

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA
BACHARELADO EM QUÍMICA**

LUIS OCTÁVIO DE ARAÚJO

**ESTUDO TEÓRICO E ELETROQUÍMICO DA MOLÉCULA 3,6-
DI(TIOFEN-2-IL)PIRROLO[3,4-C]PIRROL-1,4(2H,5H)-DIONA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**CURITIBA
2017**

LUIS OCTÁVIO DE ARAÚJO

ESTUDO TEÓRICO E ELETROQUÍMICO DA MOLÉCULA 3,6-DI(TIOFEN-2-IL)PIRROLO[3,4-C]PIRROL-1,4(2H,5H)-DIONA

Trabalho de conclusão de curso de graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2 (dois) do curso de Bacharelado em Química do Departamento Acadêmico de Química e Biologia – DAQBi – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel.

Orientador: Prof. Dr. João Batista Floriano.
Coorientadores: Prof^a. Dra. Paula Cristina Rodrigues e Prof. Dr. Rafael Carvalho Barreto.

CURITIBA
2017

LUIS OCTÁVIO DE ARAÚJO

ESTUDO TEÓRICO E ELETROQUÍMICO DA MOLÉCULA 3,6-DI(TIOFEN-2-IL)PIRROLO[3,4-C]PIRROL-1,4(2H,5H)-DIONA

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado como requisito parcial à obtenção do grau de BACHAREL EM QUÍMICA pelo Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI) do Câmpus Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, pela seguinte banca examinadora:

Membro 1 – Profa. Dra. Regina Maria Queiroz de Mello
Universidade Federal do Paraná

Membro 2 – Prof. Dr. Carlos Marcus Gomes da Silva Cruz
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Orientador – Prof. Dr. João Batista Floriano
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Coordenador de Curso – Prof. Dr. Luiz Marcos de Lira Faria

Curitiba, 30 de novembro de 2017.

DEDICATÓRIA

À minha mãe, a pessoa mais importante
em minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela vida e por todas as pessoas que colocou em meus caminhos.

Agradeço aos professores João Batista Floriano, Paula Cristina Rodrigues e Rafael Carvalho Barreto por toda a orientação e dedicação neste trabalho.

Agradeço aos professores Regina Maria Queiroz de Mello e Carlos Marcus Gomes da Silva Cruz por aceitarem fazer parte da banca avaliadora e por proporcionarem excelentes contribuições a este trabalho.

Agradeço também à minha mãe por todas as coisas que sempre fez por mim.

A todos que de forma direta ou indireta contribuíram para a minha formação, muito obrigado.

RESUMO

ARAUJO, Luis Octávio de. **Estudo teórico e eletroquímico da molécula 3,6-di(tiofen-2-il)pirrolo[3,4-c]pirrol-1,4(2H,5H)-diona**. 71 p. Trabalho de Conclusão de Curso. Bacharelado em Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2017.

Dentre os materiais mais versáteis na área de eletrônica orgânica e eletroquímica, os polímeros condutores possuem lugar de destaque, principalmente devido às suas propriedades semicondutoras e possíveis aplicações que tais materiais podem ter, como dispositivos eletrocromáticos, células fotovoltaicas, transistores de efeito de campo, entre outras. Para o desenvolvimento destes materiais, no entanto, é necessário se estudar, primeiramente, o comportamento dos respectivos monômeros que darão origem a eles, de forma a efetuar o ajuste adequado de sua reatividade química, frente às possíveis reações que serão utilizadas em sua polimerização, assim como o ajuste dos níveis de energia dos orbitais de fronteira de tais materiais, buscando a obtenção de dispositivos optoeletrônicos cada vez mais eficientes. Baseando-se nessas considerações, neste trabalho efetuou-se o estudo teórico e eletroquímico da molécula 3,6-bis(tiofen-2-il)-2,5-bis(alquil)pirrolo[3,4-c]pirrol-1,4(2H,5H)-diona (DPP2T), buscando compreender, de forma qualitativa, a maneira como sua estrutura eletrônica exerce influência sobre sua reatividade química frente às reações de polimerização radicalar, assim como efetuar o estudo de outras propriedades físico-químicas da mesma, tais como seus potenciais de redução, seu potencial de ionização e a energia de excitação da transição HOMO-LUMO. Através de tal estudo, encontrou-se que, dependendo do substituinte que é ligado nas posições 5 dos anéis de tiofeno da molécula DPP2T, ocorre uma estabilização, em maior ou menor grau, do cátion radical gerado através da oxidação eletroquímica de moléculas derivadas do dicetopirrolopirrol. Através de estudos utilizando a mecânica molecular encontrou-se, a partir da construção da função de distribuição radial dos centros de massa das moléculas de solvente (clorofórmio) em relação ao centro de massa da molécula DPP2T, que o raio da primeira esfera de solvatação desta última fica em torno de 12 Å. No que se refere ao método de estimativa da energia do HOMO de moléculas orgânicas através da técnica eletroquímica de voltametria cíclica, nota-se que a inclusão de difusas na base 6-31G(d,p) fornece uma melhor aproximação entre o valor obtido eletroquimicamente e o valor obtido através do método DFT-B3LYP.

Palavras-chave: Dicetopirrolopirrol. Polímeros conjugados doadores-aceitadores. Reatividade eletroquímica do dicetopirrolopirrol. Mecânica molecular em fase condensada.

ABSTRACT

ARAUJO, Luis Octávio de. **Theoretical and electrochemical study of the molecule 3,6-di-(thiophen-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-(2H,5H)-dione.** 71 p. Completion of course work. Bachelor of Chemistry. Federal Technological University of Paraná. Curitiba, 2017.

Among the most versatile materials in the area of organic and electrochemical electronics, conductive polymers have a prominent place, mainly due to their semiconductor properties and possible applications such materials can have, such as electrochromic devices, photovoltaic cells, field effect transistors, among others. For the development of these materials, however, it is necessary to study, firstly, the behavior of the respective monomers that will give rise to them, in order to make the proper adjustment of its chemical reactivity, against the possible reactions that will be used in its polymerization, as well as the adjustment of the energy levels of the border orbitals of such materials, seeking to obtain increasingly efficient optoelectronic devices. Based on these considerations, the theoretical and electrochemical study of the molecule 3,6-bis (thiophen-2-yl) -2,5-bis(alkyl)pyrrolo [3,4-c] pyrrole-1,4-(2H,5H)-dione (DPP2T), seeking to understand, in a qualitative way, the way in which its electronic structure influences its chemical reactivity against radical polymerization reactions, as well as to study other physicochemical properties such as its reduction potentials, its ionization potential and the excitation energy of the HOMO-LUMO transition. Through such a study, it has been found that, depending on the substituent which is attached at the 5-positions of the thiophene rings of the DPP2T molecule, there is a stabilization, to a greater or lesser degree, of the radical cation generated by the electrochemical oxidation of diketopyrrolopyrrole-derived molecules. From the construction of the radial distribution function of the mass centers of the solvent molecules (chloroform) in relation to the center of mass of the molecule DPP2T, the radius of the first sphere of solvation of this molecule last is around 12 Å. As regards the HOMO energy estimation method of organic molecules through the electrochemical technique of cyclic voltammetry, it is noted that the inclusion of diffusers in the base 6-31G (d, p) gives a better approximation between the electrochemically obtained value and the value obtained by the DFT-B3LYP method.

Keywords: Diketopyrrolopyrrole. Donor-acceptor conjugated polymers. Electrochemical reactivity of diketopyrrolopyrrole. Molecular mechanics in the condensed phase.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Geometria molecular obtida para a molécula DPP2T em um nível de teoria B3LYP/6-31++G(d,p).....	40
Figura 2. Geometria molecular obtida para a molécula DPP2T em um nível de teoria B3LYP/6-31G(d,p).....	40
Figura 3. Estrutura molecular para a molécula DPP2T.	41
Figura 4. Orbitais moleculares de fronteira calculados através do método B3LYP/6-31++G(d,p): (a) HOMO (orbital 85) e (b) LUMO (Orbital 86). Em vermelho, representa-se a região onde a função de onda apresenta sinal negativo e, em azul, a região onde a função de onda apresenta sinal positivo. Isosurface: 0.01	43
Figura 5. Orbitais moleculares de fronteira calculados através do método B3LYP/6-31G(d,p): (a) HOMO (orbital 85) e (b) LUMO (Orbital 86). Em vermelho, representa-se a região onde a função de onda apresenta sinal negativo e, em azul, a região onde a função de onda apresenta sinal positivo. Isosurface: 0.01.....	43
Figura 6. Potencial de Ionização, obtido experimentalmente, em função do valor absoluto para a energia do HOMO, calculada através do método B3LYP/6-31++G(d,p), para as espécies químicas apresentadas na Tabela 5.	45
Figura 7. Espectro UV-vis obtido para a molécula DPP2T em clorofórmio.	47
Figura 8. Voltamogramas cíclicos (3 ^o e 7 ^o ciclos) obtido para a molécula DPP2T obtidos a uma velocidade de varredura de 50 mV/s.	48
Figura 9. Voltamogramas cíclicos (3 ^o e 10 ^o ciclos) obtidos durante os ensaios de polimerização eletroquímica da molécula DPP2T, a uma velocidade de varredura de 50 mV/s, utilizando como eletrodo de trabalho uma placa de platina.....	50
Figura 10. Perfil cronopotenciométrico obtido durante ensaios de eletropolimerização galvanostáticos, para a molécula DPP2T, utilizando-se um pulso de corrente de 0 a 1,0 mA durante 60 s. Área do eletrodo: 1,0 cm ²	51
Figura 11. Resultados obtidos durante os ensaios buscando a eletrossíntese de um polímero conjugado, a partir da molécula DPP2T, utilizando a técnica de cronoamperometria. Pulso de potencial utilizado: de 0 a 1,30 V vs Ag/AgCl(KCl sat.).	52
Figura 12. Estrutura química da molécula DPP2T2Cz.	54

Figura 13. Estrutura química das moléculas 1,4-diceto-2,5-di-hexil-3,6-bis(4-(etilendioxitienil)fenil)pirrolo[3,4-c]pirrol (EH-DPP) e N,N'-bis(octil)-3,6-ditienil-1,4-dicetopirrolo[3,4-c]pirrol (Octil-DPP).....	57
Figura 14. Estrutura química das moléculas 5-bis(2-butiloctil)-3,6-di(furan-2-il)pirrolo[3,4-c]pirrol-1,4(2H,5H)-diona (DPP2FBO) e 2,5-bis(2-butiloctil)-3,6-di(tiophen-2-il)pirrolo[3,4-c]pirrol-1,4(2H,5H)-diona (DPP2TBO).....	57
Figura 15. Estrutura química das moléculas doadoras-aceitadoras estudadas no trabalho de Dicarmine et al. (2014).	59
Figura 16. Principais valores para as densidades atômicas de spin totais, calculadas para os cátions radicais de quatro moléculas derivadas do dicetopirrolopirrol (DPP). a) DPP2T, b) DPP4T, c) DPP2T2Ph, d) DPP2T2Cz.	62
Figura 17. Estruturas de ressonância para a molécula DPP2T, formuladas a partir de cálculos quânticos da densidade de spin total apresentados na figura 13.	63
Figura 18. Gráfico da energia em função do número de etapas dinâmicas realizadas, obtido para a simulação da molécula DPP2T em clorofórmio, em um ensemble NpT. O passo de tempo entre cada etapa dinâmica foi fixado em 1,0 fs..	65
Figura 19. Histograma construído para a distribuição da energia total do sistema clorofórmio-DPP2T, após 5,00 ns de termalização. Energia média: -2,06 kcal/mol. Desvio padrão: $\pm 0,16$ kcal/mol.	66
Figura 20. Função de distribuição radial dos centros de massa das moléculas de clorofórmio em relação ao centro de massa da molécula DPP2T.....	68
Figura 21. Primeira esfera de solvatação, obtida a partir da função de distribuição radial, para a molécula DPP2T solvatada em clorofórmio.....	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais unidades atômicas utilizadas em química teórica e física atômica e molecular e seu correspondente valor em unidades do Sistema Internacional (SI).	18
Tabela 2. Dados para os comprimentos das ligações químicas, obtidos para cada uma das geometrias apresentadas nas Figuras 1 e 2, em comparação com dados experimentais apresentados na literatura.	41
Tabela 3. Valores do ângulo diedro S-C-C-N para molécula DPP2T.....	42
Tabela 4. Energia dos orbitais moleculares de fronteira calculados por meio do método B3LYP com as bases 6-31G(d,p) e 6-31++G(d,p).	43
Tabela 5. Potenciais de ionização obtidos experimentalmente para diversas espécies químicas e os respectivos valores para o negativo da energia do HOMO de tais espécies, calculados em um nível de teoria B3LYP/6-31++G(d,p).....	46
Tabela 6. Energia de excitação HOMO→LUMO, calculada para a molécula DPP2T através do método B3LYP dependente do tempo e seu respectivo valor experimental.....	47

LISTA DE ABREVIÇÕES E SIGLAS

a.u. – *Atomic Unit* (sigla em inglês para unidade atômica)

DDDBT – 7,7'-bis(3,4-dimetoxitiofen-2-il)-4,4'-bibenzo[c][1,2,5]tiadiazol

DDDQ – 8,8'-bis(3,4-dimetoxitiofen-2-il)-5,5'-biquinoxalina

DEDQ – 8,8'-bis(2,3-dihidrotieno[3,4-b][1,4]-dioxin-5-il)-5,5'-biquinoxalina

DEQ – 5,8-bis(2,3-dihidrotieno[3,4-b][1,4]dioxin-5-il)quinoxalina

DFT – *Density Functional Theory*

DPP – 2,5-dihidropirrolo[3,4-c]pirrol-1,4-diona ou dicetopirrolopirrol

DPP2T – 3,6-bis(tiofen-2-il)-2,5-bis(alquil)pirrolo[3,4-c]pirrol-1,4(2H,5H)-diona

DPP4T – 3,6-bis([2,2']bitiofen-5-il)-2,5-bis(alquil)pirrolo[3,4-c]pirrol-1,4(2H,5H)-diona

DPP2T2Cz – 2,7-bis(5-(9H-carbazol-2-il)tiofen-2-il)-2,5-bis(alquil)pirrolo[3,4-c]pirrol-1,4(2H,5H)-diona

DPP2T2Ph – 2,7-bis(1-fenil-tiofen-2-il)-2,5-bis(alquil)pirrolo[3,4-c]pirrol-1,4(2H,5H)-diona

EH-DPP – 1,4-diceto-2,5-diexil-3,6-bis(4-(etilenodioxitienil)fenil)pirrolo[3,4-c]pirrol

FERMO – *Frontier Effective Reaction Molecular Orbital*

HOMO – *Highest Occupied Molecular Orbital*

LRO - *Localized Reactive Orbital*

LUMO – *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*

LAMEL – Laboratório de Materiais Eletroativos (UTFPR)

Octil-DPP – N,N'-bis(octil)-3,6-ditienil-1,4-dicetopirrolo[3,4-c]pirrol

RDF – *Radial Distribution Function* (Função de distribuição radial)

UTFPR – Universidade Tecnológica Federal do Paraná

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	6
2	JUSTIFICATIVA	10
3	OBJETIVOS	11
3.1	OBJETIVO GERAL	11
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	11
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
4.1	REVISÃO MATEMÁTICA PARA MECÂNICA QUÂNTICA	12
4.2	TEORIA DO ORBITAL MOLECULAR	15
4.3	MÉTODOS COMPUTACIONAIS EM QUÍMICA QUÂNTICA	17
4.3.1	O sistema de unidades atômicas	17
4.3.2	Método de Hartree-Fock	18
4.3.3	Teoria do Funcional da Densidade – DFT	28
4.4	MECÂNICA MOLECULAR	31
4.5	VOLTAMETRIA CÍCLICA E ELETROSSÍNTESE DE POLÍMEROS CONJUGADOS	34
5	METODOLOGIA	37
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	40
6.1	MÉTODOS QUANTO-MECÂNICOS NO VÁCUO	40
6.2	ANÁLISE DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DA MOLÉCULA DPP2T	47
6.3	ANÁLISE DA REATIVIDADE DA MOLÉCULA DPP2T FRENTE À POLIMERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA	53
6.3.1	Análise da densidade de spin do cátion radical [DPP2T] ^{•+}	60
6.4	ANÁLISE DA DISTRIBUIÇÃO RADIAL DAS MOLÉCULAS DE CLOROFÓRMIO EM TORNO DA MOLÉCULA DPP2T	65
7	CONSIDERAÇÕES FINAIS	71
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73

1 INTRODUÇÃO

Desde os primórdios da química, esta ciência tem se preocupado em estudar a matéria e as mudanças que ela sofre. Sendo o conceito de matéria incluído em todos os materiais pertencentes ao Universo, pode-se dizer que a química, juntamente com a matemática, a biologia e a física, constitui um dos pilares do desenvolvimento tecnológico atual (CHANG; GOLDSBY, 2013).

Desde a Grécia antiga, os gregos se perguntavam o que aconteceria com os diversos materiais que os rodeavam se os fossem dividindo em pedaços cada vez menores. Eles acreditavam que haveria um certo ponto em que não seria mais possível dividir a matéria. Começava a surgir, neste tempo, os primórdios do conceito que os químicos e os físicos entendem hoje como átomo (ATKINS; JONES, 2012).

A primeira evidência a favor da existência do átomo, a menor partícula possível de um elemento, começou a surgir no ano de 1807 por meio de estudos do cientista John Dalton, o qual mediu diversas vezes a razão entre as massas dos elementos que se combinavam para formar os compostos químicos e notou que tais razões obedeciam certas tendências. A partir de seus resultados, Dalton formulou o que ficou conhecido como hipótese atômica, a qual é baseada em quatro postulados principais (ATKINS; JONES, 2012):

- 1) Todos os átomos de um elemento são idênticos;
- 2) Átomos de elementos diferentes possuem massas diferentes;
- 3) Um composto utiliza uma combinação específica de átomos de mais de um elemento;
- 4) Em uma reação química, os átomos não são criados nem destruídos, porém são reorganizados de forma a produzir novas substâncias, a partir de um dado conjunto de reagentes.

Nos dias atuais, com o advento da física moderna e a criação de técnicas tais como a espectrometria de massas, sabe-se que os quatro postulados da hipótese atômica não são rigorosamente obedecidos. A citar o primeiro postulado acima, hoje em dia sabe-se que os átomos de um elemento químico não são todos iguais,

visto que há a existência de isótopos (ATKINS; JONES, 2012). Além disso, Dalton descreveu o átomo como uma partícula extremamente pequena e indivisível e, nos dias atuais, sabe-se que o átomo possui uma estrutura interna (CHANG; GOLDSBY, 2013).

Investigações em relação à estrutura interna do átomo, iniciadas por volta do ano de 1850 e que se estenderam pelo século XX, mostraram que este é constituído principalmente por três partículas subatômicas, a saber, o elétron, o próton e o nêutron (CHANG; GOLDSBY, 2013).

Ernest Rutherford, um físico britânico, apresentou a ideia do modelo nuclear para o átomo no ano de 1911. Através de seus experimentos de bombardeamento de folhas finas de ouro e outros materiais metálicos com partículas alfa, Rutherford demonstrou que a maior parte das partículas alfa irradiadas sobre folhas metálicas finas eram capazes de atravessá-las, como se não houvesse nenhum obstáculo à sua frente. Além disso, ele também observou que em torno de uma, a cada oito mil partículas incidentes, eram espalhadas a grandes ângulos, algumas com ângulos muito próximos a 180° (EBBING; GAMMON, 2010).

Através das evidências experimentais levantadas por seus experimentos, Rutherford concluiu que existe um grande espaço vazio entre o núcleo de um átomo e seus respectivos elétrons e que, embora a maior parte da massa de um átomo esteja concentrada no núcleo, este ocupa o menor espaço dentro do átomo (EBBING; GAMMON, 2010).

O sucesso do modelo atômico nuclear de Rutherford foi considerado algo impressionante para sua época. Todavia, como toda nova descoberta, o modelo atômico de Rutherford levantou algumas questões um tanto curiosas: (1) O que forneceria a força de coesão para manter os prótons, cuja carga é positiva, confinados a um núcleo de tamanho tão pequeno? (2) Como seria o movimento dos elétrons ao redor do núcleo, de forma que tal movimento resulte em um átomo estável? A resposta a essas perguntas veio somente anos mais tarde. Em especial, a resposta à segunda pergunta foi fruto do trabalho de Niels Bohr, embora Rutherford já houvesse mencionado que o movimento dos elétrons ao redor do núcleo poderia ser algo semelhante a um sistema planetário, com os elétrons, negativamente carregados, percorrendo certas órbitas ao redor do núcleo, positivamente carregado (SERWAY; MOSES; MOYER, 2004).

Ao se analisar a luz emitida por um gás a baixa pressão, sujeito a uma descarga elétrica, por meio de um espectroscópio, notou-se a presença de um espectro constituído de algumas linhas brilhantes sobre um fundo escuro, que ficou conhecido como espectro de linhas. Ademais, notou-se também que os comprimentos de onda contidos em um dado espectro de linhas dependiam também do elemento em particular que emitia a luz. O espectro de linhas mais simples observado foi para o átomo de hidrogênio. A questão principal era: Como explicar o espectro de linhas observado para a luz emitida pelos átomos? Foi nesse contexto que surgiu o modelo atômico de Bohr (SERWAY; MOSES; MOYER, 2004).

O modelo atômico de Bohr foi o primeiro a levar em consideração a quantização da energia dos elétrons em um átomo. Em abril de 1913, Niels Bohr publicou um artigo que foi considerado, para a época, um trabalho que abalou os fundamentos da física até então aceitos. Conforme pode ser lido nos parágrafos anteriores, Rutherford já havia notado que os elétrons deveriam girar ao redor do núcleo para que não fossem atraídos por ele e acabassem por colidir com o mesmo. No entanto, pelo eletromagnetismo clássico, quando uma partícula carregada se encontra sob movimento acelerado, com frequência orbital f , esta deve emitir radiação de frequência também f (GRIFFITHS, 2017).

No caso do elétron, caso emitisse radiação, esta partícula iria perder energia cinética, diminuindo cada vez mais o raio de sua órbita ao redor do núcleo atômico até que, em determinado momento, o elétron colidiria com o núcleo. Isto tornaria os núcleos instáveis, contrariando tudo aquilo que é observado em relação a estabilidade das substâncias. Contudo, esse fato foi corajosamente contornado por Bohr. Ele postulou que a teoria da radiação clássica não seria válida para objetos em escala atômica, baseando-se principalmente nos trabalhos de Einstein e Planck como fontes para a teoria correta em relação às radiações absorvidas e emitidas por sistemas atômicos. Bohr assumiu que os níveis de energia para os elétrons em um átomo são quantizados, estando os elétrons confinados a sistemas estáveis e não radiodifundidos. Os níveis de energia e suas respectivas órbitas ficaram conhecidos como estados estacionários. Desta maneira, o modelo de Bohr pode ser considerado como o primórdio de uma teoria que atualmente ficou conhecida como mecânica quântica (SERWAY; MOSES; MOYER, 2004).

