

Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Física “Gleb Wataghin”

**Estudo da Estabilidade
Conformacional
do Copolímero
Poliazina-Policarbonitrila**

Stefan Tenenbaum

Orientador: Prof. Dr. Bernardo Laks

IFGW-DFA

**Trabalho apresentado no Instituto de Física
“Gleb Wataghin”, Universidade Estadual
de Campinas – UNICAMP, como parte
integrante dos requisitos para a obtenção
do título de Mestre em Física.**

Campinas, Março de 1999

A meus pais, Paulo e Márcia,
e a meu irmão Frederico

Agradecimentos

- Ao Prof. Dr. Bernardo Laks pela orientação deste trabalho.
- À CAPES pela bolsa de mestrado concedida.
- À minha família pelo apoio.
- Ao colega de trabalho Jordan Del Nero, pelas dicas dadas, em várias ocasiões, e pelo espírito de coleguismo.

Resumo

O polímero trans-policarbonitrila apresenta um forte desvio de planaridade sugerindo que esta conformação não corresponde a estrutura mais estável do sistema. Esta não planaridade pode afetar significativamente as propriedades eletrônicas do polímero. Por outro lado, a poliazina, um polímero também conjugado, análogo ao poliacetileno, que contém nitrogênio, e pode ser considerado o polímero cabeça-a-cabeça da unidade repetida imine, é um sistema conjugado planar com interação sigma-pi muito pequena. Neste trabalho, reportamos um estudo comparativo das estruturas eletrônicas e propriedades de condução elétrica do copolímero policarbonitrila-poliazina. Nossos resultados indicam que a planaridade do copolímero depende da competição entre o tamanho dos segmentos carbonitrila-azina e pode levar a um sistema condutor.

Abstract

The trans-polycarbonitrile polymer presents a strong deviation from the planarity suggesting that this conformation does not correspond to the most stable structure of the system. These non-planarity can affect significantly the electronic properties of the polymer. On the other hand the polyazine derivative, a conjugated polymer, a nitrogen containing analog of the polyacetylene, that can be considered the head-to-head polymer of the imine repeat unit, is a planar conjugated system with very small sigma-pi interaction. In this work we report a comparative study of the electronic structures and the electrical conduction properties of the polycarbonitrile-polyazine copolymers. Our results indicate that the planarity of the copolymers depends on the competition among carbonitrile-azine segments size and can lead to a conductive system.

Parte desta monografia de mestrado originou a seguinte publicação em revista internacional com árbitro:

*“Study of the Conformational Stability of Polyazine-Polycarbonitrile Copolymers”, Stefan Tenenbaum and Bernardo Laks, **Synthetic Metals**. Aceito para publicação (1999).*

Durante o prosseguimento desta tese, realizamos as seguintes apresentações:

- *“Estudo da Estabilidade Conformacional do Copolímero Poliazina-Policarbonitrila”, Stefan Tenenbaum e Bernardo Laks, XXI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2-6 de Junho, 1998, Caxambu, MG.*
- *“Study of the Conformational Stability of the Polyazine-Polycarbonitrile Copolymer”, Stefan Tenenbaum and Bernardo Laks, VI Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica, 19-23 de Julho, 1998, Santa Maria, RS.*

Índice:

	Página
Capítulo 1 – Introdução	8
1.1 Materiais Poliméricos	8
1.2 Moléculas Conjugadas	9
1.3 O Poliacetileno	16
1.4 A Policarbonitrila	18
1.5 A Poliazina	20
1.6 Proposta do Trabalho	21
1.7 A Motivação ao Estudo	22
1.8 Referências	23
Capítulo 2 – Metodologia	24
2.1 Copolímeros e Otimização de Geometria	24
2.1.1 Construção e Caracterização das Células	24
2.1.2 Construção e Caracterização das Cadeias	28
2.1.3 Sistemas Desordenados	29
2.2 Defeitos em Sistemas Conjugados	30
2.2.1 Origem dos Defeitos	30
2.2.2 Dopagens e Bandas de Energia	32
2.3 Hamiltoniano e Modelamento Teórico	37
2.3.1 Teoria Hartree-Fock	37
2.3.2 Base de Funções	47
2.4 Funções Densidade de Estados	49
2.4.1 Densidade de Estados	49
2.4.2 A Técnica NFC	50
2.5 Funções Densidade de Probabilidade	54
2.5.1 Estados Estendidos e Localizados	54
2.5.2 A Técnica de Iteração Inversa	56
2.6 Dipolos e Inversão da Carbonitrila	59
2.7 Referências	60
Capítulo 3 – Resultados e Discussão	62
3.1 Geometrias Otimizadas	62
3.1.1 Sistemas Neutros	62
3.1.2 Sistemas com Bipólarons	63
3.1.3 Sistemas com Pólarons	64

3.1.5	Sistemas com Inversão da Carbonitrila e o Estudo da Carga	70
3.1.6	Estudo do Calor de Formação	73
3.2	Funções Densidade de Estados	74
3.2.1	Sistemas Neutros	74
3.2.2	Sistemas Neutros Desordenados	76
3.2.3	Sistemas com Bipólarons	77
3.2.4	Sistemas com Pólarons	80
3.2.5	Sistemas com Inversão da Carbonitrila	81
3.3	Funções Densidade de Probabilidade	83
3.3.1	Sistemas Neutros	83
3.3.2	Sistemas Neutros Desordenados	85
3.3.3	Sistemas com Bipólarons	87
3.3.4	Sistemas com Pólarons	92
3.3.5	Sistemas com Inversão da Carbonitrila	93
3.4	Densidade Integrada	94
3.6	Referências	95
Capítulo 4 –	Conclusão	96
Apêndice –		99
A.1	Otimização de Geometria e Superfície de Energia Potencial	99
A.1.1	Superfície de energia potencial	99
A.1.2	Single Point	100
A.1.3	Otimização de Geometria	100
A.2	Métodos Semiempíricos	100
A.2.1	Aproximações de um Método Semiempírico	101
A.2.2	O Método de Hückel	102
A.2.3	O Método Semiempírico AM1	105
A.3	Referências	106

Capítulo 1

Introdução

1.1 Materiais Poliméricos

É sem dúvida impressionante a variedade e quantidade de polímeros existentes e amplamente utilizados hoje pelo homem. Em sua maioria, são materiais derivados basicamente de petróleo e, apesar de serem constituídos de elementos simples: hidrogênio, carbono, oxigênio, cloro, nitrogênio e enxofre, compõe produtos finais de alto valor social.

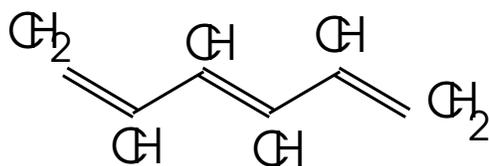
Os polímeros sintéticos originaram fascinantes descobertas científicas: isolantes, condutores, semi e supercondutores, embalagens, materiais para as indústrias de construção, eletrônica, automobilística, de tintas, colas, brinquedos, constituindo até mesmo artérias sintéticas e corações artificiais¹.

Uma importante classe de polímeros são os denominados polímeros conjugados. Grande parte possui comportamento elétrico de isolantes. Mas descobertas de alta condutividade elétrica, em cristais moleculares, desde o comportamento metálico do poliacetileno $(CH)_x$ até as propriedades supercondutoras do polisulfonitrila $(SN)_x$ ¹, impulsionaram a pesquisa em compostos conjugados. Além disso, propriedades óticas não lineares e pouco

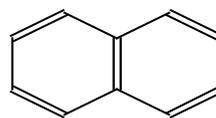
Um incontável número de sistemas conjugados foram sintetizados e utilizados. Seu estudo certamente tem sido frutífero por ter levado a descoberta de novos materiais e a uma nova Física.

1.2 Moléculas Conjugadas

Moléculas conjugadas são sistemas orgânicos quase planares convencionalmente descritos como consistentes de ligações duplas e simples (longas e curtas) alternadas, que em sua grande maioria, são constituídos por hidrocarbonos insaturados. Como exemplos, temos:



poliacetileno



naftaleno

Fig.1 Esquematização das moléculas de acetileno e naftaleno: hidrocarbonos conjugados de cadeia aberta e cíclica, respectivamente.

Um sistema conjugado, limitado a átomos de carbono insaturados, apresenta propriedades químicas particulares²:

- 1- Alta reatividade;
- 2- Absorção característica de radiação ultra-violeta;
- 3- Alta susceptibilidade magnética e fortes sinais de ressonância

4- Influências elétricas de fácil propagação pela molécula.

Esta última característica, peculiar de sistemas conjugados, sugere a existência de algum acoplamento entre os átomos da molécula. A origem deste acoplamento vem, na verdade, da maneira com que os orbitais atômicos do carbono se hibridizam na formação de um hidrocarbono conjugado.

Para obtermos máxima ligação, os orbitais de valência do carbono ($2s^1$, $2p_x^1$, $2p_y^1$, $2p_z^1$) apresentam-se numa conformação híbrida trigonal sp^2 , apontando na direção de três átomos vizinhos, como vemos na figura 2, no plano molecular, e um orbital $2p_z$ que se dispõe perpendicularmente a este plano. Dois dos três elétrons da conformação sp^2 sofrem pareamento com elétrons de carbonos vizinhos (assim como 1 elétron sp^2 e outro proveniente do hidrogênio). O elétron restante no orbital $2p_z$ é chamado de π (pi), enquanto os demais, sigma (σ)².

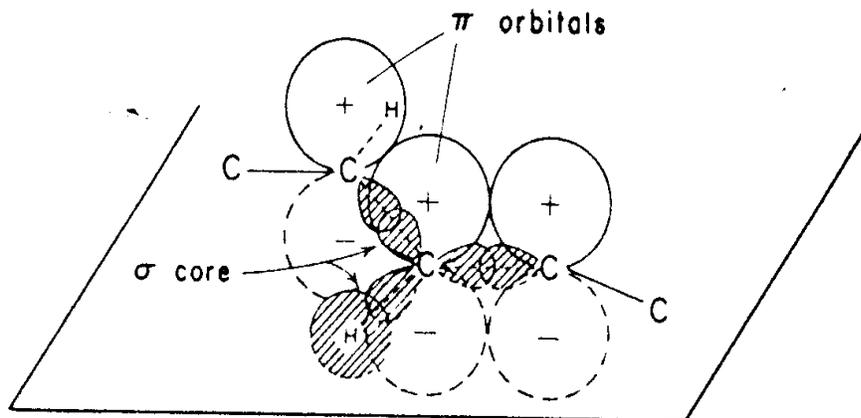


Fig.2 Esquema mostrando a hibridização sp^2 do carbono e a disposição do orbital π .

- 1) Orbitais π sofrem mudança de sinal sob reflexão no plano da molécula, enquanto os orbitais σ pertencem ao plano molecular;
- 2) Orbitais σ sofrem *overlap* com somente um orbital vizinho σ , enquanto o π sofre *overlap* de ambos os lados com outro orbital similar;
- 3) Enquanto um elétron σ está associado a pares de átomos ligados, elétrons π não pertencem a nenhum átomo em particular, estando deslocalizado sobre todos os átomos de carbono trigonalmente hibridizados, pois orbitais π se estendem sobre toda a cadeia.

Essa deslocalização, característica de sistemas conjugados, faz com que entendamos porque os comprimentos de ligação carbono-carbono, no benzeno, sejam todos iguais e não alternadamente simples e duplas, como mostra a figura 1.

Então, o fato de termos elétrons que não pertencem a uma determinada região da molécula e destes não existirem em sistemas saturados, ajuda-nos a concluir que as propriedades químicas de moléculas conjugadas, assim como o acoplamento eletrônico, por orbitais π , em torno de toda a cadeia conjugada, devem ser entendidos em termos de elétrons π unicamente.

O estudo da estrutura eletrônica de materiais conjugados fazem parte do escopo desta tese. A primeira etapa necessária para o estudo é a separação das equações que governam o movimento eletrônico e dos núcleos.

Aproximação Adiabática

Temos, como ponto de partida, a equação de Schrödinger, $H\Psi=E\Psi$, cujo Hamiltoniano³ é descrito por:

$$H = -\sum_i \frac{1}{2} \cdot \nabla_i^2 - \sum_i \frac{1}{2M_A} \cdot \nabla_A^2 - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{|r_i - R_A|} + \sum_i \sum_j \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{|r_i - r_j|} + \sum_A \sum_B \frac{1}{2} \cdot \frac{Z_A \cdot Z_B}{|R_A - R_B|}$$

onde r_i são vetores posição para elétrons, enquanto R_A e R_B vetores posição para núcleos.

Simplificando temos:

$$H^{\text{total}} = T_N + V_N + T_E + V_{NE} + V_{EE}$$

com

- T_N : energia cinética dos núcleos;
- V_{NN} : repulsão total entre núcleos;
- T_E : energia cinética total dos elétrons;
- V_{EE} : repulsão elétron-elétron;
- V_{NE} : atração núcleo-elétron.

Como a massa dos núcleos é muito maior que a dos elétrons, a energia cinética nuclear torna-se muito menor que a eletrônica, permitindo a acomodação dos elétrons sobre os núcleos como se estes últimos estivessem em repouso. Essa independência da dinâmica das partículas permite que separemos o Hamiltoniano total em dois: um eletrônico e outro nuclear. Esta é a aproximação de Born-Oppenheimer (ou aproximação adiabática). Desta maneira,

$$H^{\text{total}} = H_N + H_E$$

Da equação inicial de Schrödinger, temos então duas: uma para o Hamiltoniano eletrônico e outra para o nuclear.

Hamiltoniano Eletrônico

Quanto a parte eletrônica³ do Hamiltoniano,

$$H_E \Psi = E_E \Psi,$$

onde

$$H_E = T_E(\mathbf{r}) + V_{NE}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) + V_{EE}(\mathbf{r}),$$

fornece a função de onda eletrônica no campo dos núcleos. Como estes são muito mais pesados que elétrons, a aproximação de Born-Oppenheimer sugere que estes estejam fixos. Podemos, então, resolver o problema para o movimento dos elétrons. Temos, assim, elétrons movimentando-se sob o campo de núcleos fixos. O autovalor desta equação de Schrödinger, a energia eletrônica $E_{\text{Elet.}}$ depende, parametricamente, das coordenadas dos núcleos assumidos fixos, somente para calcular $E_{\text{Elet.}}(\mathbf{R})$, num valor de \mathbf{R} específico.

Hamiltoniano nuclear

Assumimos o movimento muito mais lento dos núcleos, de forma que elétrons movimentam-se muito mais rapidamente. O movimento detalhado dos elétrons³ deve ser substituído pela sua posição média:

$$H_N(\mathbf{R}) = H(\mathbf{R}, \langle \mathbf{r} \rangle) = T_N(\mathbf{R}) + \langle H_{\text{Elet.}} \rangle + V_{NN}(\mathbf{R})$$

ou

$$H_N(\mathbf{R}) = T_N(\mathbf{R}) + E_{\text{Elet.}}(\mathbf{R}) + V_{NN}(\mathbf{R})$$

$$H_N \Psi = E_T(\mathbf{R}) \Psi$$

Esta última é a equação de Schrödinger que descreve o movimento dos núcleos. A energia eletrônica computada resolvendo-se a equação eletrônica somada ao potencial de interação coulombiana nuclear, $V_{NN}(\mathbf{R})$, gera o potencial para o movimento dos núcleos, chamado superfície de energia potencial (S.E.P.), ou seja

$$V_{SEP}(\mathbf{R}) = E_{Elet.}(\mathbf{R}) + V_{NN}(\mathbf{R})$$

Esta é gerada por $3N$ variáveis independentes, que representam as coordenadas dos núcleos e, a partir da aproximação de Born-Oppenheimer, são então as coordenadas dos átomos.

Essa superfície de energia potencial (S.E.P.), descrita pela função $V_{SEP}^*(\mathbf{R})$, representa a interação entre os átomos (descritos pela coordenada \mathbf{R}) de um sistema molecular e é também referida como a energia total, embora a energia cinética nuclear não seja considerada. O Hamiltoniano nuclear fica, então,

$$H_N(\mathbf{R}) = T_N(\mathbf{R}) + V_{SEP}(\mathbf{R})$$

cujas soluções da equação de Schrödinger descrevem os estados translacionais, rotacionais e vibracionais do sistema molecular.

*A energia total $V_{SEP}(\mathbf{R})$, também chamada de energia potencial dos núcleos, pode ser calculada por métodos semiempíricos, comentados no apêndice, ou mecânica molecular. Em ambos os casos, V_{SEP} é uma curva obtida por sucessivos cálculos *Single-Point*. A energia cinética é somente computada usando-se Dinâmica Molecular, onde uma

Métodos Quânticos Computacionais

O papel que os polímeros assumiram nos últimos anos, assim como as interessantes propriedades que têm apresentado, como condutividade elétrica, polarizabilidade, hiperpolarizabilidade e transições de fase, definiram a necessidade de se desenvolver uma teoria quântica aplicada a química de polímeros.

Nas últimas duas décadas, a teoria quântica de polímeros e cristais moleculares sofreu um crescimento em interesse diretamente proporcional as aplicações relativas às propriedades apresentadas por estes.

Como um instrumento poderoso de investigação científica, ela tem predito e interpretado propriedades físicas e químicas como estrutura, ligações e reatividades destes materiais, assim como provido um conhecimento detalhado de estrutura eletrônica dos mesmos, integrando-se assim a metodologia teórica que constitui o *background* necessário a interpretação de dados experimentais complexos^{1,3}.

A complexidade de novos sistemas, em ascensão, aliada à modelos físico-químicos e matemáticos sofisticados, faz com que cálculos numéricos envolvidos exijam abordagem computacional. O advento e popularidade do computador e, mais essencialmente, o poder de processamento associado, fez com que a Química Computacional se tornasse ferramenta importante na compreensão de reações químicas e processos. A investigação científica segue via contribuição paralela e intrínseca de duas ciências: químicos computacionais, freqüentemente, desenvolvem e aperfeiçoam *softwares* que realizam descobertas químicas³.

Os desafios dos métodos computacionais são descrever a estrutura das

obtidos devem então ser comparados com dados experimentais para testarmos a validade do procedimento. Se a comparação se torna favorável, o segundo passo é prever propriedades físicas inacessíveis via investigação experimental. Sem dúvida, a concretização destes desafios em muito eliminam a dependência de espera por dados experimentais. Torcemos, portanto, para que a Química Quântica desempenhe papel fundamental no desenvolvimento de novos materiais com propriedades óticas e eletrônicas específicas.

Objetivando exemplificar resultados para sistemas fundamentais nesta área de conhecimento, incluiremos, no próximo subitem, uma síntese dos resultados a respeito de um dos primeiros polímeros a serem investigados teoricamente: o poliacetileno.

1.3 O Poliacetileno

Um grande esforço tem sido dedicado ao estudo de polímeros conjugados, desde que o poliacetileno, um mau condutor no estado não dopado, fosse descoberto como um sistema de alta condutância, sob dopagem com agentes redutores ou oxidantes. A alta condutividade, estabilidade e a disponibilidade sob a forma de filme são algumas das propriedades necessárias para que o poliacetileno ganhasse menção comercial, fabricação e utilização em muitas aplicações eletrônicas.

Possuindo geometria linear, $(\text{CH})_x$, é a molécula orgânica conjugada mais simples que se conhece e, portanto, de fundamental importância. O interesse crescente por suas propriedades semicondutoras deu-se por ter sido demonstrado que, quando na forma de filmes e dopado com iodo, a

a um isolante ($\sigma \sim 10^{-9} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$), passando por semicondutor e, por fim, comportando-se como um metal ($\sigma \sim 10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)⁴, equivalendo a 10^5 S/cm .

Também dopado com iodo, o politiofeno, outro polímero conjugado, chegou a apresentar uma condutividade da ordem de 10^3 S/cm . O poliacetileno pode ser encontrado tanto na forma CIS como TRANS, mas é como um isômero da última que apresenta-se na forma termodinâmica mais estável.

Mostrou-se que essa variação da condutividade elétrica poderia ser controlada pela concentração de dopantes nos sistemas: átomos ou moléculas doadoras e aceitadoras de elétrons usadas para gerar materiais tipo-p e tipo-n, sendo também reversível.

