

Leonardo Xavier Brito

**Estudo das Propriedades Estruturais,
Eletrônicas e Ópticas de Copolímeros de
Fluorenos para Aplicações em Eletrônica
Orgânica**

Araguaína

2015

Leonardo Xavier Brito

**Estudo das Propriedades Estruturais, Eletrônicas e
Ópticas de Copolímeros de Fluorenos para Aplicações em
Eletrônica Orgânica**

Monografia apresentada como parte dos pré-
requisitos para obter o título de Licenciado
em Física.

Universidade Federal do Tocantins – UFT

Curso de Licenciatura em Física

Orientador: Regina Lélis de Sousa

Araguaína

2015

Leonardo Xavier Brito

Estudo das Propriedades Estruturais, Eletrônicas e Ópticas de Copolímeros de Fluorenos para Aplicações em Eletrônica Orgânica/ Leonardo Xavier Brito. – Araguaína, 2015-

61 p. : il. (algumas color.) ; 30 cm.

Orientador: Regina Lélis de Sousa

Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal do Tocantins – UFT
Curso de Licenciatura em Física, 2015.

1. Palavra-chave1. 2. Palavra-chave2. I. Orientador. II. Universidade xxx. III. Faculdade de xxx. IV. Título

CDU 02:141:005.7

Leonardo Xavier Brito

Estudo das Propriedades Estruturais, Eletrônicas e Ópticas de Copolímeros de Fluorenos para Aplicações em Eletrônica Orgânica

Monografia apresentada como parte dos pré-requisitos para obter o título de Licenciado em Física.

Trabalho aprovado. Araguaína, 29 de Fevereiro de 2016

Regina Lélis de Sousa
Orientador

Alexsandro Silvestre da Rocha
UFT

Liliana Yolanda Ancalla Dávila
UFT

Araguaína
2015

Agradecimentos

A Deus pelo dom da vida.

Aos meus pais Marineth e José pelo incentivo e apoio.

À orientadora Regina Lélis Sousa pelo incentivo, dedicação e os conhecimentos repassados.

A Sheylene pelo apoio.

Aos professores do colegiado de física, pelos conhecimentos repassados.

Aos Professores, Liliana e Alexsandro por aceitarem estar na banca.

Ao LABMADE, INEO, CENAPAD-SP e CNPq pela bolsa que acrescentou muito na minha formação.

Aos colegas Rui e Roberto.

A todos os meus amigos que muito me ajudaram e a todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste sonho.

Resumo

Semicondutores orgânicos têm despertado interesse da comunidade científica porque estes materiais podem ser utilizados para fabricação de dispositivos fotovoltaicos, dispositivos emissores de luz, sensores, transistores, entre outros. Vários pesquisadores têm se dedicado a viabilizar aplicações tecnológicas destes sistemas em larga escala. Apesar dos inúmeros casos de sucesso, muitos problemas precisam ser solucionados, tais como a degradação dos dispositivos por oxidação, a baixa eficiência na conversão de luz em energia, entre outros. Para células solares, por exemplo, apesar dos avanços produzidos nos últimos anos, muito trabalho ainda deve ser realizado para aumentar a eficiência dos dispositivos e torná-los competitivos no mercado. Dentre as várias estratégias empregadas para produzir dispositivos mais eficientes, destacamos a funcionalização dos semicondutores orgânicos. Especificamente neste trabalho, realizamos uma investigação computacional dos efeitos da funcionalização de copolímeros de fluoreno com radicais aminoalquilas. A introdução destes radicais foi uma proposta experimental que teve como objetivo melhorar o transporte eletrônico entre eletrodos e a camada ativa. Utilizou-se métodos de primeiros princípios e também semi-empíricos para analisar o efeito da presença de aminoalquilas nas propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas dos copolímeros. Nossos resultados mostram que a presença dos radicais aminoalquila não afeta drasticamente as distâncias e ângulos entre os átomos, bem como as características eletrônicas nas regiões próximas ao orbitais de fronteira.

Palavras-chaves: Semicondutores orgânicos, emissores de luz, células fotovoltaicas.

Abstract

Key-words: Organic semiconductor, light emitting, photovoltaic cells

Lista de ilustrações

Figura 1 – Figura(a) mostra uma celula solar como bicamada, (b) dispositivo eletrônico	19
Figura 2 – PFN (poly[(9,9-bis(3'-(N,N-dimethylamino)propyl)-alt-2-7-(9,9-dioctylfluorene)]	20
Figura 3 – Grupos cromoforos com diferentes átomos	21
Figura 4 – Mostra como é construção de um despositivo orgânico eletrônico (LIU et al., 2014)	21
Figura 5 – Estrutura química de compolimero denominado azul. Na estrutura molecular de copolímeros denominado azul, os átomos de carbonos estão representados pela coloração cinza, os hidrogênio apresenta cor braca, de nitrogênio azul e os átomos de enxofre possuem cor amarela	23
Figura 6 – Estrutura química de compolimero denominado azul sem amina. Na estrutura molecular de copolímeros denominado azul, os átomos de carbonos estão representados pela coloração cinza, os hidrogênio apresenta cor braca, e os átomos de enxofre possuem cor amarela	24
Figura 7 – Estrutura química de compolimero denominado verde. Na estrutura molecular de copolímeros denominado verde, os átomos de carbonos estão representados pela coloração cinza, os hidrogênio apresenta cor braca,de nitrogênio azul e os átomos de enxofre possuem cor amarela.	25
Figura 8 – Estrutura química de compolimero denominado verde. Na estrutura molecular de copolímeros denominado verde, os átomos de carbonos estão representados pela coloração cinza, os hidrogênio apresenta cor braca, e os átomos de enxofre possuem cor amarela.	25
Figura 9 – Estrutura química de compolimero denominado vermelha. Na estrutura molecular de copolímeros denominado vermelha, os átomos de carbonos estão representados pela coloração cinza, os hidrogênio apresenta cor braca, de nitrogênio azul e os átomos de enxofre possuem cor amarela.	26
Figura 10 – Estrutura química de compolimero denominado vermelha. Na estrutura molecular de copolímeros denominado vermelha, os átomos de carbonos estão representados pela coloração cinza, os hidrogênio apresenta cor braca, e os átomos de enxofre possuem cor amarela.	26
Figura 11 – Esquema explicativo dos copolímeros sintizados por Liu e colaboradores e retirada da referência (LIU et al., 2014).	27

Figura 12 – Histograma das distâncias interatômicas otimizadas para a molécula denominada azul (ver figura 5). Os resultados semi-empíricos estão apresentados nas cores vermelha (AM1) e azul (PM3) enquanto os ab-initio estão na cor preta (DFT). Na figura também inserimos textos que mostram os grupos moleculares a que se referem os comprimentos de ligação.	31
Figura 13 – Histograma das distâncias interatômicas otimizadas para a molécula denominada verde (ver figura 7). Os resultados semi-empíricos estão apresentados nas cores vermelha (AM1) e azul (PM3) enquanto os ab-initio estão na cor preta (DFT). Na figura também inserimos textos que mostram os grupos moleculares a que se referem os comprimentos de ligação.	32
Figura 14 – Histograma das distâncias interatômicas otimizadas para a molécula denominada vermelha (ver figura 9). Os resultados semi-empíricos estão apresentados nas cores vermelha (AM1) e azul (PM3) enquanto os ab-initio estão na cor preta (DFT). Na figura também inserimos textos que mostram os grupos moleculares a que se referem os comprimentos de ligação.	33
Figura 15 – Os gráficos 15a, 15b e 15c mostram os dados de DOS e PDOS das moléculas com e sem amina denominadas Azul, Verde e vermelha respectivamente.	39
Figura 16 – Nos gráficos 16a,16b mostramos as propriedades ópticas da molécula denominada como azul, com e sem amina nos radicais. As tabelas 9,10 mostramos as contribuições para cada comprimento de onda força de oscilador, e as Contribuições para comprimentos de onda.	42
Figura 17 – Os gráficos 17a,17b apresentam as propriedades ópticas das moléculas verde, com e sem amina nos radicais. Nas tabelas 11,12 apresentamos os comprimentos de ondas força oscilador, e as contribuições para cada comprimento de ondas.	43
Figura 18 – os gráficos 18a, 18b apresentam as propriedades ópticas da molécula denominada com vermelha, com e sem amina nos radicais. Nas tabelas 13,14 apresentamos os comprimentos de ondas e força de oscilador, e as Contribuição para cada comprimento de onda	44
Figura 19 – Os gráficos 19a,19b,19c apresentam as forças de oscilador das moléculas com e sem amina nos radicais.	45
Figura 20 – Nos gráficos 20a, apresentamos a força de oscilador das moléculas denominada com azul verde e vermelha com amina nos radicais e 20b as moléculas sem amina nos radicais.	47

Figura 21 – Espectro UV-VIS experimental obtido por Liu e colaboradores. (LIU et al., 2014)	48
---	----

Lista de tabelas

Tabela 1 – Parâmetros de rede para as células unitárias das moléculas azul, verde e vermelha.	29
Tabela 2 – Maiores erros relativos entre resultados de distâncias interatômicas obtidas com métodos teóricos (AM1, PM3 e DFT) e comparação entre estes dados e resultados experimentais disponíveis na literatura (F.S.PINTO, 2007).	34
Tabela 3 – Valores de medidas dos ângulos diedrais entre grupos fluorenos adjacentes e ângulos diedrais entre os grupos fluorenos ligados aos cromóforos para as estruturas contendo radical aminoalquila (ver geometria nas figuras 5, 7 e 9). Incluímos os valores dos erros relativos entre nossos resultados e da literatura sempre que possível (F.S.PINTO, 2007; HANIF L. CHEN, 2015).	34
Tabela 4 – Valores de medidas dos ângulos diedrais entre grupos fluorenos adjacentes e ângulos diedrais entre os grupos fluorenos ligados aos cromóforos para as estruturas que não contêm radical aminoalquila. Incluímos os valores dos erros relativos entre nossos resultados e da literatura sempre que possível (F.S.PINTO, 2007).	35
Tabela 5 – Valores de ângulos dos grupos cromóforos (grupos denominadas FSO, BT e DTBT) para estruturas que foram (denominadas <i>com amina</i>) ou não (denominadas <i>sem amina</i>) funcionalizados com grupos aminoalquilas. Os ângulos medidos estão indicados para cada caso através dos átomos que os definem.	35
Tabela 6 – Valores de diferenças de energia HOMO - LUMO (que denominamos "gap") para os copolímeros cuja geometria é mostrada nas figuras 5,6, 7, 8, 9 e 10. Comparamos nossos resultados experimentais (LIU et al., 2014) com os valores de gap óptico obtido para copolímeros semelhantes aos nossos.	37
Tabela 7 – Valores de comprimentos de ondas, força de oscilador e as contribuições para os picos com maiores valores de força de oscilador para os espectros apresentados nas figuras 16a, 16b,17a, 17b, 18a e 18b.	46
Tabela 8 – Comparação entre os valores de gap óptico obtido com o ZINDO para as moléculas mostradas nas figuras 6, 8 e 10 e os valores experimentais (LIU et al., 2014) Apresenta as propriedades ópticas das moléculas estudadas com e sem amina nos radicais do experimental (LIU et al., 2014) e o erro relativo	47

Tabela 9 – Na tabela observamos os comprimentos de ondas, força de oscilador e as Contribuição da molecular donominada com azul	56
Tabela 10 – Na tabela observamos os comprimentos de ondas, força de oscilador e as Contribuição da molecular donominada com azul sem amina.	57
Tabela 11 – Na tabela observamos os comprimentos de ondas, força de oscilador e as Contribuição da molecular donominada com verde	58
Tabela 12 – Na tabela observamos os comprimentos de ondas, força de oscilador e as Contribuição da molecular donominada com verde sem amina.	59
Tabela 13 – Na tabela observamos os comprimentos de ondas, força de oscilador e as Contribuição da molecular donominada com vermelha.	60
Tabela 14 – Na tabela observamos os comprimentos de ondas, força de oscilador e as Contribuição da molecular donominada com vermelha sem amina.	61

Sumário

1	INTRODUÇÃO	19
1.1	Objetivos	22
2	ESTRUTURAS DOS COPOLÍMEROS DE FLUORENO	23
3	MÉTODOS TEÓRICOS E METODOLOGIA	29
4	RESULTADOS - PROPRIEDADES ESTRUTURAIS	31
5	PROPRIEDADES ELETRÔNICAS	37
6	PROPRIEDADES ÓPTICAS	41
7	CONSIDERAÇÕES FINAIS	49
	Referências	51
	APÊNDICES	53
	APÊNDICE A –	55

1 Introdução

Materiais orgânicos têm sido extensivamente estudados e recebido grande atenção da comunidade acadêmica devido à possibilidade de utilizá-los como camada ativa em dispositivos tais como diodos emissores de luz, células fotovoltaicas entre outros. Vasta quantidade de pesquisas tem tido como foco investigação das propriedades destes orgânicos e também dos dispositivos produzidos quando eles são utilizados como camada ativa. Contudo, apesar dos avanços produzidos nos últimos anos, muito trabalho ainda deve ser realizado para torná-los competitivos no mercado. Dentre os semicondutores orgânicos que têm se destacado como camada ativa, citamos os polímeros de fluoreno (MARQUES, 2009; F.S.PINTO, 2007), politiofeno, poliparafenileno-vinileno e derivados (OLIVEIRA, 2006). Para cada um deles, podemos enumerar propriedades que fazem com que sejam escolhidos para confecção de dispositivos. Para citar um exemplo, o fluoreno, seja na forma de moléculas ou polímero, se destaca pela emissão no azul e também pela facilidade de síntese. Em geral, o polifluoreno é usado para fabricação de dispositivos emissores de luz (LEDs) (OLIVEIRA, 2006).

A configuração tradicional de um dispositivo polimérico emissor de luz (PLED - polymeric light-emitting diodes - ver figura 1) consiste em um filme polimérico inserido entre dois eletrodos depositados em um substrato transparente e acoplados a uma fonte de potencial elétrico. A emissão de radiação pelo polímero é resultado do decaimento das moléculas do estado excitado para o estado fundamental (CASSEMIRO, 2013). As células solares utilizam a luz do sol para gerar energia elétrica. Ao incidir sobre os painéis, a energia solar é transformada em corrente elétrica e para isso as células solares exigem como camada ativa um material que absorva radiação nos mesmos comprimentos de onda da radiação emitida pela luz sol (CASSEMIRO, 2013).