Na contemporaneidade, a mecânica quântica possui aplicações nas mais diversas áreas do conhecimento, desde a ciência da computação, elaboração de

dispositivos optoeletrônicos e até mesmo na previsão das propriedades químicas de estruturas ineditamente sintetizadas (HALLIDAY; RESNICK; WALKER, 2009). Na área da ciência dos materiais, em especial na área de desenvolvimento de dispositivos, busca-se, em geral, obter materiais que forneçam o melhor custo-benefício em relação ao preparo de novas estruturas químicas e o desenvolvimento de novos dispositivos cada vez mais eficientes (ZHANG; WANG, 2012).

Ao se tomar como exemplo células solares poliméricas, a utilização da mecânica quântica tem sido intensificada desde o descobrimento de tais dispositivos, principalmente no que diz respeito ao estudo da interação entre a radiação eletromagnética e o material utilizado como camada ativa nesses aparatos. Ademais, o cálculo das energias dos chamados orbitais moleculares de fronteira nesses materiais torna-se essencial para a montagem adequada de dispositivos cada vez mais otimizados, visando possíveis aplicações comerciais (MACDIARMID; HEEGER, 2000).

No desenvolvimento de polímeros conjugados, uma classe de materiais que tem sido alvo de intensa pesquisa pela comunidade científica são os polímeros conhecidos como doadores-aceitadores. No desenvolvimento dos monômeros que darão origem a estes materiais, efetua-se o acoplamento químico entre uma molécula orgânica conjugada que seja rica em densidade eletrônica, tal como o tiofeno e o benzeno, para atuar como porção doadora de elétrons, e uma unidade mais eletronegativa, como a ftalimida ou o benzotriazol, para atuar como segmento aceitador de elétrons. Através desta combinação entre segmentos doadores e aceitadores, consegue-se modelar diversas propriedades do material polimérico fabricado a partir desses monômeros, tais como as posições dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO, intervalo de banda (*band gap*), janela de absorção de energia eletromagnética entre outras (ZHANG; WANG, 2012).

Assim, a partir de todas as observações constatadas acima, faz-se interessante o estudo teórico e experimental de monômeros do tipo doador-aceitador, visando obter-se materiais poliméricos cada vez mais eficientes no campo da eletrônica orgânica. Baseando-se nisso, neste trabalho buscou-se investigar algumas das propriedades físico-químicas que monômeros baseados em dicetopirrolopirrol podem possuir, dando especial ênfase à molécula 3,6-bis(tiofen-2-il)-2,5-bis(alquil)pirrolo[3,4-c]pirrol-1,4(2H,5H)-diona (DPP2T) como uma espécie-chave para o desenvolvimento desta pesquisa.

2 JUSTIFICATIVA

Polímeros conjugados têm sido amplamente estudados para aplicação em células solares orgânicas, dando-se especial atenção ao ajuste de seu espectro de absorção, cristalinidade, níveis de energia dos orbitais moleculares de fronteira, mobilidade de portadores de carga, entre outros fatores que podem influir no desempenho final destes dispositivos (LI et al., 2016).

O interesse por polímeros conjugados do tipo doador-aceitador, que utilizam o dicetopirrolopirrol (DPP) como unidade aceitadora de elétrons na cadeia polimérica, tem crescido muito nos últimos anos. Tal acontecimento se justifica pelo fato desses polímeros possuírem um amplo espectro de absorção, o qual pode ser ajustado variando-se o segmento doador de elétrons presente em tais materiais. Dependendo da força doadora de elétrons deste segmento, polímeros baseados em dicetopirrolopirrol podem ter o início de sua absorção ajustado para valores até acima de 1000 nm (LI et al., 2016).

Para a obtenção de polímeros conjugados com desempenho eletrônico e químico otimizados, faz-se necessário, primeiramente, o conhecimento das propriedades físico-químicas dos monômeros que darão origem aos mesmos, de forma que, a partir disso, possa-se ter uma noção da funcionalidade do material que se obterá a partir de uma dada molécula.

Em relação à síntese eletroquímica de polímeros conjugados baseados em DPP, pouco tem se estudado na literatura em relação à influência da unidade doadora de elétrons sobre tal procedimento.

Desta forma, faz-se notório o estudo teórico e eletroquímico da molécula DPP2T, buscando investigar sua estrutura eletrônica e a possível influência desta sobre o comportamento eletroquímico desta molécula frente à eletrossíntese de um polímero conjugado a partir dela.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é efetuar um estudo teórico e experimental da molécula DPP2T em relação à sua estrutura eletrônica e seu comportamento eletroquímico, buscando uma possível aplicação futura para a mesma em materiais que possam ser empregados na área de eletrônica orgânica.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar, através de métodos da mecânica quântica, a estrutura eletrônica da molécula DPP2T;
- Investigar o comportamento eletroquímico da molécula de DPP2T, buscando-se verificar o desempenho da mesma frente às reações de eletropolimerização;
- Realizar da simulação computacional em meio líquido da molécula DPP2T, através de dinâmica molecular, buscando se obter informações acerca do raio de sua primeira esfera de solvatação, em clorofórmio;
- Comparar os dados teóricos e experimentais da molécula, procurando-se verificar a eficiência dos métodos da mecânica quântica na previsão de propriedades químicas e físicas de espécies moleculares, sempre que tal comparação for possível de ser feita.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 REVISÃO MATEMÁTICA PARA MECÂNICA QUÂNTICA

Uma das ferramentas matemáticas fundamentais utilizadas em mecânica quântica é, sem dúvida alguma, a álgebra linear. A álgebra linear é, basicamente, um ramo da matemática que surgiu do estudo detalhado de sistemas de equações lineares, quer sejam estas algébricas ou diferenciais. Com o surgimento da mecânica quântica e da teoria da relatividade, o uso de elementos matriciais e tensoriais por tais teorias fez com que os conceitos da álgebra linear fossem cada vez mais expandidos para campos científicos além da matemática pura. Em 1925, Heisenberg foi capaz de notar que a álgebra matricial correspondia exatamente à matemática não comutativa da maioria dos operadores utilizados na mecânica quântica, criando a chamada mecânica matricial (SAKURAI; NAPOLITANO, 2017).

Na álgebra linear, um espaço vetorial V é um conjunto matemático em que estão definidas as operações de adição e multiplicação por escalar, sendo verificados dois grupos de quatro axiomas, um grupo em relação à operação de adição e o outro em relação à operação de multiplicação por escalar, caso tal espaço vetorial seja real. Na mecânica quântica se trabalha muito com espaços vetoriais complexos N -dimensionais. Em tais espaços, para simplificação de escrita, utiliza-se a chamada notação de Dirac (STEINBRUCH; WINTERLE, 1987).

A notação de Dirac, introduzida na física e na físico-química pelo físico e matemático Paul Dirac, por volta de 1939, é uma notação matemática que visa simplificar a escrita de autovetores e elementos matriciais utilizados na mecânica quântica. Nesta notação, inclui-se os chamados “bras”, cuja representação genérica é dada por $\langle i |$, e os “kets”, cuja representação genérica é dada por $| i \rangle$ (DIRAC, 1939).

Um *ket* é a representação de um autovetor real do espaço vetorial complexo N -dimensional. Se a base for completa e composta por N vetores *ket*, denotados por $\{|i\rangle, i = 1, 2, \dots, N\}$, o vetor *ket* genérico $|\alpha\rangle$ pode ser representado no conjunto de base $\{|i\rangle, i = 1, 2, \dots, N\}$ através da **equação 1** (DIRAC, 1939):

$$|a\rangle = \sum_{i=1}^N |i\rangle a_i \quad (1)$$

Da mesma forma, um vetor *bra* pode ser representado por meio de uma combinação linear dos vetores do conjunto de base *bra*, denotado por $\{|i\rangle, i = 1, 2, \dots, N\}$, através da **equação 2** (ATKINS; FRIEDMAN, 2011):

$$\langle a| = \sum_{i=1}^N a_i^* \langle i| \quad (2)$$

Em ambos os casos, tais vetores podem ser representados por meio de uma matriz linha e uma matriz coluna, respectivamente, sendo o *bra* $\langle a|$ a adjunta da matriz coluna que representa o *ket* $|a\rangle$, conforme mostrado nas **equações 3 e 4** (SZABO; OSTLUND, 1996):

$$|a\rangle = \mathbf{a} = \begin{pmatrix} a_1 \\ \vdots \\ a_N \end{pmatrix} \quad (3)$$

$$\langle a| = \mathbf{a}^\dagger = (a_1^* \quad \dots \quad a_N^*) \quad (4)$$

Nas representações matriciais dadas pelas **equações 3 e 4**, o produto escalar entre um *bra* $\langle a|$ e um *ket* $|b\rangle$ ficaria definido no espaço vetorial N-dimensional através da **equação 5** (CARFÌ, 2003):

$$\langle a|b\rangle = \mathbf{a}^\dagger \mathbf{b} = \sum_{i=1}^N a_i^* b_i \quad (5)$$

Frequentemente, os conjuntos de base para os *bras* e *kets* não são únicos. Assim, convenientemente, poderá se representar um dado *bra* ou um dado *ket* em termos de uma base mais adequada para o tipo de problema quanto-mecânico que

se está trabalhando. Neste contexto, entram as chamadas matrizes de mudança de base, conforme será explicado nos próximos parágrafos.

Suponha que $\{|i\rangle, i = 1, 2, \dots, N\}$ e $\{|\alpha\rangle, \alpha = 1, 2, \dots, N\}$ sejam duas bases completas e ortonormais e se deseja obter uma relação matemática entre tais bases. Nesta seção, se usa letras do alfabeto romano para representar *bras* e *kets* no primeiro conjunto de base citado anteriormente, enquanto que se usará letras pertencentes ao alfabeto grego para especificar *bras* e *kets* na segunda base. Então, ter-se-á, pelas **equações 6 e 7** as seguintes relações (ATKINS; FRIEDMAN, 2011):

$$\langle i|j\rangle = \delta_{ij}, \quad \sum_i |i\rangle\langle i| = 1 \quad (6)$$

$$\langle \alpha|\beta\rangle = \delta_{\alpha\beta}, \quad \sum_{\alpha} |\alpha\rangle\langle \alpha| = 1 \quad (7)$$

Sendo as duas bases consideradas completas, pode-se representar qualquer vetor do espaço vetorial em termos de combinações lineares dos vetores de qualquer um dos dois conjuntos de base. Desta forma, consegue-se representar qualquer *ket* na base α como uma combinação linear de *kets* na base i ou vice-versa. Assim, tem-se a **equação 8**, na qual utilizou-se a relação de completeza dada na **equação 6** (SZABO; OSTLUND, 1996):

$$|\alpha\rangle = \sum_i |i\rangle\langle i|\alpha\rangle = \sum_i |i\rangle U_{i\alpha} = \sum_i |i\rangle (U)_{i\alpha} \quad (8)$$

Na **equação 8**, os elementos da matriz de transformação \mathbf{U} são definidos pela **equação 9**:

$$\langle i|\alpha\rangle = U_{i\alpha} = (U)_{i\alpha} \quad (9)$$

Se a transformação for feita na direção oposta, isto é, da base i na base α , tem-se as **equações 10 e 11**, análogas, respectivamente, às **equações 8 e 9**:

$$|i\rangle = \sum_{\alpha} |\alpha\rangle\langle \alpha|i\rangle = \sum_{\alpha} |\alpha\rangle U_{i\alpha}^* = \sum_{\alpha} |i\rangle (U^{\dagger})_{\alpha i} \quad (10)$$

$$\langle \alpha | i \rangle = \langle i | \alpha \rangle^* = U_{i\alpha}^* = (U^\dagger)_{\alpha i} \quad (11)$$

Devido ao fato de as bases serem consideradas ortonormais, a matriz **U** se torna unitária, conforme mostrado através da **equação 12**, cuja notação matricial é dada através da **equação 13** (ATKINS; FRIEDMAN, 2011):

$$\delta_{ij} = \langle i | j \rangle = \sum_{\alpha} \langle i | \alpha \rangle \langle \alpha | j \rangle = \sum_{\alpha} (U)_{i\alpha} (U^\dagger)_{\alpha j} = (UU^\dagger)_{ij} \quad (12)$$

$$\mathbf{1} = UU^\dagger \quad (13)$$

Na **equação 13**, **1** representa a matriz identidade.

Desta forma, buscou-se efetuar nessa seção uma revisão dos principais tópicos relacionados às notações matemáticas utilizadas no contexto da mecânica quântica. Na próxima seção, expõe-se os principais tópicos da teoria conhecida como teoria do orbital molecular.

4.2 TEORIA DO ORBITAL MOLECULAR

Da mesma forma que elétrons pertencentes à átomos simples só podem ocupar determinados estados energéticos, sendo tais estados descritos por funções de onda chamadas de orbitais atômicos, elétrons pertencentes a moléculas também podem ser descritos por funções de onda chamadas, neste caso, de orbitais moleculares (ATKINS; PAULA, 2012).

Dessa maneira, pode-se definir um orbital molecular como sendo a função de onda que descreve um elétron pertencente a uma molécula, estando este elétron em um dado estado energético permitido. Assim, um orbital molecular, representado pela função de onda ψ , é definido de maneira que $|\psi|^2$ representa a distribuição ou densidade de probabilidades para um elétron pertencente a uma molécula, sendo tal distribuição espalhada sobre toda a molécula (ATKINS; PAULA, 2012).

Na área da ciência dos materiais, notam-se diversas aplicações para a teoria do orbital molecular no projeto e desenvolvimento de novos materiais para diversos tipos de aplicações, desde sensores eletroquímicos até células solares orgânicas. Além disso, através de tal teoria pode-se obter também o comportamento espectral de espécies químicas, investigando-se através disso a interação de tal espécie com a radiação eletromagnética (MERZBACHER, 1998).

Uma das aplicações mais importantes na área da química em relação à teoria do orbital molecular é no conceito de reatividade química, utilizando os chamados orbitais moleculares de fronteira. Em trabalhos realizados por Kenichi Fukui et al., tais autores analisaram, além da energia e outras análises populacionais, a forma como a densidade eletrônica dos orbitais moleculares de fronteira sobre cada átomo influenciava na reatividade de uma dada molécula. O grupo de Fukui foi capaz de notar que a densidade eletrônica do orbital de fronteira chamado HOMO, sigla em inglês para *Highest Occupied Molecular Orbital*, era de extrema importância para as reações químicas (PEREIRA et al., 2016).

No caso dos estudos realizados por Fukui, notou-se que a densidade eletrônica do HOMO estava diretamente relacionada com o carbono que seria o sítio reacional em diversas reações de substituição eletrofílica aromática (PEREIRA et al., 2016).

Hiroshi Fujimoto, cientista pertencente ao grupo de Kenichi Fukui, notou que o uso dos orbitais moleculares de fronteira na explicação da reatividade química de diversos tipos de moléculas poderia ser limitada, principalmente em reações consideradas locais, visto que tais orbitais são deslocalizados sobre toda a molécula. Fujimoto propôs, a partir de tais observações, o conceito de Orbital Reativo Localizado (do inglês *Localized Reactive Orbital*, LRO). Um LRO é obtido a partir da recombinação de certos orbitais moleculares, efetuando-se posteriormente a localização dos orbitais resultantes sobre os possíveis sítios reacionais da molécula (PEREIRA et al., 2016).

Visto que o uso de orbitais moleculares de fronteira na explicação da reatividade química das moléculas pode ser limitado, atualmente tem-se empregado o conceito de Orbital Molecular de Fronteira Efetivo para a Reação (do inglês, *Frontier Effective Reaction Molecular Orbital*, FERMO) para se verificar o comportamento químico de moléculas. Nessa abordagem, considerada uma complementação ao conceito de orbitais moleculares de fronteira, o HOMO será o

orbital governante de uma dada reação apenas se ele satisfizer os requisitos para ser também o FERMO (DA SILVA et al., 2006).

Percebe-se, a partir das observações acima, que a teoria do orbital molecular trouxe um grande avanço para a química, sendo a base principal para o desenvolvimento de teorias mais refinadas, tais como o FERMO e o LRO. Isso prova que a mecânica quântica trouxe contribuições extremamente relevantes na explicação da relação existente entre a estrutura eletrônica de uma molécula e suas diversas propriedades físicas e químicas.

4.3 MÉTODOS COMPUTACIONAIS EM QUÍMICA QUÂNTICA

Devido à complexidade envolvida na solução da equação de Schrödinger ao se levar em consideração, de forma explícita, o movimento correlacionado dos elétrons em sistemas polieletrônicos, com o passar do tempo desenvolveu-se diversos métodos, baseados em certas aproximações, para contornar este problema. Um dos métodos, conhecido como Hartree-Fock, contabiliza a interação dos elétrons pertencentes a uma molécula na forma de um campo médio. Já o método conhecido como Teoria do Funcional da Densidade, baseia-se no fato que a densidade eletrônica do sistema, no estado fundamental, é determinada de forma única pela função de onda que descreve o sistema. Abaixo, nas seções 4.3.2 e 4.3.3, apresenta-se, respectivamente, um pouco mais a respeito do método de Hartree-Fock e da Teoria do Funcional da Densidade. Na seção 4.3.1 mostra-se o sistema de unidades atômicas, muito utilizado na física e na química computacional.

4.3.1 O sistema de unidades atômicas

De forma a se expressar mais convenientemente as unidades utilizadas para grandezas físicas no ramo da física atômica e molecular, criou-se o chamado sistema de unidades atômicas. A relação das unidades atômicas com as unidades correspondentes no Sistema Internacional, envolve os valores das constantes físicas

fundamentais e, portanto, não é considerada exata. Porém, os resultados numéricos dos cálculos na química teórica são frequentemente citados em unidades atômicas, ou como valores numéricos na forma (quantidade física)/(unidade atômica), de modo que o leitor pode fazer a conversão usando as melhores estimativas atuais das constantes físicas envolvidas na construção deste sistema de unidades. Na **Tabela 1** apresentam-se as cinco unidades atômicas principais, com seus respectivos nomes (COHEN et al., 2007).

Tabela 1. Principais unidades atômicas utilizadas em química teórica e física atômica e molecular e seu correspondente valor em unidades do Sistema Internacional (SI).

Quantidade física	Nome da unidade	Símbolo para a unidade	Valor em unidades SI
Massa	Massa do elétron	m_e	$9,109\ 3897(54) \times 10^{-31}$ kg
Carga	Carga elementar	e	$1,60217733(49) \times 10^{-19}$ C
Ação	Constante de Planck/ 2π	\hbar	$1,05457266(63) \times 10^{-34}$ J s
Comprimento	bohr	a_0	$5,291772\ 49(24) \times 10^{-11}$ m
Energia	hartree	E_h	$4,3597482(26) \times 10^{-18}$ J

Fonte: (COHEN et al., 2007)

Desta forma, o sistema de unidades atômicas fica definido como a carga elementar (e) sendo igual a 1 a.u. de carga, m_e como 1 a.u. de massa e assim sucessivamente (COHEN et al., 2007).

4.3.2 Método de Hartree-Fock

Na teoria de Hartree-Fock, a hipótese fundamental é que cada elétron pertencente ao sistema em estudo interage com todos os outros elétrons do sistema na forma de um campo eletrostático médio (CRAMER, 2013).

O desenvolvimento do método de Hartree-Fock se deu através da evolução do então conhecido método de Hartree. No caso de um sistema constituído por N

elétrons e M prótons, o Hamiltoniano total tem a forma apresentada na **equação 14** (ATKINS; FRIEDMAN, 2011):

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{k=1}^M \frac{\hbar^2}{2m_k} \nabla_k^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{e^2 Z_k}{r_{ik}} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{k<l} \frac{e^2 Z_k Z_l}{r_{kl}} \quad (14)$$

sendo que os índices i,j correm sobre todos os elétrons do sistema, k,l sobre todos os núcleos do sistema, m_e é a massa do elétron, m_k é a massa do núcleo k, ∇^2 é o operador laplaciano, e é a carga elementar, Z é o número atômico e r_{ab} é a distância entre duas partículas a,b. O hamiltoniano da **equação 14** pode ser escrito, simplificadamente, através da **equação 15** (KUPPEL; DOMCKE; CEDERBAUM, 1984):

$$\hat{H} = \hat{K}_e + \hat{K}_N + U(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) \quad (15)$$

sendo que \hat{K}_e e \hat{K}_N representam, respectivamente, os operadores quânticos de energia cinética dos elétrons e núcleos, $U(\mathbf{r}, \mathbf{Q})$ é a energia potencial total de elétrons e núcleos e os vetores \mathbf{r} e \mathbf{Q} representam, respectivamente, o conjunto de coordenadas eletrônicas e nucleares a partir de uma configuração de referência.

