

Modos Vibracionais do PPP e do PPV

Regina Lélis de Sousa

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Modos Vibracionais do PPP e do PPV

Regina Lélis de Sousa

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MULTIDISCIPLINAR EM FÍSICA, QUÍMICA E NEUROCIÊNCIAS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL REI COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS, ÁREA DE FÍSICA, EM TEORIA QUÂNTICA DE MATERIAIS.

Aprovada por:

SÃO JOÃO DEL REI, MG – BRASIL

JANEIRO DE 2005

SOUSA, REGINA LÉLIS DE

Modos vibracionais do PPP e do PPV
[Minas Gerais] 2005

IX, 277 p. 29,7 cm (FIQUINE/ DCNat
/ UFSJ, M.Sc., Física, 2005)

Dissertação – Universidade Federal de
São João del Rei, Multidisciplinar em
Física, Química e Neurociências

1. PPP e PPV 2. Modos Vibracionais

I. FIQUINE / DCNat / UFSJ II. Título
(série)

"Talvez meio caminho andado seja a gente acreditar no que faz. Mas acima de tudo, o que mais nos incentiva, que mais nos valoriza - e também mais nos torna conscientes de nossa responsabilidade - é saber que outros crêem em nós. E não há palavras que descrevam o que sentimos ao saber dos sacrifícios a que eles se impõe por crerem não apenas em nós, mas também no que cremos."

(Albert Einstein)

*À minha querida grande família,
porque há um pouco deles
em tudo o que faço
e por terem sonhado o meu sonho;
Ao Geraldo Magela, meu pai,
e à minha avó, Maria Cândida de Oliveira,
com os quais não posso mais compartilhar
a felicidade dessa conquista;
Ao Isi, pela companhia insubstituível
durante esses anos de Mestrado.*

Agradecimentos

- ◆ A Deus pela dádiva da vida e por ser a luz constante que ilumina meus caminhos.
- ◆ Ao Professor Dr. Horácio Wagner Leite Alves, meu orientador, com quem aprendi a gostar mais de Física. Gostaria de agradecer pela amizade, pela inestimável orientação, pela transmissão de conhecimentos, pelo maravilhoso projeto de dissertação de mestrado e pela confiança depositada em mim.
- ◆ A toda minha grande família, sempre disposta a me incentivar e pela ajuda durante esses anos de trabalho.
- ◆ Ao Isi, pelas alegrias e companhia em todos os momentos.
- ◆ Ao Dr. Cláudio de Oliveira, vulgo Larry, pela grande ajuda nas programações em Fortran e pelas gostosas discussões sobre Física.
- ◆ À CAPES pela suporte financeiro.
- ◆ À UFSJ, ao DCNat, ao FIQUINE e ao Grupo de Novos Materiais, em especial aos amigos, professores e funcionários pelos anos inesquecíveis de nossa convivência.
- ◆ Por último, mas não menos importante, a essa multidão de brasileiros anônimos, por custearem a Universidade pública e gratuita que eu frequento desde a graduação.

Resumo da Tese apresentada à UFSJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.).