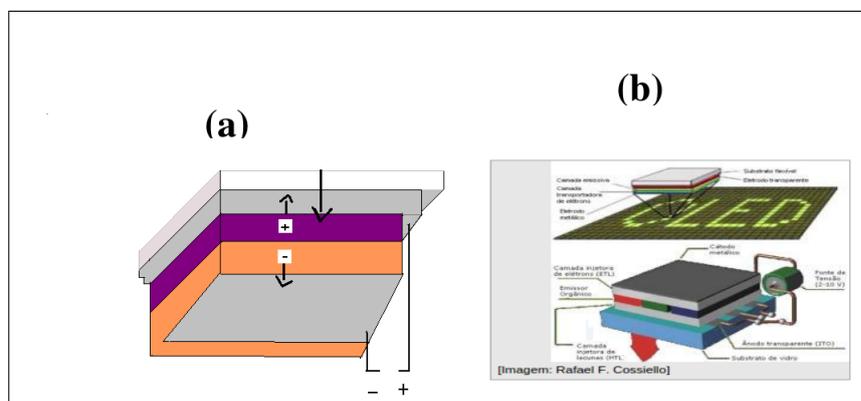


Figura 1 – Figura(a) mostra uma célula solar como bicamada, (b) dispositivo eletrônico

A obtenção de dispositivos eficientes (sejam PLEDs ou células solares) depende do funcionamento do conjunto de materiais (catodos, anodos e camada ativa). Muitas são as causas de ineficiência dos dispositivos com camada ativa orgânica. É um grande desafio produzir materiais eficientes. Muitas estratégias têm sido testadas para melhorar a performance de PLEDs e células solares (OLIVEIRA, 2006; CASSEMIRO, 2013; CAMARGO, 2012). Quanto aos catodos, um dos problemas mais frequentes (LIU et al., 2014) é a oxidação do metal. O problema pode ser contornado utilizando metais com altos valores de função trabalho, mas, tendo como efeito colateral a dificuldade de injeção de cargas. Liu e colaboradores (LIU et al., 2014) estudaram uma estratégia para facilitar a injeção de elétrons em sistemas nos quais estes metais são utilizados. Nestes casos, usa-se um material orgânico na interface. Um exemplo são aqueles denominados WSCPs (polímeros conjugados solúveis em água / - water/alcohol soluble conjugated polymers). WSCPs contribuem para o aumento da eficiência dos dispositivos porque facilitam a injeção de cargas (LIU et al., 2014). Liu e colaboradores têm utilizado uma camada de PFN (poly[(9,9-bis(3'-(N,N-dimethylamino)propyl)-alt-2-7-(9,9-dioctylfluorene)] - ver figura 2) funcionalizado com grupos aminoalquila para aumentar eficiência de PLEDs. No mesmo

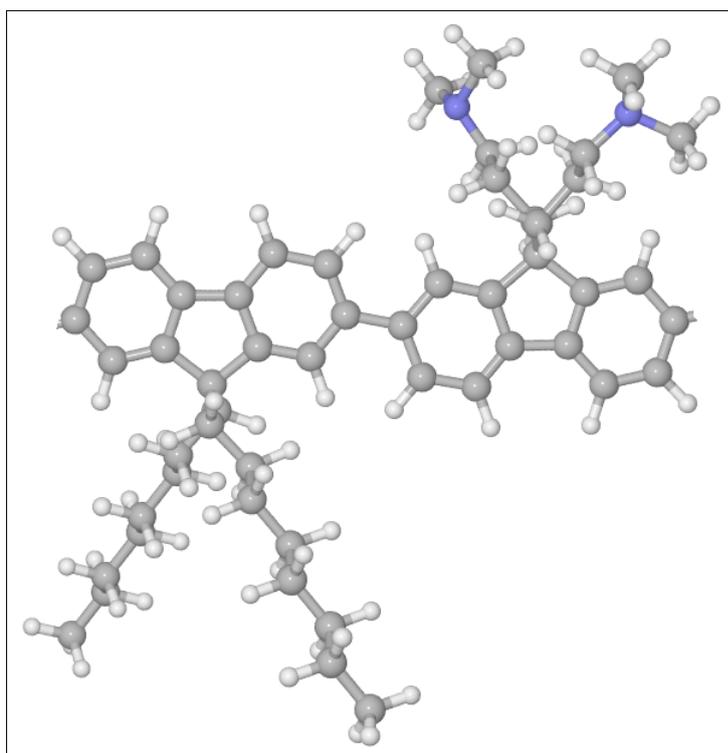


Figura 2 – PFN (poly[(9,9-bis(3'-(N,N-dimethylamino)propyl)-alt-2-7-(9,9-dioctylfluorene)])

trabalho, eles (LIU et al., 2014) mostraram que poderiam obter PLEDs melhores se incorporassem cromóforos ¹ na cadeia principal dos PFNs. Os cromóforos utilizados foram:

¹ Por definição, cromóforos "são grupos funcionais que absorvem radiação eletromagnética" na região ultra-violeta ou visível (BERLINCK,).

FSO (dibenzotiofeno-S,S-dióxido-3,7-diil), BT (2,1,3-benzotidizol) e o DTBT (4,7-di-2-tienil-2,1,3-benzotidizol) e as estruturas estão mostradas na figura 3 que foram incorporados na cadeia principal de PFN em baixas concentrações. As 03 estruturas, segundo Liu

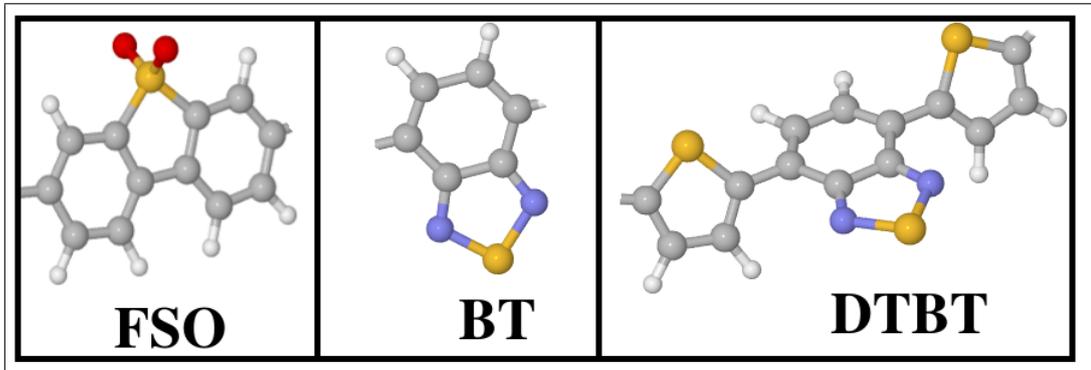


Figura 3 – Grupos cromóforos com diferentes átomos

e colaboradores (LIU et al., 2014), contribuem para aumento da eficiência dos PLEDs porque diminuem a formação de excímeros². Como "bônus", os cromóforos ainda permitem "emissão multicolorida". O dispositivo utilizado no artigo tinha estrutura constituída por ITO/PEDOT:PSS/PVK (EML - camada emissiva)/WSCP - PFN + cromóforo /Al (ITO - óxido de índio e estanho; PEDOT:PSS - poli(3,4-etileno dióxido tiofeno) dopado com poli(ácido estirenosulfônico); PVK - polivinilcarbazol; Al - alumínio). O arranjo está esquematizado na figura 4. A camada de WSCP (baseada em PFN) foi sintetizada pelos

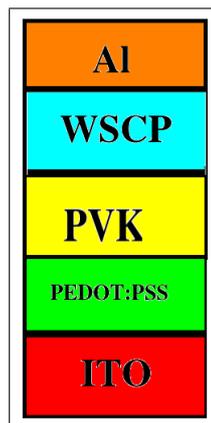


Figura 4 – Mostra como é construção de um dispositivo orgânico eletrônico (LIU et al., 2014)

² Por definição, excímeros "são dímeros no estado excitado ($[MM]^*$) que podem ser formados pela colisão de uma molécula excitada (M^*) com uma molécula idêntica, não excitada (M) ou serem formados a partir de espécies agregadas no estado fundamental. A formação do excímero é uma função da estrutura polimérica, sendo um fenômeno comum em polímeros e copolímeros que contém grupos aromáticos em sua estrutura. Os excímeros não são detectáveis pela espectroscopia eletrônica de absorção" (CASSEMIRO, 2013).

autores do artigo (LIU et al., 2014) que relataram a obtenção de diferentes compostos nos quais houve variação da concentração de grupos aminoalquilas e a introdução dos cromóforos na cadeia principal, sempre em pequenas quantidades e caracterizados como dopantes. O interessante nos trabalhos de funcionalização e em particular do artigo do (LIU et al., 2014), é que podemos "produzir" características que nos interessam em um material, mas manter aquelas que tornavam o material interessante para uma dada aplicação.

Nosso objetivo foi investigar computacionalmente modelos dos copolímeros sintetizados por Liu e colaboradores (LIU et al., 2014) utilizando simulação computacional. Nossos modelos têm número de átomos reduzido em relação às estruturas sintetizadas, porque simulamos compostos com dopagem superior àquela estudada nos experimentos. Fizemos estas escolhas porque esta é a única forma de viabilizar o estudo teórico com métodos semi-empíricos e também de primeiros princípios. Especificamente, apresentamos estudo de propriedades estruturais e eletrônicas de modelos para as camadas WSCPs sintetizados por Liu e colaboradores (LIU et al., 2014). Discutimos sobre a eficiência dos métodos semiempíricos para descrever as propriedades estruturais das WSCPs por meio da comparação com cálculos baseados em Teoria do Funcional da Densidade (DFT - Density Functional Theory) e também com resultados experimentais disponíveis. Em adição, também estudamos os espectros UV-VIS destes copolímeros.

A motivação para este Trabalho de Conclusão de Curso foi a minha participação no Programa de Iniciação Científica por dois anos e meio em um projeto de Modelagem molecular desenvolvido no labmade (Laboratório de Pesquisa em Materiais para Aplicação em dispositivos Eletrônicos) e integrando ao grupo INEO (Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica) sob orientação das professoras Liliana Yolanda Ancalla Dávila e Regina Lélis Sousa (que é orientadora deste trabalho). Com o intuito de adquirir habilidades na investigação dos sistemas orgânicos, o TCC focou em compreender o que é relevante estudar nestes sistemas, o porquê de utilizarmos cálculos de níveis eletrônicos e como fazemos um material orgânico se transformar em camada ativa no OLED ou célula fotovoltaica.

1.1 Objetivos

Investigar, empregando métodos semi-empíricos e de primeiros princípios, as propriedades estruturais e eletrônicas de monômeros de copolímeros ³ de fluorenos.

³ Copolímeros podem ser definidos como materiais poliméricos com unidade básica constituída de dois ou mais monômeros diferentes. O objetivo é dar ao copolímero as propriedades interessantes de cada um dos monômeros

2 Estruturas dos Copolímeros de Fluoreno

Foram estudadas as propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas de copolímeros de fluoreno cuja estruturas são apresentadas nas figuras 5, 6, 7, 8, 9 e 10. Para facilitar a redação do texto, rotulamos estas estruturas por azul, azul sem amina, verde, verde sem amina, vermelha e vermelha sem amina, respectivamente. As 06 moléculas são nossos modelos para as estruturas mostradas no "Esquema 1" do artigo de autoria de Liu e colaboradores (LIU *et al.*, 2014) (ver figura 11). Comparando este esquema com nossos modelos atômicos, fica claro que no nosso caso, a dopagem é muito superior aquela utilizada no artigo experimental. Para citar um exemplo: para a estrutura BFN do trabalho experimental (ver figura 11), temos apenas 15% de porcentagem de FSO, o que não corresponde ao nosso caso.

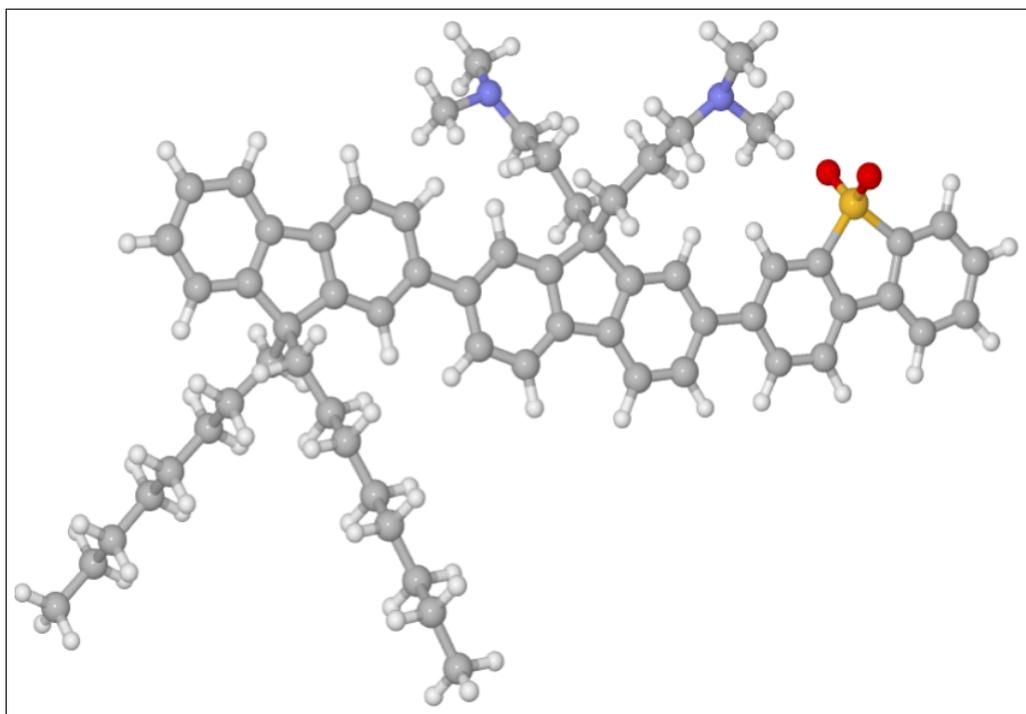


Figura 5 – Estrutura química de copolímero denominado azul. Na estrutura molecular de copolímeros denominado azul, os átomos de carbonos estão representados pela coloração cinza, os hidrogênio apresenta cor branca, de nitrogênio azul e os átomos de enxofre possuem cor amarela

Para obtenção das estruturas otimizadas, empregou-se os métodos semi-empíricos AM1(DEWAR *et al.*, 1985) e PM3(STEWART, 1989) e o método de primeiros princípios baseado na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) (GIANNOZZI *et al.*, 2009). Todos os copolímeros (ver figuras figuras 5, 6, 7, 8, 9 e 10) são formados pela ligação de 03 grupos distintos, sendo 01 grupo fluoreno, 01 grupo fluoreno funcionalizado com

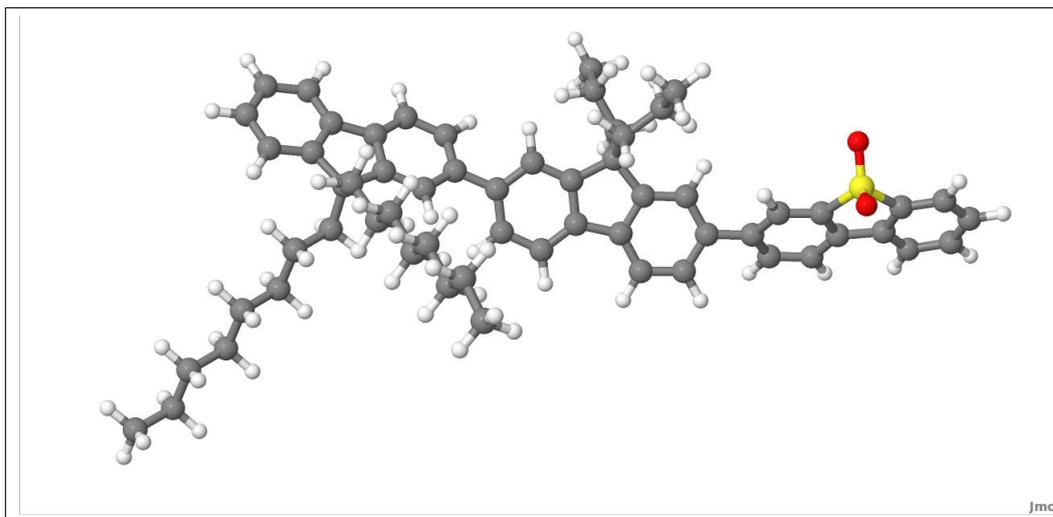


Figura 6 – Estrutura química de copolímero denominado azul sem amina. Na estrutura molecular de copolímeros denominado azul, os átomos de carbonos estão representados pela coloração cinza, os hidrogênio apresenta cor braca, e os átomos de enxofre possuem cor amarela

radicais aminoalquilas e 01 grupo orgânico (cromóforo). Para a cadeia principal, a diferença entre as estruturas é a presença do grupo FSO (dibenzotiofeno-S,S-dióxido-3,7-diil) na estrutura azul (figura 5), BT (2,1,3-benzotidiazol) na estrutura verde (figura 7) e DTBT (4,7-di-2-tienil-2,1,3-benzotidiazol) na vermelha (figura 9). Comparando os pares de modelos atômicos mostrados nas figuras 5 e 6; 7 e 8; 9 e 10, percebe-se que os grupos compartilham da mesma cadeia principal, entretanto o primeiro elemento do par tem radical aminoalquila e o segundo elemento do par tem apenas um radical alquila.