Em coordenadas cartesianas, o laplaciano terá a forma dada na **equação 16**:

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \quad (16)$$

Utilizando-se a aproximação de Born-Oppenheimer, a qual assume que a energia cinética dos núcleos é muito menor que a energia cinética dos elétrons, o hamiltoniano dado na **equação 15** torna-se, aproximadamente igual ao hamiltoniano dado na **equação 17** (KUPPEL; DOMCKE; CEDERBAUM, 1984):

$$\hat{H} = \hat{K}_e + U(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) \quad (17)$$

Tomando apenas a parte eletrônica do hamiltoniano da **equação 17**, a solução da equação de Schrödinger eletrônica, apresentada na **equação 18**, é a função de onda eletrônica:

$$\hat{H}_e \Phi_e(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{Q}_i\}) = E_e \Phi_e(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{Q}_i\}) \quad (18)$$

em que E_e é o autovalor para a energia eletrônica do sistema composto por N elétrons. A energia eletrônica, assim como a função de onda, apresentadas na **equação 18**, dependem parametricamente das coordenadas \mathbf{Q}_i dos núcleos dos átomos que compõem o sistema. A energia total para o sistema deverá incluir também um termo de energia potencial de repulsão para os núcleos que o compõe, visto que estas entidades físicas possuem cargas de mesmo sinal e, portanto, se repelem. Assim, a energia total para este sistema, dentro do chamado “problema eletrônico” será dada pela expressão apresentada na **equação 19**:

$$E_{tot} = E_e + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{e^2 Z_A Z_B}{|R_{AB}|} \quad (19)$$

Dentro do método de Hartree-Fock, a metodologia mais utilizada para aproximar a energia do estado fundamental de N férmions interagentes baseia-se na propriedade variacional do operador hamiltoniano (MERZBACHER, 1998). O valor esperado para o operador hamiltoniano de um sistema N -eletrônico no estado fundamental é dado conforme a **equação 20**:

$$E_0 = \frac{\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle} \quad (20)$$

em que Ψ_0 é a função de onda que descreve o sistema composto por N elétrons no estado fundamental. Se for tomada uma função de onda teste como um palpite inicial, a qual é denotada por $\tilde{\Phi}$, o valor da energia para o sistema descrito por tal função de onda teste será sempre maior ou igual ao valor verdadeiro da energia do sistema de N -elétrons descrito por Ψ_0 , o qual foi apresentado na **equação 20**. Dessa forma, pode-se denotar o que é exposto na **equação 21**:

$$E[\tilde{\Phi}] \geq E_0 = \frac{\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle} \quad (21)$$

sendo que $E[\tilde{\Phi}]$ é o valor esperado para a energia do sistema descrito pela função de onda teste $\tilde{\Phi}$. Se todas as funções de onda apresentadas nas **equações 20 e 21** forem assumidas serem normalizadas, a **equação 21** se reduz à **equação 22**:

$$E[\tilde{\Phi}] \geq E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \quad (22)$$

sendo que a condição de normalização das funções de onda é dada pelas **equações 23a e 23b**:

$$\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle = 1 \quad (23a)$$

$$\langle \tilde{\Phi} | \tilde{\Phi} \rangle = 1 \quad (23b)$$

Tomando-se a condição de normalização dada na **equação 23b** e expandindo usando a condição de completude dada na **equação 6**, tem-se que:

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\Phi} | \tilde{\Phi} \rangle &= \sum_{ab} \langle \tilde{\Phi} | \Phi_a \rangle \langle \Phi_a | \Phi_b \rangle \langle \Phi_b | \tilde{\Phi} \rangle = \sum_{ab} \langle \tilde{\Phi} | \Phi_a \rangle \delta_{ab} \langle \Phi_b | \tilde{\Phi} \rangle = \sum_a \langle \tilde{\Phi} | \Phi_a \rangle \langle \Phi_a | \tilde{\Phi} \rangle \\ \langle \tilde{\Phi} | \tilde{\Phi} \rangle &= \sum_a |\langle \Phi_a | \tilde{\Phi} \rangle|^2 \end{aligned} \quad (24)$$

O valor esperado para o operador hamiltoniano usando-se a função de onda teste dada acima será dado por:

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\Phi} | \hat{H} | \tilde{\Phi} \rangle &= \sum_{ab} \langle \tilde{\Phi} | \Phi_a \rangle \langle \Phi_a | \hat{H} | \Phi_b \rangle \langle \Phi_b | \tilde{\Phi} \rangle = \sum_{ab} \langle \tilde{\Phi} | \Phi_a \rangle E_b \delta_{ab} \langle \Phi_b | \tilde{\Phi} \rangle \\ \langle \tilde{\Phi} | \hat{H} | \tilde{\Phi} \rangle &= \sum_a E_a \langle \tilde{\Phi} | \Phi_a \rangle \langle \Phi_a | \tilde{\Phi} \rangle = \sum_a E_a |\langle \Phi_a | \tilde{\Phi} \rangle|^2 \end{aligned} \quad (25)$$

Finalmente, se $E_a \geq E_0$ para todos os valores possíveis de a , então, tem-se que:

$$\langle \tilde{\Phi} | \hat{H} | \tilde{\Phi} \rangle \geq \sum_{\alpha} E_0 |\langle \Phi_{\alpha} | \tilde{\Phi} \rangle|^2 = E_0 \sum_{\alpha} |\langle \Phi_{\alpha} | \tilde{\Phi} \rangle|^2 = E_0 \quad (26)$$

A **equação 26** é a base para o uso do princípio variacional funcional, e diz que a qualidade de uma função de onda teste pode ser avaliada a partir do seu autovalor de energia. Quanto menor for este autovalor, melhor a qualidade da função da onda obtida (CRAMER, 2013).

A função de onda que, em geral, é utilizada para os férmions, tais como os elétrons, devido seu caráter antissimetrizado, é chamada de determinante de Slater. Um determinante de Slater, composto por k spin-orbitais, os quais são as funções de onda que descrevem o estado quântico de um elétron único em um sistema de N elétrons, é dado pela **equação 27** (ATKINS; FRIEDMAN, 2011):

$$\Psi_0 = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \cdots & \chi_N(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \cdots & \chi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(N) & \chi_2(N) & \cdots & \chi_N(N) \end{vmatrix} \quad (27)$$

O determinante de Slater apresentado na **equação 27** é, simplificadaamente, denotado pelos seus elementos diagonais, conforme a **equação 28** (CRAMER, 2013):

$$\Psi_0 = |\chi_1 \chi_2 \cdots \chi_a \chi_b \cdots \chi_k\rangle \quad (28)$$

Observando a função de onda dada na **equação 28**, nota-se que a energia do sistema dependerá, portanto, do conjunto de spin-orbitais {x} selecionados para a construção de tais funções de onda. A restrição geralmente imposta ao sistema é que os spin-orbitais sejam todos ortogonais entre si, conforme é mostrado na **equação 29** (ATKINS; FRIEDMAN, 2011):

$$\langle \chi_a | \chi_b \rangle = \delta_{ab} \quad (29)$$

A especificação de um ponto estacionário para a energia, que em geral corresponde ao seu ponto de mínimo, é que sua primeira diferencial seja nula, ou seja (SZABO; OSTLUND, 1996):

$$\delta E = 0 \quad (30)$$

Para a minimização de uma função sujeita a restrições tais como as apresentadas na **equação 29**, utiliza-se o método dos multiplicadores indeterminados.

Após a construção da função \mathcal{L} , a qual é exibida na **equação 31** abaixo, minimizou-se a mesma utilizando-se a condição apresentada na **equação 30**, obtendo-se a **equação 32** (SZABO; OSTLUND, 1996).

$$\mathcal{L}[\{\chi_a\}] = \sum_{a=1}^N \langle a|h|a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab|ab \rangle - \langle ab|ba \rangle - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N E_{ba} (\langle a|b \rangle - \delta_{ab}) \quad (31)$$

$$\delta \mathcal{L} = \sum_{a=1}^N \langle \delta \chi_a | h | \chi_a \rangle + \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle \delta \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \delta \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N E_{ba} (\langle \delta \chi_a | \chi_b \rangle - \delta_{ab}) \quad (32)$$

+ complexo conjugado = 0

A partir da **equação 32**, introduz-se os operadores de Coulomb e de troca, respectivamente, exibidos nas **equações 33** e **34**, no sistema de unidades atômicas, o qual foi apresentado na seção 4.2.1 deste trabalho (CRAMER, 2013):

$$\hat{J}_b = \int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(2) \chi_b(2) r_{12}^{-1} \quad (33)$$

$$\hat{K}_b = \int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \hat{P}_{12} \chi_b(2) \quad (34)$$

em que x_2 é variável de integração incluindo as variáveis espaciais e de spin do elétron 2, o qual se encontra descrito pela função de onda spin-orbital χ_b , r_{12}^{-1} é o operador de energia potencial coulombiana e \hat{P}_{12} é o operador de permutação, cujo efeito é permutar as coordenadas \mathbf{x} dos elétrons 1 e 2. O efeito do operador de

permutação sobre dois spin-orbitais $\chi_a(1)$ e $\chi_b(2)$ é mostrado na **equação 35**. Se o elétron 1 ocupar o spin-orbital χ_a , inicialmente, e o elétron 2 ocupar o spin-orbital χ_b , após a aplicação do operador de permutação, o elétron 2 passará a ser descrito pela função de onda representada pelo spin-orbital χ_a e o elétron 1 pela função de onda dada por χ_b .

$$\hat{P}_{12}\chi_a(1)\chi_b(2) = \chi_a(2)\chi_b(1) \quad (35)$$

Usando as definições para os operadores de Coulomb e de troca dados pelas **equações 33 e 34** na **equação 32**, obtém-se a **equação 36** (SZABO; OSTLUND, 1996):

$$\delta\mathcal{L} = \sum_{a=1}^N \int d\mathbf{x}_1 \delta\chi_a^* \left[h(1)\chi_a(1) + \sum_{b=1}^N (\hat{J}_b(1) - \tilde{K}_b(1))\chi_a(1) - \sum_{b=1}^N E_{ba}\chi_b(1) \right] + A^* = 0 \quad (36)$$

sendo que A^* é o complexo conjugado do primeiro termo que aparece na **equação 36**. Devido ao fato de $\delta\chi_a^*$ ser arbitrário, a expressão entre colchetes na **equação 36** deverá ser zero para qualquer valor de “a” (subíndice dos spin-orbitais da equação 36). Assim, define-se a **equação 37** (ATKINS; PAULA; FRIEDMAN, 2009):

$$\left[h(1) + \sum_{b=1}^N (\hat{J}_b(1) - \tilde{K}_b(1)) \right] \chi_a(1) = \sum_{b=1}^N E_{ba}\chi_b(1) \quad a = 1, 2, \dots, N \quad (37)$$

A quantidade entre colchetes na **equação 37** é o que é definido na literatura como operador de Fock. Assim, utilizando a notação de Dirac, a expressão apresentada na **equação 37** toma a forma dada na **equação 38**:

$$\hat{f}|\chi_a\rangle = \sum_{b=1}^N E_{ba}|\chi_b\rangle \quad (38)$$

A expressão matemática apresentada na **equação 38** não possui a forma usual para as equações de Hartree-Fock apresentadas na literatura de química e

física quântica. Para obter a forma padrão das equações de Hartree-Fock, utiliza-se o conceito de transformação unitária apresentado na seção 4.1 deste trabalho.

Através da **equação 8**, obtém-se a matriz de mudança de base que permite expressar um vetor expresso como uma combinação linear dos vetores do conjunto de base denotado por $\{|i\rangle\}$ na forma de uma combinação linear dos vetores do conjunto de base $\{|\alpha\rangle\}$, embora tenha sido expresso um vetor do conjunto $\{|\alpha\rangle\}$ como combinação linear dos vetores do conjunto $\{|i\rangle\}$. A transformação unitária dos spin-orbitais pertencentes ao conjunto $\{\chi_a\}$ que gera um novo conjunto de spin-orbitais $\{\chi'_a\}$ que mantém a propriedade de ortogonalidade do conjunto $\{\chi_a\}$ é dada pela equação 39, obedecendo a restrição matricial dada na **equação 40** (SZABO; OSTLUND, 1996):

$$\chi'_a = \sum_b \chi_b U_{ba} \quad (39)$$

$$U^\dagger = U^{-1} \quad (40)$$

Define-se, na **equação 41**, a matriz quadrada \mathbf{A} como a matriz cujo determinante normalizado gera a função de onda $|\Psi_0\rangle$, cuja forma funcional já foi apresentada na **equação 27** (SZABO; OSTLUND, 1996).

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \cdots & \chi_N(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \cdots & \chi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(N) & \chi_2(N) & \cdots & \chi_N(N) \end{pmatrix} \quad (41)$$

Colocando a transformação unitária da **equação 39** sob a forma matricial, chega-se à **equação 42** (SZABO; OSTLUND, 1996):

$$\begin{aligned} \mathbf{A}' = \mathbf{A}\mathbf{U} &= \begin{pmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \cdots & \chi_N(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \cdots & \chi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(N) & \chi_2(N) & \cdots & \chi_N(N) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} & \cdots & U_{1N} \\ U_{21} & U_{22} & \cdots & U_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ U_{N1} & U_{N2} & \cdots & U_{NN} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \chi'_1(1) & \chi'_2(1) & \cdots & \chi'_N(1) \\ \chi'_1(2) & \chi'_2(2) & \cdots & \chi'_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi'_1(N) & \chi'_2(N) & \cdots & \chi'_N(N) \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (42)$$

Dessa maneira, a função de onda transformada, denotada por $|\Psi'_0\rangle$ será dada pela **equação 43** (SZABO; OSTLUND, 1996):

$$|\Psi'_0\rangle = \det(\mathbf{U}) |\Psi_0\rangle = e^{i\phi} |\Psi_0\rangle \quad (43)$$

Devido ao fato de os observáveis físicos dependerem do quadrado do módulo da função de onda de um sistema, pode-se notar através da **equação 43** que o valor de observáveis físicos não é afetado por uma transformação unitária aplicada sobre uma função de onda. Além disso, pode-se facilmente demonstrar que os operadores de Coulomb e de troca, apresentados, respectivamente, nas **equações 33 e 34**, não sofrem qualquer alteração em sua forma matemática quando aplica-se transformações unitárias aos spin-orbitais que fazem parte de sua constituição. Além disso, a matriz contendo os multiplicadores de Lagrange E_{ba} , apresentados na **equação 38** constitui uma matriz hermitiana. Baseando-se nesses fatos, pode-se demonstrar que é possível obter-se um conjunto de spin-orbitais tal que a matriz dos multiplicadores de Lagrange, após uma transformação unitária, seja diagonal, embora tal demonstração não será feita aqui para não tornar o procedimento maçante. Após a aplicação da transformação unitária à matriz hermitiana contendo os multiplicadores de Lagrange, chega-se à forma conhecida das equações de Hartree-Fock, também chamada de forma canônica, cujo funcional é apresentado na **equação 44** (CRAMER, 2013):

$$\hat{f}|\chi_a\rangle = E_a|\chi_a\rangle \quad (44)$$

Devido ao fato de o operador de Fock depender das soluções obtidas para as equações de Hartree-Fock, a **equação 44** é dita ser uma equação de pseudo-autovalores. Dessa forma, tal equação deve ser resolvida por meio de procedimentos iterativos (SZABO; OSTLUND, 1996; CRAMER, 2013). No ano de 1928, Hartree propôs um método chamado campo auto-consistente, cuja sigla em inglês é SCF, para a resolução de equações na forma da **equação 44**. Nesse método SCF, conforme descrito na literatura, o primeiro passo é propor funções de onda para todos os orbitais moleculares ocupados. Aplicando-se esses orbitais dentro do operador de Fock e resolvendo a **equação 44** para todos os valores de “a”

possíveis, obtêm-se um novo conjunto de orbitais moleculares. Esse novo conjunto de orbitais moleculares é novamente introduzido no operador de Fock e repete-se o cálculo, obtendo-se um novo conjunto, possivelmente mais preciso que aquele usado inicialmente na sua obtenção. Repete-se este procedimento até que a diferença entre o conjunto usado no operador de Fock e o conjunto obtido após a solução da **equação 44** para todo “a” caia abaixo de um parâmetro limite. Nesse caso, diz-se que a equação é convergente e o cálculo é interrompido. Um dos critérios muito usados como parâmetro limite é a diferença entre as energias das funções de onda dos orbitais moleculares obtidos após a solução da **equação 44** e aqueles empregados no operador de Fock para sua resolução (CRAMER, 2013).

Um dos grandes problemas da utilização do método SCF é o custo computacional de tais cálculos. Dessa maneira, para promover uma simplificação do método, Roothaan e Hall, no ano de 1951, efetuaram uma modificação para a solução das equações de Hartree-Fock. No procedimento adotado por Roothaan e Hall, tais cientistas utilizaram a aproximação LCAO ou, em português CLOA (Combinação linear de orbitais atômicos), apresentada na **equação 45**. O uso dessa aproximação leva a um conjunto de equações para os coeficientes dos orbitais atômicos, as quais são chamadas equações de Roothaan. Na forma matricial, as equações de Roothaan são expressas conforme apresentado na **equação 46** (ATKINS; PAULA; FRIEDMAN, 2009):

$$\chi_{\alpha} = \sum_{i=1}^{N_b} c_{i\alpha} \phi_i \quad (45)$$

$$\mathbf{F}\mathbf{c} = \mathbf{S}\mathbf{c}\epsilon \quad (46)$$

cujos elementos das matrizes **F** e **S**, ambas quadradas de ordem N_b , têm, respectivamente, as formas apresentadas nas **equações 47** e **48** (ATKINS; FRIEDMAN, 2011):

$$F_{ab} = \int dx_1 \phi_a(1) \hat{f} \phi_b'(1) \quad (47)$$

$$S_{ab} = \int dx_1 \phi_a(1) \phi_b'(1) \quad (48)$$

A matriz \mathbf{c} é a matriz dos coeficientes c_{ia} dados na **equação 45**, enquanto que a matriz $\boldsymbol{\varepsilon}$ corresponde à matriz diagonal contendo os autovalores de energia dos orbitais moleculares, conforme mostrado nas **equações 49 e 50**, respectivamente (ATKINS; PAULA; FRIEDMAN, 2009):

$$\mathbf{c} = \begin{pmatrix} c_{1a} & c_{1b} & \dots & c_{1N_b} \\ c_{2a} & c_{2b} & \dots & c_{2N_b} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ c_{N_b a} & c_{N_b b} & \dots & c_{N_b N_b} \end{pmatrix} \quad (49)$$

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_a & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \varepsilon_b & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \varepsilon_{N_b} \end{pmatrix} \quad (50)$$

4.3.3 Teoria do Funcional da Densidade – DFT

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT, sigla em inglês para *Density Functional Theory*), parte inicialmente do conceito de densidade de probabilidade de elétrons. A principal vantagem da utilização de DFT é que, em contraste com diversos métodos *ab initio*, seu custo computacional pode ser considerado menor (ATKINS; PAULA; FRIEDMAN, 2009; ATKINS; FRIEDMAN, 2011).

A principal ideia por trás da teoria do funcional da densidade é que a energia dos elétrons pode ser escrita em termos da densidade de probabilidade associada a essas partículas, denotada por $\rho(\mathbf{r})$ (PARR; WEITAO, 1994).

A história da DFT começa com os trabalhos de Thomas e Fermi, em meados da década de 1920. A partir de considerações estatísticas, Thomas declarou o pressuposto de que os elétrons pertencentes a uma dada molécula se encontram distribuídos uniformemente em um espaço de fase hexa-dimensional, com uma razão de dois elétrons para cada elemento de volume t^3 , sendo t o lado desse elemento de volume assumido como possuindo a forma cúbica, no espaço de fases hexa-dimensional (PARR; WEITAO, 1994; ATKINS; PAULA; FRIEDMAN, 2009).

Para uma molécula confinada em um poço de potencial infinito tridimensional, a energia cinética é dada pela **equação 51** (PARR; WEITAO, 1994):

$$\varepsilon(n_x, n_y, n_z) = \frac{h^2}{8ml^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \frac{h^2}{8ml^2} R^2 \quad (51)$$

sendo, na **equação 51**, n_x , n_y e n_z os números quânticos principais, que podem assumir valores desde 1 até infinito e R uma quantidade definida como a distância de um ponto no espaço de coordenadas dos números quânticos até a origem de tal sistema de coordenadas. Ainda em relação à **equação 51**, m é a massa da partícula confinada no poço de potencial infinito e l é a dimensão de um dos lados do poço, assumido como possuindo a forma cúbica.

A ideia principal para a dedução da equação de Thomas-Fermi é dividir o espaço ao redor de um dado átomo em pequenos elementos de volume de tamanho l , onde cada elemento pode conter ΔN elétrons. Por questões de simplificação, os elétrons são assumidos como férmions independentes no zero absoluto e, desta forma, cada elemento de volume $\Delta V = l^3$ passa a ser também não interagente com os demais elementos de volume do sistema (PARR; WEITAO, 1994).

No espaço de coordenadas definido por n_x , n_y e n_z , cada ponto no interior de uma esfera de raio R define um estado quântico com energia menor que $\varepsilon(R)$. Sendo a esfera uma figura geométrica de alta simetria, para elevados números quânticos, o número de estados de energia que possuem uma energia menor que $\varepsilon(R)$ pode ser obtido pela aproximação que esta quantidade equivale ao volume de um octante de uma esfera de raio R no espaço de coordenadas para os estados quânticos que o sistema, a partícula em um poço infinito tridimensional, pode ocupar.

Dessa forma, o número de níveis de energia com energia menor que $\varepsilon(R)$ é aproximado através da **equação 52**:

$$\Phi(\varepsilon) = \frac{1}{8} \left(\frac{4\pi R^3}{3} \right) = \frac{\pi}{6} \left(\frac{8ml^2 \varepsilon}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (52)$$

O número de níveis de energia, com energia situada entre ε e $\varepsilon + d\varepsilon$ é dado por (PARR; WEITAO, 1994):

$$g(\varepsilon)\Delta\varepsilon = \Phi(\varepsilon + d\varepsilon) - \Phi(\varepsilon) \approx \frac{\pi}{4} \left(\frac{8ml^2}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{\varepsilon^{\frac{1}{2}}} d\varepsilon \quad (53)$$

sendo $g(\varepsilon)$ a densidade de estados que contém uma energia entre ε e $\varepsilon + d\varepsilon$.

Usando a função de distribuição para a estatística de Fermi-Dirac, que no zero absoluto se reduz à **equação 54**, pode-se chegar, utilizando-a juntamente com as **equações 51-53** na **equação 55**, conhecida como o funcional de Thomas-Fermi para a energia cinética de elétrons ao redor do núcleo de um átomo (PARR; WEITAO, 1994).

$$f(\varepsilon) = \begin{cases} 1, & \text{se } \varepsilon < \varepsilon_F \\ 0, & \text{se } \varepsilon > \varepsilon_F \end{cases} \quad (54)$$

$$K_{TF}[\rho] = C_F \int \rho^{\frac{5}{3}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (55)$$

Na **equação 54**, ε_F é a energia de Fermi, relativa a zero kelvin. Na **equação 55**, C_F é uma constante, cujo valor, em unidades atômicas, é 2,871, \mathbf{r} é o vetor de coordenadas espaciais ao redor do núcleo do átomo e ρ é a densidade eletrônica ao redor deste núcleo.

Negligenciando termos de correlação e de troca, levando em consideração apenas a interação eletrostática clássica para os elétrons ao redor de um núcleo, chega-se na **equação 56** para a energia total (clássica) dos elétrons ao redor do núcleo de um dado átomo (PARR; WEITAO, 1994):

$$E_{TF}[\rho] = C_F \int \rho^{\frac{5}{3}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - Z \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}|} d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (56)$$

A **equação 56** expressa a energia funcional de Thomas-Fermi total para um sistema atômico. Para o uso da **equação 56** moléculas, o segundo termo é apropriadamente modificado.

O modelo de Thomas-Fermi, embora muito simplificado por não ser útil quantitativamente na previsão de propriedades de átomos e moléculas na física da matéria condensada e na química, forma a base para o desenvolvimento de teorias modernas relacionadas à DFT tanto de átomos como de moléculas (PARR; WEITAO, 1994).

O desenvolvimento das teorias DFT atuais começaram com o surgimento dos teoremas fundamentais de Hohenberg e Kohn, em 1964. Tais teoremas permitem afirmar que o modelo de Thomas-Fermi é, na verdade, uma aproximação de uma teoria de maior exatidão a teoria do funcional da densidade ou, do inglês, *Density-Functional Theory (DFT)*.

Os teoremas de Hohenberg-Kohn afirmam que, na verdade, existe uma energia funcional exata da forma $E[\rho]$ e que existe também um princípio variacional exato, semelhante àquele apresentado para a teoria de Hartree-Fock, na **equação 21**. Dessa forma, pode-se obter propriedades eletrônicas e moleculares através da DFT, o que atualmente se confirma na previsão das propriedades físicas dos mais diversos tipos de sistemas moleculares.

4.4 MECÂNICA MOLECULAR

Mecânica molecular é o termo utilizado para descrever o conjunto de técnicas que fazem o uso de funções matemáticas, que possuem um caráter relativamente simples, para modelar a energia potencial presente em sistemas moleculares. Exemplos dessas funções incluem o potencial de Coulomb clássico e o do oscilador harmônico (ADCOCK; MCCAMMON, 2006).