MODOS VIBRACIONAIS DO PPP E DO PPV

Regina Lélis de Sousa

Janeiro/2005

Orientador: Horácio Wagner Leite Alves

Programa: Multidisciplinar em Física, Química e Neurociências

Neste trabalho, apresentamos um estudo das propriedades estruturais e dinâmicas de oligômeros, das cadeias isoladas e das formas sólidas com simetria completa do Poli (*para*-fenileno) (PPP) e do Poli (*para*-fenileno-vinileno) (PPV). Para tal, utilizamos dois métodos “ab initio”: a teoria do Orbital Molecular (MO) dentro do Método de Hartree-Fock e a Teoria do Funcional Densidade na Aproximação da Densidade Local (LDA). Para obter as propriedades dinâmicas em ambiente cristalino, usamos a Teoria da Perturbação Adiabática do Funcional Densidade (DFPT). Checamos a eficiência dos modelos moleculares e unidimensionais para a descrição das propriedades dinâmicas dos sistemas poliméricos tridimensionais. Demonstramos, neste trabalho, que é fortuito conseguir, através da extrapolação dos modos vibracionais localizados nos oligômeros, descrever as propriedades dinâmicas dos sistemas tridimensionais. Mostramos, também, que os modelos unidimensionais têm tido sucesso em descrever os modos vibracionais destes polímeros no ponto Γ da Zona de Brillouin, região em que se obtêm dados experimentais de Raman e Infravermelho. Para os outros pontos \vec{k} da zona, estes modelos falham completamente, pois não levam em conta as interações entre as cadeias poliméricas, imprescindíveis para uma completa caracterização dos modos vibracionais destes materiais.

Abstract of Thesis presented to UFSJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

VIBRATIONAL MODES OF PPP AND PPV

Regina Lélis de Sousa

January/2005

Advisor: Horácio Wagner Leite Alves

Program: Multidisciplinary in Physics, Chemistry and Neuroscience

In this work, we present a study of the structural and dynamical properties of some oligomers, of single chains and of the full symmetry solid phase of both Poly (Para-Phenylene) (PPP) and Poly (Para-Phenylene-Vinylene) (PPV). To do that, we have used two “*ab initio*” methods: the Molecular Orbital Theory (MO) within the framework of the Hartree-Fock Method (HF) and the Density Functional Theory (DFT) in the Local Density Approximation (LDA). To obtain the dynamical properties in the crystalline environment, we have used of Adiabatic Density Functional Perturbation Theory (DFPT). We have checked the efficiency of molecular and unidimensional models used to describe the dynamical properties of tridimensional polymeric systems. Based on our results, we have shown, that they gave fortuitous good results, through the extrapolation of the localized vibrational modes in the oligomer, in the description of the vibrational properties of the tridimensional systems. We have also shown that the unidimensional models can give good results for the vibrational modes of both polymers only at the Γ point of Brillouin zone, where both Raman and Infrared experiments were done. For the other \vec{k} points of Brillouin zone, these models fail completely because they neglect interchain interactions in these systems, which is necessary for a complete characterization of the vibrational modes in these materials.

Índice

1 - Introdução	1
2 – Métodos Teóricos e Metodologia	
2.1 - Introdução	16
2.2 – Aproximação Adiabática	18
2.2.1 – Movimento Nuclear e Dinâmica de Rede.....	19
2.3 – Aproximação de Hartree-Fock	23
2.3.1 – Teoria do Orbital Molecular	24
2.3.2 – Expansão em Funções de Base	25
2.3.2.1 – Conjunto de Funções de Base Mínimo.....	26
2.3.2.2 – Conjunto de Funções de Base Estendidas	27
2.3.2.3 – Conjunto de Funções de Base Polarizadas	28
2.3.3 – O Procedimento Variacional e o Método de Teoria Hartree-Fock.....	29
2.3.3.1 – Sistemas de Camada Fechada.....	30
2.3.3.2 – Sistemas de Camada Aberta	32
2.3.4 – Análise Populacional de Mulliken.....	34
2.3.5 – Frequências Vibracionais.....	36
2.4 – A Teoria do Funcional da Densidade	39
2.4.1 – Aproximação da Densidade Local.....	43
2.4.2 – Ondas Planas.....	44
2.4.3 – Aproximação do Pseudopotencial.....	46
2.4.3.1 – Pseudopotenciais não-locais	49
2.4.3.2 – Pseudopotenciais Suaves de Troullier-Martins	50
2.4.4 – Gradiente Conjugado	51
2.4.5 – Forças de Hellmann-Feynman.....	54
2.4.6 – Resposta Linear.....	56

2.4.6.1 – Resposta Linear em DFT ou Teoria da Perturbação Adiabática do Funcional da Densidade.....	60
2.5 – Metodologia.....	63