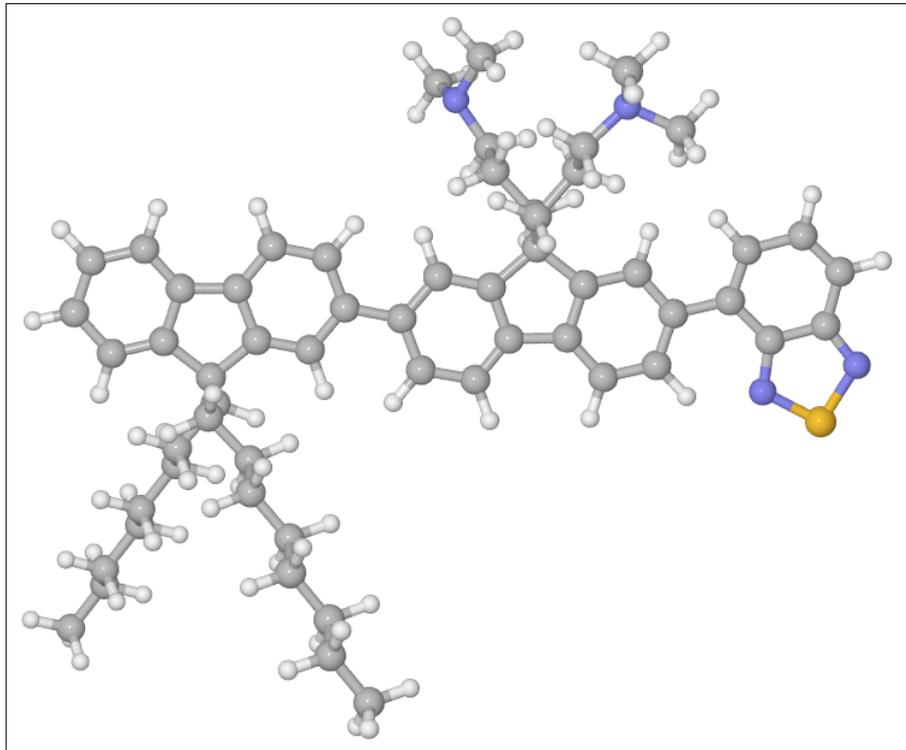


Figura 7 – Estrutura química de copolímero denominado verde. Na estrutura molecular de copolímeros denominado verde, os átomos de carbonos estão representados pela coloração cinza, os hidrogênio apresenta cor branca, de nitrogênio azul e os átomos de enxofre possuem cor amarela.

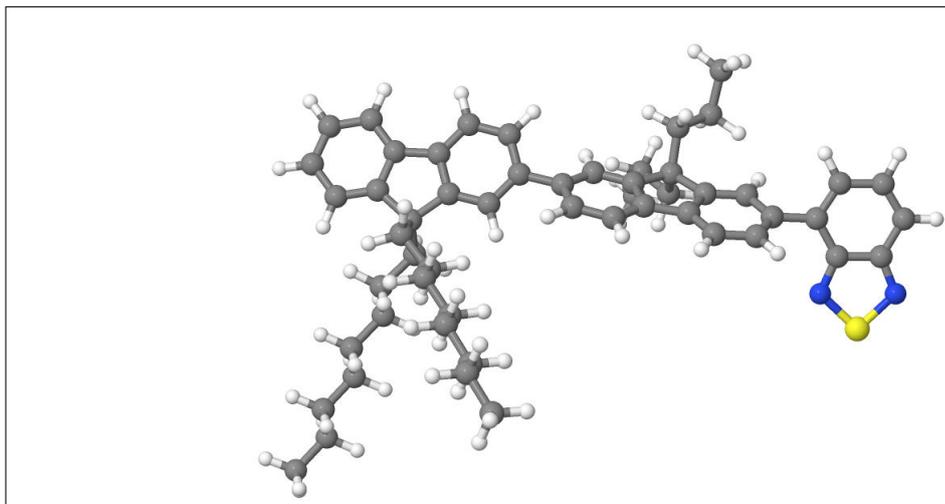


Figura 8 – Estrutura química de copolímero denominado verde. Na estrutura molecular de copolímeros denominado verde, os átomos de carbonos estão representados pela coloração cinza, os hidrogênio apresenta cor branca, e os átomos de enxofre possuem cor amarela.

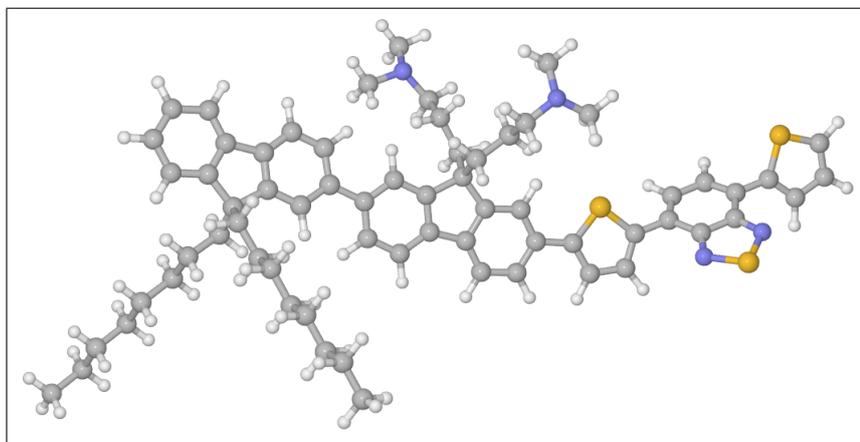


Figura 9 – Estrutura química de copolímero denominado vermelha. Na estrutura molecular de copolímeros denominado vermelha, os átomos de carbonos estão representados pela coloração cinza, os hidrogênio apresenta cor braca, de nitrogênio azul e os átomos de enxofre possuem cor amarela.

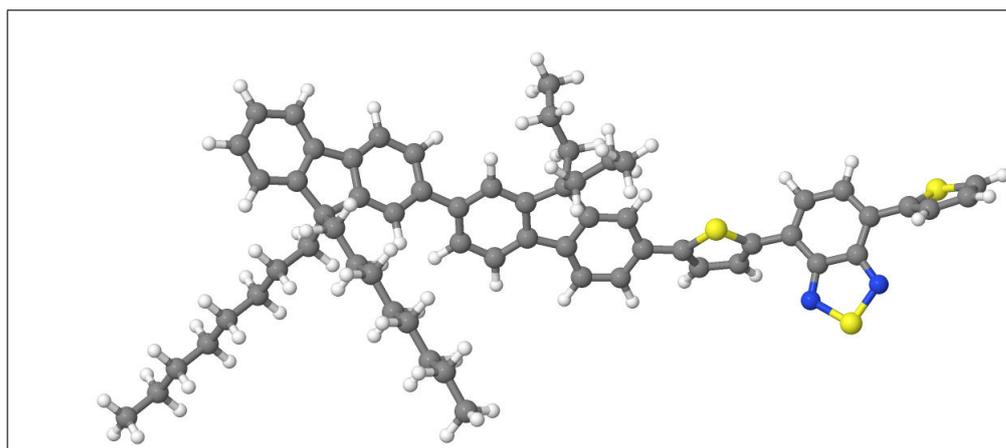


Figura 10 – Estrutura química de copolímero denominado vermelha. Na estrutura molecular de copolímeros denominado vermelha, os átomos de carbonos estão representados pela coloração cinza, os hidrogênio apresenta cor braca, e os átomos de enxofre possuem cor amarela.

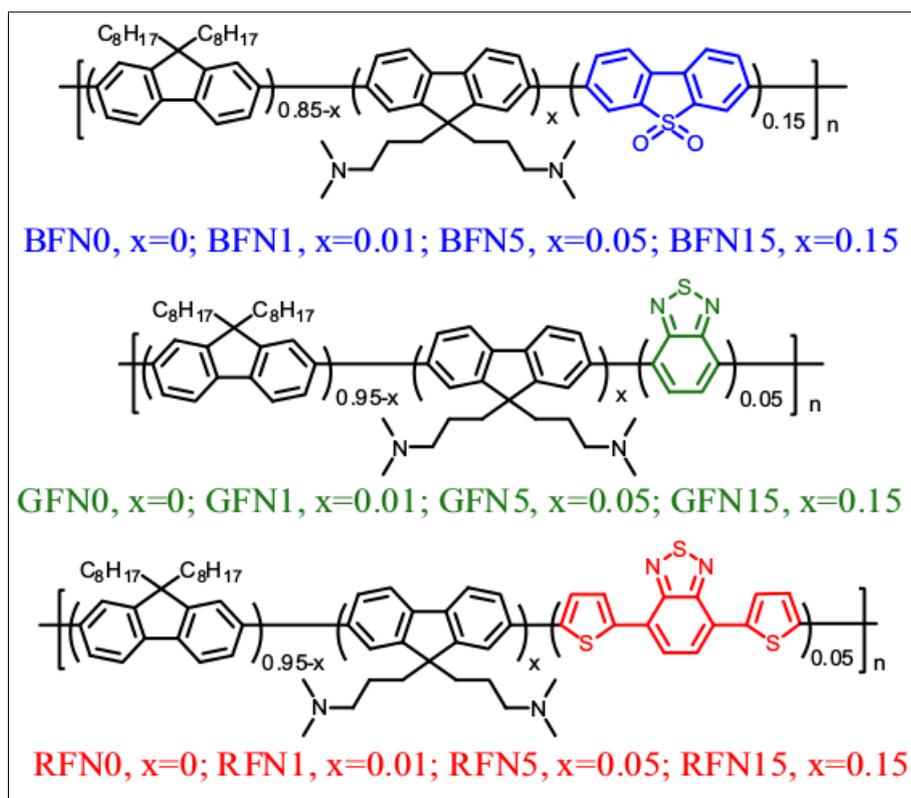


Figura 11 – Esquema explicativo dos copolímeros sintetizados por Liu e colaboradores e retirada da referência (LIU et al., 2014).

3 Métodos teóricos e Metodologia

Já comentamos que as propriedades estruturais e eletrônicas foram investigadas com os métodos semi-empíricos AM1 (DEWAR et al., 1985) e PM3 (STEWART, 1989) e com o método de primeiros princípios baseado na Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Tanto os métodos semi-empíricos quanto os métodos ab-initio são metodologias de resolução da equação de Schrodinger para os sistemas estudados. A descrição teórica da metodologia é extremamente complexa e não será desenvolvida aqui. Durante o desenvolvimento deste trabalho, estudou-se cada um dos métodos. Uma das referências mais utilizadas foi o Trabalho de Conclusão de Curso intitulado "Investigação das Propriedades Estruturais e Eletrônicas do Sílicio Bulk Utilizando Métodos de Primeiros Princípios" de autoria de Rafael Rodrigues Barbosa (BARBOSA, 2013) Os códigos computacionais.

No que concerne à metodologia, nos cálculos semi-empíricos, o critério de convergência do procedimento de auto-consistência (SCF - Self Consistent Field) foi de $0,500 \times 10^{-6} \frac{kcal}{mol}$ e como critério de convergência das forças, utilizamos o valor da norma do gradiente menor que $0,400 \frac{kcal}{mol\text{\AA}}$. Os resultados de primeiros princípios foram obtidos utilizando o Quantum-Espresso (GIANNOZZI et al., 2009) e empregando pseudopotenciais ultrasuaves. Após testes de convergência, asseguramos que nossos resultados estão muito bem convergidos empregando energia de corte das ondas planas e da densidade de 40 Ry e 400 Ry, respectivamente. Nos cálculos de relaxação de geometria, o critério de convergência de forças foi de $1 \times 10^{-3} \frac{Ry}{Bohr}$ e a tolerância no procedimento de auto-consistência foi de $1 \times 10^{-8} Ry$. A solução das equações de Kohn-Sham foi feita no ponto Gamma. Os parâmetros de rede para as células unitárias ortorrômbicas estão resumidos na tabela 1 e foram mantidos fixos durante todo o processo de relaxação da geometria. Neste caso, as células unitárias são usadas apenas nos cálculos DFT, porque o Quantum-Espresso (GIANNOZZI et al., 2009) utiliza metodologia de espaço recíproco. Em todos

Tabela 1 – Parâmetros de rede para as células unitárias das moléculas azul, verde e vermelha.

Moléculas	a (Å)	b (Å)	c (Å)
azul	19.7	27.7	39.0
verde	20.13	27.6	33.0
vermelha	19.5	25.6	41.0

os cálculos, utilizamos uma camada de vácuo de pelo menos 10\AA associado à técnica de desacoplamento das imagens periódicas denominada "Martyna-Tuckerman" (GIANNOZZI et al., 2009). Procedendo desta forma, garantimos que os resultados do cálculo DFT po-

dem ser comparados com aqueles obtidos com AM1 ou PM3. Mais que isso: colocando vácuo suficiente, garantimos que a interação entre a molécula e sua imagem periódica é desprezível.

Devido ao elevado custo computacional dos cálculos ab-intio, foi necessário utilizar o recursos computacionais do CENAPAD-SP (Centro de Processamento de Alto Desempenho). Para as otimizações de geometria, empregamos 40 processadores por, aproximadamente, 15 dias.