Tipicamente, um modelo clássico da mecânica molecular é composto simplesmente por átomos modelados como esferas rígidas e ligações químicas, que são modeladas como molas. No caso de interações ligantes, o modelo clássico utilizado para descrever a energia potencial do sistema pode ser tomado a partir da lei de Hooke, enquanto que interações intermoleculares ou interatômicas não-ligantes podem ser modeladas através de funções matemáticas para a energia potencial intermolecular (ou interatômica), tal como a função potencial de Lennard-Jones (ADCOCK; MCCAMMON, 2006).

A primeira concepção do que se conhece hoje por dinâmica molecular, se deu por volta da década de 1950 dentro da física teórica, sendo considerado um dos trabalhos pioneiros neste ramo a simulação efetuada por Alder e Wainwright (1957), os quais utilizaram o modelo de esferas rígidas para a interação de átomos através de colisões perfeitamente elásticas. Com a evolução deste ramo científico, em 1976

conseguiu-se efetuar a primeira simulação de uma macromolécula usando uma função de energia potencial obtida empiricamente (ALDER; WAINWRIGHT, 1957; ADCOCK; MCCAMMON, 2006).

O uso da mecânica molecular para a modelagem de sistemas moleculares líquidos, tais como clorofórmio, acetonitrila, água, entre outros solventes, é possível graças ao uso da aproximação de Born-Oppenheimer, na qual assume-se que a densidade eletrônica ao redor de uma dada molécula pode se ajustar de modo quase que instantâneo a qualquer alteração na topologia dos núcleos que compõem o sistema (COELHO et al., 1999).

Um dos principais teoremas da mecânica molecular enuncia que a energia potencial total de uma molécula pode ser dividida em vários componentes, conforme mostrado na **equação 57**, na qual E_{total} é a energia potencial total da molécula, E_s a energia potencial do estiramento de suas ligações químicas, E_b é a energia potencial do dobramento angular, E_{vdW} é a energia de interação de Van der Waals, E_{tor} é a energia potencial de interações torcionais e E_{elec} é o componente para a energia em relação às interações eletrostáticas. Ao conjunto de todas essas funções dá-se o nome de campo de força empírico (COELHO et al., 1999; BOWEN; ALLINGER, 2007).

$$E_{total} = E_s + E_b + E_{vdW} + E_{tor} + E_{elec} \quad (57)$$

Uma importante função utilizada na descrição da estrutura de sistemas líquidos é chamada função de distribuição radial ou, simplesmente, RDF. Para um determinado soluto, esta função fornece a probabilidade de se encontrar um dado átomo de uma molécula de solvente a uma distância L , tal que $r \leq L < r + \Delta r$, de um átomo de referência do soluto, em comparação com a probabilidade de encontrar essa molécula no meio da solução, onde a densidade do solvente se torna uniforme e, portanto, a RDF torna-se igual a unidade. Assim, representando-se a RDF por $g(r)$, pode-se escrever, através da **equação 58**, que (LEACH, 2001):

$$\lim_{r \rightarrow \infty} g(r) = 1 \quad (58)$$

Uma das formas matemáticas apresentadas na literatura para a RDF é mostrada na **equação 59** (LEVINE; STONE; KOHLMAYER, 2011):

$$g(r) = \lim_{\Delta r \rightarrow 0} \frac{p(r)}{4\pi(N_{\text{pares}}/V)r^2\Delta r} \quad (59)$$

sendo que r é a distância entre um certo par de partículas, $p(r)$ é a média do número de pares de partículas, encontradas entre uma distância compreendida entre r e $r + \Delta r$, V é o volume total do sistema, e N_{pares} é o número de pares únicos de partículas, presentes em relação a um dado referencial, previamente determinado.

No caso onde não há átomos compartilhados entre dois dados conjuntos (seleções) de partículas dentro de um dado ensemble termodinâmico, N_{pares} é definido conforme a **equação 60** (LEVINE; STONE; KOHLMAYER, 2011):

$$N_{\text{pares}} = N_1 N_2 \quad (60)$$

sendo que N_1 é o número de partículas presentes no conjunto nomeado como sel_1 , que pode ser composto apenas por moléculas de soluto, e N_2 é o número de moléculas presentes no conjunto nomeado como sel_2 , que pode ser composto apenas por moléculas de solvente (LEVINE; STONE; KOHLMAYER, 2011).

No caso de um ensemble termodinâmico gerado a partir de métodos da mecânica molecular, a quantidade $p(r)$, na **equação 59**, é calculada, seguindo os postulados da mecânica estatística, como uma média sobre o ensemble que representa o sistema (BOWEN; ALLINGER, 2007).

Sendo o número de instantâneos presentes dentro de um dado ensemble gerado por dinâmica molecular finito, deve-se recorrer, em geral, para o cálculo de RDF ao método conhecido como histogramação (LEVINE; STONE; KOHLMAYER, 2011).

A importância da função de distribuição radial se dá, principalmente, na obtenção da primeira camada de solvatação ao redor de uma molécula de um determinado soluto, assim como para o cálculo de propriedades termodinâmicas, desde que se admita a aditividade das forças entre os pares de átomos ou moléculas, utilizados para sua obtenção (LEACH, 2001).

4.5 VOLTAMETRIA CÍCLICA E ELETROSSÍNTESE DE POLÍMEROS CONJUGADOS

A técnica eletroquímica chamada voltametria cíclica tem se tornado muito popular para estudos eletroquímicos iniciais dos mais diversos sistemas, mostrando-se muito útil na obtenção inicial de informações sobre reações de eletrodo consideradas mecanisticamente complicadas (BARD; FAULKNER, 2000). Além disso, em certas áreas de pesquisa, tal como no desenvolvimento de células solares orgânicas, esta técnica tem sido utilizada como padrão para caracterização de novos materiais obtidos, visto que a descoberta de novos materiais orgânicos, tais como polímeros e pequenas moléculas, abre uma nova abordagem para a fabricação de dispositivos fotovoltaicos orgânicos para a utilização em casos onde os dispositivos convencionais inorgânicos, de silício, não podem ser utilizados (LEONAT; SBÂRCEA; BRAÑZOI, 2013).

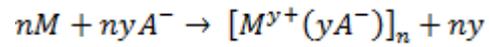
Na área da ciência dos materiais, a voltametria cíclica tem sido muito utilizada para fornecer uma estimativa da energia dos níveis HOMO e LUMO de moléculas orgânicas, visto que o conhecimento das energias de tais níveis é muito útil para a construção de dispositivos optoeletrônicos cada vez mais eficientes (BARD; FAULKNER, 2000). Para os semicondutores orgânicos, a energia do HOMO é proporcional à energia necessária para extrair um elétron de uma molécula, um processo de oxidação. Desta maneira, pode-se estimar a energia do HOMO de moléculas orgânicas conjugadas a partir do voltamograma cíclico de tais materiais, utilizando-se o potencial do eletrodo de trabalho onde ocorre o início do processo de oxidação de dado material, conhecido na literatura como *oxidation onset* (E_{ox}^{onset}) (BANKS; MORTIMER; MCINTOSH, 2015). Para se encontrar o *oxidation onset*, costuma-se traçar duas tangentes ao voltamograma cíclico obtido experimentalmente, estando uma delas localizada na linha de subida em direção à corrente de pico anódica. O potencial correspondente ao ponto onde tais tangentes se cruzam é estimado para corresponder ao E_{ox}^{onset} de uma dada molécula em estudo.

No caso da síntese de polímeros conjugados, embora, inicialmente, tais materiais tenham sido sintetizados por meio de rotas químicas, estudos

aprofundados em relação ao mecanismo de polimerização de tais compostos mostraram que estes também poderiam ser obtidos por meio de métodos eletroquímicos. Neste caso, a síntese eletroquímica é referida ao processo conhecido como polimerização oxidativa. A principal vantagem da síntese eletroquímica é que esta envolve a oxidação direta do monômero sobre a superfície de um eletrodo, pelo que não há necessidade do emprego de um agente oxidante, tal como persulfato de amônio, no meio reacional, o que possibilita uma maior pureza do material polimérico obtido. Além disso, tal método de síntese dispensa, na maioria das vezes, o uso de caros catalisadores. Devido ao fato do polímero ser depositado sobre a superfície do eletrodo de trabalho, existe certa comodidade no que diz respeito a análises posteriores de tal material, tanto no que diz respeito a técnicas eletroquímicas quanto em relação a técnicas espectroscópicas. Existe também a vantagem da deposição direta do filme polimérico sobre o substrato desejado, o que evita o uso de técnicas de deposição de filmes tais como spin-coating, *doctor blading*, etc (GVOZDENOVIC et al., 2014).

Baseando-se no conhecimento do mecanismo de síntese química via polimerização oxidativa, geralmente é aceito na literatura que a primeira etapa do mecanismo de polimerização eletroquímica é a formação de radicais catiônicos por meio da oxidação do monômero na superfície de um eletrodo de trabalho. Tais radicais catiônicos têm um papel crítico no resultado da polimerização eletroquímica. Se essas espécies forem muito reativas, poderão reagir com outros compostos presentes no eletrólito ou ainda reagir com outros monômeros em posições consideradas incorretas, gerando defeitos estruturais na cadeia polimérica. Por outro lado, se tais radicais catiônicos forem demasiadamente estáveis, poderão difundir a partir do eletrodo de trabalho antes de chegarem à etapa posterior à formação de tais radicais no mecanismo de polimerização, de modo que não haverá formação de filme polimérico sobre a superfície do eletrodo (GVOZDENOVIC et al., 2014).

No mecanismo de polimerização eletroquímica, na etapa posterior à formação dos radicais catiônicos, ocorre a formação de dímeros, envolvendo uma etapa de desprotonação e rearomatização. O crescimento do polímero se dá por oxidação adicional, com formação de novos cátions radicais e reações destes com monômeros que difundem a partir da solução até a superfície do eletrodo. A reação global para a polimerização eletroquímica de um monômero genérico M é apresentada, esquematicamente, abaixo:



sendo que M refere-se ao monômero utilizado, A refere-se à espécie dopante, cuja função é compensar a carga positiva inserida na cadeia polimérica através de um processo de oxidação e y é chamado grau de dopagem do polímero, que é definido como a proporção entre o número de cargas e o número de unidades monoméricas presentes na cadeia polimérica (GVOZDENOVIC et al., 2014).

5 METODOLOGIA

Neste trabalho, empregou-se os métodos de Hartree-Fock e DFT (B3LYP) para a pré-otimização e a otimização, respectivamente, da geometria molecular da molécula 3,6-bis(tiofen-2-il)-2,5-bis(alquil)pirrolo[3,4-c]pirrol-1,4(2H,5H)-diona (DPP2T). Com o método B3LYP, também se obtiveram informações acerca da estrutura eletrônica desta molécula. Fez-se o uso das bases 6-31++G(d,p) e 6-31G(d,p) para execução de cada um dos cálculos.

De forma a comparar a energia da transição HOMO-LUMO, obtida por meio de cálculos teóricos, com um valor experimental de referência, efetuou-se a medida do espectro de absorção na região do UV-visível da molécula DPP2T. Para a obtenção de tal espectro, utilizou-se um espectrofotômetro Varian, modelo Carry 50Conc. Efetuou-se a leitura do espectro em uma janela de 250 nm até 700 nm. O solvente utilizado para solubilização do monômero foi o clorofórmio.

Os ensaios de voltametria cíclica foram realizados em uma célula eletroquímica de três eletrodos, empregando-se uma lâmina de platina como eletrodo de trabalho, outra lâmina semelhante como contra-eletrodo e o eletrodo Ag/AgCl(KCl sat.) sendo usado como eletrodo de referência. Todos os reagentes empregados neste trabalho foram de grau analítico, sendo utilizados sem qualquer tratamento prévio. Como meio reacional utilizou-se uma solução 0,05 mol/L de perclorato de lítio (LiClO₄ em uma mistura de clorofórmio e acetonitrila, nas proporções de 2:1 em volume destes solventes, respectivamente. Em 10 mL desse meio reacional, dissolveu-se cerca de 0,0110 g da molécula DPP2T. Após isso, executou-se uma varredura de potencial, iniciando-se tal varredura na direção anódica. Começou-se a mesma em um potencial de 0 V indo até um potencial de 2,0 V vs Ag/AgCl(KCl sat.). Após se atingir o potencial de 2,0 V, retornou-se, na direção catódica, até o potencial inicial de 0 V fechando, desta forma, um ciclo voltamétrico. Tal ciclo foi repetido por sete vezes, registrando-se somente o terceiro e o último ciclo. Posteriormente, com os dados coletados através da voltametria cíclica, estimou-se o valor da energia do HOMO da molécula DPP2T, utilizando o potencial conhecido como *oxidation onset* da molécula.

Nos experimentos em que se buscou testar a possibilidade de eletrossíntese de um polímero conjugado baseado na molécula DPP2T, utilizou-se o mesmo meio

reacional descrito para a execução dos ensaios de voltametria cíclica. A concentração da molécula DPP2T foi mantida no mesmo valor pois, ao testar-se a solubilidade de maiores quantidades dessa molécula no meio reacional empregado nestes experimentos, verificou-se que a mesma precipita e seu comportamento eletroquímico se mantém o mesmo, quer se utilize 0,0110 g do monômero ou uma solução saturada com o mesmo. Após o preparo do meio reacional, efetuaram-se diversos ensaios eletroquímicos visando a eletropolimerização da molécula DPP2T, tais como voltametria cíclica, cronoamperometria e cronopotenciometria. Detalhes em relação aos parâmetros eletroquímicos, tais como velocidade de varredura, pulso de corrente ou potencial aplicado ao eletrodo de trabalho, tempos de medida, entre outros, são detalhados na seção de resultados e discussão, através da legenda ou do texto que antecede cada um dos gráficos obtidos por meio de tais técnicas.

Para o cálculo da densidade de spin dos cátions radicais de moléculas baseadas em dicetopirrólopirrol (DPP), utilizou-se o nível de teoria UB3LYP/3-21G, empregando a análise populacional de Mulliken para a obtenção da densidade total de spin sobre os átomos de cada uma das moléculas estudadas.

Para a execução da simulação da molécula DPP2T em fase líquida, construiu-se uma caixa cúbica de 32,000 Å de lado, utilizando-se 246 moléculas de clorofórmio em seu interior. A molécula DPP2T, cuja geometria foi otimizada no vácuo, em um nível de teoria B3LYP/6-31++G(d,p), foi fixada no centro da caixa de solvente e mantida em sua posição inicial durante toda a dinâmica molecular. O campo de forças utilizado para todas as simulações que utilizaram a mecânica molecular nesse trabalho foi o MMFF94.

De forma a equilibrar, termodinamicamente, o sistema construído conforme descrito no parágrafo anterior, efetuou-se uma etapa de termalização, em um ensemble NpT, cuja duração foi de 5,0 ns. Após essa etapa, efetuou-se 3,0 ns de dinâmica molecular neste mesmo ensemble. A temperatura de simulação utilizada foi 298 K, enquanto que a pressão foi fixada em 1,0 atm. Para controle da temperatura, utilizou-se o termostato de Andersen, enquanto que para controle da pressão utilizou-se o barostato de Berendsen. O passo de tempo entre cada etapa dinâmica foi fixado em 1,0 fs, utilizando-se, para integração das equações de movimento do sistema, o algoritmo de Verlet.

Após a conclusão da etapa de dinâmica molecular e a verificação de que o sistema se encontrou devidamente termalizado, calculou-se a função de distribuição

radial dos centros de massa das moléculas do solvente (clorofórmio), em relação ao centro de massa da molécula DPP2T, a qual é também conhecida como função de distribuição de pares. Essa função foi traçada com o objetivo de se obter o raio da primeira esfera de solvatação, em clorofórmio, da molécula DPP2T.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 MÉTODOS QUANTO-MECÂNICOS NO VÁCUO

As geometrias otimizadas a um nível de teoria DFT utilizando o funcional híbrido B3LYP, com as bases 6-31++G(d,p) e 6-31G(d,p), são apresentadas, respectivamente, nas **Figuras 1** e **2**. Nessas figuras, em vermelho representam-se os átomos de oxigênio, em azul os átomos de nitrogênio, em cinza os átomos de carbono, em amarelo os átomos de enxofre e, em branco, os átomos de hidrogênio.

De forma a verificar se as geometrias obtidas nas **Figuras 1** e **2** se encontram, de fato, localizadas em um ponto de mínimo em suas respectivas superfícies de energia potencial, calcularam-se as frequências vibracionais para tais geometrias moleculares no estado fundamental, em uma aproximação harmônica, obtendo-se como resultado, que todas as frequências foram positivas. Portanto, pode-se garantir que as geometrias são, de fato, as de menor energia para o nível de teoria utilizado em cada um dos cálculos efetuados.

Figura 1. Geometria molecular obtida para a molécula DPP2T em um nível de teoria B3LYP/6-31++G(d,p).

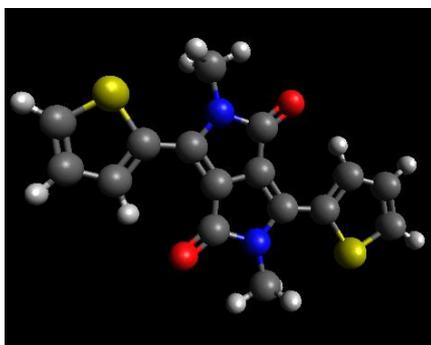
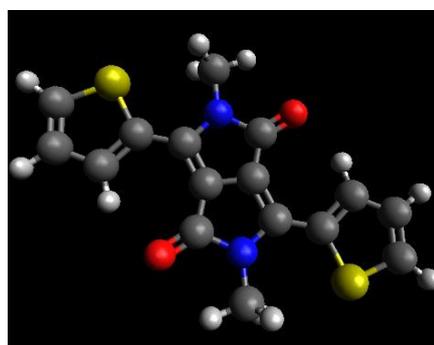


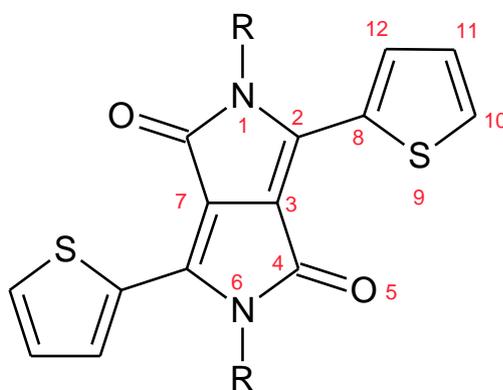
Figura 2. Geometria molecular obtida para a molécula DPP2T em um nível de teoria B3LYP/6-31G(d,p).



Fonte: autoria própria.

Os comprimentos das ligações químicas obtidos, teoricamente, para ambas as geometrias apresentadas nas **Figuras 1 e 2** são mostrados na **Tabela 2**. Nesta tabela também são exibidos, para fins de comparação, dados experimentais adquiridos por Mizuguchi et al. (1992) e por Allen et al. (1987), através de difração de raios-x. Para a compreensão dos dados apresentados na **Tabela 2**, o leitor deve se guiar através do esquema indicado na **Figura 3**.

Figura 3. Estrutura molecular para a molécula DPP2T.



Fonte: autoria própria.

Tabela 2. Dados para os comprimentos das ligações químicas, obtidos para cada uma das geometrias apresentadas nas **Figuras 1 e 2**, em comparação com dados experimentais apresentados na literatura.

Ligação	B3LYP/6-31++G(d,p)	B3LYP/6-31G(d,p)	Experimental*
C2-C3	1,39628	1,39485	1,371
C3-C4	1,44408	1,44431	1,453
C4-O5	1,23178	1,22927	1,226
C4-N6	1,43461	1,43598	1,422
C8-S9	1,76352	1,76376	1,712
C10-C11	1,39067	1,38827	1,362
C11-C12	1,41657	1,41569	1,424

*Fonte: (ALLEN et al., 1987; MIZUGUCHI et al., 1992)

Através dos dados apresentados na **Tabela 2**, nota-se que as geometrias moleculares calculadas, em relação aos comprimentos das ligações químicas, se

encontram em acordo com os resultados experimentais apresentados por Allen et al. (1987) e Mizuguchi et al (1992), visto que os métodos DFT tendem a fornecer comprimentos de ligação um pouco mais longos, em alguns casos, que aqueles obtidos experimentalmente. O erro percentual máximo entre dos dados calculados e experimentalmente obtidos foi de 4%.

O ângulo diedro presente entre os anéis laterais de tiofeno e a unidade central DPP, para cada uma das geometrias expostas nas **Figuras 1 e 2**, são apresentados na **Tabela 3**. Nesta tabela, apresentam-se, também, os dados experimentais obtidos por Naik et al. (2012), para fins de comparação.

Tabela 3. Valores do ângulo diedro S-C-C-N para molécula DPP2T.

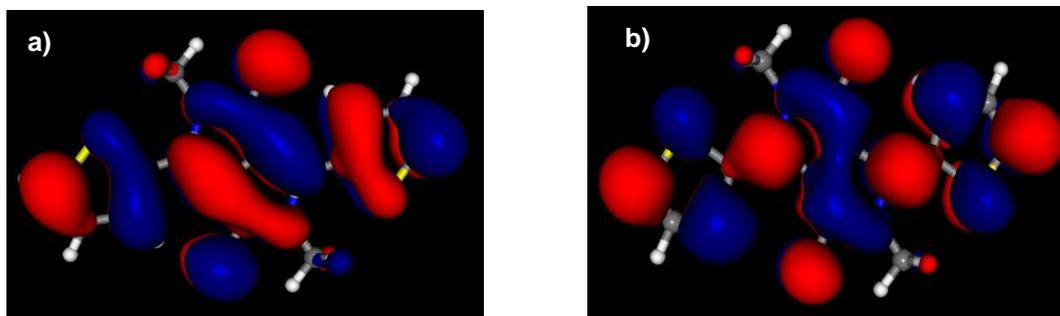
Nível de teoria ou experimento	B3LYP/6-31++G(d,p)	B3LYP/6-31G(d,p)	DRX*
Ângulo diedro S9-C8-C2-N1/°	0,007	-0,020	6,37

*Fonte: (NAIK et al., 2012)

A partir das informações apresentadas na **Tabela 3**, observa-se que os ângulos diedros calculados para a molécula DPP2T não estão em acordo com o observado experimentalmente por Niak et al. (2012). Isso pode ser justificado pelo fato de os estudos experimentais terem sido realizados com moléculas no estado sólido, enquanto que os cálculos teóricos foram efetuados no vácuo, sem levar em consideração interações intermoleculares. Uma melhoria nos cálculos poderia ser obtida através do uso do método MP2, mas isto vai além do escopo e objetivos deste trabalho.