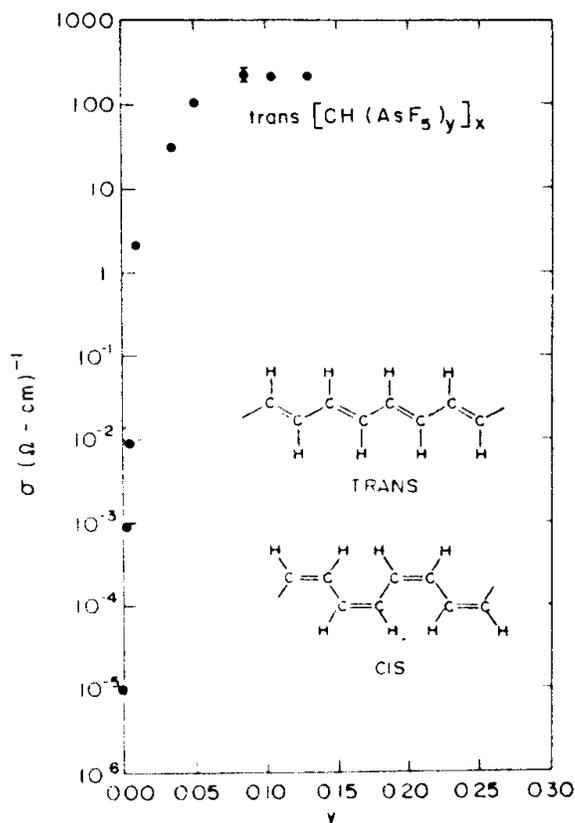


Fig.3 Variação da condutividade, em função da dopagem, para o poliacetileno. As

Experimentalmente, utilizou-se halogêneos como o cloro, iodo ou bromo e pentafluoreto de arsênio (AsF_5). Estudos de transporte e propriedades de transmissão, no infravermelho longínquo, indicaram uma transição metal-isolante como função dessa concentração em torno de 1%. Experimentos de absorção óptica indicaram um semicondutor com pico de absorção de $3 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ em 1.9 eV^4 .

A orientação parcial das fibras poliméricas, em filmes de $(\text{CH})_x$, resultaram em propriedades elétrica e ópticas anisotrópicas. Constatou-se que a condutividade elétrica de um metal parcialmente orientado de $[\text{CH}(\text{AsF}_5)_{0,1}]_x$ ultrapassa $2000 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Os resultados iniciais obtidos em polímeros condutores gerou interesse em conversão de energia solar a baixo custo. Experimentos nos quais utilizava-se o poliacetileno, $(\text{CH})_x$, numa heterojunção p- $(\text{CH})_x$: n- ZnS^4 , demonstraram sucesso em funcionamento.

Cada carbono realiza uma ligação σ com um hidrogênio e dois átomos de carbono vizinhos, consistentes com a hibridização sp^2 . Já os elétrons π estão estendidos numa banda. Numa situação idealizada de cadeia uniforme, a banda de condução resultante geraria comportamento metálico. No entanto, tal sistema apresenta um *gap*, no espectro de energia eletrônico, atribuído a interação elétron-fônon. Mais dois sistemas conjugados serão apresentados, nos próximos subitens, por fazerem parte dos copolímeros estudados.

1.4 A Policarbonitrila

Embora um número grande de polímeros possua dupla ligação conjugada carbono-nitrogênio, o protótipo dessa classe de polímeros, sem

dúvida é a poliacarbonitrila. Foi sintetizada há mais de 20 anos, aquecendo-se poliácrlotrila a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ⁶, aproximadamente.

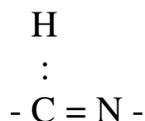


Fig.4 A célula elementar da trans-policarbonitrila.

Apesar de estudos teóricos, disponíveis em literatura, assumirem a estrutura trans-planar como a mais estável conformação da molécula, mostrou-se, utilizando-se cálculos baseados em métodos *ab-initio*, semiempíricos e de funcional densidade, que o dímero, trímero e tetrâmero são instáveis, esperando-se, então, um forte desvio de planaridade com o conseqüente enfraquecimento do comprimento de conjugação⁷.

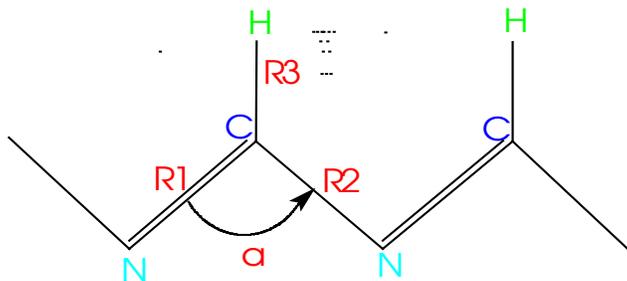


Fig.5 Célula unitária da carbonitrila⁸: $R_1 = 1.259\text{ \AA}$, $R_2 = 1.388\text{ \AA}$, $R_3 = 1.095\text{ \AA}$ e $\hat{\alpha} = 121^{\circ}$.

Cálculos *ab-initio* mostraram que a geometria da figura 5 foi encontrada para gerar a menor energia total por célula unitária, para uma conformação

trans-trans. Medidas de condutividade indicaram um comportamento semicondutor⁹.

1.5 A Poliazina

A poliazina é um outro sistema bastante estudado por também apresentar propriedades óticas não lineares. É obtida de uma condensação, catalisada com ácido, de 2,3-butanodiona. Como o poliacetileno, também é caracterizada por uma cadeia linear de átomos de carbono com ligações duplas e simples alternadas, porém com pares de átomos de carbono substituídos por pares de átomos de nitrogênio.

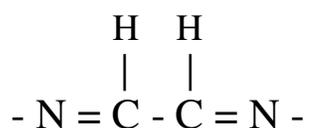


Fig.6 Célula elementar da poliazina

O efeito do nitrogênio é duplo:

- 1) ao contrário do poliacetileno, a poliazina torna-se um sistema estável, em relação à presença do oxigênio;
- 2) o nitrogênio muda a topologia do sistema fazendo com que o estado fundamental não seja degenerado.

Podendo também ser dopada com iodo para gerar sistemas de alta

do efeito 2). Mas sua cadeia não se destrói frente ao oxidante indicando que este não decompõe o material.

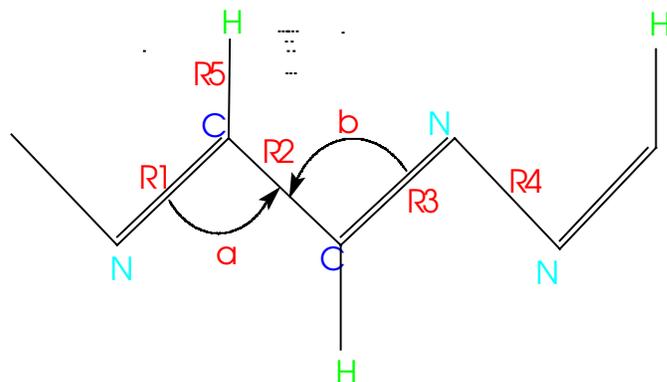


Fig.7 Célula unitária da poliazina¹⁰: $R_1 = 1.30 \text{ \AA}$, $R_2 = 1.48 \text{ \AA}$, $R_3 = 1.30 \text{ \AA}$, $R_4 = 1.35 \text{ \AA}$, $R_5 = 1.11 \text{ \AA}$ e $a = 118.3^\circ$ e $b = 118.4^\circ$.

Oxidação do sistema π é possível gerando, então, vários sistemas, dependendo do átomo em que a carga se localiza (sobre carbonos ou nitrogênios).

1.6 Proposta do Trabalho

A união de segmentos dos sistemas trans de policarbonitrila e poliazina gera o copolímero poliazina-policarbonitrila. Dependendo da competição entre o número de unidades dos dois polímeros, o copolímero pode tornar-se linear e planar, apesar da presença de carbonitrilas não planares.

O objetivo deste trabalho foi corrigir a não planaridade molecular, adicionando unidades de azina a cadeia *backbone* da policarbonitrila, criando,

então, estruturas de copolímero as quais foram estudadas com determinação de geometria e estrutura eletrônica, tanto para sistemas neutros como altamente dopados.

1.7 A Motivação ao Estudo

Como vimos, os polímeros estão presentes em muitas inovações tecnológicas nos dias de hoje. Sem dúvida todo estudo a eles relacionado representa uma contribuição a pesquisa aplicada e ao desenvolvimento de tecnologias.

Além disso, copolímeros podem apresentar propriedades elétricas, magnéticas e estruturais muito distintas dos sistemas puros que os compõe. Portanto, não podemos nos esquecer da pesquisa básica, pois independentemente das características dos sistemas em estudo, a Física de Matéria Condensada busca, em qualquer instância, a compreensão de novos materiais.

1.8 Referências

- ¹ J.L. Brédas, J.M. André, J. Delhalle, *Quantum Chemistry Aided Design of Organic Polymers*, World Scientific, 1991
- ² *The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems*, Lionel Salem; W.A. Bejamim, Inc.
- ³ *Hyperchem, Computational Chemistry*, Hypercube, Inc. Publication, 1994
- ⁴ M.A. Druy, A.G. MacDiarmid, Y.W. Park, A.J. Heeger, *Chem. Phys.*, **73** (1980), 946
- ⁵ C.K. Chiang, C.R. Fincher, Y.W. Park, H. Shirakawa, Druy, A.G. MacDiarmid, A.J. Heeger, E.J. Louis, S.C. Gau, *Phys. Rev. Letters*, **39** (1977), 1098
- ⁶ I.D.L. Albert and S. Ramasesha, P.K. Das, *Phys. Ver. B*, **43** (1991), 7013
- ⁷ J. Del Nero, B. Laks and R. Custódio, *Synthetic Metals* **85** (1997), 1127
- ⁸ A. Karpfen, *Chem. Phys. Letters*, **64** (1979), 29
- ⁹ D. Wöhrle, *Makromol. Chem.*, **175** (1974), 1751
- ¹⁰ Geometria obtida por um cálculo AM1

Capítulo 2

Metodologia

Descreveremos, neste capítulo, de maneira detalhada, o procedimento seguido na investigação dos copolímeros selecionados.

2.1 Copolímeros e Otimização de Geometria

2.1.1 Construção e Caracterização das Células

Quando um tipo de monômero é utilizado na construção de uma macromolécula, o produto final é chamado de homopolímero, porém normalmente referido como polímero. Se a cadeia for composta por dois tipos de unidade monomérica, então, o material é conhecido como copolímero. Há, ao todo, quatro categorias¹ nas quais os copolímeros se subdividem:

- (i) **copolímeros estatísticos:** nos quais a distribuição dos dois monômeros é essencialmente aleatória, mas influenciada pelas reatividades individuais de cada monômero.

~~ AAABABBABABBBBBABAAB ~~

- (ii) **copolímeros alternados:** com monômeros dispostos alternadamente ao longo da cadeia (seqüências periódicas).

~~ ABABABABAB ~~

- (iii) **copolímeros de bloco:** composto por seqüências em blocos de monômeros.

~~ AAAAAABBBBBBAAAA ~~

- (iv) **copolímeros de enxerto:** onde blocos de um tipo de monômero são enxertados na cadeia de outros como ramificações.

```

      B           B
      B           B
      B           B
      B           B
      AAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAA
          B
          B
          B
          B

```

Veremos, mais a diante, que os sistemas estudados nesta tese enquadraram-se nas categorias (i) e (ii).

Combinamos dois tipos de células básicas (azina e carbonitrila) criando, então, quatro células de copolímero: ACA, ACAA, AC e ACCA (onde A representa uma unidade de azina e C, carbonitrila). Os sistemas constituídos por células AC e ACCA, embora estudados, não pertencem ao texto desta

tese. Nosso estudo se restringiu, portanto, aos sistemas constituídos pelas células unitárias ACA e ACAA.

Ambos foram otimizados com carga neutra, mas para o sistema ACA, estudamos as conformações geométricas com defeitos do tipo pólarons e bipólarons positivos e negativos².

O processo de otimização molecular seguiu duas etapas. Primeiramente utilizamos mecânica molecular através do software *Hyperchem 5.02*³, em PC e, posteriormente, pelo MOPAC 6.00 (em *Workstations* da UNICAMP), através do qual utilizou-se o método semiempírico AM1. O tempo de cálculo variou com o tamanho dos sistemas em número de átomos pesados e a presença ou não de carga.

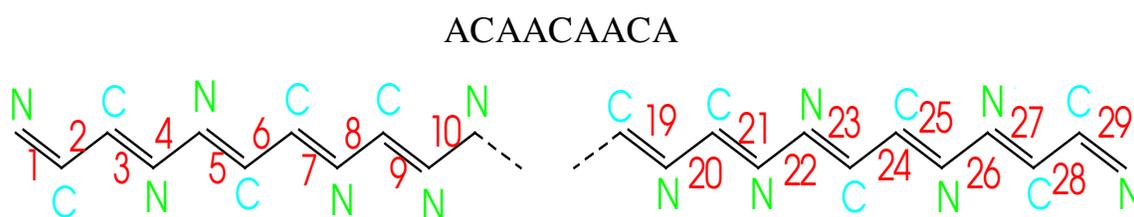
O AM1⁴, ao longo de muitos anos, mostrou bom acordo com resultados experimentais em muitos sistemas orgânicos estudados, provando eficiência na determinação de geometrias moleculares.

A otimização de geometria envolveu a utilização de sistemas pequenos, de 3 a 5 unidades de ACA ou ACAA. Para o estudo de estrutura eletrônica, construímos cadeias muito maiores, com milhares de átomos, para que melhor fosse representada uma situação real e experimental.

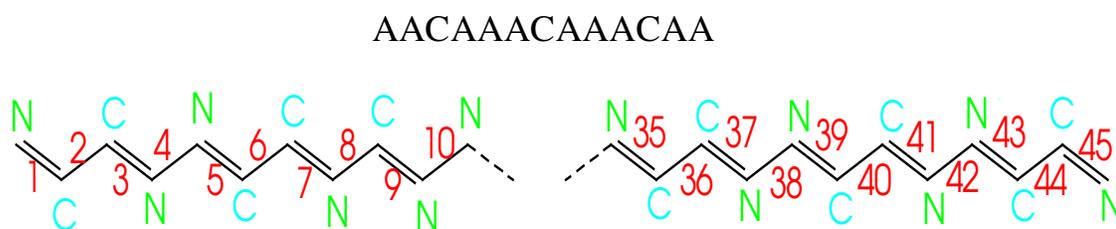
As geometrias submetidas a otimização continham número ímpar de unidades unitárias. Em todos os casos, tivemos o interesse em identificar um monômero, representante de um sistema infinito, ausente de efeitos de ponta⁵ (podemos fazer uma analogia às idéias de efeitos de superfície e volume em *clusters*, onde o efeito de ponta equivaleria ao efeito de superfície), pois nosso procedimento consistiu em partir de uma única célula e adicionar, em cada extremidade molecular, mais uma unidade do copolímero em estudo.

No caso da célula ACAA, houve adição de uma unidade de azina a

disposição de monômeros aumentando a estabilidade da molécula durante o procedimento de otimização. O sistema ACA também foi simetricamente construído, onde adicionamos uma unidade de azina em cada extremidade (figura 8). Para a otimização de sistemas com carga, houve a adição de uma unidade de carbonitrila em cada extremidade (figura 9), mantendo a simetria e aumentando a velocidade de convergência para sistemas carregados.

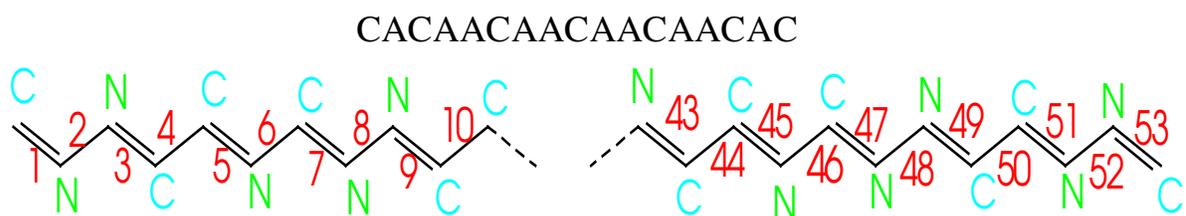


Sistema ACA



Sistema ACAA

Fig. 8 Geometria otimizada para sistemas neutros. Os átomos estão indicados e os comprimentos de ligação estão numerados.



Sistema ACA com carga

Fig. 9 Geometria otimizada para sistemas com carga +2, -1 e -2. Os átomos estão indicados e os comprimentos de ligação estão numerados.

O sistema +1 foi otimizado na geometria da figura 9, mas sem unidades de carbonitrila nas pontas. Observamos o comportamento dos comprimentos de ligação e, nas configurações em que o monômero central da molécula, ausente dos efeitos de ponta, não mais sofria alteração, passou representar a unidade básica de um sistema infinito (longas cadeias). Esse procedimento foi adotado para sistemas neutros e carregados.

2.1.2 Construção e caracterização das Cadeias

Obtidas as células unitárias, construímos, com estas, longas cadeias, as quais estudamos da seguinte maneira:

- Sistemas neutros e periódicos: cadeias construídas a partir da simples repetição da célula básica do copolímero (para as células ACA e ACAA);
- Sistemas carregados periódicos: cadeias construídas com alternância periódica de células do mesmo copolímero neutras e carregadas (para

- Sistemas neutros desordenados: cadeias construídas com distribuição aleatória de dois tipos de células de copolímero (ACA e ACAA);
- Sistemas com agregados de defeitos: cadeias construídas com alguns aglomerados de defeitos, caracterizando ilhas de carga (ACA).

Para os sistemas com defeitos, construímos cadeias onde a disposição das células com defeito era periódica⁶. Tomamos o cuidado de nunca iniciar ou finalizar a cadeia com um defeito, impedindo assim que o efeito da carga atuasse nas pontas. As dopagens seguiram concentrações de 50%, 20%, 10%, 5%, 4% e 2% (porcentagens de células com defeitos em relação a células sem defeitos) para pólarons e bipólarons, que serão explicados adiante.

2.1.3 Sistemas Desordenados

É de conhecimento comum que sistemas desordenados unidimensionais apresentam todos os estados eletrônicos localizados (que serão discutidos juntamente no item 2.5). Tentamos, portanto, reproduzir as propriedades que deveríamos esperar de sistemas desordenados.

Repetindo aleatoriamente as células ACA e ACAA, obtidas pelos procedimentos anteriores, construímos sistemas com presença de desordem. Três cadeias aleatórias foram geradas contendo 75% de ACAA contra 25% de ACA, 50% de ACAA contra 50% de ACA e 25% de ACAA contra 75% de ACA.

Construímos também, para os sistemas neutros e com carga, uma curva de Calor de Formação por átomo *versus* Número de Átomos, cuja análise foi feita no capítulo 3.

2.2 Defeitos em Sistemas Conjugados

2.2.1 Origem dos Defeitos

Como vimos, polímeros condutores são materiais que podem ter sua condutividade elétrica elevada, em muitas ordens de grandeza, por meio da intercalação de espécies químicas aceitadoras ou doadoras de elétrons em sua estrutura polimérica⁷. Não só estamos interessados em investigar as propriedades eletrônicas de polímeros dopados, mas também, a evolução da estrutura eletrônica do copolímero de célula ACA em função da concentração de dopantes.

Estes difundem-se pela estrutura molecular promovendo reações de transferência de carga com a cadeia, porém sem a formação de ligações químicas. As cargas em excesso modificam as propriedades estruturais e eletrônicas das cadeias dos sistemas poliméricos⁷.

Em moléculas orgânicas conjugadas, a geometria de equilíbrio, no estado ionizado (sistema dopado), é geralmente diferente da geometria de um estado fundamental⁸. É energeticamente mais favorável localizar a carga em excesso numa região da molécula com geometria localmente distorcida, onde a distorção ocorre por um forte acoplamento elétron-fônon⁷. A acomodação de carga se manifesta de diferentes maneiras sobre a rede polimérica, dependendo da carga envolvida.

O protótipo de um sistema sob efeitos de dopagem é o poliacetileno, que nos servirá de exemplo a explicação de alguns defeitos estruturais.

Para o poliacetileno, se todos os comprimentos de ligação fossem iguais, as bandas de energia de valência e condução se sobreporiam

elétrons de valência teriam mobilidade sobre a banda e o sistema se comportaria como um metal quase-unidimensional. Portanto, teríamos propriedades condutoras.

No entanto, observações experimentais mostraram que estes sistemas metálicos quase-unidimensionais são instáveis e sofrem assim distorção de rede que consta em compressão e extensão da cadeia alternadamente, ou seja, distâncias interatômicas longas e curtas alternadas⁵.

Este efeito, também conhecido como teorema de Peierls, estabelece que forma-se um *gap* no nível de Fermi que separa bandas de valência e condução, devido a distorção de rede, transformando portanto o material num isolante ou semiconductor⁵.

A estrutura do poliacetileno apresenta um caso raro de sistema com estado fundamental degenerado, pois não alteramos a energia do sistema quando trocamos ligações duplas por simples, como mostram as figuras abaixo¹:

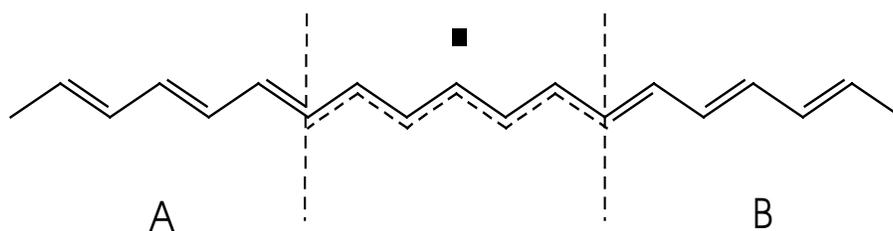


Fig.10a Poliacetileno em duas estruturas energeticamente equivalentes (cadeias A e B). Uma é a imagem especular da outra. A região pontilhada indica a modificação da rede pela presença do defeito.