Os cálculos semi-empíricos também foram efetuados no CENAPAD-SP, usando a licença do programa Gaussian. Dentre os cálculos semi-empíricos também foram realizados estudo dos espectros de absorção UV-VIS. Neste caso, usamos o ZINDO (implementado no Gaussian). O ZINDO foi especialmente parametrizado para calcular propriedades óticas de semicondutores orgânicos e sempre foi amplamente utilizado com sucesso para este fim.

4 Resultados - Propriedades Estruturais

Histogramas com as distâncias interatômicas calculadas com AM1, PM3 e DFT para as estruturas denominadas azul (5), verde (7) e vermelha (9) podem ser vistos nas figuras 12, 13 e 14.

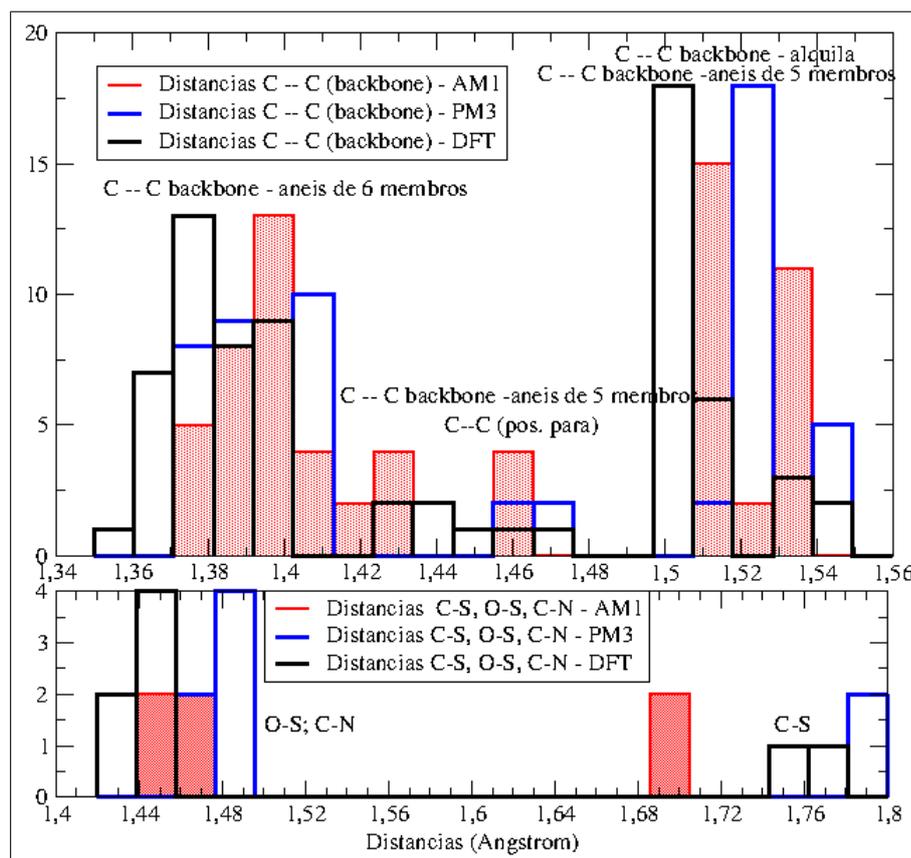


Figura 12 – Histograma das distâncias interatômicas otimizadas para a molécula denominada azul (ver figura 5). Os resultados semi-empíricos estão apresentados nas cores vermelha (AM1) e azul (PM3) enquanto os ab-initio estão na cor preta (DFT). Na figura também inserimos textos que mostram os grupos moleculares a que se referem os comprimentos de ligação.

Inserimos, em cada histograma, rótulos que facilitam a identificação do grupos a que se referem as medidas de distâncias. Em todos os casos, identificamos nos gráficos os valores de comprimento de ligação para os anéis com 6 membros, anéis de 5 membros, distâncias interatômicas entre átomos de carbono pertencentes aos grupos alquila, distâncias C-C da posição para, comprimentos de ligação C-S, C-N e O-S, quando pertinente. Em cada histograma é possível identificar as diferenças entre os resultados de primeiros princípios e semi-empíricos. Para facilitar a comparação entre os métodos, apresentamos, na tabela 2 as maiores diferenças relativas entre os métodos teóricos e também a comparação

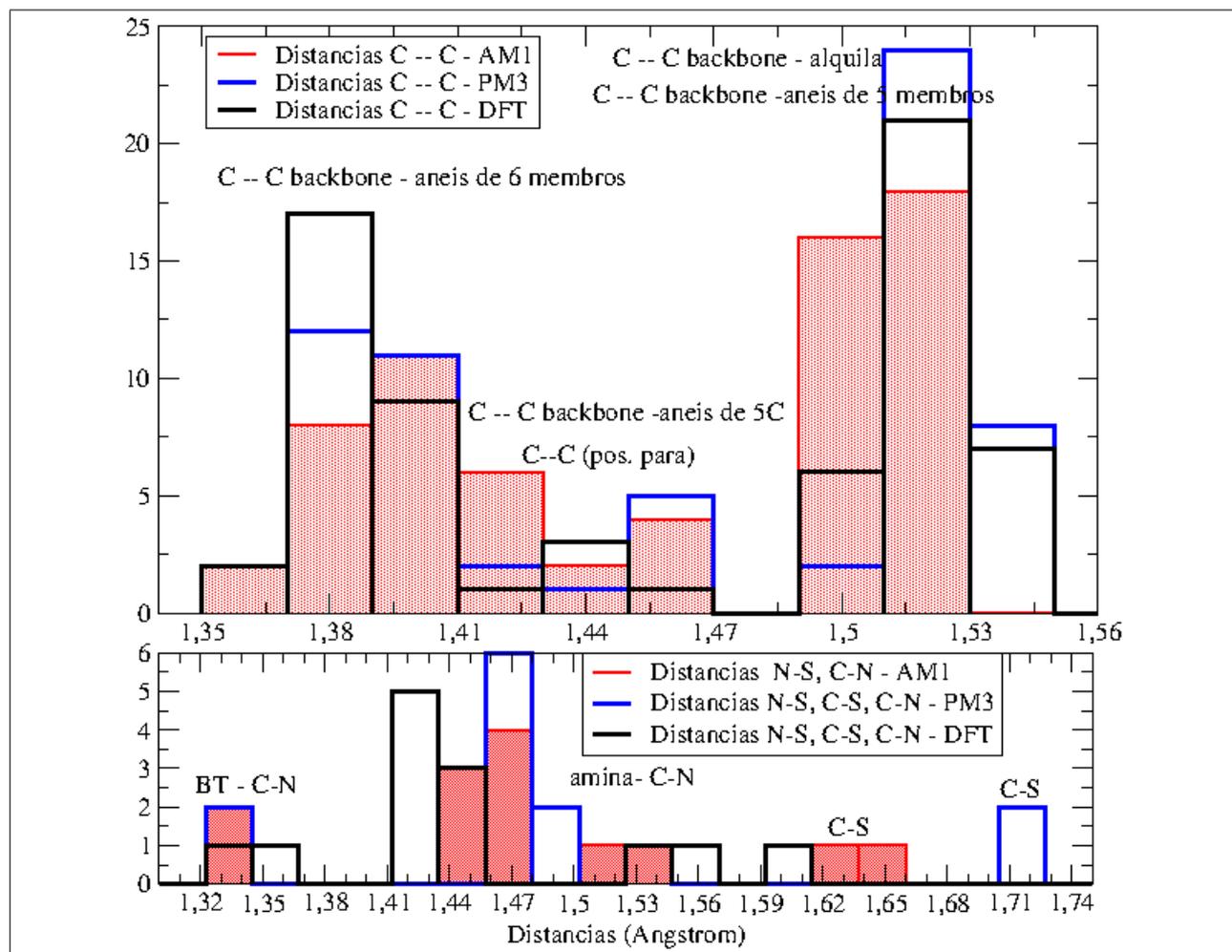


Figura 13 – Histograma das distâncias interatômicas otimizadas para a molécula denominada verde (ver figura 7). Os resultados semi-empíricos estão apresentados nas cores vermelha (AM1) e azul (PM3) enquanto os ab-initio estão na cor preta (DFT). Na figura também inserimos textos que mostram os grupos moleculares a que se referem os comprimentos de ligação.

dos resultados teóricos e experimentais. Devido ao grande número de distâncias interatômicas envolvidas, nos concentramos apenas nos resultados para o backbone de fluoreno e o radical aminoalquila. Esclarecemos ainda que os resultados experimentais são referentes ao fluoreno (F.S.PINTO, 2007), uma vez que para estas moléculas não existem dados estruturais disponíveis. Os resultados mostram boa concordância entre os métodos semi-empíricos e ab-initio, sendo que os maiores desacordos estão nas distâncias interatômicas N-C (nos grupos aminoalquila) e C-S. Também está evidente que apesar dos resultados DFT estarem em melhor concordância com os dados experimentais disponíveis (ver tabela 2 e figuras 12, 13 e 14) os métodos semi-empíricos se mostram bons para descrever estes sistemas. A importância destes resultados reside no fato de que os copolímeros estudados aqui são apenas um protótipo das moléculas experimentais (LIU et al., 2014) com bom desempenho em células solares. Nosso objetivo é conseguir simular monômeros das molé-

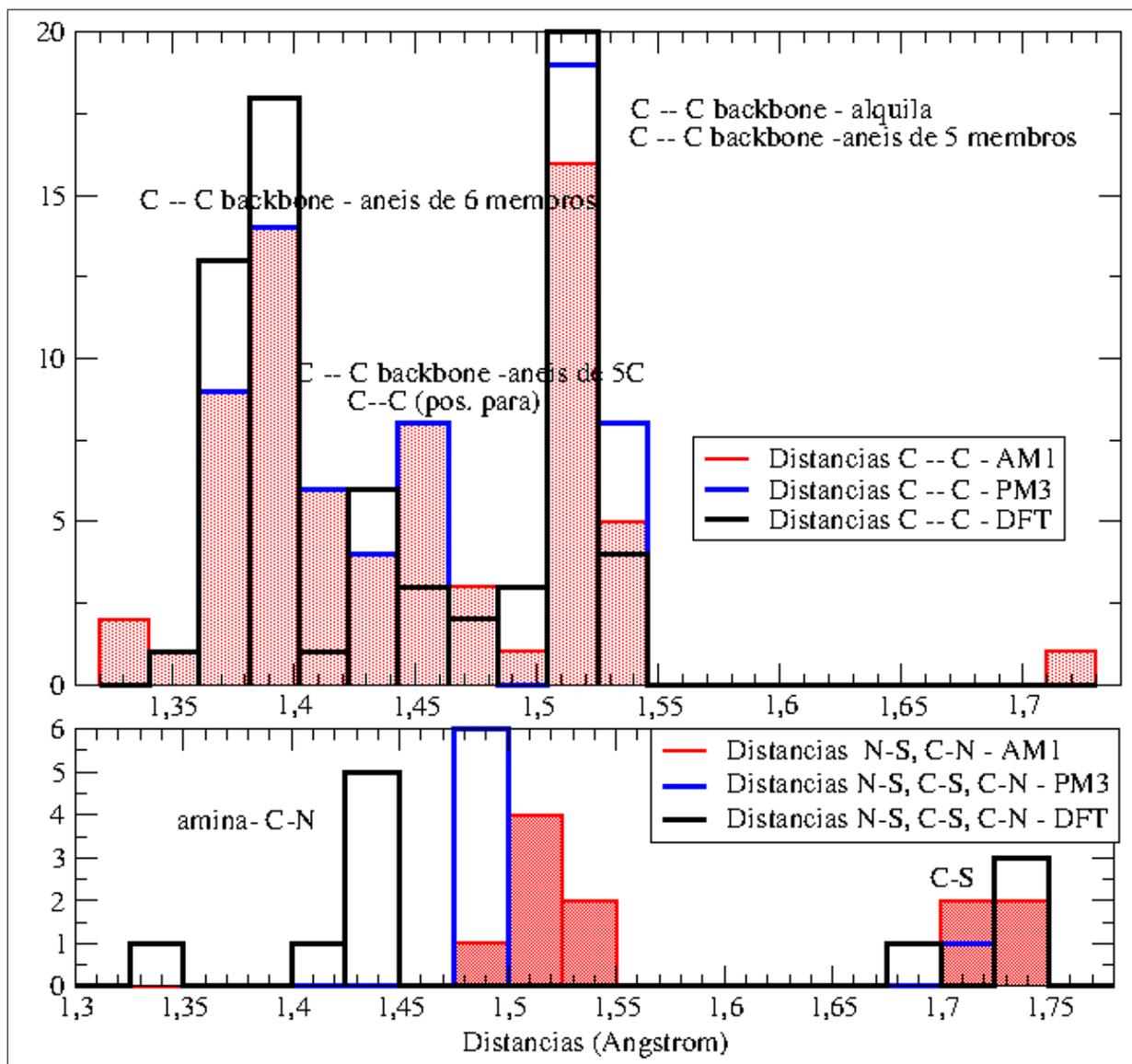


Figura 14 – Histograma das distâncias interatômicas otimizadas para a molécula denominada vermelha (ver figura 9). Os resultados semi-empíricos estão apresentados nas cores vermelha (AM1) e azul (PM3) enquanto os ab-initio estão na cor preta (DFT). Na figura também inserimos textos que mostram os grupos moleculares a que se referem os comprimentos de ligação.

culas sintetizadas e, nestes casos, as estruturas são formadas por um grande número de átomos (≈ 3000 átomos), impossibilitando cálculos de primeiros princípios.

Na tabela 3 listamos os valores de ângulos diedrais entre grupos fluorenos adjacentes e fluorenos ligados aos cromóforos (ver figuras 3) nas estruturas mostradas nas figuras 5, 7 e 9. Incluímos os valores dos erros relativos entre nossos resultados e da literatura (F.S.PINTO, 2007; HANIF L. CHEN, 2015). Frisamos que os resultados da literatura servem apenas como referência porque foram obtidos para oligômeros de fluoreno e não para estruturas investigadas aqui. Contudo, os valores devem ser próximos a estes, por

Tabela 2 – Maiores erros relativos entre resultados de distâncias interatômicas obtidas com métodos teóricos (AM1, PM3 e DFT) e comparação entre estes dados e resultados experimentais disponíveis na literatura (F.S.PINTO, 2007).