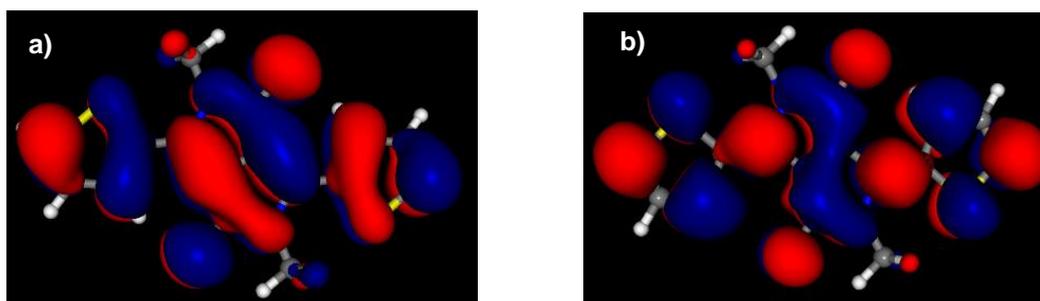
Em relação à estrutura eletrônica da molécula DPP2T, nas **Figuras 4 e 5** mostram-se os orbitais moleculares de fronteira, respectivamente, o orbital molecular de Kohn-Sham ocupado de maior energia (HOMO) e o orbital molecular de Kohn-Sham desocupado de menor energia (LUMO). Na **Tabela 4**, expõem-se os autovalores de energia referentes a tais orbitais moleculares de fronteira apresentados nas **Figuras 4 e 5**.

Figura 4. Orbitais moleculares de fronteira calculados através do método **B3LYP/6-31++G(d,p)**: (a) HOMO (orbital 85) e (b) LUMO (Orbital 86). Em vermelho, representa-se a região onde a função de onda apresenta sinal negativo e, em azul, a região onde a função de onda apresenta sinal positivo. *Isosurface*: 0.01



Fonte: autoria própria.

Figura 5. Orbitais moleculares de fronteira calculados através do método **B3LYP/6-31G(d,p)**: (a) HOMO (orbital 85) e (b) LUMO (Orbital 86). Em vermelho, representa-se a região onde a função de onda apresenta sinal negativo e, em azul, a região onde a função de onda apresenta sinal positivo. *Isosurface*: 0.01.



Fonte: autoria própria.

Tabela 4. Energia dos orbitais moleculares de fronteira calculados por meio do método B3LYP com as bases 6-31G(d,p) e 6-31++G(d,p).

Orbital	Energia/eV	
	B3LYP/6-31G(d,p)	B3LYP/6-31G++(d,p)
HOMO	-4,972	-5,279
LUMO	-2,518	-2,830
Diferença de energia (<i>band gap</i>)/eV	2,454	2,449

Fonte: autoria própria.

Nota-se que ambos os orbitais HOMO e LUMO, apresentados nas **Figuras 5 e 6**, apresentam simetria do tipo π . Além disso, comparando-se tais figuras com aquelas apresentadas no trabalho de Dhar et al. (2014), percebe-se que a densidade eletrônica do HOMO se encontra distribuída de maneira uniforme entre o doador tiofeno e a unidade aceitadora de elétrons DPP, o que é um indicativo de um forte acoplamento entre as porções doadora e aceitadora da molécula, segundo Dhar e colaboradores (DHAR et al., 2014).

No trabalho escrito por Zhang e Musgrave (2007), os autores investigaram quão estritamente os autovalores de energia para o orbital molecular de Kohn-Sham ocupado de maior energia (HOMO) e para o orbital molecular desocupado de mais baixa energia (LUMO), de onze funcionais de DFT, correspondem, respectivamente, ao negativo do potencial de ionização e às afinidades eletrônicas de um conjunto de moléculas-teste. Os autores relatam também a exatidão média apresentada pelos funcionais investigados na estimativa da diferença de energia HOMO-LUMO, usando tanto métodos DFT dependentes como independentes do tempo.

Em relação ao funcional B3LYP, Zhang e Musgrave (2007) puderam perceber que o erro absoluto médio na estimativa do potencial de ionização de espécies moleculares, diretamente a partir do negativo do valor da energia HOMO calculada com o uso deste funcional, fica em torno de 3,10 eV, sendo que tal funcional, em geral, subestima a energia do HOMO em relação ao potencial de ionização obtido experimentalmente. Já em relação à energia LUMO, todos os funcionais de DFT analisados pelos autores falharam na obtenção da afinidade eletrônica do conjunto de moléculas investigadas a partir de tal energia.

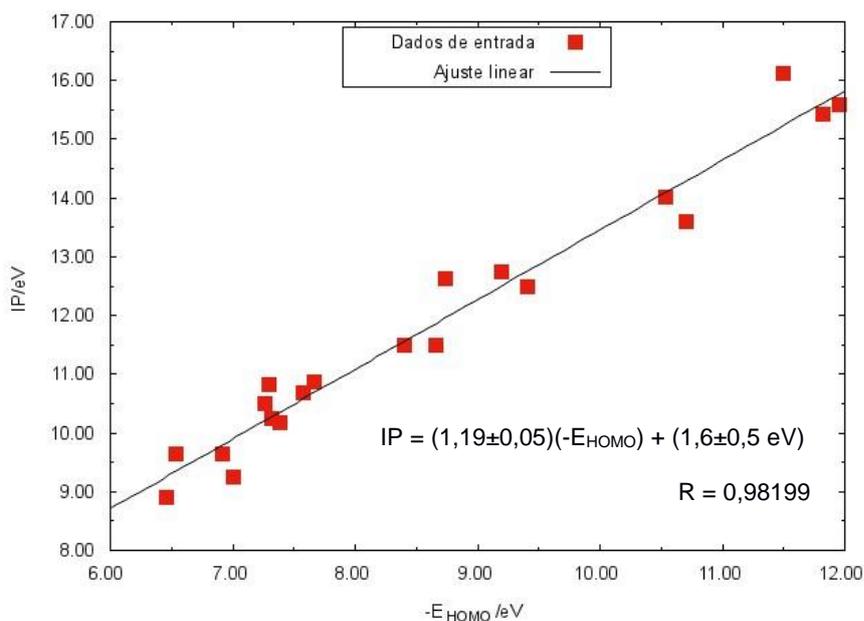
No que concerne aos métodos DFT híbridos não dependentes do tempo, Zhang e Musgrave (2007) notaram, ainda, que em muitos casos estes se apresentaram como não acurados na previsão do *gap* de energia HOMO-LUMO para as moléculas estudadas em seu trabalho. Os autores indicam que, para avaliar se o valor obtido para o *gap* através da subtração entre os valores de energia HOMO e LUMO é confiável, deve-se efetuar um cálculo TDDFT (ZHANG; MUSGRAVE, 2007).

Embora o potencial de ionização de uma dada molécula ou íon não possa ser previsto, com exatidão, de forma direta a partir do autovalor de energia do HOMO, observa-se que existe correlação entre este potencial e tal autovalor, quando obtido

por meio do funcional híbrido B3LYP (ZHAN; NICHOLS; DIXON, 2003; ZHANG; MUSGRAVE, 2007).

Feitas as observações acima, em relação às limitações do DFT para a previsão do potencial de ionização de espécies químicas a partir do negativo do autovalor de energia do HOMO, construiu-se, de forma semelhante ao procedimento efetuado por Zhang e Musgrave (2007), o gráfico apresentado na **Figura 6**, que relaciona o potencial de ionização, medido experimentalmente para as espécies químicas apresentadas na **Tabela 5**, com o negativo do autovalor de energia para o HOMO calculado para tais espécies em um nível de teoria B3LYP/6-31++G(d,p).

Figura 6. Potencial de Ionização, obtido experimentalmente, em função do valor absoluto para a energia do HOMO, calculada através do método B3LYP/6-31++G(d,p), para as espécies químicas apresentadas na **Tabela 5**.



Fonte: autoria própria.

Utilizando o gráfico apresentado na **Figura 6**, juntamente com sua equação de ajuste linear, estima-se que o potencial de ionização, em estado gasoso, esperado para a molécula DPP2T, cujo autovalor de energia do HOMO foi igual a -5,279 eV, em um nível de teoria B3LYP/6-31++G(d,p), seja igual a $7,9 \pm 0,6$ eV.

Tabela 5. Potenciais de ionização obtidos experimentalmente para diversas espécies químicas e os respectivos valores para o negativo da energia do HOMO de tais espécies, calculados em um nível de teoria B3LYP/6-31++G(d,p).

Espécie Química Analisada	$-E_{\text{HOMO}}/\text{eV}$ (Calculado)	Potencial de Ionização/eV (Experimental)*	Potencial de ionização (Calculado)/eV	Erro absoluto/eV (Após a correção)
C ₂ H ₄	7,571844	10,61	10,68	0,07
C ₄ H ₂	7,380820	10,38	10,17	0,21
C ₄ H ₄ O	6,459986	9,29	8,90	0,39
C ₆ H ₆	7,010201	9,94	9,25	0,69
CH ₃ CHO	7,321771	10,31	10,24	0,07
CH ₃ NH ₂	6,538355	9,38	9,65	0,27
CH ₄	10,708230	14,34	13,60	0,74
C ₂ H ₂	8,657851	11,90	11,49	0,41
CO	10,537610	14,14	14,01	0,13
H ₂ CCO	6,914689	9,83	9,64	0,19
H ₂ CO	7,661642	10,72	10,88	0,16
H ₂	11,82553	15,67	15,43	0,24
H ₂ O	8,738397	12,00	12,62	0,62
H ₂ S	7,266804	10,25	10,50	0,25
HCl	9,192555	12,54	12,74	0,20
HCOOH	8,405601	11,60	11,50	0,10
HF	11,492730	15,28	16,12	0,84
N ₂	11,950160	15,82	15,58	0,24
NH ₃	7,299730	10,29	10,82	0,53
SO ₂	9,410518	12,80	12,50	0,30

*Fonte: (ZHANG; MUSGRAVE, 2007)

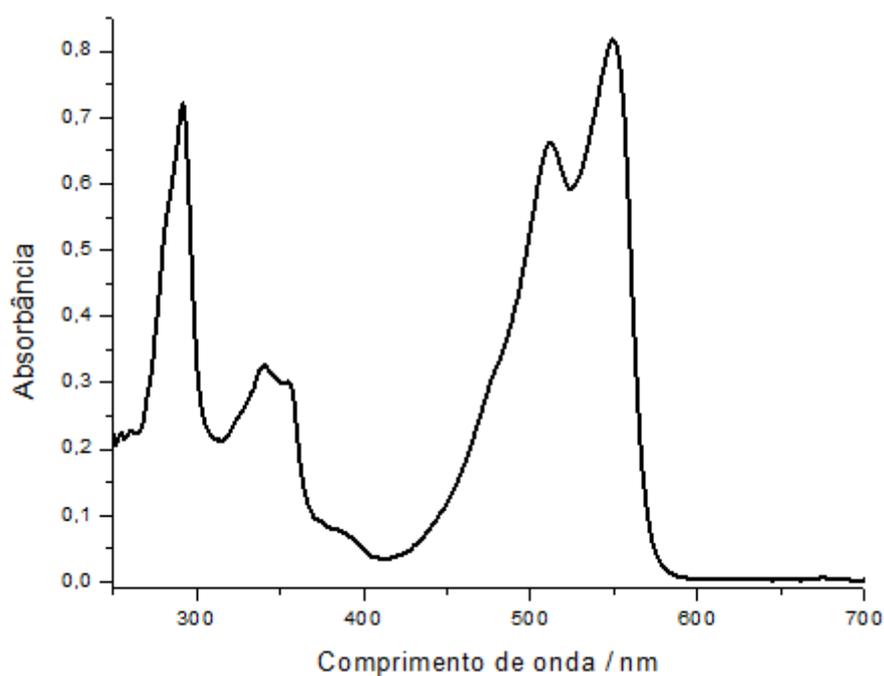
Para o cálculo da energia de excitação HOMO→LUMO da molécula DPP2T, utilizou-se o método TD-B3LYP. Os resultados obtidos por meio dos níveis de teoria TD-B3LYP/6-31G(d,p) e TD-B3LYP/6-31++G(d,p) são apresentados na **Tabela 6**. Na mesma tabela, também é apresentado o valor obtido experimentalmente pelo autor e colaboradores, a partir da espectroscopia de absorção na região do visível, para a energia da transição HOMO→LUMO da molécula DPP2T. O espectro obtido, conforme descrito na seção de metodologia, página 37, é apresentado na **Figura 7**.

Tabela 6. Energia de excitação HOMO→LUMO, calculada para a molécula DPP2T através do método B3LYP dependente do tempo e seu respectivo valor experimental.

Nível de teoria	Energia do <i>gap</i> /eV
TD-B3LYP/6-31++G(d,p)	2,385
TD-B3LYP/6-31G(d,p)	2,412
Experimental	2,258

Fonte: autoria própria.

Figura 7. Espectro UV-vis obtido para a molécula DPP2T em clorofórmio.



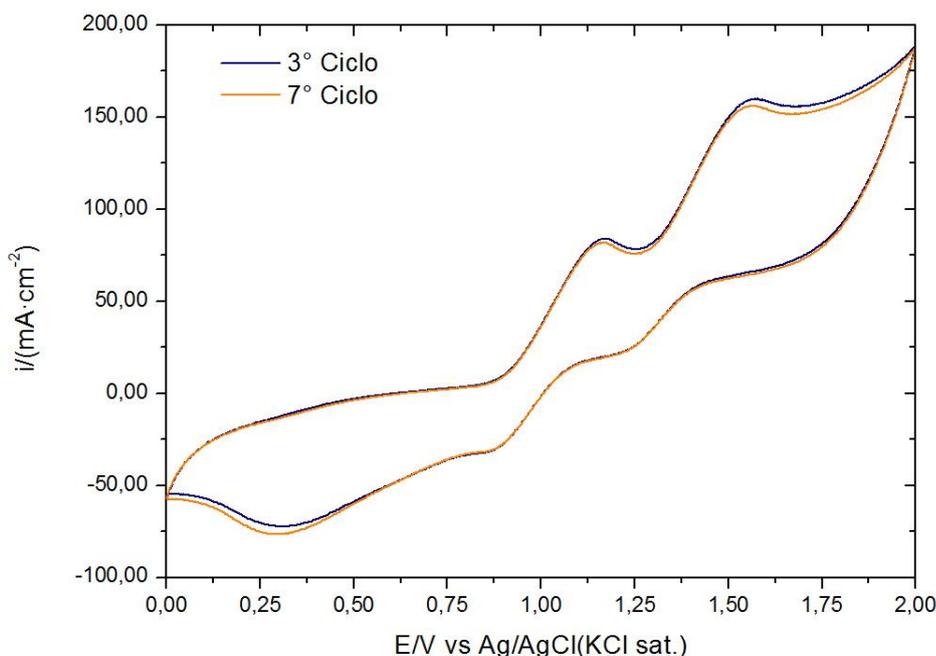
Fonte: autoria própria.

6.2 ANÁLISE DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DA MOLÉCULA DPP2T

Conforme descrito brevemente na seção de metodologia deste trabalho, efetuaram-se ensaios de voltametria cíclica da molécula DPP2T, visando a obtenção de seus respectivos potenciais de redução. Na **Figura 8** apresenta-se um dos voltamogramas cíclicos obtidos nesses ensaios, a uma velocidade de varredura de

50 mV/s. Em tal voltamograma, efetuaram-se um total de sete ciclos, armazenando o terceiro e o último, respectivamente.

Figura 8. Voltamogramas cíclicos (3^o e 7^o ciclos) obtido para a molécula DPP2T obtidos a uma velocidade de varredura de 50 mV/s.



Fonte: autoria própria

Ao se analisar o gráfico apresentado na **Figura 8**, nota-se a presença de dois processos de oxidação, quando o potencial do eletrodo de trabalho é varrido na direção anódica. O potencial de pico anódico de um destes processos se encontra localizado em, aproximadamente, 1,150 V vs Ag/AgCl(KCl sat.) e do outro, em 1,560 V vs Ag/AgCl(KCl sat.). Ao processo de oxidação que ocorre em 1,150 V vs Ag/AgCl(KCl sat.), atribui-se a formação de um cátion radical, enquanto que ao processo que ocorre em 1,560 V vs Ag/AgCl, atribui-se a formação de um dicátion sobre a superfície do eletrodo de trabalho (AKBAYRAK; ÖNAL, 2016).

Através do potencial onde ocorre o início da oxidação da molécula DPP2T e com o uso da **equação 57**, calculou-se a estimativa da energia do HOMO da molécula DPP2T através do método da voltametria cíclica (LEONAT; SBÂRCEA; BRAÑZOI, 2013). Este valor ficou estimado em -5,314 eV, resultado que se aproxima muito do valor obtido teoricamente para a energia do HOMO em um nível

de teoria B3LYP/6-31++G(d,p), cujo valor foi apresentado na **Tabela 4** deste trabalho.

$$E(HOMO) = -e(E_{ox}^{onset} + 4,4 V \text{ vs } Ag/AgCl) \quad (57)$$

Na **equação 57**, E_{ox}^{onset} é o potencial aplicado ao eletrodo de trabalho onde ocorre o início da oxidação da molécula DPP2T.

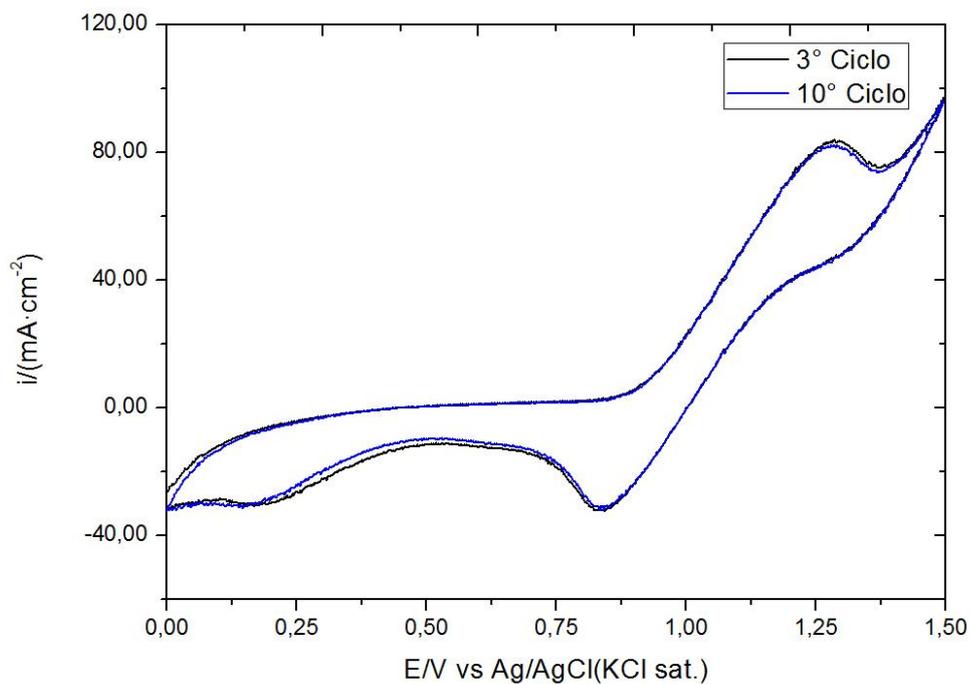
Para estimar os níveis de energia de moléculas orgânicas através da técnica de voltametria cíclica, nota-se, no caso do HOMO, que nenhuma carga será removida da molécula até que o potencial anódico aplicado ao eletrodo de trabalho corresponda, no mínimo, à energia associada a este orbital molecular. À medida que a tensão aplicada ao eletrodo de trabalho aumenta, mais e mais níveis de energia vão sendo esvaziados. Entretanto, para correlacionar os processos eletroquímicos com a energia do HOMO, é necessário que tais processos sejam capazes de manter a estrutura original da molécula que se esteja interessado, ou seja, esta não pode sofrer degradação. A injeção de carga na molécula deve apenas convertê-la em um íon. Devido a estes fatos, costuma-se empregar para o cálculo da energia do HOMO o potencial onde ocorre o início da oxidação da molécula, assumindo-se que a molécula de interesse não sofre grandes perturbações estruturais e, portanto, o uso da **equação 57** é aceitável e válido para a estimativa da energia HOMO de uma dada espécie molecular, segundo o teorema de Koopman (MICARONI; NART; HÜMMELGEN, 2003).

Após a aquisição do voltamograma cíclico da molécula DPP2T, efetuaram-se diversos ensaios visando a obtenção de um polímero conjugado, eletrossintetizado a partir da mesma. Um dos voltamogramas cíclicos obtidos durante tais ensaios de eletropolimerização é apresentado na **Figura 9**. Em tal voltamograma, varreu-se o potencial do eletrodo, a uma velocidade de 50 mV/s, em uma janela de potencial de 0 V até 1,50 V vs Ag/AgCl(KCl sat.), efetuando-se dez ciclos e salvando o terceiro e o último ciclo.

Conforme pode ser visto no gráfico da **Figura 9**, através do uso da técnica potenciodinâmica de voltametria cíclica não houve formação de filme polimérico na superfície do eletrodo de trabalho.

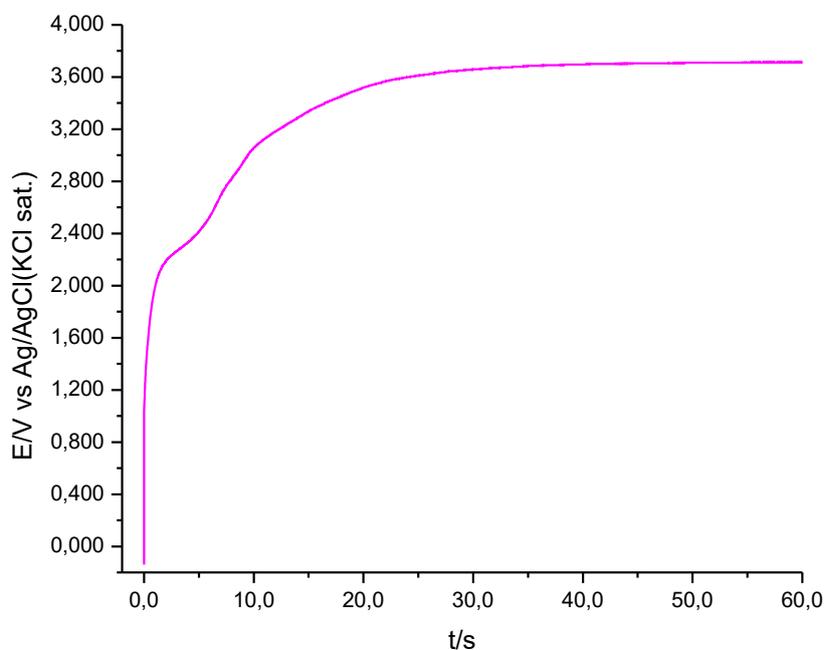
Com o objetivo de verificar a possibilidade de obtenção de um filme polimérico através de métodos galvanostáticos, utilizou-se a técnica de cronopotenciometria. Para a realização de tal técnica, aplicou-se um pulso de corrente de 0 a 1,0 mA entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo da célula eletroquímica, medindo-se o potencial do eletrodo de trabalho, em função do tempo, em relação ao eletrodo de referência Ag/AgCl(KCl sat.). A corrente foi aplicada por um intervalo de tempo de 60 s. O perfil cronopotenciométrico obtido é apresentado na **Figura 10**.