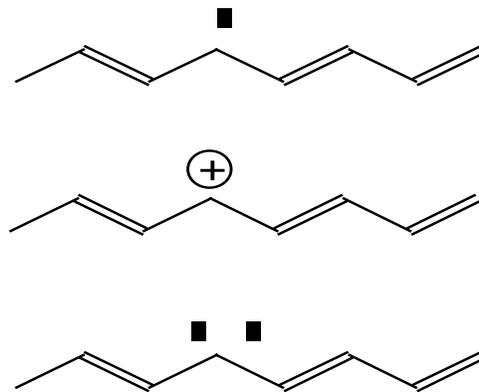


Fig.10b Esquematização de cadeias com defeito do tipo sóliton. Primeiramente, o sóliton neutro (1 elétron), positivo (nenhum elétron) e negativo (2 elétrons).

Esse defeito estrutural também recebe a denominação de *king*. Se tivéssemos um outro defeito (*ante-king*) semelhante atuando sobre a estrutura A ou B, próximo ao anterior de modo que pudessem interagir, formaria-se um par *king-ante-king*, e se isso ocorresse, haveria formação de um novo defeito chamado pólaron (se a carga do mesmo fosse +1 ou -1) ou bipólaron (se a carga total sobre o defeito for +2 ou -2).

No poliacetileno, o sóliton pode ser neutro, não tendo spin. Se possuir carga, esta depende da dopagem, podendo ser do tipo-n (agentes doadores, como metais alcalinos) ou p (agentes aceitadores, como AsF_5 , Br_2 , I_2 , ou HClO_4), tendo assim spin.

2.2.2 Dopagens e Bandas de Energia

Em relação às bandas de impurezas para defeitos positivos, pólarons geram uma banda semi-preenchida, como um metal. Sólitons originam uma banda desocupada, e o polímero ainda apresenta *gap*, caso não haja sobreposição de estados da banda de defeitos e de valência.

Para dopagem do tipo-n, supondo que a distorção da cadeia acomoda uma única carga em excesso, temos novamente duas situações a analisar:

- 3) Se o defeito inverte a dimerização da cadeia, surge um nível eletrônico totalmente ocupado no meio do *gap* e o defeito conformacional é chamado de sólito negativo.
- 4) Se o defeito não inverte a dimerização, surgem dois níveis no *gap*, um deles duplamente ocupado e o defeito conformacional é chamado de pólaron negativo.

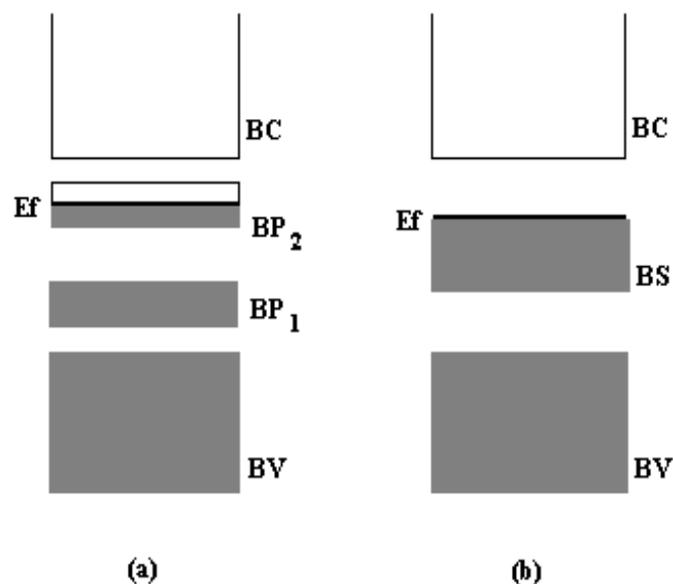


Fig.12 Bandas de energia para o poliacetileno altamente dopado por (a) pólarons negativos e (b) sólitons negativos. A energia de Fermi é indicada.

Em relação às bandas de impurezas para defeitos negativos, pólarons geram uma banda semipreenchida, como um metal. Sólitons originam uma banda totalmente ocupada, e o polímero ainda apresenta *gap*, caso não haja sobreposição de estados da banda de defeitos e de condução.

Mas para a maioria dos polímeros, o estado fundamental é não degenerado. Neste caso, também existem duas possibilidades para a acomodação das cargas em excesso para dopagem do tipo-p:

- 1) Se a distorção da cadeia acomoda uma única carga, temos o surgimento de dois níveis dentro do *gap* do polímero, um dos quais semi-ocupado, novamente chamado de pólaron positivo.
- 2) Se a distorção da cadeia acomoda duas cargas, também temos dois níveis, ambos desocupados e o defeito é chamado de bipólaron positivo (no poliacetileno o bipólaron é instável frente a formação de dois sólitons).

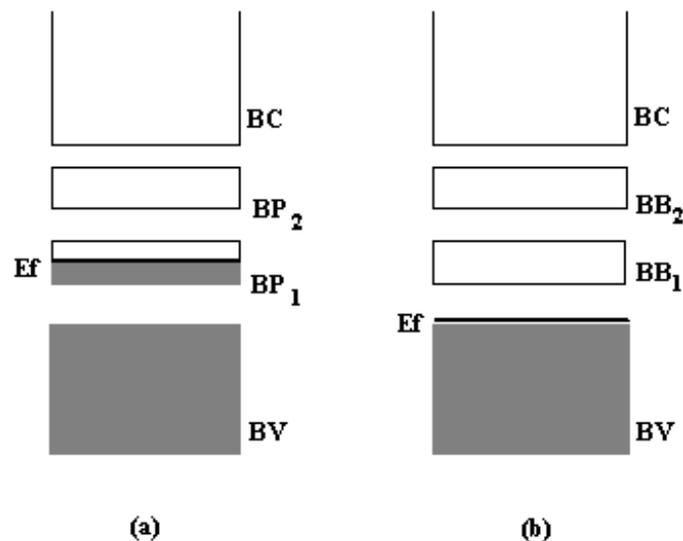


Fig.13 Bandas de energia para polímeros de estado fundamental não degenerado altamente dopados por (a) pólarons positivos e (b) bipólarons positivos. A energia de Fermi

O bipólaron também pode ser positivo ou negativo, envolvendo cargas +2 e -2, se os dopantes assumem, respectivamente, o papel de aceitadores ou doadores de um par de elétrons.

Também existem duas possibilidades para a acomodação das cargas em excesso para dopagem do tipo-n:

- 3) Se a distorção da cadeia acomoda uma única carga, temos o surgimento de dois níveis dentro do *gap* do polímero, um dos quais duplamente ocupado, novamente chamado de pólaron negativo.
- 4) Se a distorção da cadeia acomoda duas cargas, também temos dois níveis, ambos totalmente ocupados e o defeito é chamado de bipólaron negativo.

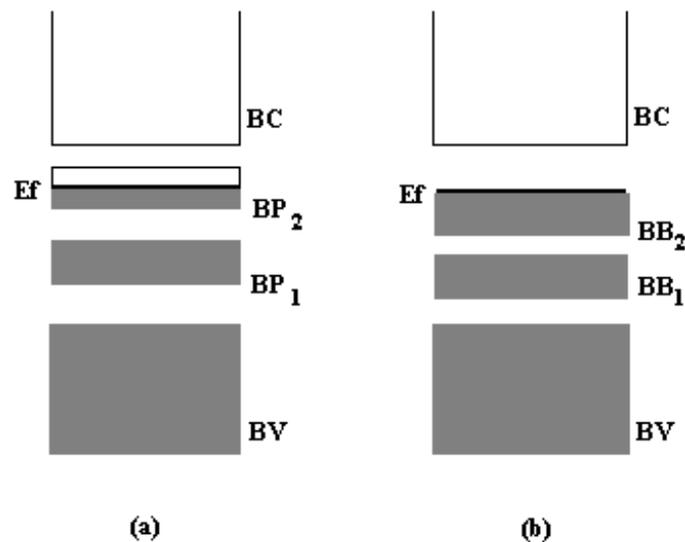


Fig.14 Bandas de energia para polímeros de estado fundamental não degenerado altamente dopados por (a) pólarons negativos e (b) bipólarons negativos. A energia de Fermi é indicada.

2.3 Hamiltoniano e Modelamento Teórico

Os Métodos Quânticos, como já foi discutido anteriormente, objetivam descrever a estrutura das moléculas assim como suas propriedades físicas e químicas. Com tanta importância, faremos uma breve discussão sobre o modelamento teórico e métodos de cálculo focalizando os principais passos da teoria Hartree-Fock.

2.3.1 Teoria Hartree-Fock¹⁰

O ponto de partida de qualquer descrição teórica de estrutura eletrônica de moléculas é a equação de Schrödinger

$$H\Psi = E\Psi \quad , \quad (1)$$

que nos fornece informação sobre o comportamento de núcleos e elétrons do sistema envolvido, onde, em unidades atômicas,

$$H = \sum_i \nabla_i^2 + V(\dots r_i \dots) \quad (2)$$

com Ψ dependente de \mathbf{r}_i (posição das partículas), descrevendo o estado do sistema. A aproximação adiabática, introduzida no capítulo 1, separa o Hamiltoniano eletrônico do nuclear. Se assumimos que os núcleos estão numa configuração nuclear fixa, nossa tarefa passa a ser portanto estudar a parte eletrônica, a qual traz informações sobre o comportamento dos elétrons. Para

sistemas com mais de um elétron, a equação de Schrödinger correspondente ao Hamiltoniano descrito por

$$H_{el} = -\sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{|r_i - R_A|} + \sum_i \sum_j \frac{1}{2} \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (3)$$

não tem solução matemática exata, devido à presença de termos de dois elétrons (último termo). Este, referente a muitos corpos, não é separável.

Como as principais propriedades óticas, elétricas e magnéticas de sistemas planares conjugados são dominados pelos elétrons π ¹¹, tratamos os copolímeros como um sistema π com um orbital por sítio e representamos o Hamiltoniano, para orbitais $2p_z$, através do modelo de ligações fortes (***tight-binding***) com interações entre primeiros vizinhos somente. O termo geral do Hamiltoniano toma então a forma¹²

$$H = \sum_i (\alpha_i |i\rangle\langle i| + \sum_j \beta_{i,j} |i\rangle\langle j|) \quad (4)$$

onde α_i traduz a energia do sítio e $\beta_{i,j}$, a energia de interação entre os sítios i e j . Os elementos da matriz são obtidos da teoria de Hückel Estendido (ver apêndice) com a parametrização de Clementi, onde

$$\alpha_i = -I_i$$

e

$$\beta_{i,j} = -\frac{k}{2} \cdot [I_i + I_j] S_{i,j} \quad (5)$$

sendo I_i a energia de ionização do i -ésimo orbital $2p_z$, k uma constante usualmente assumida como 1,75 e $S_{i,j}$, a integral de *overlap* entre os i -ésimo e j -ésimo orbitais encontrados nos átomos vizinhos, onde utilizamos orbitais do tipo Slater. Num cálculo EHT (*Extended Hückel Theory*), precisamos ter posse de uma geometria confiável.

O determinante é dado por

$$|H(\lambda)| = \begin{vmatrix} \alpha_1 - \lambda & \beta_2 & & & \dots & 0 \\ \beta_2 & \alpha_2 - \lambda & \beta_3 & & \dots & 0 \\ & \beta_3 & \alpha_3 - \lambda & \beta_4 & \dots & 0 \\ & & & & & \beta_m \\ 0 & & & & \beta_m & \alpha_m - \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (6)$$

A solução encontrada para o problema foi aplicar algum tratamento a função de onda, para que a equação de Schrödinger (1) pudesse ser resolvida. Reescrevemos a função de onda como um produto de funções eletrônicas de partículas independentes. Sob essas condições, a função de onda assume a forma

$$\Psi(1,2,3,\dots,N) = \Psi_1(1)\Psi_2(2)\Psi_3(3)\dots\Psi_N(N) \quad , \quad (7)$$

conhecido como produto de Hartree, onde 1 representa as coordenadas do elétron 1, i representa as coordenadas do i -ésimo elétron e assim sucessivamente. Essa representação implica na aproximação de supormos os elétrons como partículas independentes (não interagentes).

Ψ_i representa a função de um elétron individual composta de uma parte espacial $\Psi(i)$ e outra spinorial $S(i)$, onde $\Psi_i = \Psi(i).S(i)$, e o produto resultante é chamado de produto spin-orbital. O estado **up** de spin é representado pela letra grega α (alfa) enquanto o estado **down**, pela β (beta). Cada função Ψ_i representa a função de **um** elétron, conhecida pelos químicos como orbital.

Elétrons são *férmions*, partículas de spin $1/2$, obedecem assim a estatística de Fermi-Dirac, e a função a eles associada deve ser representada por um produto antissimetrizado de funções orbitais. Logo, inserimos o caráter antissimétrico de uma função eletrônica substituindo a expressão (7) pelo determinante de Slater:

$$\Psi(1, \dots, 2N) = \{(2N)!\}^{-1/2} \begin{vmatrix} \Psi_1(1)\alpha(1) & \Psi_1(2)\alpha(2) & \dots & \Psi_1(2N)\alpha(2N) \\ \Psi_1(1)\beta(1) & \Psi_1(2)\beta(2) & \dots & \dots \\ \Psi_1(1)\alpha(1) & \Psi_1(2)\alpha(2) & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_N(1)\beta(1) & \Psi_N(2)\beta(2) & \dots & \Psi_N(2N)\alpha(2N) \end{vmatrix} \quad (8)$$

A função para um sistema de camada fechada com $2N$ elétrons, acima representada, é totalmente antissimétrica com respeito a troca de dois elétrons. Podemos verificar que o determinante se anula se quaisquer duas linhas ou

colunas forem idênticas, pois dois elétrons não podem ocupar o mesmo estado spin-orbital.

O determinante de Slater não descreve com precisão os estados eletrônicos que estamos interessados, nem mesmo estados fundamentais (os excitados tendem a gerar mais problemas). Para ter uma correta descrição do sistema, deveríamos utilizar uma combinação linear de determinantes de Slater, as quais levariam em consideração não só todos os estados possíveis bem como a importância energética de cada um. Portanto, o uso simples deste determinante deve ser considerado uma aproximação.

O produto antissimetrizado de Slater não leva em consideração interação entre elétrons, considerando-os partículas independentes. Num cálculo Hartree-Fock correto, a interação eletrônica, de extrema importância num cálculo de estrutura eletrônica, deve ser considerada e sua contribuição é implementada na função de onda.

A teoria procura o valor esperado E de Ψ , utilizando para isso o operador Hamiltoniano completo, apesar da função a ele associada, devido ao termo de dois elétrons (potencial de repulsão eletrônica), nunca ser uma autofunção exata do Hamiltoniano em questão¹¹.

O Hamiltoniano do nosso sistema é representada pela chamada matriz de Fock cujo termo geral é dado por

$$F = \sum_i [h_i + \sum_j J_{ij} - \sum_j K_{ij}] \quad (9)$$

onde h representa o termo de uma partícula e J_j e K_j , termos de duas partículas. Estas duas integrais surgem devido à interação entre elétrons, e a última, pela

propriedade de anti-simetria da função de onda eletrônica. O elemento geral da matriz de Fock é então

$$F_{kl} = H_{kl} + \sum_k^N \sum_l^N P_{kl} [(kl|mn) - \frac{1}{2}(km|nl)] \quad (10)$$

onde

$$P_{kl} = 2 \sum_i^{ocup} c_{ik} c_{li} \quad (11)$$

é a chamada matriz densidade.

O termo $(kl|mn)$, chamado direto, é representado por

$$J_{ij} = \iint \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) r_{12}^{-1} \psi_i(1) \psi_j(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (12)$$

enquanto $(km|nl)$, chamado de troca, é dado por

$$K_{ij} = \iint \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) r_{12}^{-1} \psi_j(1) \psi_i(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (13)$$

onde r_{12} representa a distância entre os dois elétrons interagentes.

O termo H_{kl} é também conhecido como integral de uma partícula pois somente envolve 1 elétron, enquanto J e K, representam dois elétrons interagentes, termos de duas partículas.

Essas integrais também são referidas em função do número de sítios atômicos que envolvem (centros), podendo ser de 1,2,3 ou 4 centros:

- Energia cinética: $(k_A|t|l_A)$ ou $(k_A|t|l_B)$ – até 2 centros
- Atração nuclear: $(k_A|Z_A/r_A|l_A)$, $(k_B|Z_A/r_A|l_A)$, $(k_A|Z_B/r_B|l_A)$, $(k_B|Z_A/r_A|l_C)$ – até 3 centros
- Repulsão eletrônica: $(k_A l_A|m_A n_A)$, $(k_A l_A|m_B n_B)$, $(k_A l_B|m_A n_B)$, $(k_A l_A|m_B n_C)$, $(k_A l_B|m_C n_D)$ – até 4 centros

e as letras indicam o índice do sítio.

Mas qual a melhor representação para a função de onda ?

As funções podem ser representadas por uma combinação linear de funções atômicas ou quaisquer outras funções de base e assumir a forma

$$\phi_i = \sum_k c_{ik} \cdot \chi_k \quad (14)$$

também conhecida como expansão LCAO (*Linear Combination Of Atomic Orbitals*). Como as funções χ_k já são conhecidas, devemos determinar os coeficientes $\{c\}$. Com a ajuda do método variacional, procuramos o conjunto de coeficientes que geram a menor energia total possível, o que matematicamente obtemos minimizando a energia total do sistema em relação a cada coeficiente da expansão LCAO:

$$\frac{\delta E}{\delta c_{ik}} = 0 \quad (15)$$

Encontrados os coeficientes que determinam a expansão LCAO, temos

Schrödinger, podemos rescrevê-la utilizando o Hamiltoniano de Fock e a função de onda na forma LCAO, gerando

$$F \cdot \sum_k c_{ik} \cdot \chi_k = \epsilon_i \cdot \sum_k c_{ik} \cdot \chi_k \quad (16)$$

Multiplicando-se por χ_1 pela esquerda obtemos

$$\sum_k c_{ik} \cdot \int \chi_1 \cdot F \cdot \chi_k d\tau = \epsilon_i \cdot \sum_k c_{ik} \cdot \int \chi_1 \cdot \chi_k d\tau \quad (17)$$

onde as integrais $\int \chi_1 \cdot F \cdot \chi_k d\tau$ representam o termo geral da matriz de Fock F , enquanto a integral $\int \chi_1 \cdot \chi_k d\tau$ representa o termo geral da matriz de *overlap* S .

As equações (17), lineares com relação aos coeficientes $\{c\}$ podem ser expressos na forma matricial como

$$\begin{vmatrix} F_{11} - \epsilon S_{11} & F_{12} - \epsilon S_{12} & \dots & F_{1N} - \epsilon S_{1N} \\ F_{21} - \epsilon S_{21} & F_{22} - \epsilon S_{22} & \dots & \dots \\ F_{31} - \epsilon S_{31} & F_{32} - \epsilon S_{32} & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ F_{N1} - \epsilon S_{N1} & F_{N2} - \epsilon S_{N2} & \dots & F_{NN} - \epsilon S_{NN} \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} c_{11} \\ c_{12} \\ c_{13} \\ \dots \\ c_{1N} \end{vmatrix} = 0, \quad (18)$$

o que equivale ao determinante da matriz ser nulo:

$$\det \begin{vmatrix} F_{11} - \epsilon S_{11} & F_{12} - \epsilon S_{12} & \dots & F_{1N} - \epsilon S_{1N} \\ F_{21} - \epsilon S_{21} & F_{22} - \epsilon S_{22} & \dots & \dots \\ F_{31} - \epsilon S_{31} & F_{32} - \epsilon S_{32} & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} = 0 \quad .$$

Obtemos dessa maneira um conjunto de equações denominadas equações Hartree-Fock, ou seculares, que geram a forma dos orbitais moleculares Ψ_i . Em forma matricial, temos

$$\begin{vmatrix} F_{11} & F_{12} & \dots & F_{1N} \\ F_{21} & F_{22} & \dots & F_{2N} \\ F_{31} & F_{32} & \dots & F_{3N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ F_{N1} & F_{N2} & \dots & F_{NN} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} c_{i1} \\ c_{i2} \\ c_{i3} \\ \dots \\ c_{iN} \end{vmatrix} = \epsilon_i \begin{vmatrix} S_{11} & S_{12} & \dots & S_{1N} \\ S_{21} & S_{22} & \dots & S_{2N} \\ S_{31} & S_{32} & \dots & S_{3N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ S_{N1} & S_{N2} & \dots & S_{NN} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} c_{i1} \\ c_{i2} \\ c_{i3} \\ \dots \\ c_{iN} \end{vmatrix} \quad (20)$$

encontrada na literatura como

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon \quad (21)$$

A solução da equação secular produz N orbitais moleculares e N energias respectivas.

A resolução do determinante (19) fornece um conjunto de autovalores que são utilizados na equação matricial (20). Para cada autovalor ϵ_i obtemos um conjunto solução $\{c_i^n\}$ referentes a uma nova função de onda LCAO.