3 – Oligômeros de PPP e PPV: Propriedades Estruturais e Vibracionais

Introdução	75
3.1 – a) Aspectos Estruturais – Oligômeros de PPP	76
3.1 – b) Aspectos Estruturais – Oligômeros de PPV	81
3.2 – Propriedades Vibracionais	86
3.2 – a) Aspectos Vibracionais – Oligômeros de PPP	86
3.2 – b) Aspectos Vibracionais – Oligômeros de PPV	104

4 – Propriedades Estruturais e Vibracionais das Cadeias Isoladas de PPP e PPV

Introdução	122
4.1 – a) Propriedades Estruturais – cadeias isoladas de PPP.....	123
4.1 – b) Propriedades Estruturais – cadeias isoladas de PPV.....	128
4.2 – a) Propriedades Vibracionais – cadeias isoladas de PPP	135
4.2-a.1) Efeito do Aumento do Tamanho de Conjugação nos Modos Vibracionais: Cadeias Isoladas de PPP.....	146
4.2 – b) Propriedades Vibracionais – cadeias isoladas de PPV.....	151
4.2-b.1) Efeito do Aumento do Tamanho de Conjugação nos Modos Vibracionais: Cadeias Isoladas de PPV	162

5 – PPP e PPV: Propriedades Estruturais e Vibracionais

Introdução	169
5.1 – a) Propriedades Estruturais – PPP	170
5.1 – b) Propriedades Estruturais – PPV.....	175
5.2 – a) Propriedades Vibracionais –PPP (Pbam)	179
5.2-a.1) Efeito do Aumento do Comprimento de Conjugação e da Interação	

entre as Cadeias nos Modos Vibracionais: PPP (Pbam).....	199
5.2 – b) Propriedades Vibracionais – PPV (P2 ₁ /c).....	203
5.2-b.1) Efeito do Aumento do Comprimento de Conjugação e da Interação entre as Cadeias nos Modos Vibracionais: PPV (P2 ₁ /c).....	224
6 – Conclusões e Considerações Finais	229

Apêndices

A – Densidades Eletrônicas: Oligômeros de PPP e PPV.....	234
B – Tabelas de Caracteres dos Grupos D _{2h} , D ₂ , C _{2h} e Regras de Seleção para as Atividades no Raman e Infravermelho	240
B.1 – Regras de Seleção Baseadas em Teoria de Grupo	241
1) – Espectro de Infravermelho	242
2) – Espectro Raman.....	243
C – Densidades Eletrônicas: Cadeias Isoladas de PPP e PPV	244
C.1 – Densidades Eletrônicas: Cadeias Isoladas de PPP	244
C.2 – Densidades Eletrônicas: Cadeias Isoladas de PPV.....	247
D – Densidades Eletrônicas: PPP e PPV.....	250
D.1 – Densidades Eletrônicas: PPP (Pbam).....	250
D.2 – Densidades Eletrônicas: PPV (P2 ₁ /c).....	256
E –Pseudopotenciais Suaves de Troullier-Martins para o C e o H.....	263
E.1 – Pseudopotencial para o átomo de Carbono	264
E.2 – Pseudopotencial para o átomo de Hidrogênio	266
Referências Bibliográficas	269