Figura 9. Voltamogramas cíclicos (3^o e 10^o ciclos) obtidos durante os ensaios de polimerização eletroquímica da molécula DPP2T, a uma velocidade de varredura de 50 mV/s, utilizando como eletrodo de trabalho uma placa de platina.



Fonte: autoria própria.

Figura 10. Perfil cronopotenciométrico obtido durante ensaios de eletropolimerização galvanostáticos, para a molécula DPP2T, utilizando-se um pulso de corrente de 0 a 1,0 mA durante 60 s. Área do eletrodo: 1,0 cm².

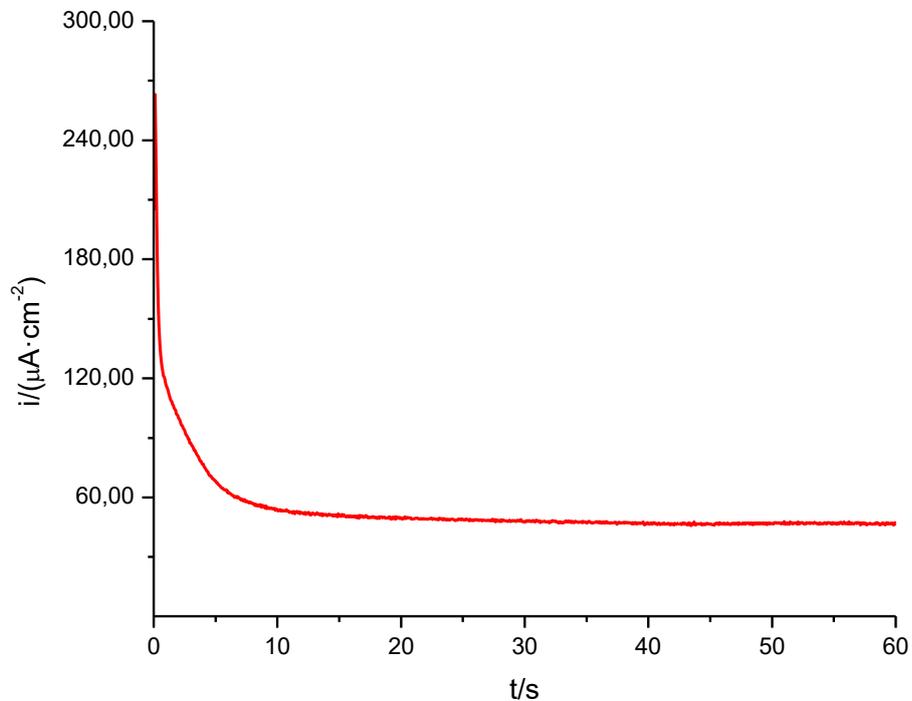


Fonte: autoria própria.

Ao final do experimento galvanostático, cujo resultado é apresentado na **Figura 10**, verificou-se que também não houve formação de filme polimérico na superfície do eletrodo de trabalho da célula eletroquímica utilizada.

Como uma nova tentativa de eletropolimerização da molécula DPP2T, recorreu-se aos métodos eletroquímicos potenciostáticos, em especial a cronoamperometria. Para a realização do ensaio cronoamperométrico, utilizou-se um pulso de potencial de 0 a 1,30 V vs Ag/AgCl. O resultado obtido durante o experimento cronoamperométrico é apresentado na **Figura 11**.

Figura 11. Resultados obtidos durante os ensaios buscando a eletrossíntese de um polímero conjugado, a partir da molécula DPP2T, utilizando a técnica de cronoamperometria. Pulso de potencial utilizado: de 0 a 1,30 V vs Ag/AgCl(KCl sat.).



Fonte: autoria própria.

Ao término do ensaio cronoamperométrico, verificou-se que na superfície do eletrodo de trabalho também não houve a formação de filme polimérico a partir da molécula DPP2T, resultado também verificado nos demais experimentos eletroquímicos efetuados neste trabalho. Assim, faz-se necessária a busca por uma explicação acerca do comportamento eletroquímico verificado em todos os experimentos apresentados acima.

De modo a detalhar, da forma mais completa possível, prováveis explicações em relação aos resultados verificados acima, na seção 6.3 são apresentadas discussões quanto ao comportamento eletroquímico da molécula DPP2T, tanto nos ensaios constatados nesta seção como em outros trabalhos pesquisados na literatura. Através de tais discussões, buscou-se um esclarecimento concebível para o fato verificado de a molécula DPP2T não formar filme polimérico sobre a superfície do eletrodo de trabalho utilizado nesta pesquisa.

6.3 ANÁLISE DA REATIVIDADE DA MOLÉCULA DPP2T FRENTE À POLIMERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

Ao se investigar informações na literatura acerca de metodologias envolvendo ensaios de eletropolimerização de moléculas baseadas em dicetopirrolpirrol, averiguou-se que na maioria dos casos são utilizados, na célula eletroquímica, solventes organoclorados e levemente polares como meio reacional, tais como diclorometano e clorofórmio. O motivo para a utilização destes solventes é que moléculas baseadas em DPP são, usualmente, pouco solúveis em solventes correntemente utilizados em laboratórios de eletroquímica, tais como o carbonato de propileno e a acetonitrila. Isso, inclusive, foi verificado pelo autor deste trabalho, ao tentar dissolver, completamente, a quantidade de substância necessária para obter concentrações em torno de 0,1 mol/L de DPP2T, tanto em acetonitrila como em carbonato de propileno ou em misturas de acetonitrila e clorofórmio. Uma das limitações dos solventes organoclorados, todavia, é que eles não são capazes de dissolver eletrólitos de custo acessível, tais como o perclorato de lítio, perclorato de sódio, entre outros (AKBAYRAK; ÖNAL, 2016).

Dentre os eletrólitos utilizados para reações eletroquímicas em solventes organoclorados, é extremamente comum o uso de sais derivados de compostos quaternários de amônio, tal como o hexafluorofosfato de tetrabutílamônio (TBAPF₆), assim como outros eletrólitos de mesma natureza (JANZ, 1972). Contudo, no caso deste trabalho, a necessidade de tais eletrólitos inviabilizou tentativas de eletropolimerização da molécula DPP2T em solventes organoclorados sem o uso de uma mistura destes com outros solventes, visto que o laboratório de materiais eletroativos (LAMEL) não possui disponibilidade de sais quaternários de amônio atualmente.

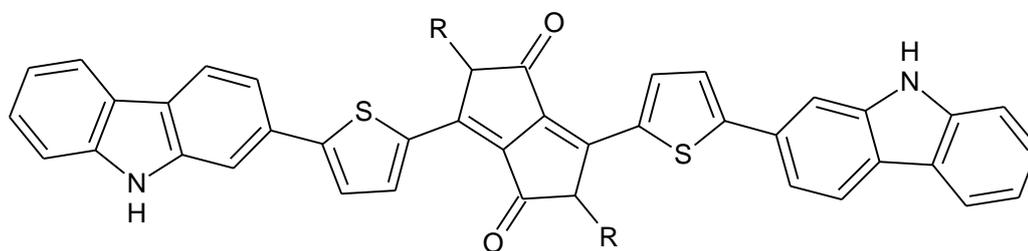
Assim, em relação à molécula DPP2T, conforme pode ser visto na seção 6.2 deste trabalho, diversas tentativas de polimerização eletroquímica foram efetuadas. Devido ao fato de o LAMEL não possuir disponibilidade de sais quaternários de amônio, a única possibilidade encontrada pelo autor deste trabalho como alternativa para a execução de ensaios de polimerização eletroquímica foi o uso de um meio reacional composto por uma mistura de clorofórmio e acetonitrila, no qual é possível a solubilização do sal perclorato de lítio, disponível no LAMEL, assim como a

solubilização parcial da molécula DPP2T, embora se verifique que a medida que se aumenta a quantidade de acetonitrila presente em tal meio reacional, se reduz a solubilidade da molécula DPP2T neste.

Embora diversos ensaios de polimerização eletroquímica tenham sido efetuados, constatou-se na seção 6.2 que em todos os ensaios não se atingiu êxito na obtenção de um filme polimérico através métodos eletroquímicos.

Uma pergunta investigativa no tocante da reatividade de moléculas baseadas em DPP é a seguinte: por quais motivos a molécula DPP2T não foi capaz de formar um filme polimérico, através de eletrossíntese, sendo que a molécula DPP2T2Cz, cuja estrutura é apresentada na **Figura 12**, formou, no trabalho de Akbayrak e Önal (2016), um polímero espesso e com propriedades eletrocromáticas? A concentração do monômero presente, assim como a composição do meio reacional, interferem na formação de um filme polimérico sobre a superfície do eletrodo de trabalho utilizado? Como a estrutura eletrônica dos cátions radicais, gerados a partir da oxidação de moléculas baseadas em DPP, afeta a reatividade dessas moléculas? Onde está a chave para o desenvolvimento de materiais que respondam sensivelmente à polimerização eletroquímica? Baseando-se nessas perguntas, buscou-se utilizar os métodos da mecânica quântica para elucidar, quando possível, alguns desses questionamentos, assim como foram usadas explicações baseadas no conceito propriedade-estrutura após a leitura de diversos trabalhos científicos específicos da área de eletroquímica de polímeros.

Figura 12. Estrutura química da molécula DPP2T2Cz.



Fonte: (AKBAYRAK; ÖNAL, 2016)

Em relação à composição do meio reacional empregado em ensaios de polimerização eletroquímica, sabe-se que o solvente utilizado para solubilização do monômero e do eletrólito suporte deve minimizar reações nucleofílicas. Constata-se

que, via de regra, solventes apróticos demonstram-se melhores que solventes próticos na preparação de diversos polímeros conjugados através de oxidação eletroquímica. No caso de solventes nucleofílicos, tais como a dimetilformamida e o dimetil-sulfóxido, verifica-se que a polimerização só pode ocorrer caso seja adicionado à célula eletroquímica um ácido prótico (SABOURAUD; SADKI; BRODIE, 2000).

Um outro problema que pode surgir durante a preparação eletroquímica de polímeros conjugados é a presença de água no meio reacional. Sabe-se que solventes organoclorados, como o clorofórmio, têm menor afinidade pela água que a acetonitrila, que é altamente miscível em H₂O. Assim, a acetonitrila é capaz de absorver água até mesmo da própria umidade presente na atmosfera, enquanto que solventes organoclorados tem menor tendência a efetuar tal absorção.

A presença de água no meio reacional, durante ensaios de polimerização eletroquímica, pode impactar drasticamente a cinética do processo de eletrossíntese de polímeros conjugados. No caso da acetonitrila, sendo as moléculas de água muito mais polares que as moléculas desse solvente orgânico, estas podem agir estabilizando demasiadamente os cátions radicais formados no decurso da oxidação eletroquímica de um dado monômero. Tal estabilização pode levar a uma baixa reatividade do cátion radical, o que conduz à formação de produtos solúveis em vez de polímeros sobre a superfície do eletrodo de trabalho. (SABOURAUD; SADKI; BRODIE, 2000).

Embora a água possa ser prejudicial às reações de polimerização eletroquímica, dependendo do monômero que se esteja utilizando, apura-se na literatura que, no caso da preparação do polipirrol, a utilização de acetonitrila totalmente seca leva a um polímero parcialmente conjugado e pobremente condutor, o qual passiva a superfície do eletrodo após sua eletrodeposição. Nesse caso, a presença de uma pequena quantidade de água no meio reacional faz-se necessária, visto que, sua adição à acetonitrila, produz um efeito favorável à obtenção de um polímero com propriedades condutoras melhoradas, em relação àquele obtido em acetonitrila completamente anidra. Tal efeito favorável da água decorre da sua basicidade mais forte que a do pirrol podendo, portanto, abstrair os prótons liberados durante a reação de eletropolimerização, o que impede a quebra de conjugação do polímero e, portanto, leva a um material com propriedades condutoras melhoradas (ZHOU; HEINZE, 1999).

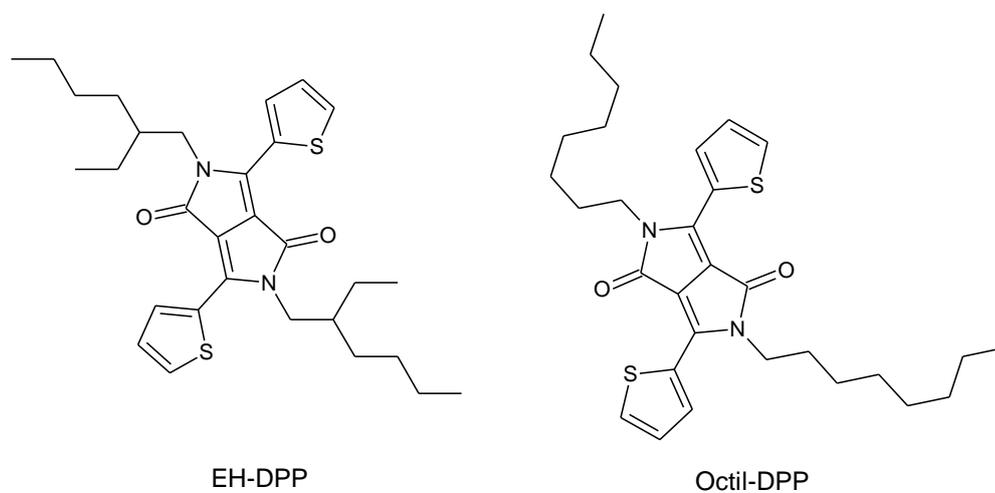
No trabalho de Akbayrak e Önal (2016), constata-se que os autores efetuaram experimentos de eletrossíntese de três polímeros conjugados baseados em três moléculas derivadas do dicetopirrolopirrol, todas contendo substituintes carbazol-tiofeno em sua estrutura química. Eles obtiveram, em todos os casos, um filme sólido com espessura considerável. Uma das moléculas empregadas pelos autores em seus experimentos, mencionada no início desta seção, foi apresentada na **Figura 12**. O meio reacional utilizado por Akbayrak e Önal (2016) em seus ensaios eletroquímicos foi composto por 2 mL de diclorometano anidro, com concentração 0,2 mol/L do sal hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (TBAPF₆) e 60 µL de dietileterato de trifluoroborano (BFEE). A concentração dos monômeros utilizada não foi informada pelos autores.

No trabalho de Ponnappa et al. (2017a), constata-se que os autores, ao executarem ensaios de polimerização eletroquímica das moléculas 1,4-diceto-2,5-dioxil-3,6-bis(4-(etilendioxitienil)fenil)pirrolo[3,4-c]pirrol (EH-DPP) e N,N'-bis(octil)-3,6-ditienil-1,4-dicetopirrolo[3,4-c]pirrol (Octil-DPP), obtiveram um filme extremamente fino, sensível e pobremente condutor para ambas, utilizando como eletrodo de trabalho o carbono vítreo. Em seus estudos, Ponnappa et al. (2017a) utilizaram como meio reacional o solvente diclorometano (DCM), contendo como eletrólito suporte 0,1 mol/L do sal hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (TBAPF₆). A concentração de cada um dos monômeros foi ajustada para um valor de 1 mg/mL. A janela de potencial utilizada na voltametria cíclica foi de -0,5 V a +2,0 V vs Fc⁺/Fc. As estruturas químicas das moléculas EH-DPP e Octil-DPP são apresentadas na **Figura 13** (PONNAPPA et al., 2017a).

Em outro trabalho do grupo de Ponnappa, os autores efetuaram experimentos em relação à eletrossíntese de polímeros condutores a partir das moléculas 2,5-bis(2-butiloctil)-3,6-di(furan-2-il)pirrolo[3,4-c]pirrol-1,4(2H,5H)-diona (DPP2FBO) e 2,5-bis(2-butiloctil)-3,6-di(tiophen-2-il)pirrolo[3,4-c]pirrol-1,4(2H,5H)diona (DPP2TBO), cujas estruturas são apresentadas na **Figura 14**. Em todos os seus ensaios eletroquímicos, os autores obtiveram como resultado um filme pobremente condutor, fino e extremamente sensível, podendo tal filme ser lixiviado da superfície do eletrodo por ação do próprio solvente empregado na célula eletroquímica durante o procedimento eletropolimerização. Além disso, os autores ainda alegam que os filmes poliméricos obtidos, tanto a partir da molécula DPP2FBO como a partir da DPP2TBO, ficaram extremamente finos, impossibilitando outras caracterizações

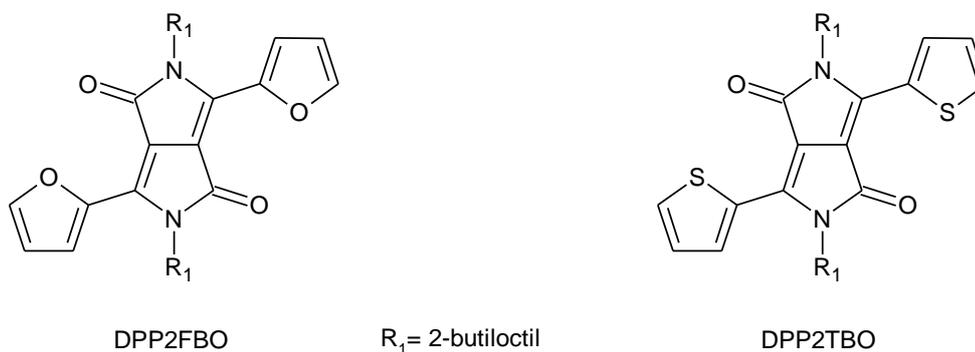
experimentais, tal como a espectroeletroquímica. O meio reacional utilizado nos experimentos envolvendo as moléculas DPP2FBO e DPP2TBO foi composto por 0,1 mol/L do sal TBAPF₆ em diclorometano (DCM) (PONNAPPA et al., 2017b).

Figura 13. Estrutura química das moléculas 1,4-diceto-2,5-di-exil-3,6-bis(4-etilendioxitienil)fenil)pirrolo[3,4-c]pirrol (EH-DPP) e N,N'-bis(octil)-3,6-ditienil-1,4-dicetopirrolo[3,4-c]pirrol (Octil-DPP).



Fonte: (PONNAPPA et al., 2017a)

Figura 14. Estrutura química das moléculas 5-bis(2-butiloctil)-3,6-di(furan-2-il)pirrolo[3,4-c]pirrol-1,4(2H,5H)-diona (DPP2FBO) e 2,5-bis(2-butiloctil)-3,6-di(tiophen-2-il)pirrolo[3,4-c]pirrol-1,4(2H,5H)-diona (DPP2TBO).



Fonte: (PONNAPPA et al., 2017b)

Curiosamente, comprando-se os trabalhos de Akbayrak e Önal (2016) e Ponnappa et al. (2017a, 2017b), percebe-se que ambos utilizaram meios reacionais

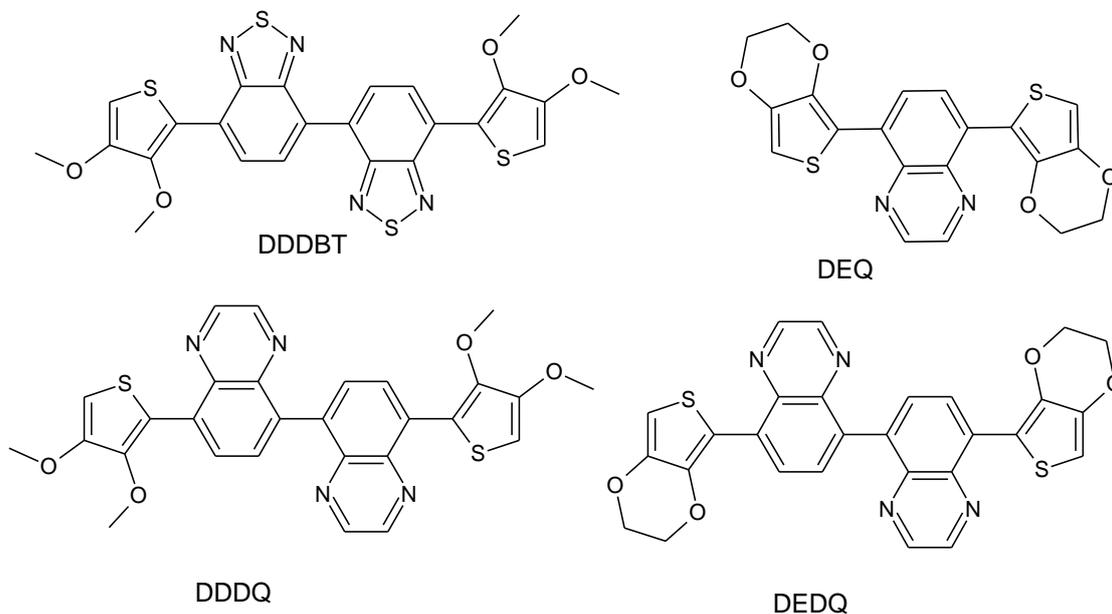
um tanto semelhantes em seus experimentos de eletropolimerização de monômeros baseados no dicetopirrolopirrol. No entanto, nota-se que Akbayrak e Önal (2016), além do sal TBAPF₆, adicionaram também ao meio reacional a substância dietileterato de trifluoroborano (BFEE).

A adição da molécula BFEE no meio reacional utilizado em ensaios de polimerização eletroquímica visa, em geral, a diminuição dos potenciais de oxidação de um determinado monômero. Essa diminuição é justificada pelo fato dessa substância poder catalisar fortemente a desprotonação de compostos aromáticos, o que diminui a energia de ativação do processo (FAN; QU; SHI, 2005).

Assim, em relação à composição do meio reacional, nota-se que a mesma possui forte influência sobre o tipo de produto que será obtido através de métodos envolvendo a oxidação eletroquímica de moléculas orgânicas. No caso da molécula DPP2T, os fatores que podem ter influenciado no episódio de tal molécula não formar um filme polimérico neste trabalho, conforme mostrado na seção 6.2, podem ter sido a absorção de água, a partir da umidade atmosférica, pela mistura de solventes presente no meio reacional, a baixa concentração de monômero presente na célula eletroquímica, devido à baixa solubilidade do monômero no meio reacional utilizado, a ausência da molécula BFEE, a qual pode estar envolvida no mecanismo de polimerização eletroquímica de monômeros baseados em DPP, assim como a própria natureza da estrutura eletrônica da molécula DPP2T pode ter levado aos respectivos resultados verificados.

Buscando-se outros trabalhos relacionados à eletropolimerização de monômeros do tipo doador-aceitador-doador (DAD), encontrou-se no trabalho de Dicarmine et al. (2014) que os literatos, ao efetuarem procedimentos de eletrossíntese de polímeros conjugados baseados em monômeros do tipo doador-aceitador-doador (DAD) e doador-aceitador-aceitador-doador (DAAD), obtiveram como resultado que algumas de suas moléculas, embora estruturalmente muito semelhantes, não possuem o mesmo comportamento frente ao procedimento de polimerização eletroquímica. Em especial, as moléculas DDBBT, DDDQ, DEDQ e DEQ, cujas estruturas são apresentadas na **Figura 15**, apresentaram alguns comportamentos eletroquímicos um tanto curiosos (DICARMINE et al., 2014).