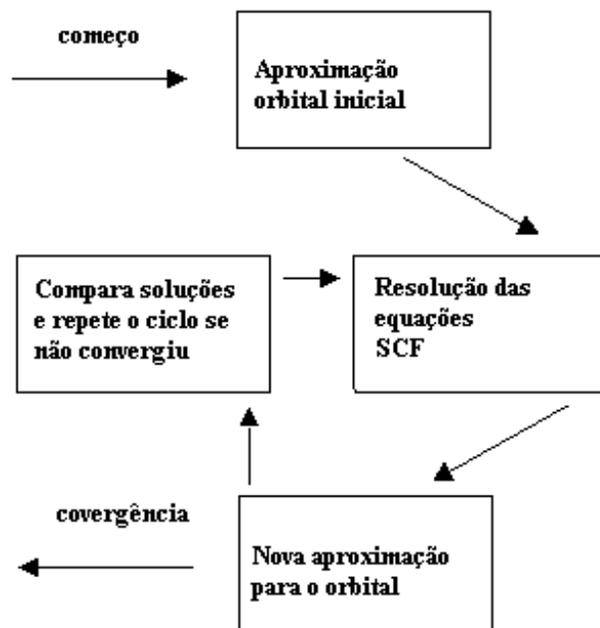


Fig. 15 Esquemática do método autoconsistente⁵.

Como os termos de um e dois elétrons constituintes do termo geral da matriz de Fock dependem dos coeficientes $\{c_i^n\}$, teremos uma nova matriz energia que por sua vez gerará novos coeficientes $\{c_i^{n+1}\}$. Devido a esta interdependência das etapas de cálculo, o método é conhecido como *auto-consistente*. O esquema é mostrado na figura acima.

Observamos que o processo somente pára quando a diferença entre os módulos dos coeficientes $\{c_i^n\}$ e $\{c_i^{n+1}\}$ for menor do que um valor previamente estabelecido (convergência).

Precisamos da resolução das equações referentes a relação matricial (20) para construir a matriz de Fock, na primeira interação, mas como ainda desconhecemos o valor da função de onda do sistema, propomos uma forma

inicial, e o primeiro conjunto de coeficientes, $\{c_i^0\}$, gera por sua vez a matriz F de ordem 0, e o processo prossegue até a convergência.

Um cálculo *ab-initio* Hartree-Fock, também chamado de cálculo de primeiros princípios), não contém nenhuma aproximação sobre o Hamiltoniano, pois todos os elementos da matriz F devem ser calculados. A única possível de ser aplicada é desconsiderar termos diretos e de troca cujos valores numéricos sejam muito pequenos.

2.3.2 Base de Funções

As funções associadas à expansão LCAO abaixo

$$\phi_i = \sum_k c_{ik} \chi_k \quad (22)$$

pertencem a um conjunto o qual denominamos base de funções. Através desta, descrevemos a função de onda (acima) e o Hamiltoniano em questão. Quanto maior a base, maior a mobilidade e precisão com que descrevemos os operadores e funções associadas, porém maior também será a exigência em memória computacional necessária a realização dos cálculos.

Sabemos que uma função de onda deve ser composta tanto de uma parte radial, como angular:

$$\Phi(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) \cdot Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (23)$$

A parte radial, assim denominada por ser expressa em função da variável r , é dada como

$$R_{nl}(r) = P(r)e^{-\zeta \cdot r} \quad (24)$$

com

$$\zeta = \frac{Z}{n} \quad (25)$$

Aqui, $P(r)$ é um polinômio em r e o expoente ζ aparece expresso em função do número atômico Z e do número quântico principal n ¹⁰.

A parte angular é dada por

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \Theta_{lm}(\theta) \cdot \Phi_m(\varphi) \quad (26)$$

onde l e m , números quânticos, representam momento angular e número quântico magnético. A parte angular depende das variáveis angulares θ e φ .

O grande problema na utilização desta base vem do fato do polinômio $P(r)$ apresentar muitos nós, dificultando as integrações em J_j e K_j . Uma solução para o problema foi trazida por Slater, propondo a utilização das funções STO (*Slater Type Orbitals*), ou funções de Slater. Estas não sofrem alteração com respeito a parte angular, mas a radial é dada como

$$R_{nl}(r) = (2E)^{n+\frac{1}{2}} \cdot (2n!)^{-\frac{1}{2}} \cdot r^{n-1} e^{-\zeta \cdot r} \quad (27)$$

com

$$\zeta = \frac{Z - s}{n^*}$$

Aqui, s representa um parâmetro de blindagem (eletrostática) e n^* um número quântico efetivo cujos valores são tabelados¹⁰. Nessa representação, os zeros da parte radial são eliminados, facilitando a integração das funções.

Uma outra proposta em representação de funções de base é por funções gaussianas (STO-KG). Novamente, não temos alteração na parte angular, mas a radial fica sujeita a uma exponencial em função de um r quadrático:

$$R_{nl}(r) = (2E)^{n+\frac{1}{2}} (2n!)^{-\frac{1}{2}} r^{n-1} e^{-\zeta \cdot r} \quad (30)$$

A grande vantagem na utilização de funções gaussianas vem do fato do grande decaimento exponencial, gerado pelo r^2 , facilitar os processos de integração. Por outro lado, cada função de base passa então a ser expressa como uma combinação linear de funções gaussianas, aumentando em muito o número de funções em uso.

A técnica NFC¹³ (*Negative Factor Counting*), descrita no próximo subitem, evita que o Hamiltoniano seja diagonalizado diretamente, pelo uso das relações de recorrência, fornecendo-nos a função densidade de estados eletrônicos em função da energia.

2.4 Densidade de Estados

2.4.1 Densidade de Estados

A função densidade de estados é de fundamental importância para a compreensão das propriedades eletrônicas dos materiais. Ela representa o

assim informações quantitativas e qualitativas a respeito das bandas e *gaps* de energia. Descrevo aqui, brevemente, a técnica NFC utilizada para obtermos o espectro de autovalores λ_i , assim como o número de estados associados a cada autovalor.

2.4.2 Técnica NFC

Partimos da equação secular, escrita como

$$(F - \lambda_i S) | \Psi_i \rangle = 0, \quad (1)$$

onde $| \Psi_i \rangle$ é autovetor do estado i . F e S representam as matrizes de Fock e *Overlap*, citadas no item anterior e descritas numa base de orbitais atômicos $|\Phi_j\rangle$. Temos assim

$$| \Psi_i \rangle = \sum_j C_{ij} | \Phi_j \rangle \quad (2)$$

e

$$S_{ij} = \langle \Phi_i | \Phi_j \rangle \quad (3)$$

Para facilitar a notação, fazemos, então,

$$M(\lambda) = (F - \lambda S) = (FS^{-1} - \lambda I).S \quad (4)$$

onde I é a matriz identidade.

As raízes da equação secular são dadas pelos zeros do determinante de

$$|M(\lambda)| = |S|(F_s - \lambda I) \quad (5)$$

onde

$$F_s = S^{-1/2} \cdot F \cdot S^{-1/2} \quad (6)$$

é uma matriz de Fock escrita em uma base de orbitais atômicos ortonormalizada. Se fatorarmos o determinante $|M(\lambda)|$ em termos que dependem das raízes S_i de S e λ_j de F , temos

$$|M(\lambda)| = \left(\prod_{j=1}^N S_j \right) \cdot \left(\prod_{i=1}^N (\lambda - \lambda_j) \right) \quad (7)$$

sendo N igual a ordem da matriz secular. Por outro lado, considerando-se que a matriz F seja da forma tridiagonal em blocos

$$|M(\lambda)| = \begin{vmatrix} A_1 & B_2 & & & \dots & 0 \\ B_2^t & A_2 & B_3 & & \dots & 0 \\ & B_3^t & A_3 & B_4 & \dots & 0 \\ 0 & \dots & & & & \\ 0 & \dots & & & B_m^t & A_m \end{vmatrix} \quad (8)$$

onde A_i é uma matriz simétrica quadrada de ordem l_i , B_i uma matriz de dimensão $(l_{i-1} \times l_i)$ e $\sum_{i=1}^m l_i = N$, podemos decompor a matriz $M(\lambda)$ em um produto LU:

$$M(\lambda) = L(\lambda).U(\lambda)^{14} \quad (9)$$

Sendo $L(\lambda)$ e $U(\lambda)$, respectivamente, matrizes triangulares em bloco inferior e superior, ou seja:

$$L(\lambda) = \begin{vmatrix} I_{L1} & 0 & & \dots & 0 \\ L_2(\lambda) & I_{L2} & 0 & \dots & 0 \\ & \dots & & & \\ 0 & \dots & 0 & L_m(\lambda) & I_{Lm} \end{vmatrix} \quad (10)$$

$$U(\lambda) = \begin{vmatrix} U_1(\lambda) & V_1(\lambda) & & \dots & 0 \\ 0 & U_2(\lambda) & V_2(\lambda) & \dots & 0 \\ & \dots & & & \\ 0 & & \dots & 0 & U_m(\lambda) \end{vmatrix} \quad (11)$$

A partir das equações 9, 10 e 11, podemos encontrar as seguintes relações de recorrência para o cálculo das submatrizes $U_i(\lambda)$ em função de A_i e B_i da matriz de Fock:

$$U_j(\lambda) = (A_j - \lambda S_j) - (B'_{j+1} - \lambda Q'_{j+1}) U_{j-1}^{-1} (B_{j+1} - \lambda Q_{j+1}) \quad (12)$$

com

$$U_1(\lambda) = (A_1 - \lambda S_1) .$$

Nas equações acima S_j e Q_{j+1} representam, respectivamente, sub-blocos diagonais e não diagonais da matriz S . Desta forma, o determinante da matriz secular será dado por:

$$|M(\lambda)| = \prod_{i=1}^m |U_i(\lambda)| = \prod_{i=1}^N \left(\prod_{k=1}^{l_i} u_{ik}(\lambda) \right), \quad (14)$$

onde $u_{ik}(\lambda)$ representa o k -ésimo autovalor da submatriz $U_i(\lambda)$ de dimensão l_i .

Comparando-se a equação acima com a (7), concluímos que o número de autovalores λ_i de F menores que um dado valor de λ é igual ao número de autovalores u_{ik} negativos das matrizes $U_i(\lambda)$, calculadas a partir dos sub-blocos das matrizes F e S .

Assim, uma vez que as matrizes $U_i(\lambda)$ são facilmente diagonalizadas para um determinado valor de λ , a densidade cumulativa de estados pode ser construída contando-se o número de autovalores $u_{ik}(\lambda)$ negativos em função de λ . Variando-se o valor de λ sobre todo o espectro de autovalores e tomando-se as diferenças de energia entre o número de autovalores $u_{ik}(\lambda)$ negativos para valores consecutivos de λ , obtemos a distribuição de autovalores de F com qualquer grau de precisão que se queira.

Fatorando o Hamiltoniano, temos que

$$|H(\lambda)| = \prod_{i=1}^N \varepsilon_i(\lambda) \quad (15)$$

e o teorema do autovalor negativo¹⁵ nos diz que o número de autovalores menores do que λ é igual ao número de fatores negativos $\varepsilon_i(\lambda)$, que por sua vez pode ser dado por

$$\varepsilon_i(\lambda) = \alpha_i - \lambda - \left[\frac{\beta_i^2}{\varepsilon_{i-1}(\lambda)} \right] \quad (16)$$

com

$$\varepsilon_1(\lambda) = \alpha_1 - \lambda \quad (17)$$

Portanto, a densidade de estados pode ser avaliada simplesmente contando-se o número de fatores negativos. Variando-se λ , sobre o espectro desejado de frequências, e tomando a diferença entre o número de $\varepsilon_i(\lambda)$ negativos pertencendo a λ 's consecutivos, a densidade de estados pode ser obtida em qualquer precisão desejada.

Observação: se integrarmos a relação “número de estados por intervalo unitário de energia / unidade de energia” temos a relação “número total de estados / unidade de energia”, chamada densidade integrada de estados. No capítulo 3 mostraremos como também somos capazes de analisar bandas e *gaps* de energia através da densidade integrada.

2.5 Funções de Onda

2.5.1 Estados Estendidos e Localizados

A análise das funções de onda podem trazer informações valiosas a respeito da extensão espacial dos defeitos (em número de átomos) envolvidos e localização espacial dos elétrons. Neste trabalho, tentamos identificar as funções de onda referentes aos estados de valência de cada sistema em estudo com a idéia de que seriam estendidos ou localizados.

Poderíamos afirmar que um estado estendido é aquele no qual os elétrons estariam espalhados por todo o material de uma maneira periódica, ou seja, teríamos uma função que acompanha a periodicidade de rede e de carga. Nesta filosofia, temos, para pontos equivalentes do cristal, $|\Psi|^2$ com o mesmo valor. Mas podemos também encontrar estados estendidos se $|\Psi|^2$ variar ao longo do sistema.

Quando temos um cristal ideal apresentando um estado periódico e estendido, podemos pensar que o livre caminho médio dos portadores é então infinito e temos as chamadas funções de Bloch. A partir do momento em que quebramos a periodicidade da rede de uma amostra pela introdução de desordem, quebramos também a periodicidade dos estados e funções correspondentes, fazendo com que as funções em questão não sejam de Bloch e sim, localizadas. Fisicamente, eliminamos a mobilidade infinita dos portadores pela introdução de centros de espalhamento.

Se os estados deixam de ser estendidos, recebem a denominação de “localizados”, estados restritos a determinadas regiões do sistema em estudo⁷. Ressaltamos, porém, que o grau de localização ou extensão de um determinado estado surge da comparação entre o tamanho da amostra e a extensão do estado em questão.

Descrevo aqui, brevemente, a técnica de Iteração Inversa¹³ utilizada para obtermos a função de onda associada a um dado nível energético i do

espectro de autovalores λ_i , ou seja, os autovetores $|\Psi_i\rangle$, para um sistema molecular extenso.

2.5.2 A Técnica de Iteração Inversa

A Técnica de Iteração Inversa é uma alternativa à resolução do sistema de equações extenso, representado pela equação (1) do item anterior, para a obtenção da função de onda $|\Psi_i\rangle$, associada ao autovalor supostamente conhecido λ_j . Podemos escrever o autovetor como:

$$|b_1\rangle = \sum_j d_j |\Psi_j\rangle \quad (15)$$

e podemos escrever a seguinte equação tentativa no lugar da equação (1):

$$(F - \lambda S) |b_2\rangle = (F - \lambda S) \sum_j d_j |\Psi_j\rangle =$$

$$S \cdot \sum_j \frac{d_j}{(\lambda - \lambda_j)} |\Psi_j\rangle = S |b_1\rangle \quad (16)$$

com

$$|b_2\rangle = \sum_j d_j |\Psi_j\rangle \quad (17)$$

Podemos repetir o processo escrevendo:

$$(F - \lambda S) | b_3 \rangle = S | b_2 \rangle \quad (18)$$

$$| b_n \rangle = \sum_j \frac{d_j}{(\lambda - \lambda_j)^2} | \Psi_j \rangle \quad (19)$$

$$(F - \lambda S) | b_n \rangle = S | b_{n-1} \rangle \quad (20)$$

Portanto, se λ é uma boa estimativa do autovalor λ_j , i.e., $\lambda = \lambda_j + \varepsilon$, com ε muito menor que a separação média dos autovalores, após um certo número de iterações e da normalização, teremos $| b_n \rangle = | \Psi_j \rangle$.

Na prática, os cálculos iterativos, seguindo a equação 20, são simplificados adotando-se a decomposição na forma LU da matriz $M(\lambda) = (F - \lambda S)$ sugerida pela equação (9). Reescrevemos a equação (20) da seguinte maneira:

$$M(\lambda) | b_n \rangle = | b'_{n-1} \rangle \quad (22)$$

com

$$| b'_{n-1} \rangle = S | b_n \rangle$$

Utilizamos a equação (9) para obtermos:

$$L(\lambda).U(\lambda) | b_n \rangle = | b'_{n-1} \rangle \quad (23)$$

$$U(\lambda) | b_n \rangle = | c \rangle \quad (24)$$

e

$$L(\lambda) | c \rangle = | b'_{n-1} \rangle \quad (25)$$

Assumindo-se inicialmente que $| b'_{n-1} \rangle$ seja o vetor unitário, as equações 24 e 25 acima são resolvidas facilmente devido à forma das matrizes $L(\lambda)$ e $U(\lambda)$. A convergência é geralmente muito rápida; usualmente algumas repetições são suficientes para a obtenção do autovetor.

Notamos, então, que o quadrado dos coeficientes $\{c_i^2\}$ representam uma densidade de probabilidade a qual associamos ao quadrado da função de onda. Podemos, com essa teoria, calcular a função de onda para qualquer energia do espectro de autovalores obtidos de um cálculo NFC. Em nossos estudos, preocupamo-nos em estudar a densidade de probabilidade associada ao último orbital preenchido, o HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*).

Os elétrons π que participam do processo de condução são os elétrons de valência, portanto, é de fundamental importância o estudo do HOMO, pois assim obtemos informações sobre a extensão do orbital, responsável pela condução, em relação ao eixo molecular. Todas as densidades de probabilidades foram então apresentadas em gráficos ψ^2 versus Índice Atômico.

2.6 Dipólo e Inversão da Carbonitrila

O polímero poliazina é caracterizado por ser praticamente apolar, possuindo um momento de dipolo muito pequeno. O mesmo não pode ser dito a respeito da policarbonitrila, altamente dipolar. Sem dúvida, é a presença dos segmentos de carbonitrila¹⁶ que aumentam consideravelmente a característica dipolar dos sistemas em estudo.

O dipolo, representado por um momento de dipolo, vetor que aponta em direção a extremidade positiva do gradiente de carga, existe, na policarbonitrila pelo fato do carbono ser um átomo menos eletronegativo do que o nitrogênio, ficando mais tempo em torno deste último, os elétrons compartilhados. Assim, o centro efetivo de carga positiva não coincide com o centro efetivo de carga negativa.

Cada momento de dipolo, intrínseco à carbonitrila, em conjunto com outros referentes às outras unidades da mesma, gera um momento de dipolo total para o sistema e altera a localização da carga em sistemas dopados. Mas se a posição de uma unidade de carbonitrila for invertida, com ela inverte-se a direção do dipolo, alterando a resultante sobre o sistema.

Construímos então um copolímero com 4 células ACA (40 átomos), onde invertemos a posição de duas das quatro unidades de carbonitrila fazendo com que este sistema apresentasse momento de dipolo diferente do sistema normal (com todas as carbonitrilas igualmente dispostas na cadeia). Temos, nesta conformação molecular, uma situação muito mais realística com respeito a síntese de cadeias, pois experimentalmente temos carbonitrilas em todas as orientações possíveis.

O sistema construído foi

ACAACAACAACA

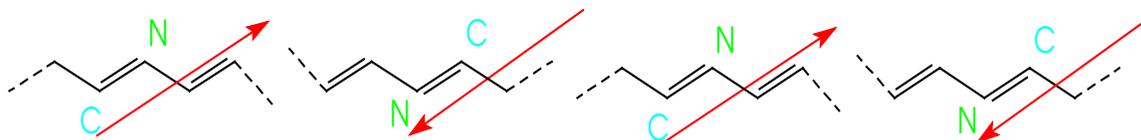


Fig.16 Representação do sistema construído para o estudo do comportamento da carga frente a um momento de dipolo resultante diferente, por inversão da célula unitária de unidades de carbonitrila.

com defeito do tipo pólaron negativo.

2.7 Referências

- ¹ *Chemistry and Physics of Modern Materials*, J.M.G. Cowie, 2nd edition (1991), Chapman & Hall
- ² A.J. Heeger, S. Kivelson, J.R. Schrieffer, *Rev. Mod. Phys.*, **60**, 781 (1988)
- ³ HyperChemTM Copyright @ 1994 Hypercube, Inc.
- ⁴ M. Dewar, E. Zebisch, E. Healy, J. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3902 (1985)
- ⁵ *Quantum Chemistry Aided Design of Organic Polymers*, J.L. Brédas, J.M. André, J. Delhalle, World Scientific, 1991
- ⁶ J. Del Nero, B. Laks, *Synth. Met.* **84**, 423 (1997)
- ⁷ Tese de Doutorado, por Francisco C. Lavarda, IFGW (UNICAMP), 1994
- ⁸ J.L Brédas e G.B. Street, *Acc. Chem. Res.* **18**, 309 (1985)
- ⁹ *Solid State Physics*, N. Ashcroft, N. Mermin, Saunders College, 1972
- ¹⁰ *Approximate Molecular Orbital Theory*, J. Pople, D. Beveridge, McGRAW-HILL, 1970
- ¹¹ *The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems*, L. Salem, W.A. Benjamim, (London, 1972)
- ¹² F.C. Lavarda, D.A. dos Santos, D.S. Galvão, B. Laks, *Chem. Phys.* **155**, 1 (1991)
- ¹³ Tese de Doutorado (Apêndice), por Donizetti dos Santos, IFGW (UNICAMP), 1992
- ¹⁴ *Numerical Recipes in FORTRAN*, 2nd Edition, Cambridge University Press, W. H. Press
- ¹⁵ P. Dean., *Proc. Phys. Soc.* **73**, 413 (1959)
- ¹⁶ Estudos de dipolo comparativos que realizei para cadeias de poliazina e

Capítulo 3

Resultados Obtidos e Discussão

Apresentamos aqui os resultados obtidos no estudo dos copolímeros gerados com células ACA e ACAA. O cálculo de estrutura eletrônica envolveu a análise de densidade de estados e funções de onda que serão apresentadas e comentadas neste capítulo.