Distâncias Interatômicas para átomos pertencentes ao backbone de fluoreno.						
	AM1XPM3	AM1XDFT	DFTXPM3	AM1xExpt.	PM3xExpt.	DFTxExpt.
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
azul	1.4	2.1	1.4	2.4	2.0	2.4
verde	1.4	2.1	1.4	2.41	1.68	1.68
vermelha	0.0	1.4	1.4	2.4	2.3	1.3
Distâncias Interatômicas para átomos pertencentes ao radical aminoalquila						
	AM1XPM3	AM1XDFT	DFTXPM3	AM1xExpt.	PM3xExpt.	DFTxExpt.
azul	2.1	2.8	2.0	-	-	-
verde	4.9	4.8	8.7	-	-	-
vermelha	3.9	7.8	4.1	-	-	-

isso, apresentamos os valores de diferenças relativas ao nossos dados. Os resultados AM1 estão mais próximos dos dados da literatura. A tabela 4 contém compilação dos mesmos

Tabela 3 – Valores de medidas dos ângulos diedrais entre grupos fluorenos adjacentes e ângulos diedrais entre os grupos fluorenos ligados aos cromóforos para as estruturas contendo radical aminoalquila (ver geometria nas figuras 5, 7 e 9). Incluímos os valores dos erros relativos entre nossos resultados e da literatura sempre que possível (F.S.PINTO, 2007; HANIF L. CHEN, 2015).

	azul	Azul - FSO	Verde	Verde - BT	vermelha	Vermelha - DTBT
AM1 (°)	40.8	41.5	41.1	47.4	40.5	26.9
E_{AM1} (%)	2	-	2.8	-	1.3	5.6
PM3 (°)	41.2	42.8	44.3	50.9	41.2	40.0
E_{PM3} (%)	3	-	10.8	-	3	57.0
DFT-1 (°)	16.5	7.4	27.9	48.8	30.3	7.2
E_{DFT-1} (%)	-58.8	-	-30.3	-	-24.3	-71.7
DFT-2 (°)	31.4	34.4	34.6	31.2	35.9	32.8
E_{DFT2} (%)	-21.5	-	-13.5	-	-10.3	28.8
Expt. (°)	40 ¹	-	40 ¹	-	40 ¹	25.47²

¹(F.S.PINTO, 2007) ²(HANIF L. CHEN, 2015)

dados da tabela 3, mas para estruturas mostradas nas figuras 6, 8 e 10. Comparando os valores de ângulos listados nas tabelas 3 e 4, conclui-se que a adição ou retirada do grupo amina não interfere de forma significativa no resultado dos ângulos.

Na tabela 5, listamos nossos resultados para os ângulos dos grupos cromóforos (grupos denominadas FSO, BT e DTBT). Poderíamos tabelar todos os valores de ângulos destas estruturas, mas, após averiguarmos que os valores para ângulos C-C-C estavam dentro do esperado para aqueles sistemas, nos limitamos a apresentar apenas os ângulos

Tabela 4 – Valores de medidas dos ângulos diedrais entre grupos fluorenos adjacentes e ângulos diedrais entre os grupos fluorenos ligados aos cromóforos para as estruturas que não contêm radical aminoalquila. Incluímos os valores dos erros relativos entre nossos resultados e da literatura sempre que possível (F.S.PINTO, 2007).

	azul	Azul - FSO	Verde	Verde – BT	vermelha	Vermelha – DTBT
AM1 (°)	41.30	41.50	41.50	48.40	41.50	26.30
E_{AM1} (%)	3.25	–	3.75	—	3.75	3.3
PM3 (°)	44.30	47.70	45.80	60.6	46.50	37.70
E_{PM3} (%)	10.75	–	14.5	—	16.25	48.0
DFT-1 (°)	21.40	36.90	40.40	31.80	29.80	59.50
E_{DFT-1} (%)	-46.5	–	1	–	-25.5	133.6
DFT-2 (°)	36.2	37.1	36	38	33.7	26.0
E_{DFT-2} (%)	-9.5	–	-10	–	-15.8	2.1
Expt. (°)	40 ¹		40 ¹	–	-15.8	2.1

¹(F.S.PINTO, 2007)

para ligações entre heteroátomos (átomos diferentes de C e H).

Tabela 5 – Valores de ângulos dos grupos cromóforos (grupos denominadas FSO, BT e DTBT) para estruturas que foram (denominadas *com amina*) ou não (denominadas *sem amina*) funcionalizados com grupos aminoalquilas. Os ângulos medidos estão indicados para cada caso através dos átomos que os definem.

Com Amina			
	AM1 (°)	PM3 (°)	DFT
FSO - C-S-C	93.6	90.0	92.6
BT - N-S-N	93.9	93.90	101.5
DTBT - C-S-C, N-S-N	94.0-100.5	91.0-93.9	92.8-101.2
Sem Amina			
	AM1 (°)	PM3 (°)	DFT
FSO - C-S-S	93.6	90.9	92.6
BT- N-S-N	93.6	94.0	101.5
DTBT C-S-C, N-S-N	94.0-100.5	91.0-93.9	92.8-101

5 Propriedades eletrônicas

Conhecer as propriedades eletrônicas do semicondutor orgânico é fundamental para usá-los em dispositivos eletrônicos. O "gap", ou nosso caso, a diferença de energia entre o estado eletrônico mais alto ocupado (HOMO - Highest occupied molecular orbital) e o estado eletrônico mais baixo desocupado (LUMO - lowest unoccupied molecular orbital), permite calcular a cor da emissão de um material eletroluminescente (OLIVEIRA, 2006)

Calculamos os valores de "gaps", para as estruturas mostradas nas figuras 5,6, 7, 8, 9 e 10 e os dados estão listados na tabela 6. Nesta tabela, listamos os valores do gap óptico obtidos com diferentes metodologia e comparamos com o resultado experimental obtido do espectro UV-VIS (LIU et al., 2014). Os valores de gaps obtidos com AM1 e DFT são

Tabela 6 – Valores de diferenças de energia HOMO - LUMO (que denominamos "gap") para os copolímeros cuja geometria é mostrada nas figuras 5,6, 7, 8, 9 e 10. Comparamos nossos resultados experimentais (LIU et al., 2014) com os valores de gap óptico obtido para copolímeros semelhantes aos nossos.

	AM1 (eV)	DFT-1 (eV)	DFT-2 (eV)	Expt. (eV) ¹
azul com amina	7.13	1.67	1.86	2.83
azul sem amina	7.09	2.16	–	2.83
Verde	6.94	1.50	1.55	2.44
Verde sem amina	6.95	1.83	1.88	2.44
Vermelha	6.65	1.27	1.34	2.01
Vermelha sem amina	6.64	1.59	1.45	2.01

¹(LIU et al., 2014)

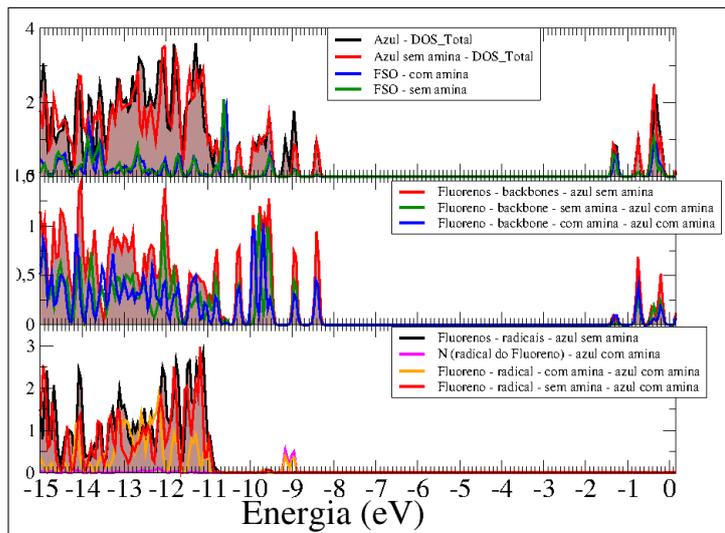
muito diferentes. E ambos, são diferentes do resultado experimental. O comportamento é aquele esperado para ambas as metodologias: DFT subestima o valor do gap, enquanto os HF superestima estes valores. Nenhuma dessas metodologias conseguem fornecer valores corretos de gap se não forem feitas correções teóricas. Por isso, decidimos utilizar o ZINDO para obter espectros UV-VIS que forneçam melhores estimativas desta grandeza.

Os resultados experimentais mostram que a presença ou não de radicais aminoalquilas não afetam o valor do gap óptico. No nosso caso, percebemos que há diferença nos valores calculados quando os radicais estão ou não presentes na estrutura. No AM1 a diferença relativa no valor do gap ocorre para a estrutura azul e é da ordem de 0,6%. Para o DFT as diferenças relativas nos valores de gap são muito maiores. As estruturas contendo aminoalquila têm gap cujas diferenças estão entre 8% e 22% menores. Os dados experimentais evidenciam que $E_{gap}^{azul} > E_{gap}^{verde} > E_{gap}^{vermelha}$, que está em acordo com nossos resultados.

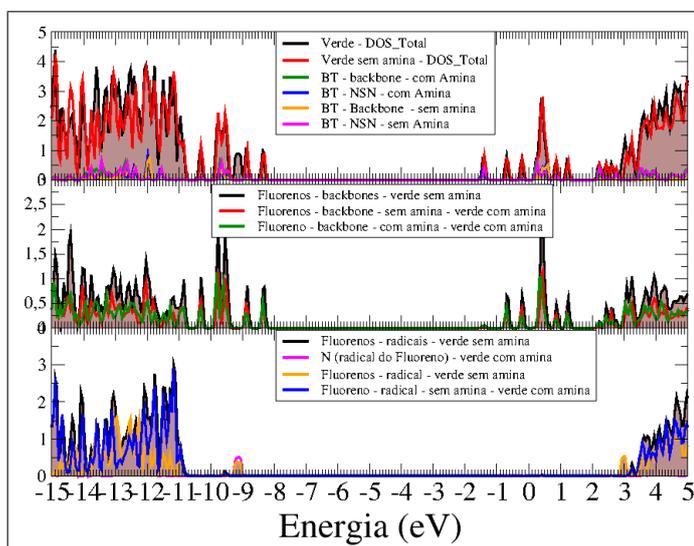
Gráficos com a DOS (Density of States - Densidade Total de Estados) e sua projeção em estados atômicos (PDOS - Projected Density of States) como função da energia podem ser vistos nas figuras 15a, 15b e 15c para as moléculas azul, verde e vermelha antes e depois da inclusão dos radicais aminoalquila. Os níveis eletrônicos foram calculados com o método AM1 e o tratamento dos dados foi feito com os scripts implementados no GaussSum (SERR, 2009). Com estes scripts separamos as contribuições eletrônicas associadas a grupos atômicos dentro das moléculas estudadas (ver figuras 5, 6, 7, 8, 9 e 10).

As figuras contêm 03 gráficos: O gráfico superior contém a DOS total para as moléculas com e sem o radical aminoalquila e a PDOS dos respectivos cromóforos; o gráfico do meio plotamos a PDOS para os grupos fluorenos da cadeia principal e no gráfico inferior, temos a PDOS para os radicais ligados aos grupos fluorenos. Nota-se que nos gráficos do meio, somamos as PDOSs dos 02 grupos fluorenos para as estruturas sem aminoalquila. Nas moléculas contendo aminoalquila, estes grupos estão separados.

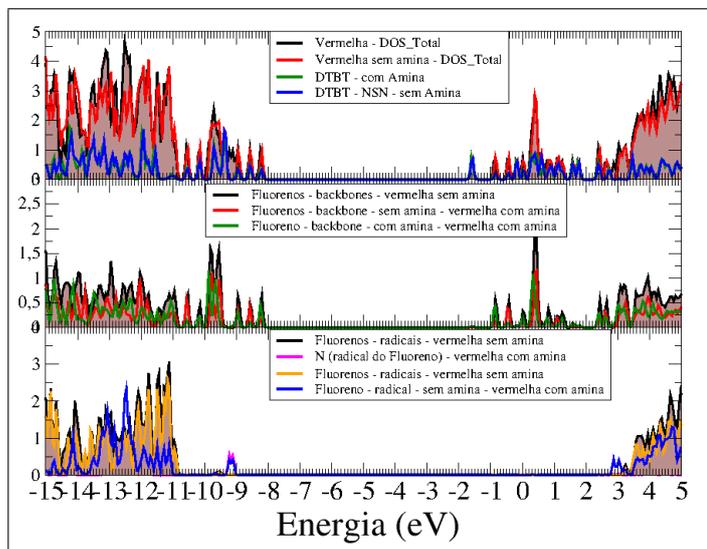
Os orbitais HOMO e LUMO têm contribuição majoritária dos grupos fluorenos da cadeia principal, o que fica evidente comparando os gráficos superiores com aqueles do meio. Observa-se que contribuições relevantes dos radicais alquila (com e sem amina) estão ≈ 3 eV abaixo do HOMO. Nas moléculas Azul, verde e vermelha (figura 15a, 15b e 15c) para as regiões próximas do gap de energia, notamos que a única diferença relevante são as contribuições em -9.3 eV que só aparecem nas estruturas com radicais aminoalquilas. Especificamente, estes estados têm contribuição do N (veja gráfico inferior e superior).



(a) Azul com e sem amina.



(b) Verde com e sem amina



(c) vermelha com sem amina

Figura 15 – Os gráficos 15a, 15b e 15c mostram os dados de DOS e PDOS das moléculas com e sem amina denominadas Azul, Verde e vermelha respectivamente.

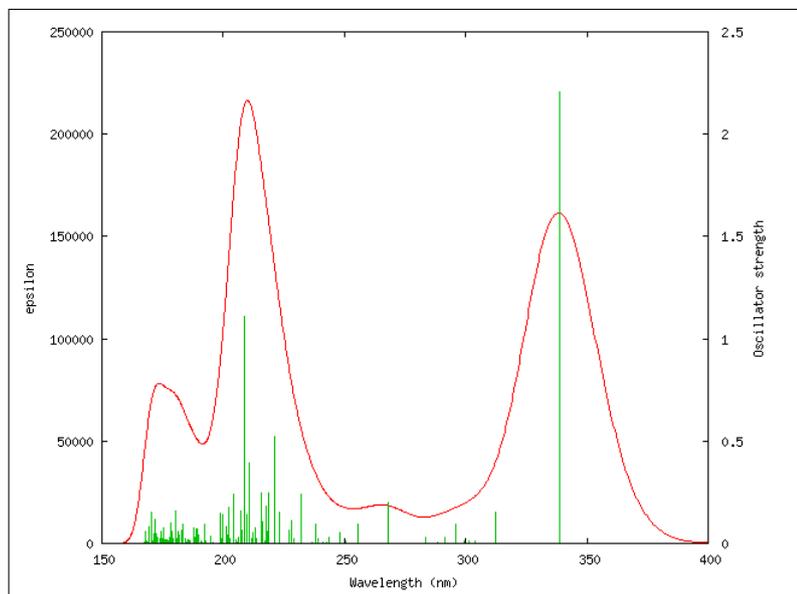
6 Propriedades Ópticas

Uma molécula ou amostra pode interagir com luz e absorver a radiação. Se isso acontecer, a molécula ou um conjunto de moléculas fará uma transição do estado fundamental para o estado excitado. Uma das ferramentas de estudo de amostras mais utilizadas é a espectroscopia de absorção UV-VIS (ultravioleta - visível) porque a absorção da radiação depende da estrutura eletrônica de cada amostra ou molécula. Por isso, a obtenção de um espectro UV-VIS permite obter dados eletrônicos da amostra investigada. Espectro UV-VIS: gráfico da força de oscilador (coeficiente adimensional que indica a "força" da absorção) em função do comprimento de onda ou energia da absorção. Os resultados experimentais de espectro UV-VIS mostram, por exemplo, a intensidade absorvida ou absorbância. Teoricamente, obtemos linhas para cada valor de absorção e associamos a um valor de comprimento de onda. Experimentalmente, não se observa uma linha de absorção no espectro UV-VIS, mas uma banda "porque temos níveis vibracionais e rotacionais envolvidos (CAMARGO, 2012)". "As principais características de uma banda de absorção correspondem ao valor de comprimento de onda em que ocorre a máxima absorção de energia e sua intensidade". Este comprimento de onda corresponde ao comprimento de onda da radiação cuja energia é igual à necessária para que ocorra a transição eletrônica. E a intensidade depende, principalmente, da interação entre a energia incidente e o sistema eletrônico. "Uma das informações contidas no espectro UV-VIS é o gap óptico da amostra. Nos dados teóricos o valor do gap óptico é obtido a partir do comprimento de onda ou energia do pico mais intenso (SANTO S. F. DURRANT, 2000). Nos resultados experimentais o valor do gap óptico é determinado "a partir do ponto de inflexão da curva de absorbância".