Capítulo 1

Introdução

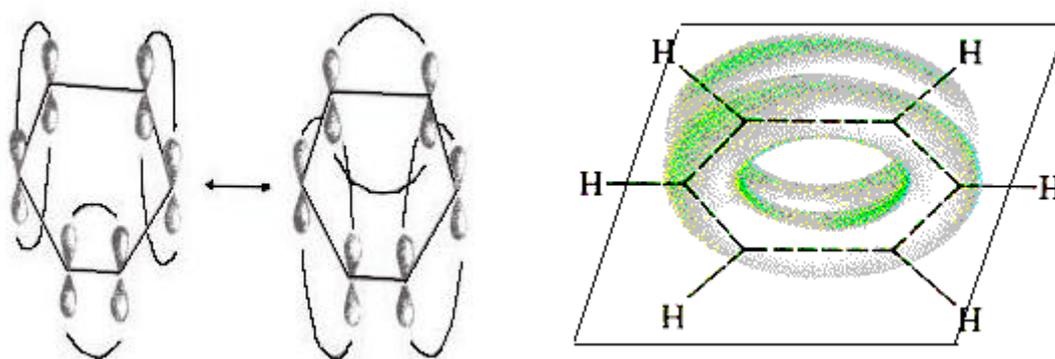
Polímeros são compostos formados por sucessivas aglomerações de um grande número de moléculas fundamentais, que são capazes de se ligar a outras moléculas da mesma espécie, denominadas monômeros (do grego *monoméres*). O nome origina-se da fusão de dois prefixos gregos “*poly*” (muito) e “*merés*” (parte) [1, 2]. A síntese destes materiais acontece através da reação química dos grupos funcionais de monômeros, denominada polimerização. Na polimerização, o crescimento de uma estrutura polimérica é um processo aleatório que culmina com a formação de macromoléculas, com diferentes massas moleculares, e que podem ser representados por uma função distribuição [3].

Os polímeros possuem propriedades físicas e químicas muito distintas das apresentadas por moléculas simples:

- i) apresentam boa resistência tanto à ruptura mecânica, como ao desgaste;
- ii) oferecem considerável resistência à ação de agentes atmosféricos e
- iii) são bastante flexíveis.

Estas propriedades, juntamente com sua fácil obtenção a baixas temperaturas, têm tornado viável, tanto do ponto de vista tecnológico, como do econômico, a sua fabricação em grande escala [3].

Polímeros são, freqüentemente, compostos orgânicos cuja estrutura é formada, predominantemente, de carbono e hidrogênio. Eventualmente, ligados a estes, aparecem, também, oxigênio, nitrogênio e halogênios, dentre outros átomos. Uma classe de moléculas orgânicas especiais são os compostos orgânicos conjugados, visto que eles apresentam propriedades elétricas, ópticas e mecânicas de grande interesse. Estes compostos orgânicos são geralmente formados por uma cadeia principal de átomos de carbono, ligada lateralmente por átomos de hidrogênio. Quanto aos elétrons, se excluirmos os que não participam das ligações químicas, ou seja, os elétrons mais internos, podemos distinguir, entre os elétrons de valência, os elétrons σ dos elétrons π . Tomando, por exemplo, a estrutura eletrônica da molécula de Benzeno, C_6H_6 , que está mostrada na figura 1.1 [4], do ponto de vista da teoria dos orbitais moleculares, cada átomo de carbono apresenta três orbitais moleculares híbridos do tipo sp^2 (que são obtidos da combinação linear dos três orbitais atômicos: $2s$, $2p_x$, e $2p_y$) que se situam no plano molecular. Os seis átomos de carbono e os seis átomos de hidrogênio, que estão localizados no mesmo plano, formam ligações moleculares do tipo sigma (σ). Devido ao caráter plano da molécula, os orbitais p se superpõem perfeitamente, dando origem a ligação pi (π), que é representada por duas nuvens eletrônicas contínuas: uma situada acima e outra abaixo do plano do anel de carbono, como mostrado na figura 1.2 [5].



Figuras 1.1 e 1.2: Representação esquemática dos orbitais p_z da molécula de benzeno e da superposição dos orbitais p_z , formando a ligação π respectivamente.

Os elétrons de uma ligação molecular tipo σ são responsáveis por ligações covalentes fortes e se situam entre os núcleos dos átomos ligantes adjacentes, como

mostrado na figura 1.3. Os elétrons π , por sua vez, se encontram em orbitais atômicos perpendiculares ao plano molecular, e são responsáveis por ligações covalentes fracas e “não-localizadas”, como representado na figura 1.4 [6,7].



Figuras 1.3 e 1.4: Representação esquemática dos orbitais moleculares tipo σ e tipo π entre dois átomos de carbono, respectivamente.