3.1 Geometrias Otimizadas

3.1.1 Sistemas Neutros

Das geometrias neutras otimizadas, para os copolímeros de células ACA e ACAA, identificamos a célula central, representando um monômero de um sistema infinito, cujos comprimentos de ligação obtidos estão na figura (1). Notamos a presença da conjugação: ligações longas e curtas alternadas.

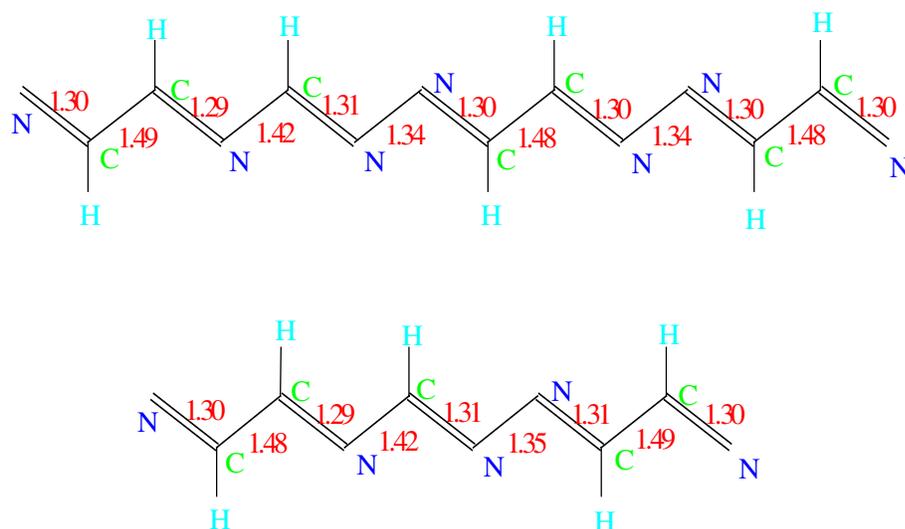


Fig.1 Célula central ACAA e ACA obtidas da otimização de sistemas neutros. Os comprimentos de ligação estão em Angstroms.

3.1.2 Sistemas com Bipólarons

As longas cadeias em que estudamos dopagens do tipo bipólaron foram construídas utilizando-se duas células básicas: neutra e carregada. As células carregadas foram segmentos extraídos de geometria otimizada (tabela 1) com cargas +2 e -2, onde os segmentos representaram a extensão da carga espalhada nos sistemas submetidos à otimização.

Comparando, para estas, comprimentos de ligação obtidos um sistema neutro e com carga, concluímos que tanto para a molécula contendo bipólaron positivo quanto para a que continha o negativo, a extensão do defeito era de aproximadamente 30 átomos (tabela 2), equivalendo então a três células da

grandes diferenças em comprimentos de ligação em relação ao sistema neutro, como uma análise da carga líquida, indicaram o comprimento do defeito em número de átomos. Definimos desta maneira o modelo de célula unitária carregada. Na tabela 1, encontramos os comprimentos de ligação para os sistemas otimizados com carga +2 e -2 (bipólaron).

3.1.3 Sistemas com Pólarons

Para os pólarons negativos, partimos do copolímero que teve sua geometria otimizada com carga -1 e, da mesma maneira que para bipólarons, extraímos um segmento contendo 20 átomos (tabela 1) que indicavam uma grande concentração de carga em relação ao sistema neutro. No entanto, não conseguimos encontrar diferenças nos comprimentos de ligação em relação ao sistema neutro e a unidade de célula carregada acabou por ficar definida somente pela localização da carga em excesso (tabela 2).

Para pólarons positivos, não foi possível a identificação de células carregadas. Devido a presença dos dipolos, a carga migrou para a ponta do sistema otimizado (o que será melhor explicado posteriormente), onde houve uma mistura entre efeitos de ponta e efeitos de carga impossibilitando a identificação de uma célula sujeita ao efeito da dopagem. Na tabela 1 podemos encontrar os comprimentos de ligação referentes a geometria otimizada com cargas +1 e -1 (pólarons positivos e negativos).

Assim, apresentamos, na tabela 2, em negrito, o que definimos como célula com defeito. As colunas representam comprimentos de ligação (em Angstroms) e, tanto grandes diferenças de carga líquida como comprimentos

Tabela 1: Comprimentos de ligação (em Angstroms) para os sistemas otimizados com carga +2, +1, 0, -1 e -2. A primeira coluna indica a estrutura e a primeira linha indica a carga do sistema otimizado. Destacamos em negrito as células neutra e carregadas.

	<u>+2</u>	<u>+1</u>	<u>0</u>	<u>-1</u>	<u>-2</u>
C	0.0		0.0	0.0	0.0
N	1.293		1.292	1.300	1.291
N	1.351	0.0	1.352	1.341	1.352
C	1.302	1.285	1.303	1.324	1.304
C	1.488	1.484	1.489	1.463	1.486
N	1.295	1.310	1.293	1.325	1.292
C	1.415	1.394	1.421	1.381	1.419
N	1.322	1.360	1.316	1.373	1.317
N	1.339	1.308	1.347	1.301	1.339
C	1.310	1.350	1.305	1.355	1.319
C	1.477	1.446	1.486	1.438	1.462
N	1.323	1.349	1.305	1.357	1.320
N	1.325	1.310	1.348	1.303	1.314
C	1.322	1.348	1.304	1.353	1.346
C	1.456	1.449	1.488	1.432	1.422
N	1.333	1.332	1.292	1.348	1.343
C	1.352	1.377	1.421	1.354	1.339
N	1.404	1.375	1.316	1.384	1.399
N	1.261	1.299	1.347	1.285	1.253
C	1.386	1.357	1.305	1.358	1.413
C	1.386	1.443	1.486	1.416	1.369
N	1.416	1.351	1.305	1.357	1.414
N	1.244	1.309	1.348	1.293	1.239
C	1.411	1.348	1.304	1.356	1.425
C	1.372	1.451	1.488	1.433	1.364
N	1.398	1.329	1.292	1.333	1.402
C	1.302	1.381	1.421	1.376	1.302

N	1.455	1.368	1.316	1.368	1.451
N	1.232	1.308	1.347	1.301	1.235
C	1.429	1.345	1.305	1.356	1.417
C	1.362	1.460	1.486	1.441	1.367
N	1.426	1.326	1.305	1.350	1.417
N	1.235	1.338	1.348	1.309	1.250
C	1.427	1.310	1.305	1.349	1.389
C	1.371	1.489	1.488	1.448	1.391
N	1.390	1.297	1.292	1.332	1.362
C	1.309	1.409	1.421	1.378	1.346
N	1.432	1.343	1.316	1.374	1.376
N	1.245	1.319	1.347	1.300	1.299
C	1.408	1.341	1.305	1.357	1.330
C	1.408	1.453	1.486	1.442	1.450
N	1.358	1.342	1.305	1.351	1.326
N	1.290	1.312	1.348	1.309	1.333
C	1.352	1.342	1.304	1.348	1.309
C	1.463	1.457	1.488	1.450	1.477
N	1.304	1.320	1.292	1.331	1.299
C	1.407	1.384	1.421	1.380	1.416
N	1.323	1.327	1.315	1.370	1.319
N	1.335	1.266	1.347	1.306	1.346
C	1.315	1.304	1.305	1.346	1.305
C	1.485	1.493	1.487	1.457	1.485
N	1.304	1.279	1.303	1.328	1.304
N	1.350		1.352	1.339	1.352
C	1.294		1.292	1.301	1.291

Tabela 2: Diferença de comprimentos de ligação (em Angstroms) e carga por sítio entre sistemas neutros e carregados. A primeira coluna indica a estrutura e a primeira linha indica a carga do sistema otimizado. Destacamos em negrito o que definimos como células neutra e carregadas.

	<u>Comp.</u> <u>Lig.</u> <u>+2</u>	<u>Carga</u> <u>+2</u>	<u>Comp.</u> <u>Lig.</u> <u>+1</u>	<u>Carga</u> <u>+1</u>	<u>Comp.</u> <u>Lig.</u> <u>-1</u>	<u>Carga</u> <u>-1</u>	<u>Comp.</u> <u>Lig.</u> <u>-2</u>	<u>Carga</u> <u>-2</u>
C	0.0	0.017			0.0	-0.018	0.00	-0.022
N	0.0	-0.005			-0.008	0.007	0.00	0.006
N	0.0	0.019	0.0	0.002	0.011	0.002	0.00	-0.025
C	0.0	-0.018	0.004	0.001	-0.021	-0.003	-0.001	0.025
C	0.001	0.040	-0.009	-0.024	0.025	-0.053	0.002	-0.055
N	-0.003	-0.020	0.018	0.021	-0.033	0.033	0.00	0.029
C	0.005	0.057	-0.027	-0.041	0.040	-0.062	0.002	-0.084
N	-0.007	-0.027	0.044	0.036	-0.057	0.043	-0.001	0.039
N	0.007	0.062	-0.038	0.025	0.046	0.014	0.008	-0.082
C	-0.004	-0.063	0.045	-0.028	-0.050	-0.025	-0.013	0.080
C	0.010	0.115	-0.040	-0.036	0.048	-0.066	0.024	-0.184
N	-0.018	-0.041	0.043	0.031	-0.051	0.031	-0.015	0.071
N	0.023	0.120	-0.038	0.026	0.045	-0.003	0.034	-0.138
C	-0.017	-0.108	0.043	-0.027	-0.049	-0.03	-0.042	0.102
C	0.034	0.205	-0.039	-0.039	0.056	-0.086	0.066	-0.277
N	-0.042	-0.077	0.040	0.032	-0.055	-0.009	-0.050	0.100
C	0.068	0.205	-0.044	-0.048	0.067	-0.061	0.082	-0.252
N	-0.088	-0.013	0.060	0.044	-0.069	-0.033	-0.083	0.093
N	0.085	0.165	-0.048	0.031	0.062	-0.023	0.094	-0.057
C	-0.081	-0.143	0.051	-0.032	-0.053	-0.103	-0.108	0.014
C	0.100	0.105	-0.044	-0.035	0.070	-0.063	0.117	-0.185
N	-0.111	0.020	0.046	0.032	-0.051	-0.044	-0.109	0.074
N	0.104	0.127	-0.039	0.027	0.055	-0.003	0.109	0.013

C	0.116	0.027	-0.037	-0.033	0.055	-0.026	0.125	-0.095
N	-0.105	-0.002	0.037	0.029	-0.041	-0.016	0.109	0.005
C	0.119	0.017	-0.040	-0.042	0.045	-0.040	0.119	-0.038
N	-0.139	0.067	0.052	0.040	-0.052	0.007	-0.136	0.026
N	0.115	0.080	-0.039	0.027	0.045	0.027	0.112	0.071
C	-0.124	-0.047	0.040	-0.030	-0.050	-0.056	-0.112	-0.164
C	0.124	-0.068	-0.026	-0.007	0.045	-0.030	0.119	-0.001
N	-0.121	0.090	0.021	0.012	-0.045	0.017	-0.112	-0.043
N	0.112	0.055	-0.010	0.014	0.039	0.027	0.098	0.092
C	-0.123	0.015	0.006	-0.016	-0.045	-0.041	-0.084	-0.254
C	0.118	-0.106	0.001	0.023	0.040	-0.034	0.098	0.080
N	-0.098	0.096	0.005	-0.009	-0.040	0.026	-0.070	-0.144
C	0.111	-0.084	-0.012	0.009	0.043	-0.048	0.075	0.087
N	-0.117	0.160	0.027	0.008	-0.058	0.039	-0.060	-0.148
N	0.102	0.011	-0.028	0.046	0.047	0.031	0.048	0.083
C	-0.103	0.195	0.035	-0.042	-0.051	-0.037	-0.024	-0.221
C	0.077	-0.146	-0.032	0.023	0.044	-0.034	0.036	0.09
N	-0.054	0.193	0.036	0.013	-0.046	0.029	-0.020	-0.098
N	0.058	-0.044	-0.036	0.066	0.039	0.027	0.015	0.046
C	-0.047	0.209	0.038	-0.055	-0.044	-0.032	-0.005	-0.108
C	0.025	-0.102	-0.031	0.099	0.038	-0.035	0.011	0.050
N	-0.011	0.110	0.028	-0.043	-0.039	0.028	-0.006	-0.048
C	0.014	-0.069	-0.038	0.135	0.041	-0.043	0.006	0.033
N	-0.008	0.090	0.012	0.115	-0.055	0.037	-0.004	-0.039
N	0.011	-0.030	-0.082	0.122	0.041	0.028	0.001	0.017
C	-0.009	0.079	0.0	0.120	-0.041	-0.032	0.001	-0.036
C	0.002	-0.034	0.002	-0.026	0.029	-0.016	0.001	0.018
N	0.00	0.036	-0.001	0.071	-0.025	0.016	-0.001	-0.018
N	0.003	-0.007			0.014	0.005	0.00	0.005
C	-0.002	0.032			-0.009	-0.008	0.001	-0.015

3.1.4 Estudo da Carga

Representando as cinco células do sistema neutro otimizado pela tabela abaixo, indicamos a localização da carga em negrito e, na última coluna, a porcentagem da carga destacada frente a carga em excesso total sobre o sistema:

	<u>Célula 1</u>	<u>Célula 2</u>	<u>Célula 3</u>	<u>Célula 4</u>	<u>Célula 5</u>	%
<u>Sist. +2</u>	0.1363	<u>0.4788</u>	<u>0.1753</u>	<u>0.3892</u>	0.2686	52,17%
<u>Sist. +1</u>	-0.0136	-0.0168	0.0552	0.0687	<u>0.6045</u>	60,45%
<u>Sist. -1</u>	-0.0968	<u>-0.4562</u>	<u>-0.2193</u>	-0.0431	-0.019	67,25%
<u>Sist. -2</u>	-0.2026	<u>-0.5258</u>	<u>-0.2872</u>	<u>-0.433</u>	-0.0938	62,30%

Notamos que o momento de dipolo resultante sobre o sistema tem forte influência sobre a carga. Para o pólaron positivo, esta corre para a última célula, extremidade negativa do dipolo molecular, ocupando em sua grande porcentagem, uma única célula.

Já para o negativo, ocorre justamente o oposto. Como o sinal da carga é agora contrário ao anterior, a carga em excesso corre em direção a extremidade positiva do dipolo, ocupando, em sua maior porcentagem, duas células, como vemos na tabela acima.

Um comportamento semelhante esperaríamos para as cargas +2 e -2. Estas tendem a correr à extremidade de sinal contrário do dipolo, como no caso dos pólarons, mas como temos duas cargas em excesso, estas sofrem repulsão (entre si), fazendo com que o sítio de localização de preferência seja representado pelos trinta átomos centrais do sistema otimizado.

3.1.5 Sistema com Inversão da Carbonitrila e Estudo da Carga

A geometria encontrada para o sistema com carbonitrilas invertidas é mostrado na tabela abaixo (tanto a geometria com presença de pólaron como a neutra). As colunas representam a geometria para o sistema com inversão neutro, com pólaron, diferença nos comprimentos de ligação entre os dois e diferença de carga por sítio entre os dois, respectivamente.

	<u>Neutro</u>	<u>Carga -1</u>	<u>Δ Comp. Lig.</u>	<u>Δ Carga</u>
N	0.0	0.0	0.0	-0.0055
C	1.2801	1.2855	0.0054	0.0047
C	1.4936	1.4822	-0.0114	-0.0392
N	1.2913	1.3121	0.0208	0.0268
C	1.4211	1.3910	-0.0300	-0.0546
N	1.3155	1.3633	0.0478	0.0395
N	1.3471	1.3066	-0.0404	0.016
C	1.3055	1.3512	0.0457	-0.0241
C	1.4861	1.4429	-0.0432	-0.0548
N	1.3052	1.3529	0.0477	0.0328
N	1.3481	1.3066	-0.0415	0.0075
C	1.3053	1.3513	0.0461	-0.0246
C	1.4862	1.4386	-0.0476	-0.0733
N	1.3055	1.3566	0.0511	0.0256
N	1.3469	1.2997	-0.0472	-0.0183

N	1.4213	1.3697	-0.0516	-0.0423
C	1.2925	1.3371	0.0446	-0.0406
C	1.4885	1.4231	-0.0653	-0.1074
N	1.3046	1.3577	0.0532	-0.0297
N	1.3483	1.2886	-0.0600	-0.0303
C	1.3048	1.3579	0.0532	-0.1068
C	1.4885	1.4232	-0.0653	-0.0409
N	1.2923	1.3369	0.0447	-0.0411
C	1.4211	1.3697	-0.0514	-0.0366
N	1.3154	1.3669	0.0515	-0.0172
N	1.3469	1.2996	-0.0473	0.0251
C	1.3057	1.3569	0.0511	-0.0729
C	1.4862	1.4385	-0.04771	-0.0248
N	1.3051	1.3513	0.0462	0.0082
N	1.3481	1.3066	-0.0415	0.0324
C	1.3053	1.3530	0.0477	-0.0547
C	1.4861	1.4429	-0.0432	-0.0242
N	1.3054	1.3511	0.0457	0.0165
N	1.3471	1.3067	-0.0404	0.039
C	1.3157	1.3634	0.0477	-0.0545
N	1.4213	1.3912	-0.0301	0.0264
C	1.2915	1.3122	0.0207	-0.0389
C	1.4937	1.4822	-0.0114	0.0046
N	1.2801	1.2855	0.0054	-0.0055

Representando as quatro células do sistema com inversão otimizado, pela tabela abaixo, indicamos a localização da carga em negrito e, na última coluna, a porcentagem da carga destacada frente a carga de pólaron negativo, em excesso, total sobre o sistema:

	<u><i>Célula 1</i></u>	<u><i>Célula 2</i></u>	<u><i>Célula 3</i></u>	<u><i>Célula 4</i></u>	<i>%</i>
<u><i>Sist. -1</i></u>	-0.0589	<u>-0.3373</u>	<u>-0.3392</u>	-0.0594	79,75%

Obtivemos um momento de dipolo total, para o sistema com inversão de carbonitrilas, de 0.1066 debye, para o caso neutro, e 0.2888 debye para o caso com pólaron, ou seja, sistemas praticamente apolares. A tabela abaixo relaciona os momentos de dipolo (em debye) encontrados para os dois sistemas, com e sem inversão de carbonitrilas (com 40 átomos).

	Neutro	Carga -1
c/ Invers.	0.1066	0.2888
s/ Invers.	7.899	14.3066

Mostramos, na tabela abaixo, uma comparação entre momentos de dipolo para todos os sistemas otimizados (sem inversão).

<i>Sistema</i>	<i>Carga +2</i>	<i>Carga +1</i>	<i>Neutro</i>	<i>Carga -1</i>	<i>Carga -2</i>
<i>Dipolo</i>	21.566	106.736	9.899	41.848	18.505

Obs.: apesar do sistema com carga +1 não conter unidades de carbonitrila nas pontas, pouca influência sobre a carga e o dipolo total estas exerceram, pois como mostra a figura 9 do capítulo 2, estas estão dispostas em sentido contrário fazendo com que a mesma

3.1.6 Estudo do Calor de Formação

Apresentamos na figura abaixo o comportamento dos calores de formação dos sistemas estudados, neutros e com carga +2, +1, 0 e -1. Notamos, em todos os casos, que aumentando a dimensão dos sistemas, a curva do calor de formação tende a uma estabilidade.

Como todas as curvas são bem comportadas quando a dimensão destes sistemas cresce, pensamos na possibilidade de encontrar copolímeros de unidade ACA, neutros e com defeitos, com muitas células.

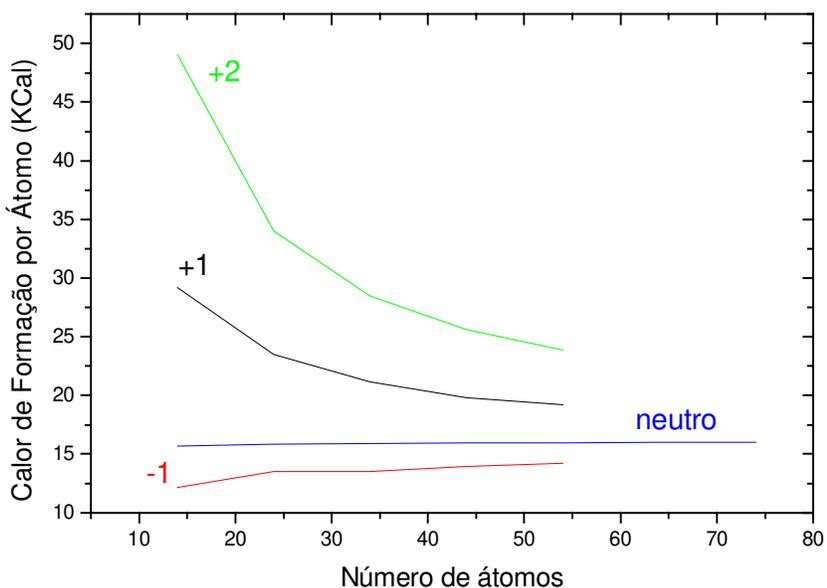


Fig.2 Calor de Formação dos sistemas estudados: neutro, com carga +2, +1 e -1.