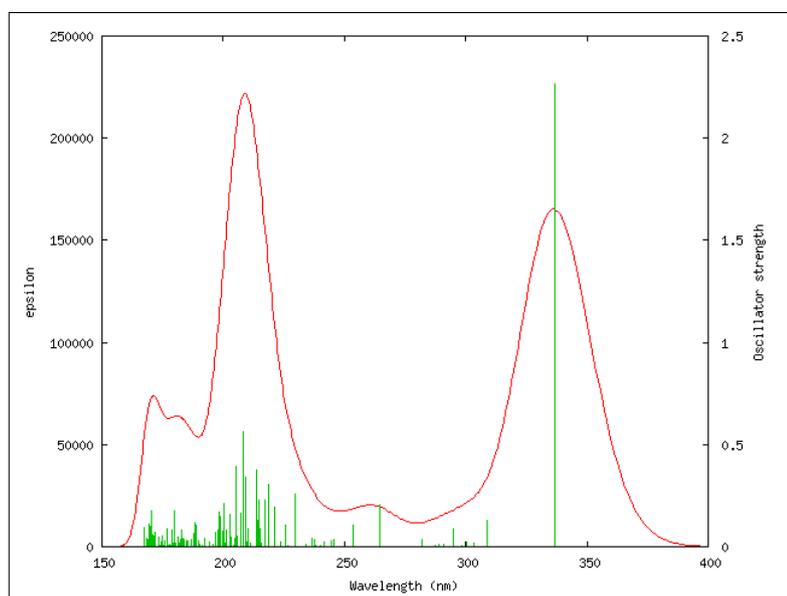
Os resultados são obtidos com o método ZINDO e convoluídos usando GaussSum (SERR, 2009). Os espectros para as moléculas 5, 6, 7, 8, 9 e 10 são mostrados nas figuras 16a, 16b, 17a, 17b, 18a e 18b.

Listamos, como apêndice, a composição dos picos com maiores valores de força de oscilador para os espectros apresentados nas figuras 16a, 16b, 17a, 17b, 18a e 18b. Para facilitar a análise dos espectros UV-VIS, a tabela 7 mostra as contribuições para os picos de maior força de oscilador para cada um destes espectros.

Para investigar como a presença dos grupos amina podem afetar o espectro UV-VIS, apresentamos, nas figuras 19a, 19b e 19c uma comparação entre os espectros de cada uma das estruturas sem e com a inclusão de unidades aminoalquila. Conforme predito experimentalmente (LIU et al., 2014), os radicais com amina não têm influência relevante nos espectros UV-VIS. Numericamente, comparamos o pico com os resultados

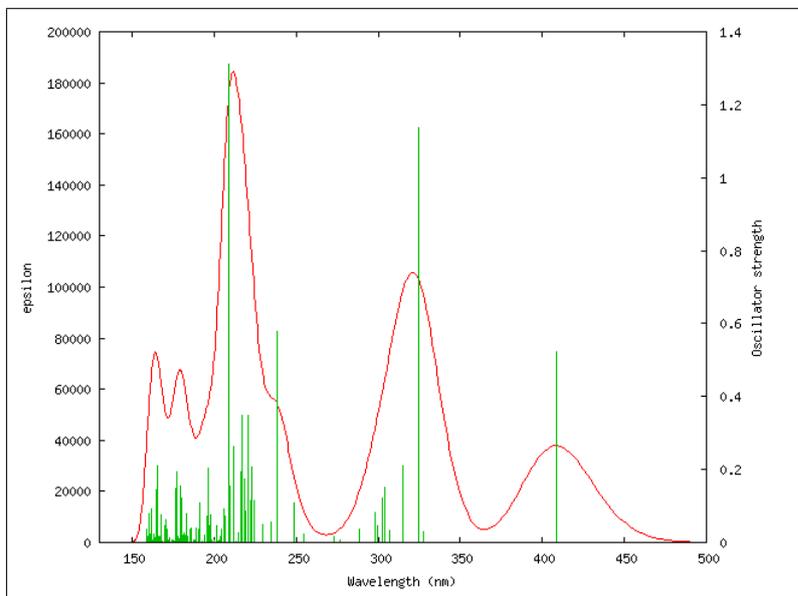


(a) Azul com amina

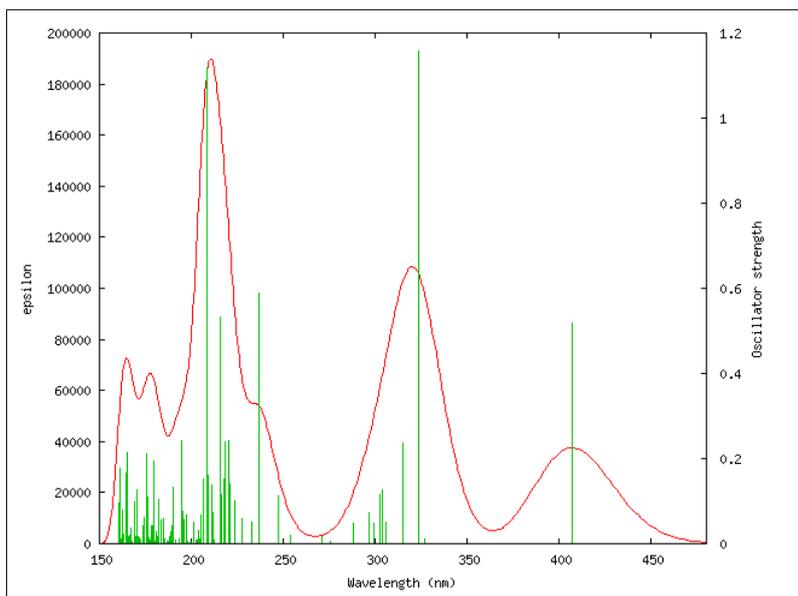


(b) Azul sem amina

Figura 16 – Nos graficos 16a,16b mostramos as propriedades opticas da molecular denominada como azul, com e sem amina nos radicais. As tabelas 9,10 mostramos as contribuições para cada os comprimento de onda força de oscilador, e as Contribuições para comprimentos de onda.

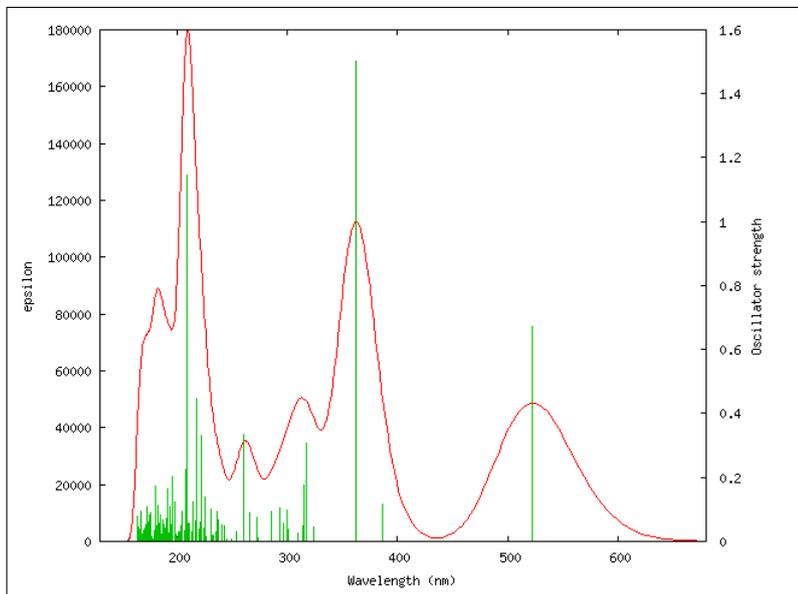


(a) Verde com amina

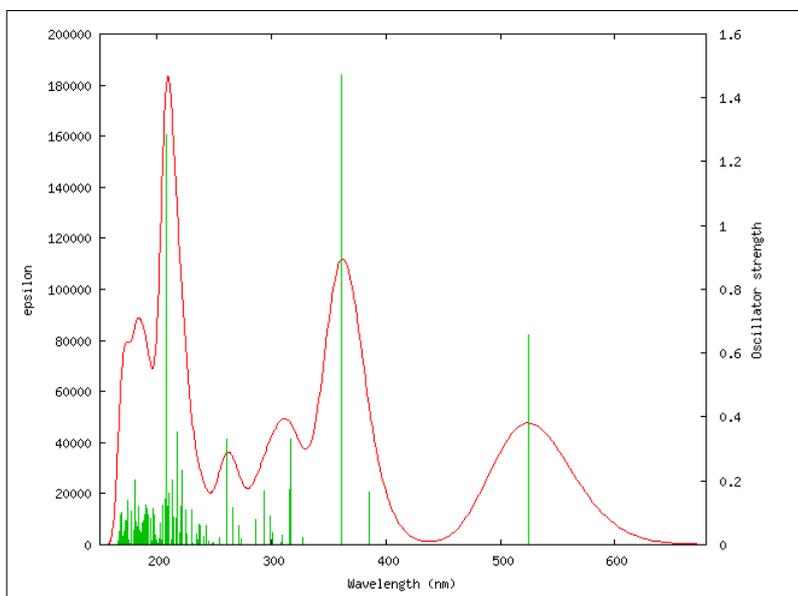


(b) Verde sem amina

Figura 17 – Os graficos 17a,17b apresentam as propriedades opticas das moléculas verde, com e sem amina nos radicais. Nas tabelas 11,12 apresenta os comprimentos de ondas força oscilador, e as contribuições para cada comprimentos de ondas.

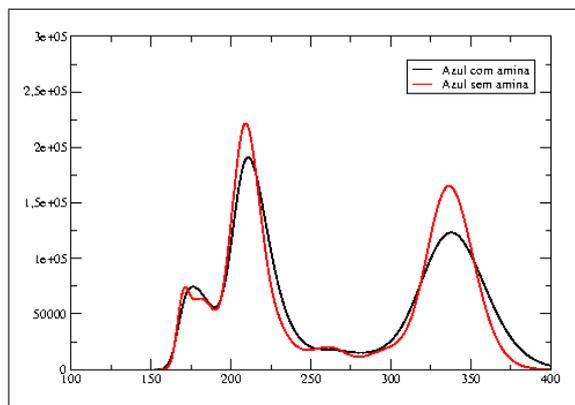


(a) Vermelha com amina

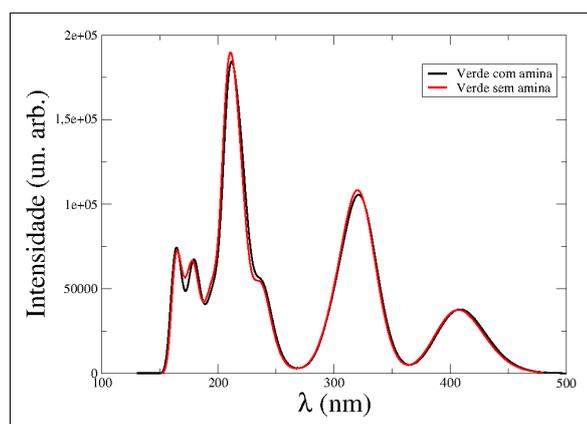


(b) Vermelha sem amina

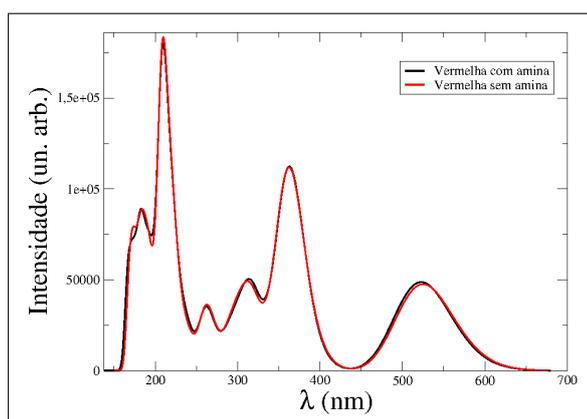
Figura 18 – os graficos 18a, 18b apresenta as propriedades opticas da moleculas denominada com vermelha, com e sem amina nos radicais. Nas tabelas 13,14 apresenta os comprimentos de ondas e força de oscilador, e as Contribuição para cada comprimento de onda .



(a) Azul com e sem amina



(b) Azul com e sem amina



(c) Azul com e sem amina

Figura 19 – Os gráficos 19a19b19c apresenta as forças de oscilador das moléculas com e sem amina nos radicais.

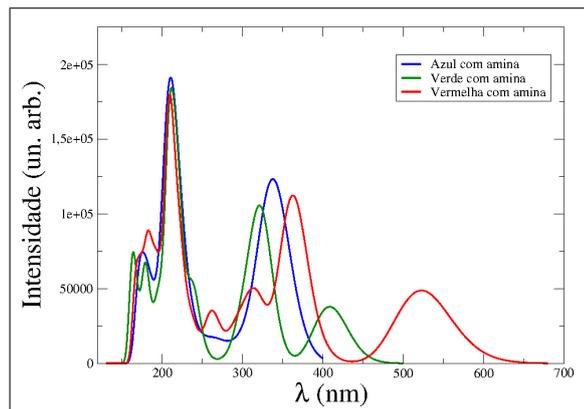
Tabela 7 – Valores de comprimentos de ondas, força de oscilador e as contribuições para os picos com maiores valores de força de oscilador para os espectros apresentados nas figuras 16a, 16b, 17a, 17b, 18a e 18b.