Nos polímeros orgânicos, a configuração eletrônica formada por ligações tipo σ e π é responsável pela alternância de ligações simples (que apresentam-se mais longas) e duplas (que são mais curtas). Esta alternância é denominada de conjugação ou dimerização. [8, 9]. O número “N” de repetições alternadas de ligações duplas e simples ao longo do sistema molecular é denominado *comprimento de conjugação*.

Os compostos conjugados são freqüentemente denominados de sistemas conjugados em π . Nestes sistemas, os elétrons se comportam de maneira distinta em relação aos demais compostos. Uma vez que os elétrons π se encontram fracamente ligados, podem se mover ao longo do caminho de conjugação. Como consequência, se forma uma nuvem eletrônica que se distribui ao longo do material e, devido a esta nuvem, os elétrons adquirem uma certa mobilidade ao longo da cadeia polimérica [10]. Assim, não podemos identificar a nuvem eletrônica como pertencente a uma parte de uma ligação particular entre pares atômicos. Quando a cadeia principal, que forma os sistemas conjugados em π , é completamente planar, podemos distinguir perfeitamente os orbitais π dos orbitais σ [11].

Devido à invariância translacional, a idéia de estado atômico ou molecular localizado deixa de existir nos sólidos. Os orbitais adjacentes, nos átomos ou moléculas, passam a interagir, de forma que os orbitais do sistema são descritos como estendidos sobre a rede de átomos, ao invés de ser localizado sobre um único átomo. Assim, há a formação de um intervalo contínuo de níveis de energias permitidas, formando bandas. Os níveis mais altos ocupados são denominados de banda de valência, enquanto que os mais baixos desocupados são denominados de banda de condução. Entre estas bandas de energias

permitidas, há uma lacuna de banda, que é uma região de energia proibida para o elétron, denominada de “*gap*”. Nos polímeros semicondutores, a banda de valência (representada pelos orbitais ligantes π), está separada da banda de condução (formada pelos orbitais antiligantes π^*), por uma faixa de energia proibida (*gap*) de até 5.0 eV [11, 12]. O comportamento semicondutor destes materiais está associado com orbitais moleculares π delocalizados ao longo da cadeia polimérica [13]. A variação da distância entre a banda de valência e a banda de condução, através da adição de grupos laterais ou modificações na rota de síntese dos polímeros conjugados, possibilita a obtenção de “*gaps*” que permitem, através da desexcitação de elétrons, obter luz visível cuja distribuição espectral varia do azul até o vermelho, como mostramos na figura 1.5 [14].

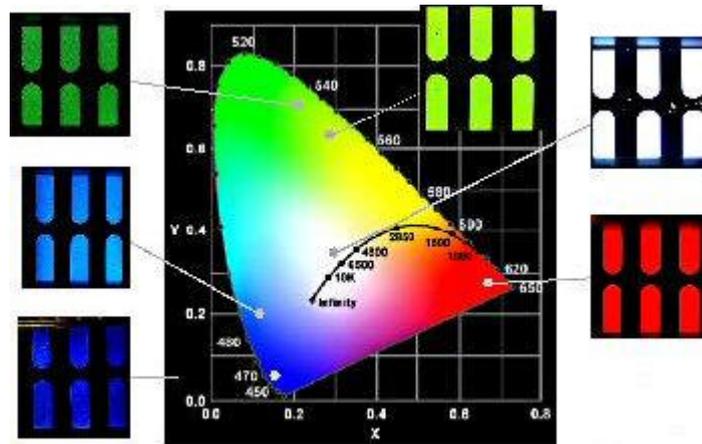


Figura 1.5: Variação da cor da luminescência na região do visível, nos polímeros conjugados, devido à variação do “*gap*”.