3.2 Densidade de Estados

3.2.1 Sistemas Neutros

As funções Densidade de Estados para os sistemas poliazina e copolímeros de células ACA e ACAA são mostradas nas figura 3 e 4.

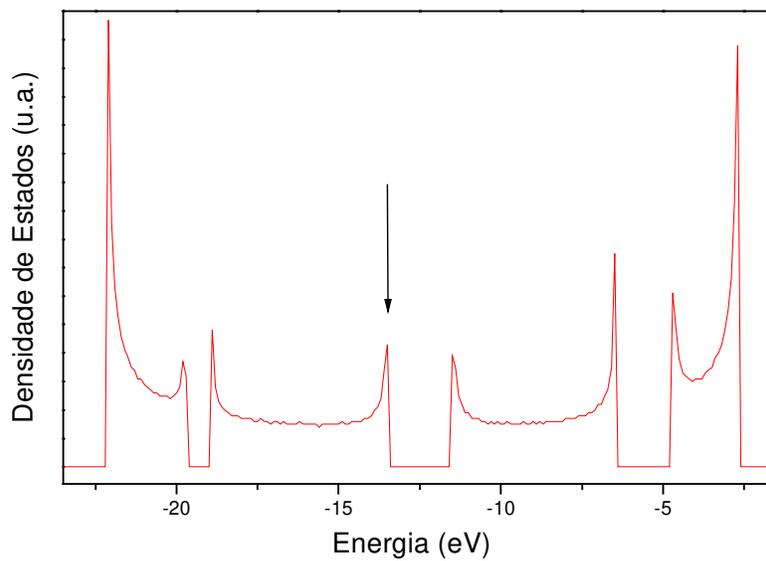


Fig.3 Densidade de Estados para a poliazina: notamos a presença de um *gap* de energia de 2.0 eV. A seta indica a energia do HOMO.

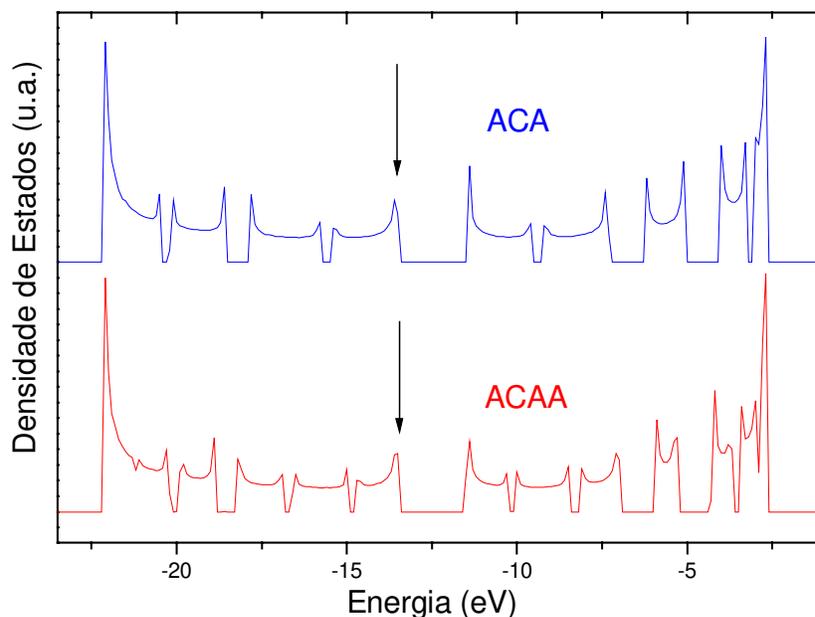


Fig.4 Densidade de Estados para os copolímeros de célula ACA e ACAA: notamos a presença de um *gap* de energia de 2.0 eV. As setas indicam a energia do HOMO.

Para os dois sistemas, obtivemos um *gap* de 2.0 eV, característico da poliazina. Isso se deve ao fato da azina ser, em ambos, a unidade básica dominante, em número. No entanto, como a célula unitária destes copolímeros é maior, em número de átomos: aparecem mais bandas na densidade de estados destes sistemas, do que na densidade de estados da poliazina.

Notamos também a presença de mais bandas de energia analisando a densidade de estados referente ao sistema ACAA, pela presença de mais átomos (unidade básica maior) por célula unitária, do que no sistema ACA.

As setas indicam, nas duas funções, o nível de Fermi. Este nível energético, conhecido pelos químicos como HOMO (*Highest Occupied*

preenchido. Para os dois sistemas, o HOMO localiza-se no topo da banda de valência. O nível de Fermi indica, então, que temos uma banda totalmente preenchida e, juntamente com a existência de um *gap*, entre as bandas de valência e condução, um possível sistema semiconductor.

3.2.2 Sistemas Neutros Desordenados

Os sistemas desordenados foram construídos misturando-se as células ACA e ACAA. Os resultados de densidade de estados são mostrados na figura 5.

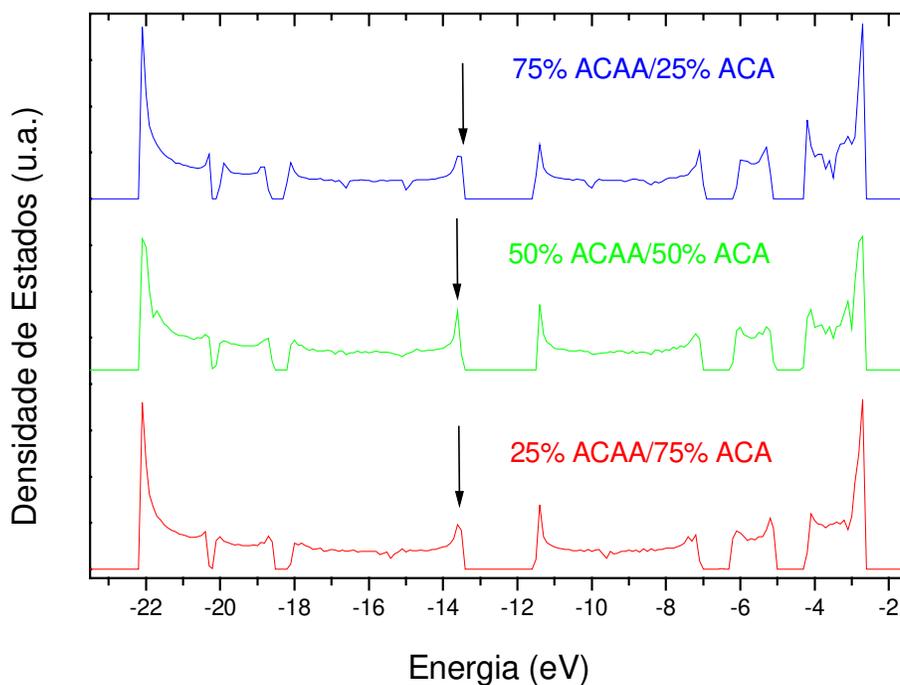


Fig.5 Densidade de Estados para os sistemas desordenados em mistura de células ACA e ACAA: notamos a presença de um *gap* de energia de 2.0 eV. As três conformações construídas estão mostradas. As setas indicam a energia do HOMO.

Notamos que os *gaps* interiores às bandas de valência e condução, previamente existentes nas funções Densidade de Estados para os sistemas ACA e ACAA puros, desapareceram. A mistura destas células representa uma *soma* de estados, dos sistemas puros originais, levando ao fechamento dos *gaps* interiores previamente existentes (o *gap* principal permaneceu inalterado).

3.2.3 Sistemas Periódicos com Bipólarons

Bipólaron Positivo

As cadeias construídas com dopagens de 50%, 20%, 10%, 5%, 4% e 2% podem ser vistas na figura 6. Podemos notar que, dentro do *gap*, surgem estados que anteriormente não existiam. São associados a existência de defeitos e são denominados estados de bipólaron¹.

A amplitude dos picos referentes a estes estados variam com a concentração de defeitos. Na máxima concentração possível em nossos cálculos, 50%, obtivemos a maior amplitude para as bandas de bipólaron, enquanto que na menor concentração, 2%, temos que a função densidade de estados se aproximou da referente ao sistema puro de mesma célula.

Como estamos retirando elétrons, dois por defeito, temos que o HOMO sofre um deslocamento em direção à banda de valência (*red shift*²) e é, então, encontrado no topo da banda (de valência³). Criamos a expectativa de encontrar um estado metálico de condução na análise das funções de onda destes mesmos sistemas.

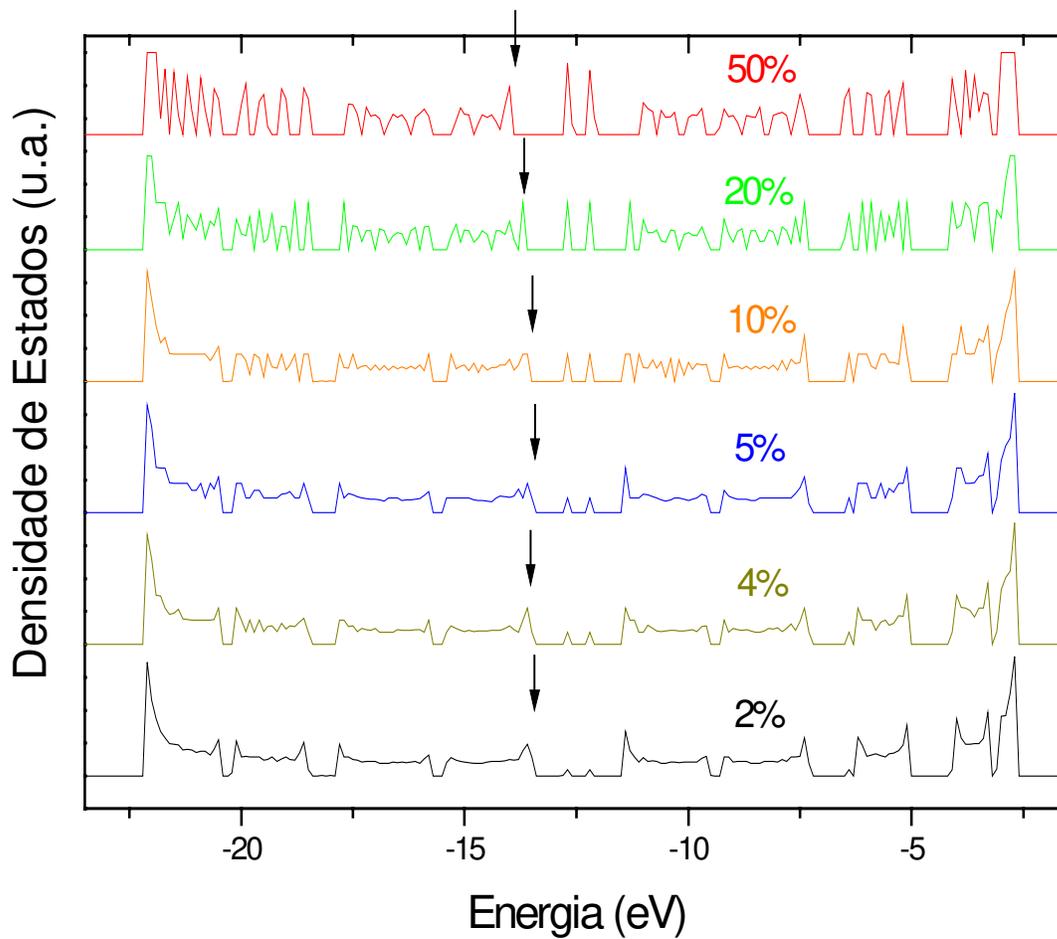


Fig.6 Densidade de Estados para cadeias sob dopagem do tipo bipólaron positivo. As porcentagens de defeito estão indicadas sobre cada densidade. As setas indicam a energia do HOMO.

Bipólaron Negativo

As cadeias construídas com dopagens de 50%, 20%, 10%, 5%, 4% e 2% podem ser vistas na figura 7.

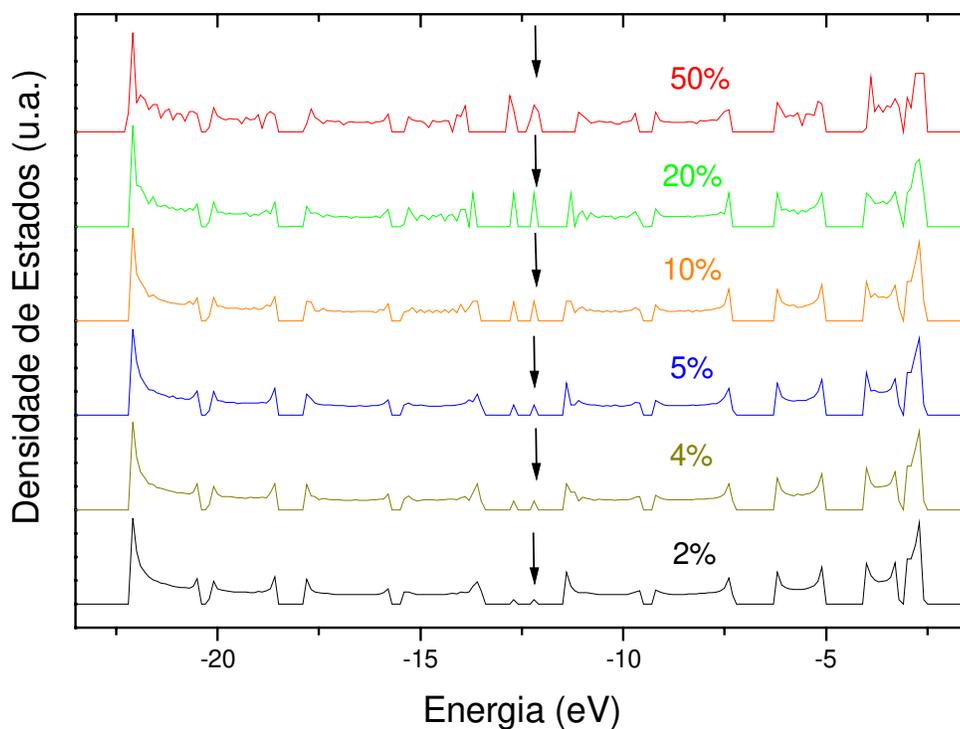


Fig.7 Densidade de Estados para cadeias construídas com dopagem do tipo bipólaron negativo. As dopagens estão indicadas sobre cada densidade. As setas indicam a energia do HOMO.

Notamos aqui também, dentro do *gap*, bandas de defeito, pela presença células com bipólaron negativo¹. Novamente, a amplitude dos picos, referentes a estes estados, variam com a dopagem. Na máxima concentração, 50 %, obtivemos o pico de maior amplitude para uma banda de bipólaron, enquanto que na menor concentração, 2%, a função densidade de estados se

Como estamos adicionando elétrons, dois por defeito, temos que o HOMO é, então, encontrado no topo de uma banda de bipólaron, criando assim uma banda preenchida³. Esperamos na análise das funções de onda verificar se trata-se de um estado estendido ou localizado.

3.2.4 Sistemas Periódicos com Pólaron Negativo

A mesma análise podemos fazer aos sistemas com pólarons. As configurações construídas, sob as mesmas dopagens utilizadas para os sistemas com bipólarons, são mostradas na figura 8. Podemos notar aqui também, dentro do *gap*, estados de pólaron¹ onde a amplitude dos picos e largura de banda referentes a estes estados variam com a dopagem.

Como estamos adicionando elétrons, um por defeito, temos que o HOMO é, então, encontrado no interior de uma banda de pólaron, criando novamente uma banda semi-preenchida³. Contamos também com a análise das funções de onda destes mesmos sistemas para identificarmos se a energia do HOMO é referente a um estado estendido e possivelmente, metálico.

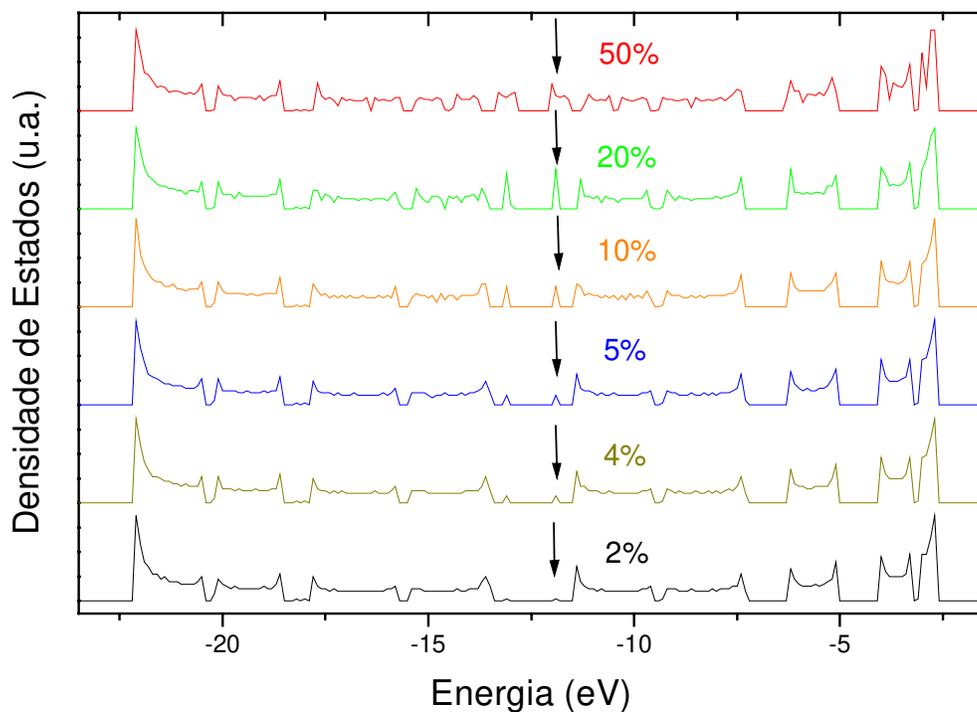


Fig.8 Densidade de Estados para cadeias construídas com dopagem do tipo pólaron negativo. As dopagens estão indicadas sobre cada densidade. As setas indicam a energia do HOMO.

3.2.5 Sistemas com Inversão da Carbonitrila Periódicos e com Pólaron Negativo

Para o sistema otimizado com inversão de unidades de carbonitrila, numa dopagem de 20%, também obtivemos um *blue shift* do nível de Fermi, fazendo com que este fosse encontrado na banda de defeito, como mostra sua

densidade de estados. Ao contrário das demais densidades, observamos, neste caso, quatro bandas de defeito, ou seja quatro estados de pólaron em meio ao *gap*. Isso ocorreu pela presença de carbonitrilas invertidas, onde cada par de carbonitrilas de mesma orientação, pois são ao todo quatro, gerou um par de estados de pólaron.

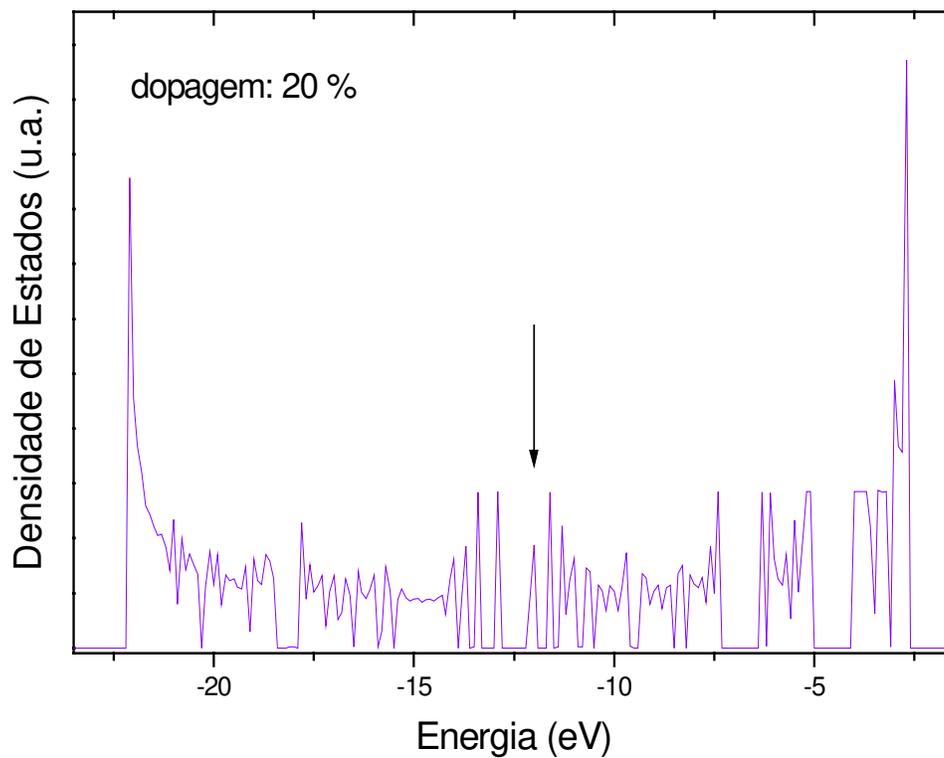


Fig.9 Densidade de Estados para sistema com inversão de unidades de carbonitrila.