		Azul - com Amina
λ (nm)	F. Osc.	Contribuição
338.66	2.2073	H-1->L (18%); H->L (37%); H->L+1 (26%); H-2->L (4%); H-2->L+1
		Azul - sem Amina
λ (nm)	F. Osc.	Contribuição
336.582	2.2649	H-1->L(18%); H->L(36%); H->L+1(28%); H-2->L(4%); H-2->L+1(2%); H-1->L+4(5%)
		Verde - com Amina
λ (nm)	F. Osc.	Contribuição
408.471	0.5235	H-2->L(11%); H-1->L(36%); H->L(47%)
324.326	1.1362	H->L+1(55%); H-16->L(5%); H-15->L(3%); H-14->L(8%); H-8->L(2%); H-2->L(2%); H-1->L+2(9%)
		Verde - sem Amina
λ (nm)	F. Osc.	Contribuição
406.983	0.5185	H-2->L(11%); H-1->L(35%); H->L(47%)
		Vermelha - com Amina
λ (nm)	F. Osc.	Contribuição
522.519	0.6737	H-1->L(16%); H->L(77%); H-2->L(2%)
361.932	1.5012	H->L+1(66%); H-18->L(2%); H-3->L(3%); H-2->L(2%); H-2->L+1(2%); H-2->L+3(2%); H-1->L+2(6%); H->L+2(7%)
		Vermelha - sem Amina
λ (nm)	F. Osc.	Contribuição
524.753	0.6578	H-1->L(17%); H->L(76%); H-2->L(2%)
361.257	1.4712	H->L+1(64%); H-3->L(4%); H-2->L(4%); H-2->L+1(2%); H-2->L+3(2%); H-1->L+2(6%); H->L+2(7%)

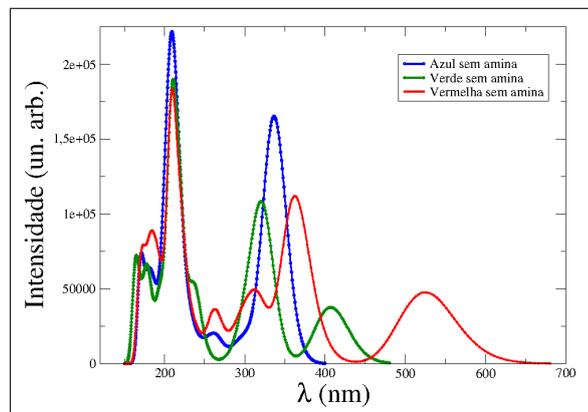
experimentais (ver figura 21) é excelente (veja os erros relativos), considerando que nossos modelos moleculares são muito mais simples do que as estruturas sintetizadas. Nossos resultados estão em excelente acordos com os dados experimentais da referência (LIU et al., 2014).

Tabela 8 – Comparação entre os valores de gap óptico obtido com o ZINDO para as moléculas mostradas nas figuras 6, 8 e 10 e os valores experimentais (LIU et al., 2014) Apresenta as propriedades ópticas das moléculas estudadas com e sem amina nos radicais do experimental (LIU et al., 2014) e o erro relativo .

Sistema	λ (nm)	E(eV)	F. Osc.	λ_{expt} (nm)	Dif.rel. (%)
azul com amina	338.66	3.66	2.2073	388	-12.7
azul sem amina	336.582	3.68	2.2649	390	-13.7
Verde	408.471	3.03	0.5235	379	7.8
Verde sem amina	406.983	3.04	0.5185	378	7.7
Vermelha	361.93	2.37	1.5012	382	-5.3
Vermelha sem amina	361.26	2.36	1.4712	379	-4.7



(a) Azul com amina



(b) Azul sem amina

Figura 20 – Nos gráficos 20a, apresenta a força de oscilador das molecular denominada com azul verde e vermelha com amina nos radicais e 20b as molecular sem amina nos radicais.

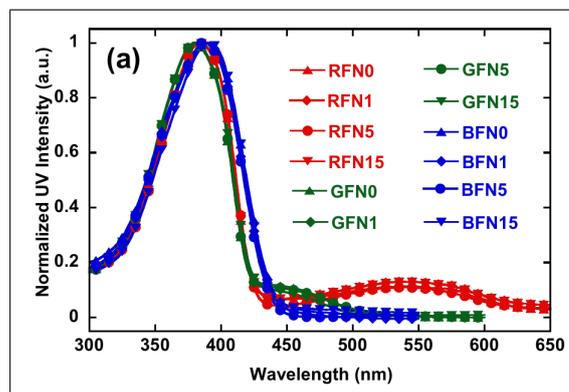


Figura 21 – Espectro UV-VIS experimental obtenido por Liu e colaboradores. (LIU et al., 2014)

7 Considerações finais

Investigou-se, computacionalmente, copolímeros de fluoreno antes e depois de introduzir-se radicais aminoalquilas na estrutura. A motivação para estudo destes sistemas foi a publicação de resultados experimentais (LIU *et al.*, 2014) que mostraram que era possível obter melhor injeção de carga em dispositivos emissores de luz se os copolímeros funcionalizados com radicais aminoalquilas fossem incluídos na estrutura do dispositivo. Nosso interesse foi estudar o efeito, nas propriedades estruturais, eletrônicas e nos espectros UV-VIS dos grupos aminoalquilas. Não foi possível simular as estruturas sintetizadas experimentalmente, porque o número de átomos seria grande e não tínhamos poder computacional para tratar o problema. Por isso, trabalhamos com um copolímero modelo, menor que o experimental, e tentamos entender os efeitos dos radicais nestas estruturas. Nossos resultados mostram que tanto o AM1 quanto o PM3 podem descrever adequadamente as distâncias interatômicas destes materiais, uma vez que identificamos baixos valores de erros relativos quando comparamos os resultados dos cálculos DFT, dados experimentais e outros resultados semiempíricos da literatura. Também observa-se que a introdução dos radicais aminoalquilas têm pequena contribuição nos estados eletrônicos aproximadamente 3 eV abaixo do último orbital ocupado, sendo que as participações relevantes foram identificadas em -9,3 eV. Estes resultados são corroborados pelas pequenas mudanças identificadas em nossas simulações do espectro UV-VIS e todas elas estão em acordo com as conclusões experimentais de que os radicais aminoalquilas não têm influência nos espectros UV-VIS, mas sobre a fotoluminescência e a eletroluminescência.

Referências

- BARBOSA, R. R. Estudo das propriedades estruturais e eletrônicas do si *Bulk* Ênfase na condução intrínseca. Araguaína, 2013. Citado na página 29.
- BERLINCK, E. V. R. d. A. Roberto Gomes de S. Citado na página 20.
- CAMARGO, H. J. Tese (Doutorado) — PUC-RJ, RJ, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 20 e 41.
- CASSEMIRO, S. D. M. *Síntese, caracterização e propriedades eletro-ópticas de copolímeros conjugados contendo unidades fluoreno alternadas com heterocíclicos para a confecção de dispositivos eletroluminescentes e fotovoltaicos*. Tese (Doutorado) — UFP, CURITIBA, 2013. Citado 3 vezes nas páginas 19, 20 e 21.
- DEWAR, M. J. S. et al. Am1: A new general purpose quantum mechanical molecular model. *J. Am. Chem. SOC*, v. 107, p. 3902, 1985. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 29.
- F.S.PINTO, M. *ESTUDO QUÍMICO-QUÂNTICO DE PROPRIEDADES ESTRUTURAS E ELETRÔNICAS DE OLIGOFLORENO COM POTENCIAIS APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS*. Tese (Doutorado) — USP, São Carlos São Paulo, 2007. Citado 6 vezes nas páginas 15, 19, 32, 33, 34 e 35.
- GIANNOZZI, P. et al. Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 21, n. 39, p. 395502, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 29.
- HANIF L. CHEN, L. Z. D. Z. T. X. H. H. M. Stille cross-coupling applied to get higher molecular weight polymers: synthesis, optoelectronic, ocproperties, and solar cell application. *Applied Polymer*, v. 1002, n. 10, p. 42147, 2015. Citado 3 vezes nas páginas 15, 33 e 34.
- LIU, S. et al. Novel aminoalkyl-functionalized blue-green- and red-emitting polyfluorenes. *Organic Electronics*, v. 15, n. 0,8, p. 850, 2014. Citado 15 vezes nas páginas 11, 13, 15, 20, 21, 22, 23, 27, 32, 37, 41, 46, 47, 48 e 49.
- MARQUES, P. W. B. *Propriedades fotofísicas do copolímero polifluoreno-carbazole aplicações eletro-ópticas*. Tese (Doutorado) — UFA, Amazonas, 2009. Citado na página 19.
- OLIVEIRA, R. F. C. e. T. D. Z. A. e. L. A. Hueder P. M. de. Dispositivos poliméricos eletroluminescentes. *Qui.Nova*, v. 29, n. 2277-286, p. 1413, 2006. Citado 3 vezes nas páginas 19, 20 e 37.
- SANTO S. F. DURRANT, E. C. R. D. S. G. M. A. B. M. J. V. S. T. L. L. E. *Vac. Sci. Technol.*, A 18, p. 2466, 2000. Citado na página 41.
- SERR, N. O. B. A. Convoluting uv-vis spectra using oscillator strengths. 2009. Citado 2 vezes nas páginas 38 e 41.

STEWART, J. Comments on a comparison of am1 with the recently developed pm3 method. *J. Am. Chem.*, v. 103, p. 1413, 1989. Citado 2 vezes nas páginas [23](#) e [29](#).

Apêndices

APÊNDICE A – Contribuições para o Espectro UV-VIS

Because I ran the "Orbitals" module earlier using a groups.txt, information about the change in the electron density of various groups in the molecule is also printed in gaussian2.1/UVData.txt. Note that this information is very approximate, as it is calculated on the basis that the squares of the contributions of the various one-electron transitions equals one, which is **not** true, but may be almost true :-).

Listamos, nas tabelas 9, 10, 11, 12, 13 e 14, a composição dos picos com maiores valores de força de oscilador para os espectros apresentados nas figuras 16a, 16b, 17a, 17b, 18a e 18b.

Tabela 9 – Na tabela observamos os comprimentos de ondas, força de oscilador e as Contribuição da molecular donominada com azul .

λ (nm)	F. Osc.	Contribuição
338.66	2.2073	H-1->L (18%); H->L (37%);H->L+1 (26%); H-2->L (4%); H-2->L+1
221.30	0.5205	H-6->L+1 (21%); H->L+7 (20%); H-6->L (2%); H-6->L+4 (5%); H-5->L (3%); H-5->L+1 (2%); H-3->L (2%); H-3->L+1 (8%); H->L+6 (5%); H->L+10 (8%); H->L+11 (2%)
210.99	0.12	H->L+15 (30%); H-10->L+2 (2%); H-2->L+12 (2%); H-1->L+7 (2%); H-1->L+16 (9%); H-1->L+19 (2%); H-1->L+21 (2%); H->L+14 (3%); H->L+19 (4%); H->L+20 (5%)
210.59	0.3931	H-9->L+2 (11%); H-14->L (3%); H-11->L+3 (3%); H-10->L+2 (4%); H-10->L+3 (2%); H-9->L (2%); H-8->L+2 (2%); H-7->L+6 (2%); H-5->L+6 (8%); H-3->L+7 (2%); H-1->L+8 (4%); H->L (2%); H->L+2 (4%); H->L+6 (3%); H->L+15 (4%)
209.647	0.1411	H-10->L+2 (11%); H-10->L+3 (15%); H-17->L (2%); H-16->L (2%); H-14->L+2 (2%); H-10->L+1 (2%); H-5->L+6 (5%); H-2->L+3 (2%); H->L+2 (9%); H->L+11 (3%)
180.48	0.0105	H-5->L+17 (16%); H-7->L+15 (3%); H-7->L+16 (4%); H-6->L+16 (3%); H-6->L+17 (3%); H-5->L+7 (2%); H-5->L+15 (4%); H-5->L+16 (9%); H-3->L+19 (8%); H-3->L+20 (6%); H-3->L+21 (2%); H->L+17 (2%)
180.255	0.1562	H-25->LUMO(2%);H-19->L+1(2%);H-16->L+2(3%);H-14->L+1(4%); H-14->L+3(3%); H-14->L+4(4%); H-14->L+6(2%); H-14->L+8(5%); H-13->L+1(2%); H-2->L+2(2%); H-1->L+1(2%); H-1->L+2(2%); H-1->L+3(2%); H-1->L+6(3%); H-1->L+8(2%); H-1->L+9(2%); H-1->L+11(3%); HOMO->L+4(3%)
170.898	0.0014	H-22->L+7(3%); H-22->L+8(2%); H-22->L+10(5%); H-21->L+7(4%); H-21->L+10(2%); H-20->L+7(4%); H-20->L+10(3%); H-19->L+9(2%); H-19->L+10(4%); H-18->L+1(2%); H-18->L+7(7%); H-18->L+8(2%); H-18->L+9(3%); H-18->L+10(8%)
170.727	0.0132	H-16->L+3(16%); H-4->L+6(12%); H-22->L+6(3%); H-21->L+6(5%); H-20->L+6(6%); H-19->L+6(2%); H-4->L+8(2%)
170.574	0.0103	H-23->L+9(6%); H-22->L+7(2%); H-21->L+9(3%); H-20->L+9(5%); H-19->L+7(4%); H-19->L+9(2%); H-19->L+10(2%); H-18->L+9(9%); H-18->L+10(7%); H-17->LUMO(2%); H-16->L+3(4%); H-15->L+9(2%); H-13->L+8(2%); H-13->L+9(2%); H-1->L+9(3%); H-1->L+22(2%); H->L+24(2%)
170.508	0.0551	H-24->L+9(2%);H-23->L+9(2%);H-23->L+10(2%);H-22->L+7(2%); H-22->L+9(2%);H-21->L+10(2%);H-20->L+10(3%);H-19->L+7(3%); H-19->L+8(4%);H-19->L+9(5%);H-18->L+7(2%);H-18->L+9(8%); H-18->L+10(2%);H-17->LUMO(2%);H-16->L+3(3%);H-2->L+7(2%); H-1->L+22(3%);HOMO->L+24(3%)
170.255	0.0047	H-18->L+9(2%);H-17->L+1(2%);H-17->L+2(9%);H-17->L+3(4%); H-15->L+2(4%);H-15->L+3(3%);H-14->L+4(2%);H-5->L+2(4%); H-2->L+2(6%);H-2->L+3(2%);H-2->L+4(4%);H-1->L+2(7%); H-1->L+3(2%)
170.234	0.1499	H-19->L+7(4%);H-19->L+8(2%);H-19->L+10(2%);H-17->LUMO(2%); H-17->L+2(4%);H-17->L+3(2%);H-13->L+7(5%);H-2->L+2(2%); H-2->L+7(4%);H-2->L+18(2%);H-1->L+2(2%);H-1->L+22(2%); HOMO->L+24(2%)

Tabela 10 – Na tabela observamos os comprimentos de ondas, força de oscilador e as Contribuição da molecular donominada com azul sem amina.