Figura 15. Estrutura química das moléculas doadoras-aceitadoras estudadas no trabalho de Dicarmine et al. (2014).



Fonte: (DICARMINE et al., 2014)

Na utilização de condições experimentais muito semelhantes, verifica-se que a molécula DDBBT, embora seja estruturalmente semelhante à molécula DDDQ, é capaz de formar um filme polimérico de espessura considerável, enquanto que a molécula DDDQ forma um filme extremamente fino e instável. Ambas as moléculas apresentam arquitetura do tipo DAAD. O que foi observado, voltametricamente, para a molécula DDDQ foi um pico de oxidação irreversível que não aumenta com varreduras de potencial subsequentes. A hipótese levantada, para o caso do DDDQ ter um crescimento polimérico desfavorecido, é que o filme fino, que se forma inicialmente sobre a superfície do eletrodo de trabalho, é pobremente condutor, o que impede o crescimento subsequente do mesmo por varreduras de potencial posteriores (DICARMINE et al., 2014).

A explicação para o fato do filme polimérico baseado na molécula DDDQ ter ficado extremamente fino e ser pobremente condutor, segundo Dicarmine et al. (2014), é que tal polímero possui um ângulo diedro muito elevado entre suas porções doadora e aceitadora, próximo a 50°, o que prejudicaria a conjugação do filme polimérico e sua tendência à cristalização, justificando sua baixa condutividade (DICARMINE et al., 2014).

Além da condutividade do filme polimérico, um outro fator que pode influenciar diretamente sobre a eletrossíntese de polímeros conjugados é a reatividade do cátion radical formado através da oxidação eletroquímica de um determinado monômero (ANDO; UEDA, 2002).

A reatividade de um cátion radical molecular pode ser medida através da distribuição do SOMO (*Single Occupied Molecular Orbital*) ao longo dos átomos de uma dada molécula, sendo tal distribuição analisada através da densidade total de spin sobre tais átomos. Quanto maior for a densidade de spin sobre um dado átomo, maiores são as chances de que o acoplamento entre dois cátions radicais ocorra através do mesmo (ANDO; UEDA, 2002).

Baseando-se nos conceitos citados acima, investigou-se, de forma qualitativa, o efeito do segmento doador sobre a distribuição do SOMO do cátion radical, formado a partir de oxidação eletroquímica, de diversas moléculas baseadas em dicetopirrolpirrol (DPP), buscando-se uma explicação adicional, via estrutura eletrônica, para a conjuntura de a molécula DPP2T não sofrer um procedimento satisfatório de polimerização através do uso de técnicas eletroquímicas.

6.3.1 Análise da densidade de spin do cátion radical [DPP2T]^{•+}

A análise da densidade de spin, através de cálculos quânticos, é capaz de revelar qualitativamente as posições mais reativas e, portanto, mais prováveis para a ocorrência de um acoplamento radicalar, num processo conhecido como polimerização oxidativa (ANDO; UEDA, 2002; GVOZDENOVIC et al., 2014).

Ao se projetar monômeros para a obtenção de polímeros do tipo doador-aceitador por meio de eletrossíntese, deve-se ter especial atenção sobre a habilidade da unidade doadora e da unidade aceitadora de elétrons da molécula, visto que tais unidades afetam diretamente as propriedades e, portanto, as possíveis aplicações que tais polímeros conjugados podem ter nos mais diversos tipos de dispositivos optoeletrônicos, tais como células solares poliméricas, diodos emissores de luz, entre outros (ZHANG; WANG, 2012).

Doadores derivados do tiofeno tendem a ser mais hábeis que aqueles derivados do benzeno, em relação à sua capacidade doadora de elétrons. Dessa

forma, espera-se que polímeros contendo como segmento doador unidades derivadas do tiofeno possuam uma energia do HOMO mais alta que os correspondentes polímeros contendo unidades derivadas do benzeno como segmento doador de elétrons (ZHANG; WANG, 2012).

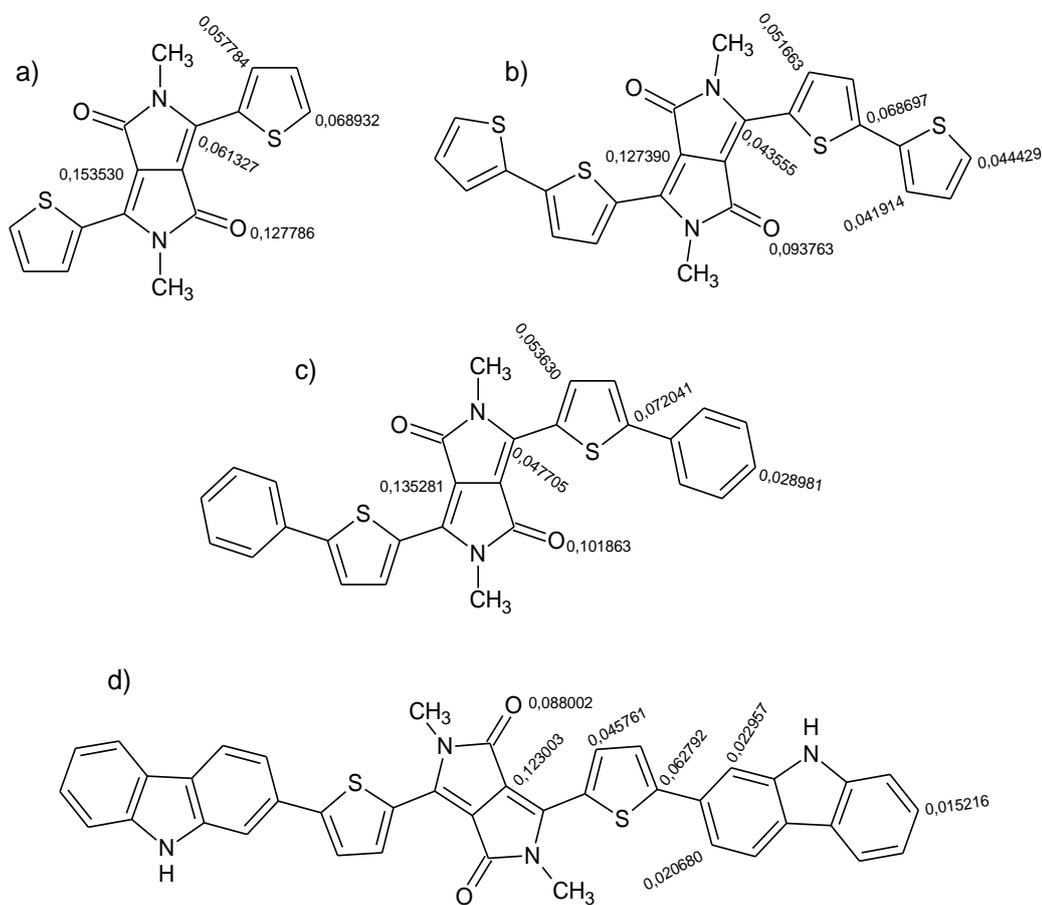
Sendo o valor absoluto da energia do HOMO proporcional ao potencial de ionização de uma dada molécula orgânica, conforme mostrado anteriormente na **Figura 6**, espera-se que moléculas contendo a mesma porção aceitadora e que possuam derivados do tiofeno como segmento doador, possuam também menor potencial de ionização em relação às moléculas contendo os correspondentes segmentos derivados do benzeno (ZHANG; WANG, 2012).

De forma a analisar os efeitos de substituintes derivados do benzeno e do tiofeno sobre a estrutura de cátions radicais, oriundos de moléculas orgânicas baseadas em DPP, analisou-se, de forma qualitativa, a densidade de spin para os cátions radicais, monovalentes, obtidos através da ionização das moléculas DPP2T, DPP2T2Ph, DPP4T e DPP2T2Cz.

Conforme apresentado na seção de metodologia deste trabalho, os cálculos quânticos efetuados, em relação à distribuição do SOMO dos cátions radicais provenientes das moléculas DPP2T, DPP2T2Ph, DPP4T e DPP2T2Cz, foram feitos utilizando-se o método UB3LYP, com a base 3-21G. Como aqui, neste trabalho, se deseja apenas a observação, de forma qualitativa, dos efeitos do substituinte sobre a densidade de spin das moléculas baseadas em DPP citadas anteriormente, pode-se considerar o uso da base 3-21G um procedimento aceitável em relação ao seu custo-benefício final, objetivando-se apenas uma confirmação dos resultados que o autor desta monografia já esperaria obter, desde o início, para moléculas baseadas em dicetopirrolpirrol (FORESMAN; FRISCH, 1996).

Os principais valores para as densidades totais de spin, obtidas para as moléculas DPP2T, DPP2T2Ph, DPP4T e DPP2T2Cz, são apresentados na **Figura 16**.

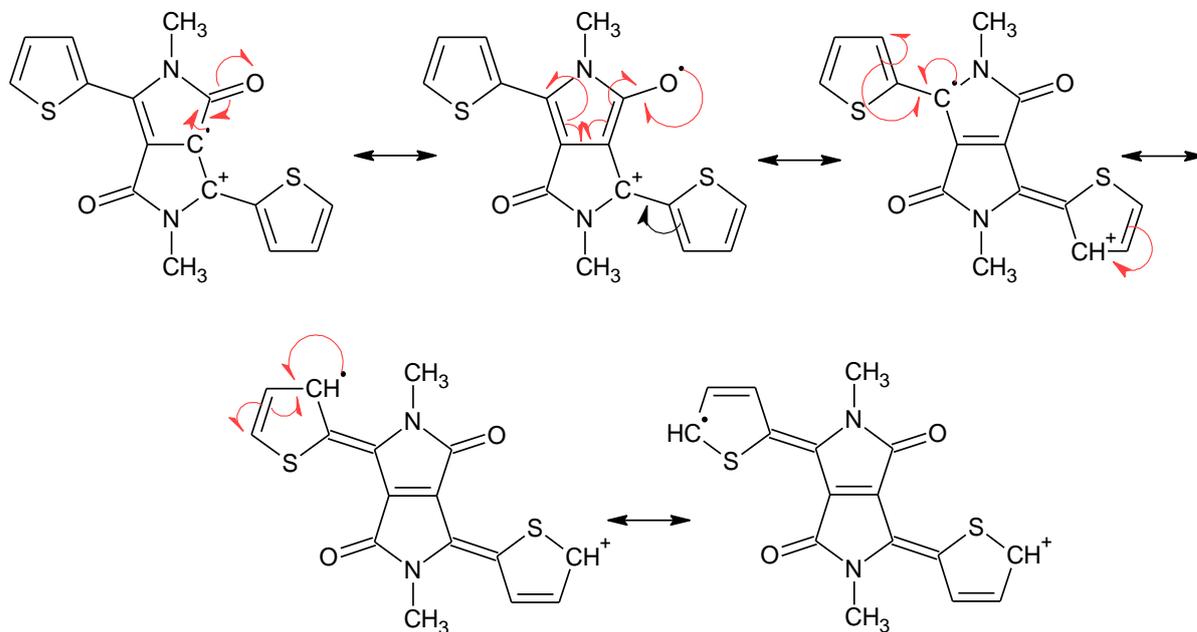
Figura 16. Principais valores para as densidades atômicas de spin totais, calculadas para os cátions radicais de quatro moléculas derivadas do dicetopirrolopirrol (DPP). a) DPP2T, b) DPP4T, c) DPP2T2Ph, d) DPP2T2Cz.



Fonte: autoria própria.

Conforme pode ser visto na **Figura 16**, os maiores valores para a densidade de spin de todas as quatro moléculas derivadas do dicetopirrolopirrol, estudadas nesta seção, são encontrados sobre a porção aceitadora de elétrons da molécula. Esse resultado já seria esperado pois, o anel dicetopirrolopirrol, atuando como porção aceitadora de elétrons das moléculas, deve possuir uma densidade eletrônica maior em comparação com a porção doadora de elétrons. Assim, existe uma maior probabilidade de que o elétron removido, durante a ionização ou oxidação eletroquímica destas moléculas, saia da unidade central DPP. Algumas das possíveis estruturas de ressonância para o cátion radical $[DPP2T]^{+\bullet}$, esquematizadas de acordo com os resultados apresentados na **Figura 16**, são apresentadas na **Figura 17**. Através de tais estruturas, mostra-se a consistência dos dados obtidos a partir da **Figura 16**.

Figura 17. Estruturas de ressonância para a molécula DPP2T, formuladas a partir de cálculos quânticos da densidade de spin total apresentados na **Figura 13**.



Fonte: autoria própria.

Na escala de habilidade doadora de elétrons, constata-se que tiofeno < feniltiofeno < bitiofeno < carbazol-tiofeno (ZHANG; WANG, 2012). Assim, contempla-se na **Figura 16** que o aumento da habilidade doadora de elétrons, da porção doadora, de moléculas fundamentadas em dicetopirrolpirrol, reduz sensivelmente a densidade de spin sobre os átomos de carbono centrais do anel DPP, assim como sobre os respectivos átomos de oxigênio carbonílicos, o que faz com que estas regiões fiquem, sensivelmente, cada vez menos reativas com o aumento da força doadora do segmento doador (ANDO; UEDA, 2002).

Comparando a densidade de spin sobre os átomos de oxigênio carbonílicos das moléculas DPP2T2Cz e DPP2T, nota-se que este sítio é muito menos reativo na molécula DPP2T2Cz. Isso se deve, em partes, à maior estabilização por ressonância do cátion radical gerado a partir da molécula DPP2T2Cz, devido à maior capacidade de deslocalização de carga que esta apresenta em relação à molécula DPP2T. Esse fato, associado ao maior impedimento estérico causado pelo carbazol, pode ser um dos vários indícios para a explicação da causa de a molécula DPP2T2Cz produzir um filme polimérico espesso e resistente, enquanto que a molécula DPP2T ou não forma filme polimérico, ou forma-o com espessura e condutividade extremamente

depreciáveis, sobre a superfície do eletrodo de trabalho de determinada célula eletroquímica (PONNAPPA et al., 2017b).

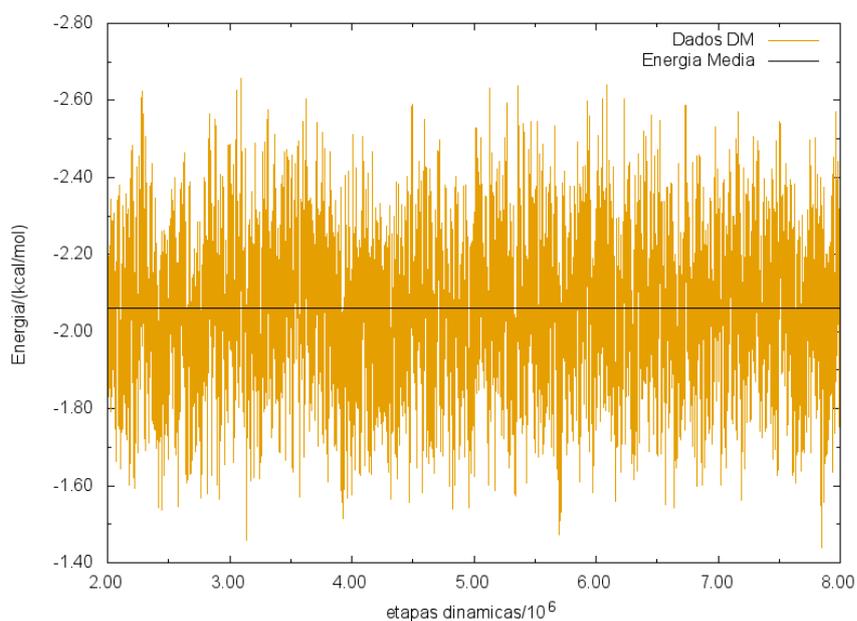
Possivelmente, no caso da molécula DPP2T, os átomos de oxigênio carbonílicos, devido a maior reatividade e ao menor impedimento estérico que estes apresentam, podem estar envolvidos na formação de defeitos na cadeia polimérica, o que poderia levar à formação de elevados ângulos diedros e outros defeitos em tal cadeia, prejudicando a cristalinidade e a conjugação da mesma. Isso tornaria o polímero baseado na molécula DPP2T, obtido através de eletrossíntese, pobremente condutor e, portanto, com crescimento deficiente. Já o polímero baseado em DPP2T2Cz, devido à menor reatividade do oxigênio carbonílico que, conforme exposto anteriormente, é uma consequência da maior deslocalização eletrônica do elétron desemparelhado presente nesta molécula, e também devido ao maior impedimento estérico promovido pelo carbazol, estaria um pouco menos sujeito à formação de defeitos em sua cadeia durante o crescimento eletroquímico do filme. Isso pode ser um dos indicativos do fato de o polímero eletrossintetizado, baseado em DPP2T2Cz, apresentar-se como um filme condutor, eletrocromático e de espessura considerável, enquanto que a molécula DPP2T não forma polímeros com tais características. No entanto, investigações mais aprofundadas devem ser efetuadas para se chegar a um resultado consistente, tais como ensaios computacionais relacionados ao transporte de carga intra e intercadeias em moléculas e polímeros baseados em DPP, o uso de cálculos computacionais mais elaborados para a investigação quantitativa no que concerne à forma como dois cátions radicais se aproximam entre si, próximo à superfície do eletrodo, para reagir quimicamente e levar à formação de uma cadeia polimérica, entre outras investigações que se façam necessárias. Neste trabalho não se efetuaram tais investigações devido ao fato de que estas ultrapassariam os objetivos previamente determinados para esta pesquisa, além do fato de que iriam requerer tempo e recursos atualmente não disponíveis para a realização desta monografia. O autor deixa claro que a investigação efetuada nesta seção se deu de forma mais qualitativa, visto que não é de seu conhecimento que existam na literatura dados experimentais para que se possa comparar os valores obtidos para as densidades de spin apresentados na **Figura 16** para as moléculas baseadas em DPP. No entanto, com o uso do senso químico, pode-se verificar que os resultados apresentados em tal figura são plausíveis com aquilo que se esperaria obter,

baseando-se na análise da estrutura das moléculas contendo como porção aceitadora o dicetopirrolpirrol (DPP).

6.4 ANÁLISE DA DISTRIBUIÇÃO RADIAL DAS MOLÉCULAS DE CLOROFÓRMIO EM TORNO DA MOLÉCULA DPP2T

De forma a buscar compreender, um pouco mais, acerca da estrutura físico-química de soluções líquidas baseadas em DPP2T, executou-se a análise da função de distribuição radial desta molécula, quando esta se encontra solvatada em clorofórmio. Para isso, conforme descrito na seção de metodologia, página 37, fez-se o uso da mecânica molecular, utilizando-se o algoritmo de Verlet, para o cálculo da trajetória das diversas moléculas de solvente presentes ao redor da geometria molecular obtida, no vácuo, em um nível de teoria B3LYP/6-31++G(d,p). O gráfico para a energia total do sistema, a partir de 2,0 ns de simulação, é apresentado na **Figura 18**. Neste gráfico, a linha central indica o valor médio de energia total obtido a partir desses dados.

Figura 18. Gráfico da energia em função do número de etapas dinâmicas realizadas, obtido para a simulação da molécula DPP2T em clorofórmio, em um ensemble NpT. O passo de tempo entre cada etapa dinâmica foi fixado em 1,0 fs.

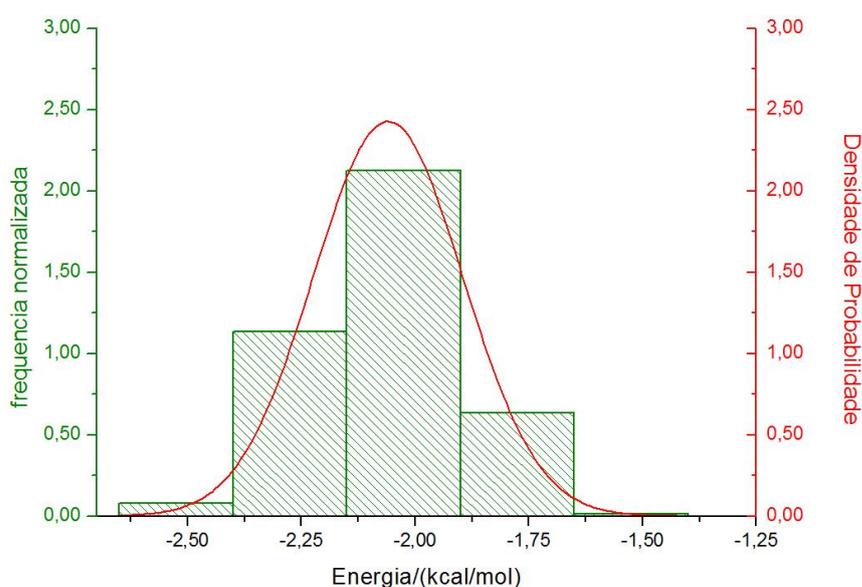


Fonte: autoria própria.

A definição clássica de equilíbrio termodinâmico diz respeito à invariância temporal das propriedades macroscópicas observadas para um dado sistema, tal como a energia interna, a entalpia, entre outras. Estatisticamente, o equilíbrio termodinâmico significa um estado estacionário e, como tal, é caracterizado por uma média e variância constantes no tempo. Analisando-se o gráfico apresentado na **Figura 18** verifica-se, com segurança, que o equilíbrio termodinâmico é atingido após o intervalo de tempo de 5,00 ns, podendo-se dizer que após este tempo o sistema se encontra termalizado. Assim, considera-se como dinâmica molecular somente as etapas dinâmicas realizadas entre 5,00 e 8,00 ns de simulação (SCHIFERL; WALLACE, 1985; ATKINS; PAULA, 2012).

Em um sistema que se encontra em equilíbrio termodinâmico, sendo a energia total deste uma propriedade estocástica, espera-se que esta esteja normalmente distribuída, o que significa que ela deve seguir uma distribuição gaussiana. Esse fato é confirmado ao construir o histograma para a energia total do sistema após o início da dinâmica molecular, depois de corridos 5,00 ns de termalização, conforme é apresentado na **Figura 19** (YANG; BITETTI-PUTZER; KARPLUS, 2004).

Figura 19. Histograma construído para a distribuição da energia total do sistema clorofórmio-DPP2T, após 5,00 ns de termalização. Energia média: -2,06 kcal/mol. Desvio padrão: $\pm 0,16$ kcal/mol.



Fonte: autoria própria.