3.3 Funções de onda

3.3.1 Sistemas Neutros

Para os sistemas poliazina e copolímeros ACA e ACAA neutros, as densidades de probabilidades associadas às funções de onda do HOMO estão representadas nas figuras 10 e 11.

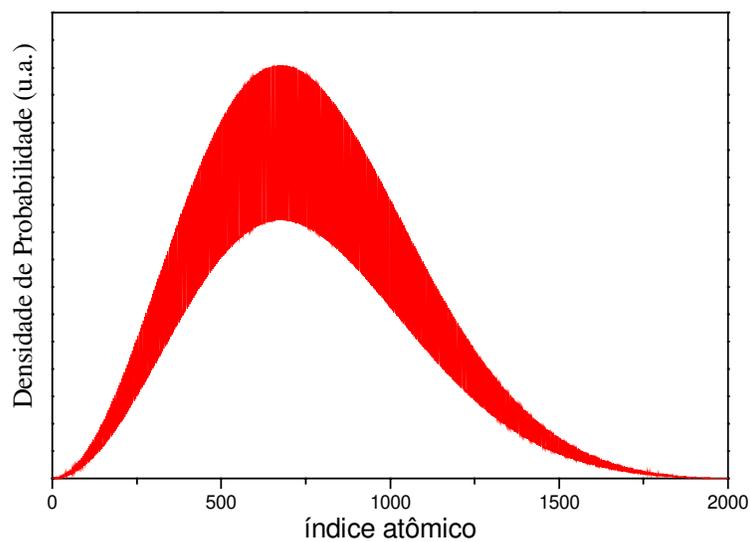


Fig.10 Densidades de Probabilidades para a poliazina.

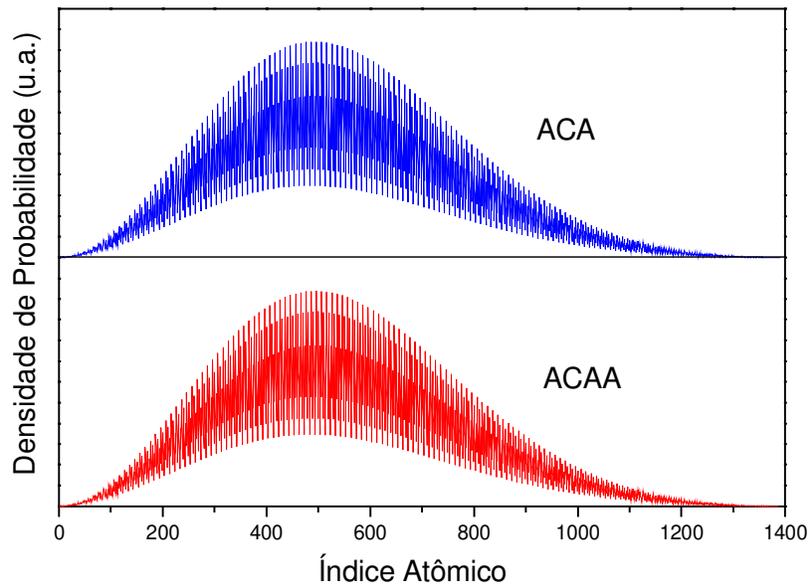


Fig.11 Densidades de Probabilidades para os sistemas neutros ACA e ACAA.

Notamos que tratam-se de funções de onda com caráter de forte localização, indicando que os sistemas neutros (tanto ACA como ACAA), sem dopagens, portam-se como isolantes, como se esperava.

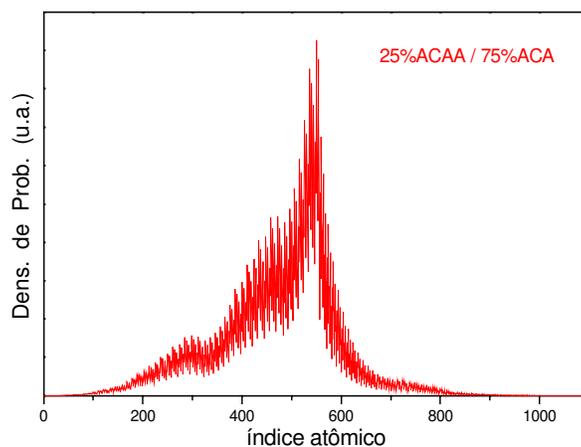
Apesar de termos probabilidades razoáveis de encontrarmos os elétrons no centro do eixo molecular, notamos que nas pontas dos sistemas, estas são praticamente nulas. Podemos pensar, então, que os portadores não possuem total mobilidade sobre o eixo molecular, enfatizando assim mais uma característica do estado isolante. Lembramos que, da análise das funções de densidade de estados, constatamos que os sistemas ACA e ACAA apresentavam *gap* e uma banda totalmente preenchida. O fato de encontrarmos um orbital de valência localizado, só vem a reforçar a característica de isolante dos sistemas em questão.

3.3.2 Sistemas Neutros Desordenados

No caso dos sistemas neutros desordenados, as densidades de probabilidades associadas às funções de onda do HOMO estão representadas na figura 12.

Notamos uma forte caráter de localização da função de onda, nas três configurações construídas, indicando que estes sistemas, sem dopagens, portam-se como isolantes. Era o que esperávamos, pois os sistemas puros de células ACA e ACAA, que compõe as cadeias desordenadas, apresentam este tipo de comportamento.

Podemos pensar, então, que os portadores não possuem total mobilidade sobre o eixo molecular, pelo fato da densidade de probabilidade do HOMO ser extremamente localizada. Isso vem a garantir que estes sistemas desordenados sejam isolantes. Da análise das densidade de estados, constatamos que apresentavam *gap* e uma banda totalmente preenchida.



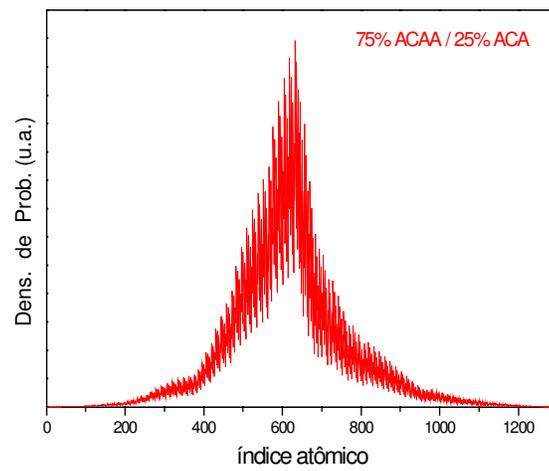
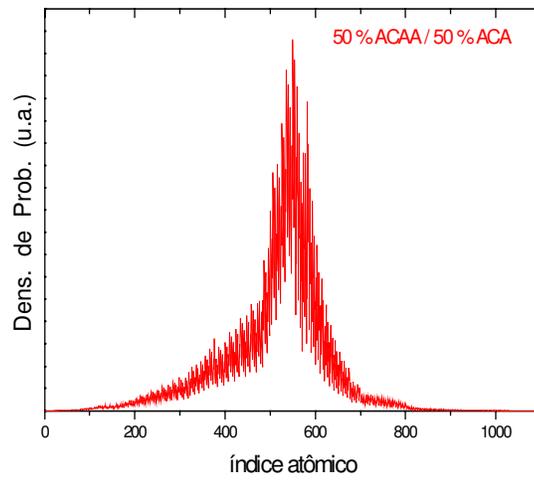


Fig.12 Densidades de Probabilidades para os sistemas neutros desordenados.

Temos, também para estes sistemas, mais uma vez o caso em que um orbital de valência localizado, banda de valência totalmente preenchida e a presença do *gap* indicam sistemas isolantes.

3.3.3 Sistemas com Bipólarons

Bipólaron Positivo

Para bipólarons positivos, as funções de densidade de probabilidade encontradas são mostradas nas figura 13 e 14.

Pela primeira vez, podemos observar funções de onda estendidas. É visível que quanto maior a concentração de defeitos, mais estendidas são as funções.

Como estamos retirando elétrons, dois por defeito, temos que o nível de Fermi sofre um *red shift*, *correndo* em direção a antiga banda de valência, apontando assim o topo da banda. Este deslocamento de nível de Fermi acabou proporcionando a obtenção de um estado metálico (unindo-se ao fato de termos encontrado uma função estendida para o estado em questão) sugerindo, que os sistemas ACA, nas dopagens utilizadas, encontram-se em estados de condução metálicos.

Com relação ao cálculo de ilhas² na figura 14, contando 10 células com bipólarons ao total, podemos observar que estas acabam por representar barreiras de potencial à passagem dos portadores, pois a probabilidade de encontrá-los sobre os agregados de carga é praticamente nula, porém entre as ilhas, esta probabilidade se torna considerável. Configurando ilhas menores, porém com 6 ilhas de 3 células dopadas com bipólarons, obtivemos uma função estendida.

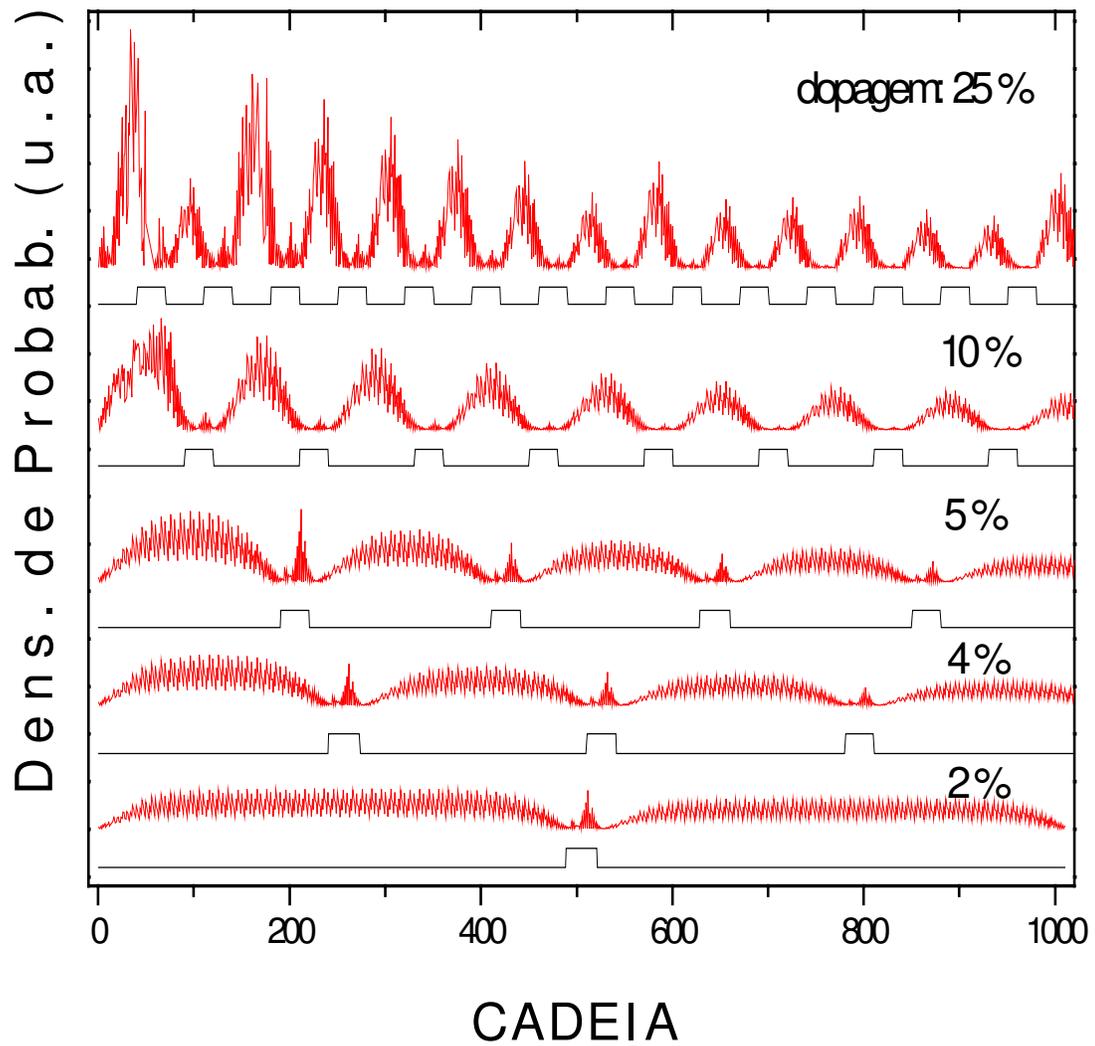


Fig.13 Densidade de Probabilidade para cadeias com defeitos do tipo bipólaron positivo periodicamente dispostos. As dopagens e a estrutura da cadeia são mostradas na

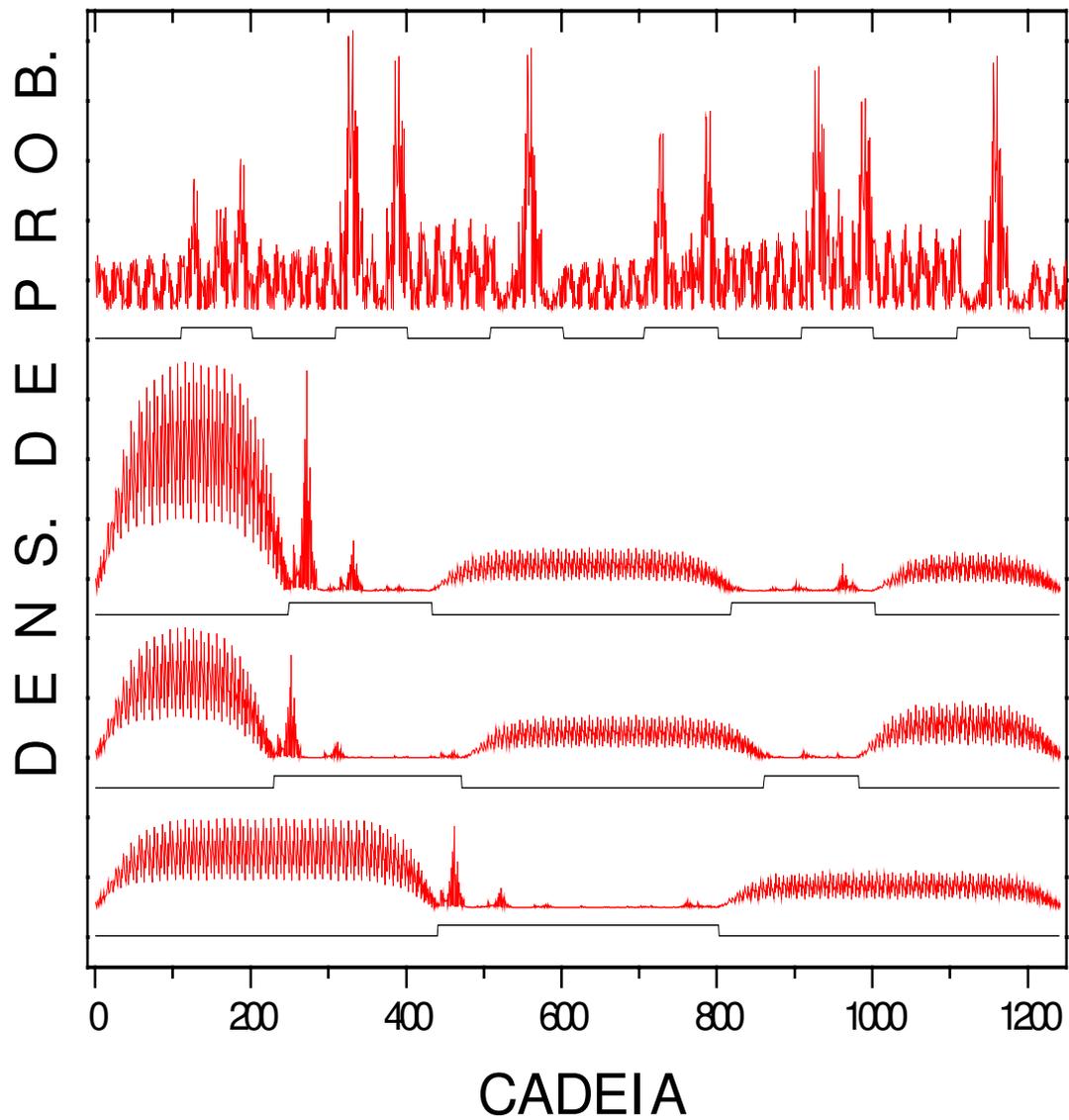


Fig.14 Ilhas de carga do tipo bipólaron positivo. Primeiramente, temos 6 ilhas constituindo 20% do número total de células, duas ilhas iguais constituindo 10% do total de células, duas diferentes e uma ilha central que também constituem 10% do número total de células.

Bipólaron Negativo

Os resultados de densidade de probabilidade para os sistemas dopados com bipólaron positivo podem ser observados na figura 15. Encontramos novamente funções de onda localizadas onde os picos das funções localizam-se sobre os defeitos.

Como estamos adicionando elétrons, dois por defeito, temos que o HOMO das funções sofre um *blue shift*, *correndo* em direção a antiga banda de condução, encontrando-se no topo da banda de defeitos, gerando uma banda preenchida. O fato de termos obtido funções localizadas para o estado do HOMO, para as cadeias em questão, sugere que os sistemas em estudo são isolantes.

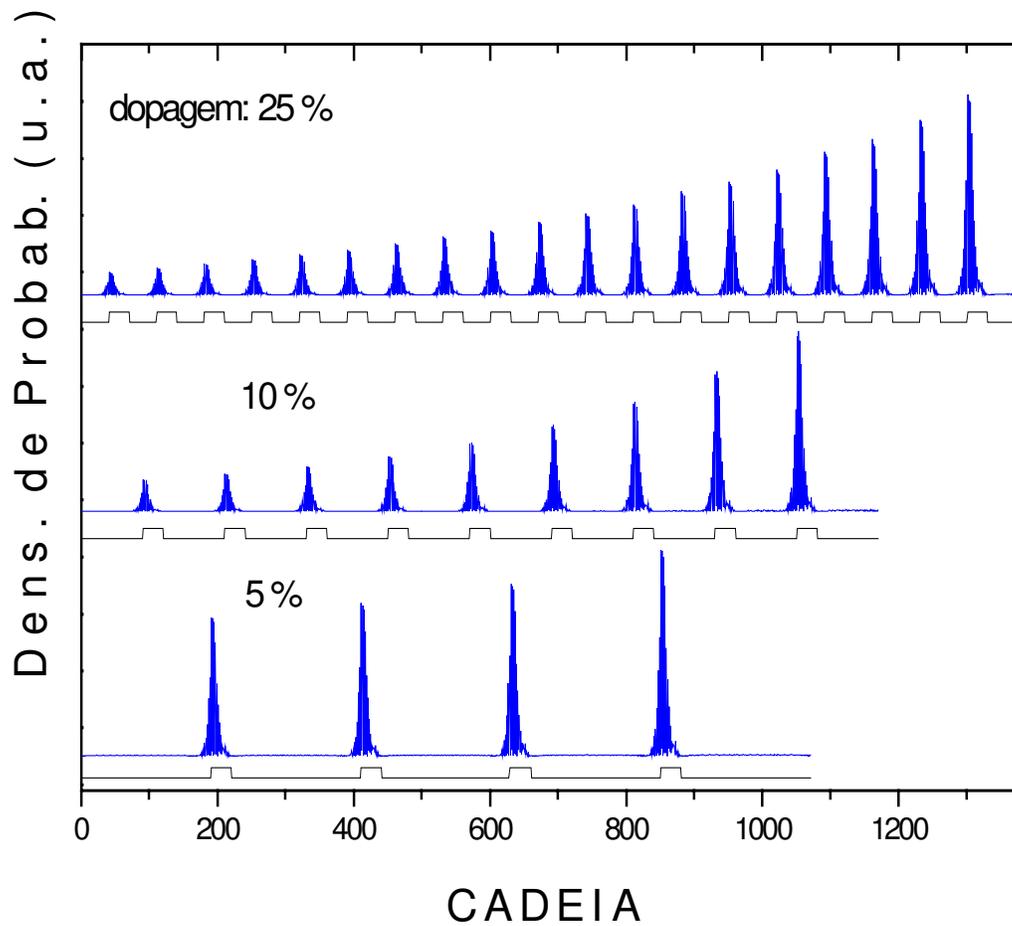


Fig.15 Densidades de Probabilidade para o sistema ACA com defeitos do tipo bipólaron negativo periodicamente dispostos. As dopagens estão indicadas sobre cada função.

3.3.4 Sistemas com Pólarons

Os resultados de densidade de probabilidade para os sistemas dopados com pólaron negativo podem ser observados na figura 16. Como podemos observar, encontramos, também para pólarons, funções de onda cujo caráter estendido ou localizado depende claramente da concentração de defeitos.

