.
- [132] WEBMO - Computational chemistry, Version 7.0. 2006.
- [133] LAAKSONEN, L.; BERGMAN, D. L.; LAAKSONEN, A. GOPENMOL, Version 3.0 2005.
- [134] THOMPSON, M. A. ARGUSLAB, Version 4.0.1, Seattle: Planaria Software LLC, 2004.
- [135] BELSKY, V. K.; ZAVODNIK, V. E.; VOZZHENNIKOV, V. M. Fluorene, C₁₃H₁₀. **Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.**, v. 40, p. 1210, 1984.
- [136] MCFARLANE, S.; MCDONALD, R.; VEINOT, J. G. C. 9,9-Di-n-octyl-9H-fluorene. **Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.**, v. 61, n. 12, p. 671-673, 2005.
- [137] BRENNEMAN, C. M.; WIBERG, K. B. Determining atom-centered monopoles from molecular electrostatic potentials. The need for high sampling density in formamide conformational analysis. **J. Comp. Chem.**, v. 11, n. 3, p. 361-373, 1990.
- [138] ZHANG, H.; YANG, B.; ZHENG, Y.; YANG, G.; YE, L.; MA, Y.; CHEN, X.; CHENG, G.; LIU, S. New biphenyl derivative with planar phenyl-phenyl conformation in crystal at room temperature exhibits highly efficient UV light-emitting. **J. Phys. Chem. B**, v. 108, n. 28, p. 9571-9573, 2004.
- [139] KARPFFEN, A.; CHOI, C. H.; KERTESZ, M. Single-bond torsional potentials in conjugated systems: a comparison of ab initio and density functional results. **J. Phys. Chem. A**, v. 101, n. 40, p. 7426-7433, 1997.

- [140] KARPEN, A.; CHOI, C. H.; KERTESZ, M. Limitations of current density functional theories for the description of partial π -bond breaking. **Chem. Phys. Lett.**, v. 276, n. 3-4, p. 266-268, 1997.
- [141] SANCHO-GARCIA, J. C.; CORNIL, J. Anchoring the torsional potential of biphenyl at the *ab initio* level: the role of basis set versus correlation effects. **J. Chem. Theory Comput.**, v. 1, n. 4, p. 581-589, 2005.
- [142] SANCHO-GARCÍA, J. C.; PÉREZ-JIMENEZ, A. J. Nitrobenzene rotational energy barrier: A survey of several *ab initio* methods. **J. Chem. Phys.**, v. 119, n. 10, p. 5121-5127, 2003.
- [143] VIRUELA, P. M.; VIRUELA, R.; ORTI, E.; BRÉDAS, J. L. Geometric structure and torsional potential of biisothianaphthene. A comparative DFT and *ab Initio* study. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 119, n. 6, p. 1360-1369, 1997.
- [144] ORVILLE-THOMAS, W. J. **Internal rotational in molecules**. London: John Willey, 1974. 606 p.
- [145] DE OLIVEIRA, M. A.; DOS SANTOS, H. F.; DE ALMEIDA, W. B. Structure and torsional potential of p-phenylthiophene: a theoretical comparative study. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 2, n. 15, p. 3373-3380, 2000.
- [146] MILLEFIORI, S.; ALPARONE, A. Theoretical study of the structure and torsional potential of pyrrole oligomers. **J. Chem. Soc., Faraday Trans.**, v. 94, n. 1, p. 25-32, 1998.
- [147] CSIZMADIA, I. G. (Ed.). **Molecular structure and conformation**: progress in theoretical organic chemistry. Amsterdam: Elsevier, 1982. v. 3. 344 p.
- [148] SANCHO-GARCÍA, J. C.; PÉREZ-JIMENEZ, A. J.; PÉREZ-JORDA, J. M.; MOSCARDÓ, F. Torsional potential of 1,3-butadiene: *ab initio* calculations. **Mol. Phys.**, v. 99, n. 1, p. 47-51, 2001.
- [149] LEE, S. H.; TSUTSUI, T. Molecular design of fluorene-based polymers and oligomers for organic light-emitting diodes. **Thin Solid Films**, v. 363, p. 76-80, 2000.
- [150] FLEMING, I. **Frontier orbitals and organic chemical reactions**. New York: John Wiley, 1976. 249 p.
- [151] PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S., Ultraviolet spectroscopy. **Introduction to spectroscopy**. 3. ed. Orlando: Brooks/Cole, 2001. Cap. 7, p. 353-389.
- [152] JAFFÉ, H. H.; ORCHIN, M. **Theory and applications of ultraviolet spectroscopy**. New York: John Wiley, 1964. 624 p.
- [153] SANCHO-GARCIA, J. C.; PEREZ-JIMENEZ, A. J.; MOSCARDÓ, F. Description of C(sp²)-C(sp²) rotation in butadiene by density functionals. **J. Chem. Phys.**, v. 105, n. 51, p. 11541-11548, 2001.