Após se assegurar a devida termalização do sistema clorofórmio-DPP2T, efetuou-se o cálculo da função de distribuição radial das moléculas de solvente ao redor do centro de massa da molécula DPP2T. A função matemática utilizada para sua construção é apresentada na **equação 61** (LEVINE; STONE; KOHLMAYER, 2011). O gráfico construído para tal função é apresentado na **Figura 20**.

$$g(r) = \frac{1}{4\pi N_{frames} (N_{pares}/V)r^2} \sum_i^{N_{frames}} \sum_{j \in sel1} \sum_{k \in sel2, k \neq j} \sum_{\forall k} q_k(r; r_{ijk}) \quad (61)$$

sendo que a quantidade q_k é definida através da **equação 62**:

$$q_k(r_{ijk}) = \begin{cases} 1/\Delta r, & \text{se } r_k \leq r_{ijk} < r_k + \Delta r \\ 0, & \text{caso contrário} \end{cases} \quad (62)$$

e a quantidade r_k é definida conforme a **equação 63**:

$$r_k = r_0 + k\Delta r, \quad k = 0, 1, 2, \dots \quad (63)$$

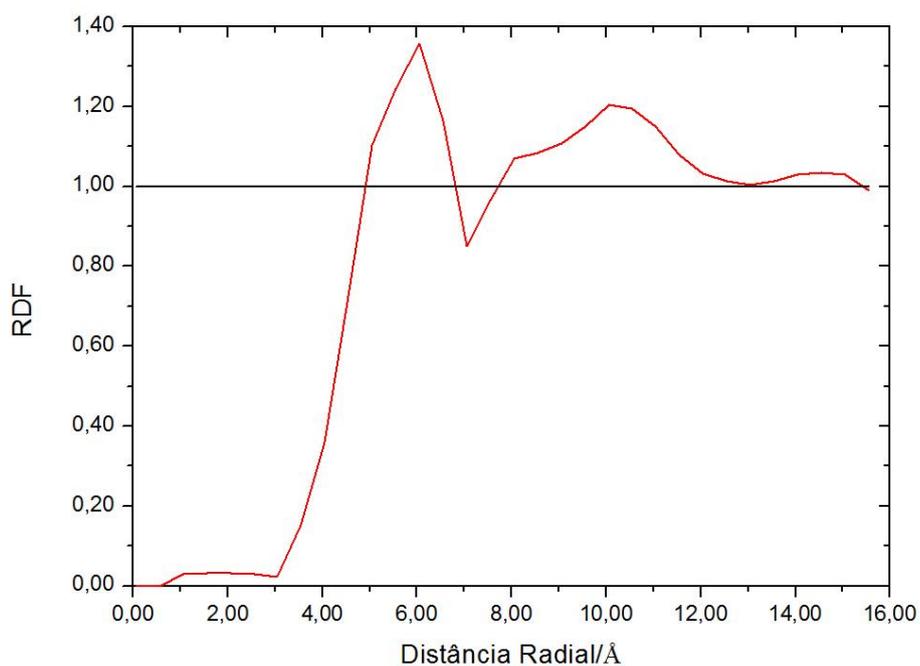
em que r_0 é a distância radial mínima do centro de massa da molécula DPP2T e Δr é a espessura da casca esférica situada entre as distâncias r_k e $r_k + \Delta r$ do centro de massa da molécula DPP2T, parâmetros que foram fixados em 0,01 Å e 0,50 Å, respectivamente.

Na **equação 61** r_{ijk} é a distância entre as partículas i e j , compreendida entre os limites r_k e $r_k + \Delta r$, V é o volume da porção do sistema que foi analisada e N_{pares} é o número de pares únicos de centros de massa, presentes nos conjuntos sel_1 e sel_2 , sendo que tais conjuntos foram previamente definidos na seção de revisão bibliográfica deste trabalho.

Como pode ser visualizado nas **equações 61 e 62**, para a obtenção da RDF nesta monografia utilizou-se o método da histogramação, mencionado na seção de revisão bibliográfica, página 31. Nas **equações 61 e 62**, k é o índice que faz a indexação dos chamados *bins* do histograma gerado para a construção do gráfico da função de distribuição radial. O conjunto sel_1 , no caso deste trabalho, foi eleito para conter as coordenadas dos centros de massa das moléculas de DPP2T

presentes no ensemble concebido a partir dos cálculos de dinâmica molecular, enquanto que o conjunto sel₂ foi escolhido para conter os centros de massa das moléculas de solvente presentes em tal ensemble (LEVINE; STONE; KOHLMAYER, 2011).

Figura 20. Função de distribuição radial dos centros de massa das moléculas de clorofórmio em relação ao centro de massa da molécula DPP2T.



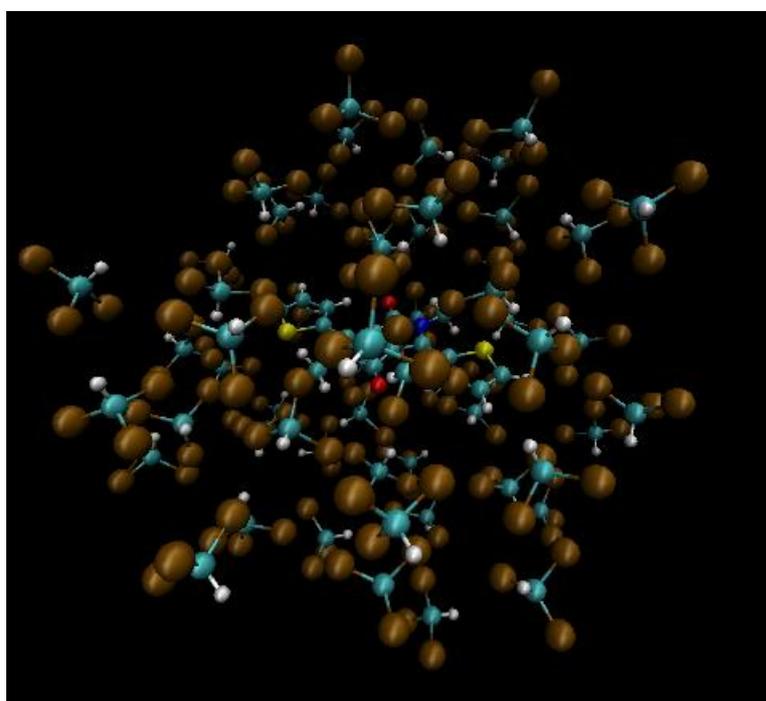
Fonte: autoria própria.

Através do gráfico da **Figura 19**, nota-se que a primeira esfera de solvatação da molécula DPP2T, em clorofórmio, possui um raio de, aproximadamente, 12,00 Å. O primeiro mínimo da função de distribuição radial fornece informações acerca da distância média que as moléculas que interagem apenas com a nuvem π , acima e abaixo do plano, se encontram do centro de massa da molécula DPP2T. Já o segundo mínimo de tal função, faz referência à distância de corte das moléculas que interagem nas direções axiais ao centro de massa da molécula DPP2T, fechando a distância radial da primeira esfera de solvatação ao redor da mesma (PLUGATYR; NAHTIGAL; SVISHCHEV, 2006).

Uma das esferas de solvatação da molécula DPP2T, obtida a partir dos instantâneos presentes no ensemble NpT gerado durante as simulações de dinâmica molecular, é apresentada na **Figura 21**.

Na **Figura 21**, em azul representa-se os átomos de carbono, em amarelo os átomos de enxofre, em vermelho os átomos de oxigênio, em marrom os átomos de cloro, em azul os átomos de nitrogênio e, em branco, os átomos de hidrogênio.

Figura 21. Primeira esfera de solvatação, obtida a partir da função de distribuição radial, para a molécula DPP2T solvatada em clorofórmio.



Fonte: autoria própria

A análise aqui exposta, no que concerne à distribuição radial das moléculas de solvente ao redor do centro de massa da molécula DPP2T, foi feita com o objetivo de, futuramente, serem efetuados estudos relacionados à forma como o solvente é capaz de exercer influência sobre o espectro de absorção e emissão de moléculas doadoras e aceitadoras baseadas em dicetopirrólopirrol. A importância disso se dá, por exemplo, na aplicação de tais materiais como corantes em células solares eletroquímicas, também conhecidas como células de Grätzel, nas quais existe a presença de um meio líquido em contato com a camada fotoeletroquimicamente ativa. Se for possível a aplicação dessas moléculas,

baseadas em DPP, em tais dispositivos, o autor sugere que, possivelmente, se possa otimizar o desempenho destes regulando-se o comportamento fotofísico da camada ativa de tais células, através do uso de solventes apropriados, devendo-se iniciar, primeiramente, o estudo fotofísico destas espécies químicas de maneira teórica, de forma a prever os possíveis resultados que possam vir a ser observados na prática.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O desenvolvimento do presente estudo possibilitou uma análise de como moléculas baseadas em dicetopirrolopirrol (DPP) respondem frente a reações de polimerização conduzidas eletroquimicamente. Além disso, através de cálculos teóricos, pode-se obter informações acerca da estrutura eletrônica destas moléculas, focando-se, em especial, na molécula DPP2T como alvo principal de todo o trabalho.

Ao se analisar a deslocalização do HOMO na molécula DPP2T, verificou-se que ocorre um forte acoplamento entre as porções doadora e aceitadora da molécula. Isso é um indício de que a molécula DPP2T, embora tenha sido encontrado que a mesma não sofre polimerização através de métodos eletroquímicos, pode dar origem a um material polimérico com excelentes propriedades semicondutoras, devendo-se fazer, neste caso, o uso de rotas químicas para a obtenção de tal material, ou tentar ligar substituintes orgânicos na molécula de forma a otimizar as posições de acoplamento que a molécula DPP2T pode possuir.

Em relação à aquisição da energia do HOMO da molécula DPP2T, nota-se que a inclusão de difusas na base 6-31G(d,p), utilizada para os cálculos teóricos através do método B3LYP, resultou em uma melhor aproximação entre o valor calculado e o valor obtido através de voltametria cíclica. O valor estimado pelos cálculos B3LYP/6-31++G(d,p) foi igual a -5,279 eV, enquanto que o valor estimado através da voltametria cíclica foi igual a -5,314 eV. O valor obtido para a energia HOMO através do cálculo efetuado com a base sem a inclusão de difusas foi igual a -4,972 eV.

A partir dos resultados apresentados nesta pesquisa, pode-se constatar que moléculas baseadas em dicetopirrolopirrol (DPP) ainda devem ser objeto de muito estudo na área de ciência dos materiais. Tais estudos devem ser direcionados, principalmente, ao projeto, através de modelagem molecular, de monômeros que deem origem a materiais cujos níveis de energia sejam adequados à aplicação em diversos dispositivos optoeletrônicos, como diodos emissores de luz, transistores de efeito de campo, células solares de Grätzel, entre outros. Este trabalho é apenas o início de muitos estudos que podem ser realizados com a molécula DPP2T.

Visualizando-se os valores para a densidade de spin de moléculas baseadas no DPP, verificou-se que, dependendo do doador acoplado lateralmente ao anel dicetopirrolopirrol, a densidade de spin pode aumentar ou diminuir sobre determinados sítios deste anel, medida esta que depende da capacidade doadora de elétrons do doador, assim como de sua capacidade de deslocalização eletrônica, através do efeito de ressonância na molécula. Isso pode ser um dos caminhos a se tomar para investigar o fato de a molécula DPP2T não sofrer processos de polimerização eletroquímica ou, quando sofre tal processo, dar origem a um material pobremente condutor e fisicamente sensível, enquanto outras moléculas baseadas em DPP, tal como DPP2T2Cz, formam filmes poliméricos quimicamente resistentes, espessos e com propriedades eletrocromáticas.

Em relação à primeira esfera de solvatação ao redor da molécula DPP2T, a função de distribuição radial mostrou que, em clorofórmio, esta possui um raio de, aproximadamente, 12 Å, em relação ao centro de massa da referida molécula. A obtenção do raio da primeira esfera de solvatação ao redor da molécula DPP2T foi feita neste trabalho visando futuros cálculos relacionados à verificação da influência que o solvente exerce sobre a estrutura eletrônica de moléculas derivadas do dicetopirrolopirrol. Com tais cálculos, o autor acredita que seja possível se efetuar possíveis aplicações e melhorias destas moléculas em células solares de Grätzel, atuando estas como corante nestes dispositivos.

Assim, pode-se dizer que este trabalho é apenas o início de um projeto que possivelmente se estenderá, futuramente, por mais algum tempo, visto que ainda há muito o que se explorar nas áreas da química, da física e da ciência dos materiais, em relação aos materiais baseados no aceitador 2,5-dihidropirrolo[3,4-c]pirrol-1,4-diona ou, simplesmente, dicetopirrolopirrol.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADCOCK, S. A.; MCCAMMON, J. A. Molecular Dynamics: Survey of Methods for Simulating the Activity of Proteins. **Chemical Reviews**, v. 106, n. 5, p. 1589–1615, maio 2006.

AKBAYRAK, M.; ÖNAL, A. M. Synthesis and electrochemical polymerization of diketopyrrolopyrrole based donor–acceptor–donor monomers containing 3,6- and 2,7-linked carbazoles. **Polym. Chem.**, v. 7, n. 39, p. 6110–6119, 2016.

ALDER, B. J.; WAINWRIGHT, T. E. Phase Transition for a Hard Sphere System. **The Journal of Chemical Physics**, v. 27, n. 5, p. 1208–1209, nov. 1957.

ALLEN, F. H.; KENNARD, O.; WATSON, D. G.; BRAMMER, L.; ORPEN, A. G.; TAYLOR, R. Tables of bond lengths determined by X-ray and neutron diffraction. Part 1. Bond lengths in organic compounds. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2**, n. 12, p. S1, 1987.

ANDO, S.; UEDA, M. Density functional theory calculations of the local spin densities of 3-substituted thiophenes and the oligomerization mechanism of 3-methylsulfanyl thiophene. **Synthetic Metals**, v. 129, n. 2, p. 207–213, 2002.

ATKINS, P. W.; FRIEDMAN, R. S. **Molecular Quantum Mechanics**. 5. ed. [s.l.] OUP Oxford, 2011.

ATKINS, P. W.; JONES, L. **Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 5. ed. Porto Alegre: Bookmann, 2012.

ATKINS, P. W.; PAULA, J. de. **Físico-Química**. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

ATKINS, P. W.; PAULA, J. de; FRIEDMAN, R. S. **Quanta, matter, and change: A Molecular Approach to Physical Chemistry**. 1. ed. New York: Oxford University Press, 2009.

BANKS, C.; MORTIMER, R.; MCINTOSH, S. **Electrochemistry**. 1. ed. Londres: Royal Society of Chemistry, 2015.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 2000.

BOWEN, J. P.; ALLINGER, N. L. Molecular Mechanics: The Art and Science of Parameterization. In: **Reviews in Computational Chemistry**. [s.l.: s.n.]p. 81–97.

CARFÌ, D. Dirac-orthogonality in the space of tempered distributions. **Journal of Computational and Applied Mathematics**, v. 153, n. 1–2, p. 99–107, 2003.

CHANG, R.; GOLDSBY, K. **Química**. 11. ed. São Paulo: McGraw-Hill, 2013.

COELHO, L. W.; JUNQUEIRA, G. M. A.; MACHUCA HERRERA, J. O.; MACHADO, S. D. P.; MACHADO, B. D. C. Aplicação de mecânica molecular em química inorgânica. **Química Nova**, v. 22, n. 3, p. 396–404, 1999.

COHEN, E. R.; CVITAS, T.; FREY, J. G.; HOLSTRÖM, B.; KUCHITSU, K.; MARQUARDT, R.; MILLS, I.; PAVESE, F.; QUACK, M.; STOHNER, J.; STRAUSS, H. L.; TAKAMI, M.; THOR, A. J. (ed.). **Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2007.

CRAMER, C. J. **Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models**. 2. ed. Nova Jersey: John Wiley & Sons, 2013.

DA SILVA, R. R.; RAMALHO, T. C.; SANTOS, J. M.; FIGUEROA-VILLAR, J. D. On the limits of highest-occupied molecular orbital driven reactions: The frontier effective-for-reaction molecular orbital concept. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 110, n. 3, p. 1031–1040, 2006.

DHAR, J.; VENKATRAMAIAH, N.; A., A.; PATIL, S. Photophysical, electrochemical and solid state properties of diketopyrrolopyrrole based molecular materials: importance of the donor group. **J. Mater. Chem. C**, v. 2, n. 17, p. 3457–3466, 2014.

DICARMINE, P. M.; SCHON, T. B.; MCCORMICK, T. M.; KLEIN, P. P.; SEFEROS, D. S. Donor-acceptor polymers for electrochemical supercapacitors: Synthesis, testing, and theory. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 16, p. 8295–8307, 2014.

DIRAC, P. A. M. A new notation for quantum mechanics. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 35, n. 3, p. 416, 1939.

EBBING, D.; GAMMON, S. D. **General Chemistry**. 9. ed. Boston: Cengage Learning, 2010.

FAN, B.; QU, L.; SHI, G. Electrochemical polymerization of anthracene in boron trifluoride diethyl etherate. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 575, n. 2, p. 287–292, 2005.

FORESMAN, J. B.; FRISCH, A. **Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods**. 2. ed. Pittsburgh: Gaussian, Inc., 1996.

GRIFFITHS, D. **Introduction to Electrodynamics**. 4. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2017.

GVOZDENOVIC, M.; JUGOVIC, B.; STEVANOVIC, J.; GRGUR, B. Electrochemical synthesis of electroconducting polymers. **Hemijaska industrija**, v. 68, n. 6, p. 673–684, 2014.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentos de Física**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

JANZ, G. J. DATA BY SOLVENT. In: **Nonaqueous Electrolytes Handbook**. [s.l.] Elsevier, 1972. p. 777–825.

KUPPEL, H.; DOMCKE, W.; CEDERBAUM, L. S. Multimode Molecular Dynamics Beyond the Born-Oppenheimer Approximation. In: [s.l.: s.n.]p. 59–246.

LEACH, A. R. **Molecular Modelling: Principles and applications**. 2. ed. Harlow: Pearson Education Limited, 2001.

LEONAT, L.; SBÂRCEA, G.; BRAŢZOI, I. V. Cyclic voltammetry for energy levels estimation of organic materials. **UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science**, v. 75, n. 3, p. 111–118, 2013.

LEVINE, B. G.; STONE, J. E.; KOHLMAYER, A. Fast analysis of molecular dynamics trajectories with graphics processing units-Radial distribution function histogramming. **Journal of Computational Physics**, v. 230, n. 9, p. 3556–3569, 2011.

LI, W.; HENDRIKS, K. H.; WIENK, M. M.; JANSSEN, R. A. J. Diketopyrrolopyrrole Polymers for Organic Solar Cells. **Accounts of Chemical Research**, v. 49, n. 1, p. 78–85, 2016.

MACDIARMID, A.; HEEGER, A. Electrically Active Polymers.pdf. **Polymer**, v. 6, p. 88–135, 2000.

MERZBACHER, E. **Quantum Mechanics**. 3. ed. New York: Wiley, 1998.

MICARONI, L.; NART, F. C.; HÜMMELGEN, I. A. Considerations about the electrochemical estimation of the ionization potential of conducting polymers. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 7, n. 1, p. 55–59, 2003.

MIZUGUCHI, J.; GRUBENMANN, A.; WOODEN, G.; RIHS, G. Structures of 3,6-diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione and 2,5-dimethyl-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione. **Acta Crystallographica Section B Structural Science**, v. 48, n. 5, p. 696–700, 1 out. 1992.

NAIK, M. A.; VENKATRAMAIAH, N.; KANIMOZHI, C.; PATIL, S. Influence of Side-Chain on Structural Order and Photophysical Properties in Thiophene Based Diketopyrrolopyrroles: A Systematic Study. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 50, p. 26128–26137, 20 dez. 2012.

PARR, R. G.; WEITAO, Y. **Density-Functional Theory of Atoms and Molecules**. 1. ed. New York: Oxford University Press, 1994.

PEREIRA, D. H.; PORTA, F. A. La; SANTIAGO, R. T.; GARCIA, D. R.; RAMALHO, T. C. New Perspectives on the Role of Frontier Molecular Orbitals in the Study of Chemical Reactivity: A Review. **Revista Virtual de Química**, v. 8, n. 2, p. 425–453, 2016.

PLUGATYR, A.; NAHTIGAL, I.; SVISHCHEV, I. M. Spatial hydration structures and dynamics of phenol in sub-and supercritical water. **Journal of Chemical Physics**, v.

124, n. 2, p. 1–9, 2006.

PONNAPPA, S. P.; ARUMUGAM, S.; MANZHOS, S.; MACLEOD, J.; SPRATT, H. J.; O'MULLANE, A. P.; SONAR, P. Investigation of thiophene flanked diketopyrrolopyrrole monomers with straight and branched alkyl chains and their electropolymerization study. **Journal of Materials Research**, v. 32, n. 14, p. 2707–2718, 2017a.

PONNAPPA, S. P.; ARUMUGAM, S.; SPRATT, H. J.; MANZHOS, S.; O'MULLANE, A. P.; AYOKO, G. A.; SONAR, P. A comparative study of electrochemical, optical properties and electropolymerization behavior of thiophene- and furan-substituted diketopyrrolopyrrole. **Journal of Materials Research**, v. 32, n. 4, p. 810–821, 2017b.

SABOURAUD, G.; SADKI, S.; BRODIE, N. The mechanisms of pyrrole electropolymerization. **Chemical Society Reviews**, v. 29, n. 5, p. 283–293, 2000.

SAKURAI, J. J.; NAPOLITANO, J. **Modern Quantum Mechanics**. 2. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2017.

SCHIFERL, S. K.; WALLACE, D. C. Statistical errors in molecular dynamics averages. **The Journal of Chemical Physics**, v. 83, n. 10, p. 5203–5209, 1985.

SERWAY, R. A.; MOSES, C. J.; MOYER, C. A. **Modern Physics**. 3. ed. [s.l.] Cengage Learning, 2004.

STEINBRUCH, A.; WINTERLE, P. **Álgebra Linear**. 2. ed. São Paulo: Makroon Books, 1987.

SZABO, A.; OSTLUND, N. S. **Modern Quantum Chemistry: Introduction to advanced electronic structure theory**. 1. ed. New York: Dover publications, 1996.

YANG, W.; BITETTI-PUTZER, R.; KARPLUS, M. Free energy simulations: Use of reverse cumulative averaging to determine the equilibrated region and the time required for convergence. **Journal of Chemical Physics**, v. 120, n. 6, p. 2618–2628, 2004.

ZHAN, C. G.; NICHOLS, J. A.; DIXON, D. A. Ionization potential, electron affinity, electronegativity, hardness, and electron excitation energy: Molecular properties from density functional theory orbital energies. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 107, n. 20, p. 4184–4195, 2003.

ZHANG, G.; MUSGRAVE, C. B. Comparison of DFT methods for molecular orbital eigenvalue calculations. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 111, n. 8, p. 1554–1561, 2007.

ZHANG, Z.; WANG, J. Structures and properties of conjugated Donor–Acceptor copolymers for solar cell applications. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 10, p. 4178, 2012.

ZHOU, M.; HEINZE, J. Electropolymerization of Pyrrole and Electrochemical Study of Polypyrrole. 2. Influence of Acidity on the Formation of Polypyrrole and the Multipathway Mechanism. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 40, p. 8443–8450, 1999.