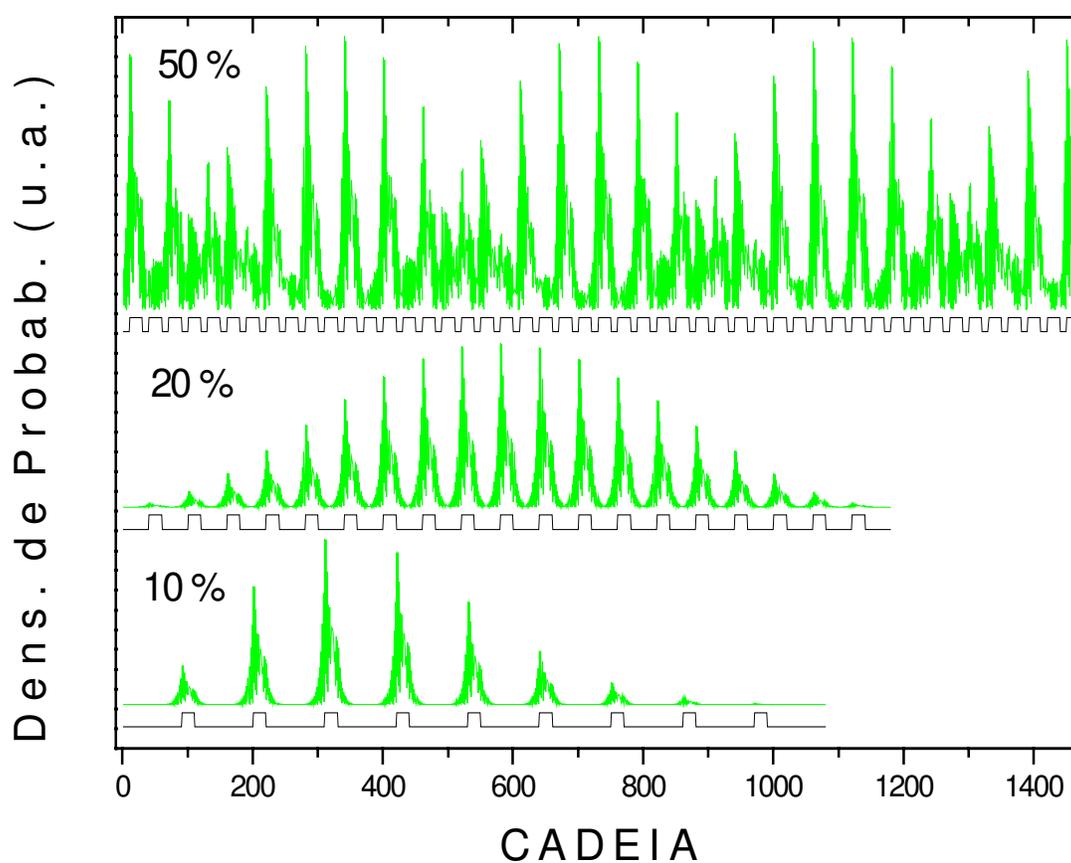


Fig.16 Densidades de Probabilidade para o sistema ACA com defeitos do tipo bipólaron negativo periodicamente dispostos. As dopagens estão indicadas sobre cada função.

Como estamos adicionando elétrons, um por defeito, temos que os HOMO's sofrem um *blue shift*, *correndo* em direção a antiga banda de condução, encontrando-se na banda de defeitos, gerando uma banda semipreenchida. As funções estendidas para os estados em questão sugere que os sistemas em estudo estão possivelmente num estado metálico de condução.

3.3.5 Sistemas com Inversão da Carbonitrila

A geometria que foi otimizada com inversão de duas de quatro unidades de carbonitrila também foi utilizada para construirmos sistemas periódicos. Notamos que na energia do HOMO, encontramos uma função de onda estendida para a dopagem de 20%, mostrando que também podemos obter funções estendidas com o processo de inversão.

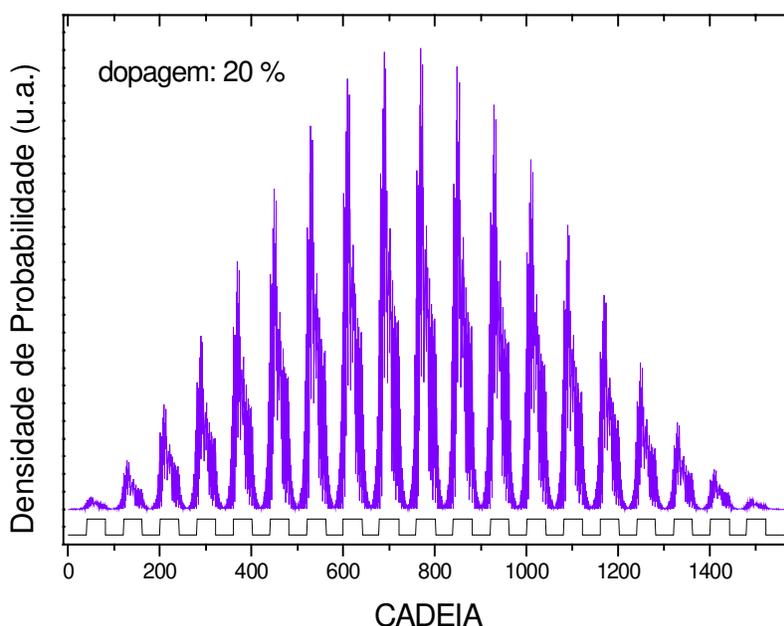


Fig.17 Função de onda e estrutura com defeitos para o sistema com inversão.

3.4 Densidade Integrada

Apresentamos aqui a densidade de estados para a poliazina, juntamente com a densidade integrada. Notamos que a derivada da densidade integrada gera a densidade de estados (nas regiões onde a derivada é nula, encontramos os *gaps* de energia).

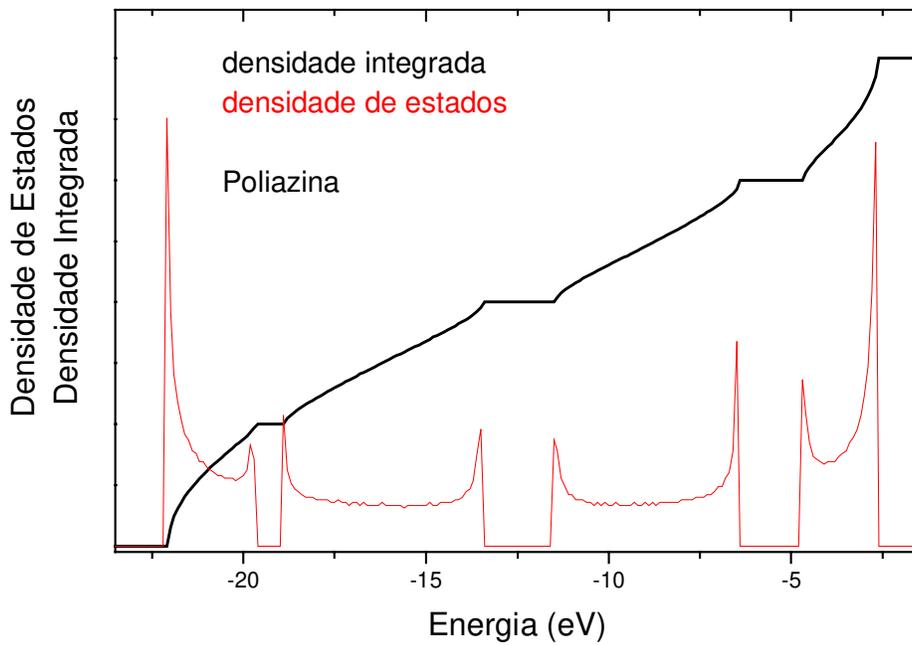


Fig.18 Densidade de Estados e Integrada para a Poliazina.

3.5 Referências

¹ Tese de Doutorado, por Francisco C. Lavarda, IFGW (UNICAMP),
1994

² J. Del Nero, B. Laks, Synth. Metals, **84**, 423 (1997)

³ *Solid State Physics*, N. Ashcroft, N. Mermin, Saunders College, 1972

Capítulo 4

Neste capítulo, apresentamos as conclusões que obtivemos da análise de nossos resultados sobre a estrutura eletrônica do copolímero poliazina-policarbonitrila.

Conclusão

Apesar de estarmos fazendo uso de unidades carbonitrila, de configuração não planar, conseguimos obter configurações geométricas de copolímeros com planaridade, através da adição de unidades de azina. Esta estabilidade conformacional permitiu que o estudo da estrutura eletrônica do copolímero poliazina-policarbonitrila pudesse ser realizado. Com o uso da teoria Hartree-Fock, num esquema de ligações fortes (*tight-binding*), e da teoria de Hückel, fomos capazes de prever as principais características eletrônicas como bandas e *gaps* de energia para os copolímeros em estudo.

Quanto à localização de carga, o momento de dipolo, em muito, exerceu influência. A carga em excesso referente ao pólaron positivo, correu para a extremidade da cadeia, onde a centro efetivo do dipolo molecular é negativo, ocupando assim a última célula ACA do sistema otimizado. Opostamente, a carga em excesso -1 , migrou à extremidade positiva do dipolo, agregando-se, em torno de vinte átomos do sistema otimizado. Para os bipólaron positivos e negativos, esperaríamos que a carga em excesso migrasse à extremidade

cargas em excesso sofreram interação colombiana (repulsão), fazendo com que o sítio de localização fosse representado pelos trinta átomos centrais do sistema otimizado.

Os métodos NFC e de iteração inversa mostraram-se eficientes nos cálculos de densidade de estados e funções de onda, respectivamente, as quais nos trouxeram valiosas informações sobre o comportamento eletrônico dos sistemas em estudo.

As cadeias neutras e periódicas, de células ACA e ACAA, indicaram sistemas isolantes, não só pela presença de *gap* de 2.0 eV e banda de valência totalmente preenchida, mas também pela função densidade de probabilidade na energia do HOMO, apresentar forte caráter de localização. A mesma conclusão aplicamos aos sistemas neutros e desordenados¹, porém, salientamos que tanto estes como os neutros periódicos não apresentaram mudança significativa na ordem do *gap*, o que nos parece razoável dado que unidades de azina prevaleceram em número para todos em questão.

Para as cadeias desordenadas, as funções de onda do HOMO, mostraram-se fortemente localizadas. A forma das bandas de energia não modificaram-se muito, a não ser por pequenas flutuações e fechamento de *gaps* interiores às bandas de energia. A presença de desordem não afetou então o *gap*, mas modificou a função do HOMO, tornando-a mais localizada.

Analisando as densidades de estado, referente a cadeias com defeitos, notamos o surgimento de estados de energia dentro da região do *gap*. Altas dopagens de pólarons e bipólarons, em sistemas periódicos, aumentaram a diferença de energia entre o topo da banda de valência e o fundo da de condução, em torno de 0.6 eV. A evolução destas densidades, como função da dopagem, mostra nitidamente que a banda de defeitos está sendo constituída

de estados oriundos das antigas bandas de valência e condução, ou seja, do contínuo, devido à mudança de potencial na região do defeito².

Já para o caso de inversão de duas das quatro unidades de carbonitrila, a existência de quatro bandas de defeito associamos à presença da inversão questão. Também para este sistema, encontramos um estado eletrônico estendido.

As densidades de probabilidades para os sistemas com dopagens do tipo bipólaron e pólaron negativos apresentaram picos sobre as células carregadas da cadeia. Concluímos mais estendidas são as funções, quanto maior for a dopagem nos mesmos.

Para funções de onda de cadeias com defeitos do tipo bipólarons positivos, a mesma análise é feita para toda as dopagens: amplitudes mais expressivas apareceram em regiões entre as células carregadas. Embora a dopagem tenha contribuído à extensão destas, também atuou como barreira de potencial à passagem dos portadores de carga, o mesmo ocorrido com cadeias com agregados de defeitos do tipo bipólaron.

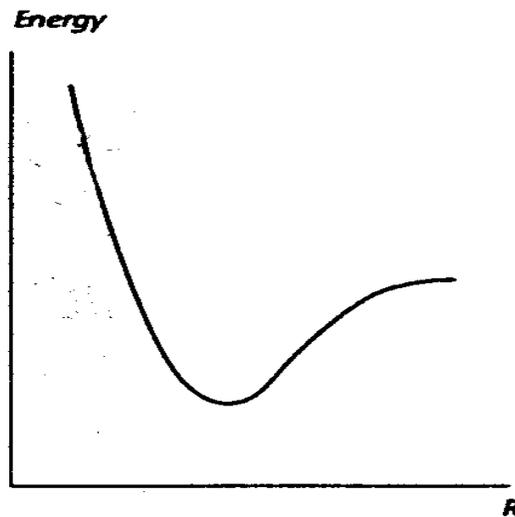
Através da função densidade de estados integrada, também podemos fazer um estudo de bandas e *gaps* de energia onde tais conceitos podem ser explorados tanto qualitativamente quanto de maneira quantitativa.

Apêndice

A.1 Otimização de Geometria e Superfície de Energia Potencial

A.1.1 Superfície de Energia Potencial

A superfície de energia potencial (S.E.P.) é a especificação da energia potencial clássica, V , como função da estrutura molecular³. Qualitativamente, para uma molécula diatômica, notamos que a S.E.P. é uma curva de potencial em função da distância internuclear R .



A curva acima mostra que, quando $R \rightarrow \infty$, a energia potencial se aproxima de uma constante a qual é a energia dos dois átomos individuais. Há um mínimo global para essa S.E.P., em somente um ponto $(R, V_{SEP}(R))$, onde

$|\mathbf{R}|$ é a distância internuclear. À medida em que os átomos se aproximam, a energia cresce para infinito, pois os mesmos se repelem.

A.1.2 Single Point

Um cálculo *Single Point*³ calcula a S.E.P. em somente um ponto gerado pela distância internuclear $|\mathbf{R}|$. O resultado fornece o valor de $V_{\text{SEP}}(\mathbf{R})$ numa geometria específica, assim como o gradiente naquele ponto, o qual descreve a profundidade de uma curva de potencial num ponto ao longo da direção em que a energia decresce. Para um sistema poliatômico, a situação é essencialmente a mesma, o gradiente fornece a direção na qual a energia decresce mais rapidamente.

A.1.3 Otimização de Geometria

A otimização de geometria realiza vários cálculos *Single Point* sobre a superfície de potencial em busca do mínimo de potencial, onde o gradiente é zero e qualquer pequena mudança na geometria faz com que o potencial cresça, porém volte ao mínimo. Em toda otimização, temos um algoritmo (uma receita) que determina como procurar o próximo ponto da superfície, dado um histórico de pontos já percorridos.

A.2 Métodos Semiempíricos

Métodos Semiempíricos objetivam descrever a estrutura das moléculas

comparados com dados experimentais para testarmos a validade do procedimento e aproximações. Se a comparação se torna favorável, o segundo passo é prever propriedades físicas inacessíveis via investigação experimental.

Dada a importância destes métodos, faremos aqui uma breve discussão sobre suas aproximações e características.

A.2.1 Aproximações de um Método Semiempírico

Uma metodologia híbrida de construção do Hamiltoniano, transforma nosso cálculo *ab-initio* (sem aproximações) num **semiempírico**⁴.

A maneira como são calculados os elementos da matriz F diferencia os métodos semiempíricos e *ab-initio*. No primeiro, muitas integrais de 1 e 2 centros, dos termos de Fock, não são calculados, pois a estas associamos valores de parâmetros extraídos de medidas experimentais, evitando-se assim seu cálculo, e as de 3 e 4 centros são nulas por aproximação ZDO.

As principais vantagens de um semiempírico sobre o *ab-initio* seria o tempo de execução dos cálculos computacionais (por um menor número de integrais serem calculadas, logo menor uso de memória) e a utilização de uma base preestabelecida, o que nos desobriga a determiná-la.

Porém, não podemos aplicá-los a qualquer sistema, pois cada semiempírico apresenta uma especificidade e, independentemente de seu desempenho, é sempre um método com aproximações implícitas. A proximidade dos resultados a cálculos *ab-initio* e dados experimentais são grandes motivações à utilização destes métodos.

O *ab-initio*, por não apresentar aproximações que priorizam certos

priori, são próximos do exato. Requer, no entanto, grande memória computacional (armazenamento de integrais) inviabilizando cálculos para moléculas grandes, restringindo-se ao estudo de sistemas com poucos átomos.

A.2.2 O Método de Hückel

A forma mais simples de Teoria de Orbitais Moleculares foi introduzida por Hückel em 1931⁵. A função $\Psi(1,2,3,\dots,N) = \Psi_1(1)\Psi_2(2)\Psi_3(3)\dots\Psi_N(N)$ seria a solução correta da equação de Schrödinger, caso o Hamiltoniano

$$H_{op} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + V \quad (1)$$

pudesse ser expresso como uma soma de operadores de um elétron. É justamente esta aproximação que se faz na teoria de Hückel:

$$V \approx \sum_i v(i)$$

onde temos um operador efetivo dado por:

$$H_{op} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i v(i) = \sum_i H_{ef}(i) \quad (2)$$

A teoria de Hückel faz a aproximação de considerar o Hamiltoniano como uma soma de operadores de um elétron $h(i)$ e o potencial de um elétron, v , como função de suas coordenadas espaciais independente da posição dos demais elétrons, representando o campo dos núcleos e o efeito médio dos

demais elétrons σ . Estes contribuem, juntamente com os núcleos, para a formação de um *core*.

O Hamiltoniano não é definido explicitamente, sua representação é matricial e os elementos de matriz associados a valores empíricos. Assumindo (1) e (2), a equação de Schrödinger fica:

$$[H_{ef}(1) + H_{ef}(2) + \dots] \Psi(1,2,\dots,N) = E \Psi(1,2,\dots,N) \quad (3)$$

A energia total é a soma das energias orbitais E_i e a função de onda descrita na forma compacta

$$H_{ef}(i) \cdot \Psi_i = E_i \cdot \Psi_i \quad (4)$$

Lembramos que

$$H = \sum_i (\alpha_i |i\rangle\langle i| + \sum_j \beta_{i,j} |i\rangle\langle j|)$$

$$\alpha_i = -I_i$$

$$\beta_{i,j} = -\frac{k}{2} \cdot [I_i + I_j] S_{i,j}$$

onde I_i é a energia de ionização do i -ésimo orbital $2p_z$, k é a constante usualmente assumida como 1.75 e $S_{i,j}$, a integral de *overlap* entre os i -ésimo e j -ésimo orbitais encontrados nos átomos vizinhos (aqui, primeiros vizinhos).

A expansão LCAO (orbital molecular escrito como combinação linear de orbitais atômicos de valência, como 2s, 2p_x, 2p_y e 2p_z-π, no caso do carbono) garante que orbitais moleculares cubram toda a estrutura da cadeia. Através do método variacional, utilizado na determinação de coeficientes de orbitais atômicos, escrevemos

$$E = \frac{\int \psi^* \psi H_{ef} \psi^* \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \quad (5)$$

como um mínimo, e $d\tau$ representa o elemento de volume de um elétron.

Se existem N coeficientes desconhecidos, a minimização leva a um conjunto de N equações denominadas seculares que determinam simultaneamente e independentemente N autovalores E_i e N autofunções Ψ_i , solução da equação diferencial de um elétron. Cada energia é um limite superior ao nível energético correspondente e E , o limite superior a energia total.

Como resumo, a teoria de moléculas conjugadas baseia-se em

- Existência de elétron π ;
- Caráter estendido do orbital π ;
- Solução aproximada da equação de Schrödinger;
- Função de onda que depende dos elétrons π sozinhos (sem correlação entre elétrons σ e π);
- “ v ” como o efeito do campo nuclear e médio dos outros elétrons;
- H_{ef} e v matrizes cujos elementos relacionam-se a quantidades empíricas.

A.2.3 O Método Semiempírico AM1

O valor de um método não está relacionado ao número de parâmetros usados ou resultados obtidos para moléculas no conjunto base de parametrização, mas sim em sua habilidade em tratar novas situações e sistemas químicos cujos parâmetros não foram utilizados para desenvolver e testar o modelo.

O AM1⁶ é um método semiempírico que perfaz cálculos de otimização de geometria. Derivado do MNDO (*Modified Neglect Differential Overlap Method*), do qual traz o mesmo formalismo, foi desenvolvido para reproduzir de maneira correta pontes de hidrogênio. Ganhou menção científica pela capacidade de reproduzir geometrias de estado fundamental de moléculas de vários tipos, incluindo sistemas com átomos cujos parâmetros não foram usados em sua configuração. Como, na otimização de geometria, procuramos um mínimo global, a melhora do AM1 em relação aos demais semiempíricos é por um mínimo mais próximo do verdadeiro ser encontrado.

Apresentou grandes vantagens computacionais sobre os métodos *ab-initio*, requerendo muito menor tempo computacional e fornecendo resultados comparáveis, além da superioridade também visível em cálculos de energias de ionização e de ativação de reações.

A.3 Referências

- ¹ *Electronic Properties of Polymer Molecules*, J. M. André, J. Ladik, J. Delhalle, Plenum Press, New York and London, 1974
- ² Tese de Doutorado, por Francisco C. Lavarda, IFGW (UNICAMP), 1994
- ³ *Hyperchem Computational Chemistry*, Hypercube, Inc. Publication, 1994
- ⁴ *Approximate Molecular Orbital Theory*, J. Pople, D. Beveridge, McGRAW-HILL, 1970
- ⁵ E. Hückel, Z. Physik, **70**, 204 (1931), **72**, 310 (1931), **76**, 628 (1932)
- ⁶ M. Dewar, E. Zoebish, E. Healy, J. Stewart, J. Am. Chem. Soc., **107**, 3902