λ (nm)	F. Osc.	Contribuição
336.582	2.2649	H-1->L(18%); H->L(36%); H->L+1(28%); H-2->L(4%); H-2->L+1(2%); H-1->L+4(5%)
271.227	0.0015	H-9->L+5(13%); H-2->L+5(38%); H-1->L+5(18%); H-4->L(4%); H-3->L+5(9%); H->L+5(8%)
225.806	0.1043	H-7->L(20%); H-5->L(15%); H->L+6(10%); H-9->L(2%); H-7->L+1(2%); H-6->L(4%); H-2->L+2(2%); H-2->L+12(3%); H-1->L+6(2%); H-1->L+12(2%); H->L+7(3%); H->L+8(5%)
218.581	0.3027	H-6->L+1(19%); H->L+7(15%); H-11->L(3%); H-6->L(2%); H-6->L+4(6%); H-5->L(4%); H-5->L+1(3%); H-3->L+1(3%); H-1->L(4%); H-1->L+13(2%); H->L+6(5%); H->L+9(2%); H->L+10(8%); H->L+11(3%)
217.111	0.2278	H-13->L(2%); H-12->L(3%); H-11->L(5%); H-9->L+3(2%); H-8->L+2(2%); H-8->L+3(2%); H-6->L+1(4%); H-3->L(2%); H-3->L+1(3%); H-2->L+1(2%); H-2->L+3(2%); H-1->L(9%); H-1->L+1(3%); H-1->L+4(3%); H-1->L+11(4%); H-1->L+13(2%); H->L(4%); H->L+2(7%); H->L+3(2%); H->L+7(4%); H->L+10(4%); H->L+11(2%)
215.529	0.0152	H-12->L+5(41%); H-14->L+12(2%); H-9->L+12(9%); H-8->L+2(2%); H-2->L+1(2%); H-1->L+11(3%); H->L+9(2%); H->L+13(8%)
215.174	0.0892	H-12->L+5(22%); H->L+13(13%); H-9->L+3(3%); H-9->L+12(5%); H-8->L+2(4%); H-5->L+7(2%); H-2->L+1(3%); H-2->L+10(2%); H-1->L+11(4%); H->L+9(5%)
214.906	0.2302	H-8->L+2(12%); H-8->L+3(41%); H-11->L(2%); H-9->L+2(2%); H-8->L+4(2%); H-3->L(2%); H-3->L+1(3%); H-2->L+4(2%); H-1->L(4%); H->L(3%); H->L+2(3%); H->L+7(2%)
214.233	0.1319	H-8->L+3(35%); H->L+2(11%); H-12->L(4%); H-2->L+1(2%); H-2->L+3(2%); H-2->L+4(2%); H-1->L(6%); H-1->L+1(2%); H-1->L+2(3%); H-1->L+3(2%); H->L(6%); H->L+3(2%)
213.834	0.3739	H-3->L+1(12%); H->L+9(15%); H-8->L+3(5%); H-6->L+1(2%); H-6->L+4(2%); H-3->L+4(6%); H-2->L+1(4%); H-1->L(3%); H-1->L+1(3%); H-1->L+10(4%); H->L(3%); H->L+7(6%); H->L+10(3%); H->L+13(5%)

Tabela 11 – Na tabela observamos os comprimentos de ondas, força de oscilador e as Contribuição da molecular donominada com verde .

λ (nm)	F. Osc.	Contribuição
408.471	0.5235	H-2->L(11%); H-1->L(36%); H->L(47%)
327.427	0.0289	H-14->L(25%); H-2->L(23%); H-16->L(9%); H-15->L(5%); H-11->L(2%); H-10->L(5%); H-4->L(5%); H-3->L(2%); H->L(4%); H->L+1(5%)
324.326	1.1362	H->L+1(55%); H-16->L(5%); H-15->L(3%); H-14->L(8%); H-8->L(2%); H-2->L(2%); H-1->L+2(9%)
315.367	0.2089	H-12->L(43%); H-2->L(10%); H-15->L(2%); H-14->L(4%); H-10->L(3%); H->L(5%); H->L+1(9%)
240.013	0.0002	H-1->L+1(38%); H->L+2(26%); H-2->L+2(5%); H-2->L+9(2%); H-1->L(3%); H-1->L+8(4%); H-1->L+9(2%); H->L(3%)
220.560	0.3474	H-4->L+1(13%); H-1->L+11(13%); H->L+11(12%); H-7->L(3%); H-6->L(2%); H-5->L+1(4%); H-5->L+2(2%); H-3->L+1(2%); H-2->L+1(3%); H-2->L+11(5%); H->L+3(9%); H->L+4(5%); H->L+5(3%); H->L+8(2%)
211.579	0.2645	H-1->L+2(12%); H-1->L+10(15%); H-10->L+1(8%); H-3->L(4%); H-3->L+2(4%); H-2->L+2(7%); H-2->L+9(3%); H-1->L+5(2%); H-1->L+7(3%); H->L+1(3%); H->L+5(3%); H->L+9(8%)
198.265	0.0053	H-5->L+2(10%); H-42->L(3%); H-12->L(3%); H-12->L+2(2%); H-12->L+8(3%); H-6->L(6%); H-6->L+8(2%); H-6->L+9(2%); H-5->L(5%); H-5->L+8(3%); H-4->L+2(2%); H-3->L(8%); H-3->L+1(3%); H-3->L+2(9%); H-3->L+8(4%)
198.009	0.0748	H-16->L(5%); H-14->L(6%); H-10->L+8(2%); H-8->L+1(2%); H-8->L+2(2%); H-8->L+3(2%); H-8->L+6(7%); H-8->L+8(3%); H-8->L+9(2%); H-5->L(2%); H-5->L+2(3%); H-4->L+2(5%); H-4->L+3(2%); H-4->L+4(3%); H-3->L+2(2%); H-2->L+8(4%); H-2->L+9(4%); H->L+6(3%)
165.667	0.0266	H-47->L(3%); H-26->L(3%); H-25->L(4%); H-14->L+6(4%); H-12->L+9(2%); H-11->L+3(2%); H-10->L+3(3%); H-8->L+3(8%); H-7->L+3(2%); H-6->L+2(3%); H-6->L+10(2%); H-5->L+2(2%); H-5->L+10(2%); H-4->L+2(3%); H-4->L+10(2%)
165.538	0.2105	H-10->L+7(11%); H-11->L+5(2%); H-11->L+7(8%); H-10->L+5(2%); H-8->L+3(2%); H-8->L+11(2%); H-6->L+2(2%); H-6->L+10(4%); H-5->L+9(2%); H-4->L+2(2%); H-1->L+5(2%); H-1->L+7(4%); H-1->L+8(2%); H->L+7(3%)

Tabela 12 – Na tabela observamos os comprimentos de ondas, força de oscilador e as Contribuição da molecular donominada com verde sem amina.

λ (nm)	F. Osc.	Contribuição
406.983	0.5185	H-2->L(11%); H-1->L(35%); H->L(47%)
326.934	0.0103	H-13->L(12%); H-12->L(23%); H-2->L(23%); H-14->L(6%); H-9->L(2%); H-8->L(5%); H-4->L(5%); H-3->L(2%); H->L(4%); H->L+1(3%)
315.231	0.2374	H-10->L(42%); H->L+1(11%); H-13->L(3%); H-12->L(5%); H-8->L(3%); H-2->L(9%); H-1->L+2(2%); H->L(5%)
303.546	0.1254	H-7->L(38%); H-10->L(3%); H-4->L+1(5%); H-4->L+2(2%); H-3->L+1(3%); H-2->L+6(2%); H-2->L+7(2%); H-1->L+1(2%); H-1->L+5(2%); H-1->L+6(4%); H->L+2(2%); H->L+3(8%); H->L+4(5%); H->L+6(2%); H->L+8(2%)
302.236	0.1146	H-10->L(24%); H-7->L(12%); H-2->L(15%); H->L(13%) H-14->L(5%); H-13->L(4%); H-12->L(2%); H->L+1(2%)
247.408	0.112	H-2->L+1(13%); H-1->L+2(17%); H->L+8(21%); H-2->L(3%); H-2->L+6(2%); H-2->L+7(2%); H-2->L+8(2%); H-1->L(4%); H-1->L+7(6%); H-1->L+8(2%); H->L(2%); H->L+3(3%); H->L+6(2%); H->L+7(2%); H->L+9(2%)
239.581	0.0001	H-1->L+1(38%); H->L+2(26%); H-8->L+2(2%); H-2->L+2(5%); H-2->L+9(2%); H-1->L(3%); H-1->L+8(5%); H-1->L+9(2%); H->L(4%)
220.969	0.1408	H-5->L+1(16%); H->L+4(10%); H->L+8(11%); H-6->L+1(4%); H-5->L+2(3%); H-4->L+1(3%); H-3->L(2%); H-3->L+1(8%); H-3->L+2(2%); H-2->L+1(6%); H-1->L+9(2%); H->L+5(4%); H->L+6(2%); H->L+7(3%); H->L+9(2%)
220.219	0.241	H-6->L+1(24%); H-6->L(4%); H-6->L+2(4%); H-5->L+1(5%); H-5->L+2(2%); H-4->L(2%); H-4->L+2(5%); H-4->L+9(2%); H-2->L(3%); H->L+3(6%); H->L+4(8%); H->L+5(6%); H->L+8(2%); H->L+9(3%)
211.478	0.0728	H->L+12(27%); H->L+14(13%); H-8->L+1(2%); H-3->L(4%); H-2->L+2(2%); H-2->L+12(2%); H-1->L+2(2%); H-1->L+3(3%); H-1->L+4(4%); H-1->L+10(5%); H-1->L+15(7%); H->L+9(2%); H->L+11(2%)
197.801	0.0063	H-5->L+2(10%); H-3->L+2(10%); H-40->L(4%); H-10->L(2%); H-10->L+8(3%); H-6->L(3%); H-5->L(9%); H-5->L+8(5%); H-4->L+2(2%); H-3->L(8%); H-3->L+1(2%); H-3->L+8(4%)

Tabela 13 – Na tabela observamos os comprimentos de ondas, força de oscilador e as Contribuição da molecular donominada com vermelha.

λ (nm)	F. Osc.	Contribuição
522.519	0.6737	H-1->L(16%); H->L(77%); H-2->L(2%)
386.626	0.1149	H-3->L(16%); H-2->L(44%); H-1->L(17%); H-18->L(4%); H-12->L(2%); H->L(5%); H->L+1(4%)
361.932	1.5012	H->L+1(66%); H-18->L(2%); H-3->L(3%); H-2->L(2%); H-2->L+1(2%); H-2->L+3(2%); H-1->L+2(6%); H->L+2(7%)
245.380	0.0081	H-13->L(36%); H-14->L(7%); H-13->L+3(8%); H-13->L+4(2%); H-12->L(2%); H-12->L+3(2%); H-2->L+1(4%); H-2->L+14(3%); H-1->L+4(3%); H-1->L+10(2%); H-1->L+14(2%); H->L+11(2%); H->L+14(2%)
217.855	0.4479	H-7->L(2%); H-6->L+1(2%); H-6->L+2(2%); H-4->L+1(8%); H-4->L+2(7%); H-3->L+2(2%); H-3->L+5(2%); H-3->L+6(3%); H-1->L+5(7%); H-1->L+6(2%); H-1->L+7(9%); H-1->L+8(3%); H-1->L+11(2%); H->L+6(2%); H->L+7(2%); H->L+10(2%); H->L+11(2%); H->L+15(2%)
216.997	0.0383	H-1->L+6(11%); H-8->L+1(2%); H-7->L+1(3%); H-6->L+2(4%); H-5->L(2%); H-5->L+1(6%); H-4->L+2(3%); H-3->L+6(6%); H-2->L+1(3%); H-2->L+5(2%); H-2->L+7(2%); H-1->L+2(2%); H-1->L+4(3%); H-1->L+5(6%); H-1->L+7(2%); H-1->L+11(2%); H-1->L+12(3%); H->L+1(2%)
216.225	0.0643	H-1->L+6(10%); H-3->L+6(3%); H-3->L+11(2%); H-2->L+1(9%); H-2->L+3(3%); H-2->L+4(4%); H-2->L+9(2%); H-2->L+10(2%); H-1->L+2(7%); H-1->L+8(2%); H-1->L+9(2%); H->L+1(8%); H->L+2(3%); H->L+3(3%); H->L+7(2%)
206.742	0.0049	H-1->L+20(13%); H-19->L(2%); H-10->L+1(3%); H-10->L+2(4%); H-10->L+3(4%); H-3->L+18(2%); H-3->L+19(2%); H-3->L+26(2%); H-2->L+20(5%); H-2->L+25(5%); H-2->L+26(2%); H-1->L+25(3%); H-1->L+26(3%); H->L+20(3%); H->L+21(2%); H->L+25(3%); H->L+26(6%)
205.016	0.0493	H-19->L(16%); H-4->L(36%); H-21->L(2%); H-9->L(2%); H-6->L(3%); H-5->L(6%)
204.843	0.0941	H-19->L(33%); H-4->L(16%); H-21->L(4%); H-9->L(3%); H-7->L(3%); H-5->L(5%)
195.922	0.2027	H-19->L(2%); H-14->L+1(8%); H-14->L+2(2%); H-12->L+1(5%); H-10->L+9(2%); H-5->L+6(5%); H-3->L+2(2%); H-2->L+12(2%); H-2->L+14(2%); H-1->L+4(2%); H-1->L+14(2%); H->L+3(3%); H->L+10(3%); H->L+15(8%); H->L+23(3%)

Tabela 14 – Na tabela observamos os comprimentos de ondas, força de oscilador e as Contribuição da molecular donominada com vermelha sem amina.

λ (nm)	F. Osc.	Contribuição
524.753	0.6578	H-1->L(17%); H->L(76%); H-2->L(2%)
361.257	1.4712	H->L+1(64%); H-3->L(4%); H-2->L(4%); H-2->L+1(2%); H-2->L+3(2%); H-1->L+2(6%); H->L+2(7%)
309.873	0.0316	H-5->L+1(16%); H->L+5(16%); H->L+6(18%); H-7->L+1(2%); H-5->L+4(3%); H-4->L+1(3%); H-3->L+5(2%); H-2->L+6(5%); H-1->L+1(2%); H-1->L+5(6%)
254.785	0.022	H-2->L+2(11%); H-1->L+4(14%); H->L+10(21%); H-12->L(3%); H-8->L+1(2%); H-3->L+1(4%); H-3->L+2(2%); H-2->L+1(3%); H-2->L+3(5%); H-1->L+9(4%); H->L+2(3%); H->L+12(2%)
208.179	1.2842	H-5->L+5(13%); H-4->L+5(17%); H-6->L+5(2%); H-6->L+6(2%); H-6->L+7(2%); H-6->L+8(2%); H-5->L+6(5%); H-5->L+7(6%); H-4->L+6(6%); H-4->L+7(6%); H-3->L+5(3%)
208.005	0.0845	H-9->L+1(11%); H-9->L+2(16%); H-9->L+3(15%); H-9->L(3%); H-9->L+4(2%); H-9->L+10(4%); H-9->L+11(2%); H-8->L+13(2%); H-2->L+26(4%); H-1->L+26(5%); H->L+9(2%); H->L+26(6%)
207.167	0.0168	H-2->L+20(11%); H-1->L+20(26%); H-3->L+17(2%); H-3->L+19(4%); H-2->L+17(3%); H-2->L+19(3%); H-1->L+15(2%); H-1->L+21(3%); H->L+20(7%); H->L+21(8%); H->L+23(2%)
204.958	0.1245	H-19->L(16%); H-4->L(31%); H-16->L(9%); H-6->L(3%); H-5->L(5%)