Os semicondutores inorgânicos de “*gap*” direto, como por exemplo GaAs, apresentam emissão eficiente de luz e podem ser aplicados com sucesso na fabricação de dispositivos optoeletrônicos [13]. Porém, não oferecem vantagens econômicas e facilidades de fabricação, como é o caso dos polímeros conjugados. Por outro lado, a forte fotoluminescência de moléculas semicondutoras orgânicas têm chamado a atenção da comunidade acadêmica, devido suas propriedades de emissão de “luz a frio”, isto é, a conversão de energia elétrica em luz sem praticamente produzir calor, apesar da baixa estabilidade estrutural [15], geralmente apresentada por estes materiais. Os dispositivos construídos com estas moléculas orgânicas operam a baixas voltagens (menores que 10 V),

porém apresentam tempo de vida curto, devido a desordem térmica produzida pela emissão de luz. O calor, geralmente, conduz a cristalização e conseqüente comprometimento dos contatos interfaciais, responsáveis pelo funcionamento dos dispositivos [16]. Todavia, os filmes poliméricos (com grande massa molecular) são estáveis à temperatura ambiente e, também, apresentam as mesmas propriedades de emissão dos sistemas moleculares orgânicos. Deste modo, os polímeros conjugados são a melhor escolha para essas aplicações, uma vez que, em princípio, eles são bons transportadores de carga, apresentam alta eficiência quântica para a fotoluminescência e/ou eletroluminescência (que é a razão entre o número de fótons emitidos e o número de portadores, fótons e/ou elétrons, injetados) [13], além de apresentarem baixa degradação térmica. Aliados a isso, podemos destacar, ainda, outras propriedades muito interessantes destes materiais:

- i) a resposta dos sistemas poliméricos para excitações eletrônicas é não-linear, ou seja, a injeção de um elétron e um buraco na cadeia conjugada geralmente produz estados excitados de caráter localizado que decaem radiativamente;
- ii) apresentam boas propriedades estruturais;
- iii) exibem boa condutividade quando submetidos a altos níveis de dopagem;
- iv) são facilmente oxidados ou reduzidos, através da remoção ou adição de elétrons π , podendo acomodar, em sua estrutura cátions ou ânions, sem afetar, significativamente as ligações σ , que são responsáveis pela integridade e luminescência nos filmes poliméricos e também
- v) são relativamente fáceis de serem produzidos, sendo que os filmes poliméricos fabricados de forma suficientemente pura evitam decaimentos em sítios defeituosos, exibindo eficiente emissão de luz na região visível do espectro [17].

Um dos primeiros dispositivos optoeletrônicos a serem construídos, utilizando polímeros conjugados como camada ativa emissora, foram os diodos emissores de luz – LEDs, na década de 90, por J. H. Burroughes *et al* [13]. Desde então, vários esforços têm sido realizados para desenvolver materiais com emissão eficiente de luz e estáveis, possibilitando a sua aplicação em dispositivos de tela plana. A construção de tais dispositivos é relativamente simples. Na figura 1.6, mostramos um modelo de um LED com camada ativa polimérica. Existe a possibilidade de construir tais dispositivos substituindo o polímero pela sua unidade monomérica. No entanto, como discutimos

anteriormente, geralmente os monômeros apresentam baixa eficiência e alta instabilidade estrutural [18, 19]. O LED mostrado na figura 1.6, foi construído pela técnica de “*spin-coating*” e subsequente evaporação térmica dos eletrodos metálicos. Ele compõe-se de um substrato de vidro, sobre o qual foi depositado um eletrodo transparente de óxido misto de índio e estanho (InSnO), conhecido como ITO, uma camada de poli (3,4 etilenodioxítiofeno), vulgo PEDOT, e poli (estirenosulfato), o PSS. A camada de polímero, ou de seu monômero, foi depositada sobre o substrato de PEDOT/PSS. Na parte superior à camada polimérica (ou do monômero) é depositado um eletrodo metálico, que geralmente é formado de alumínio ou, em alguns casos, pela combinação de cálcio e alumínio [18]. Para o eletrodo que injeta elétrons no sistema, é comum utilizar materiais que apresentem baixos valores para a função trabalho, enquanto que, o eletrodo que introduz buracos (ou cargas positivas), um material que apresente altos valores para a função trabalho.

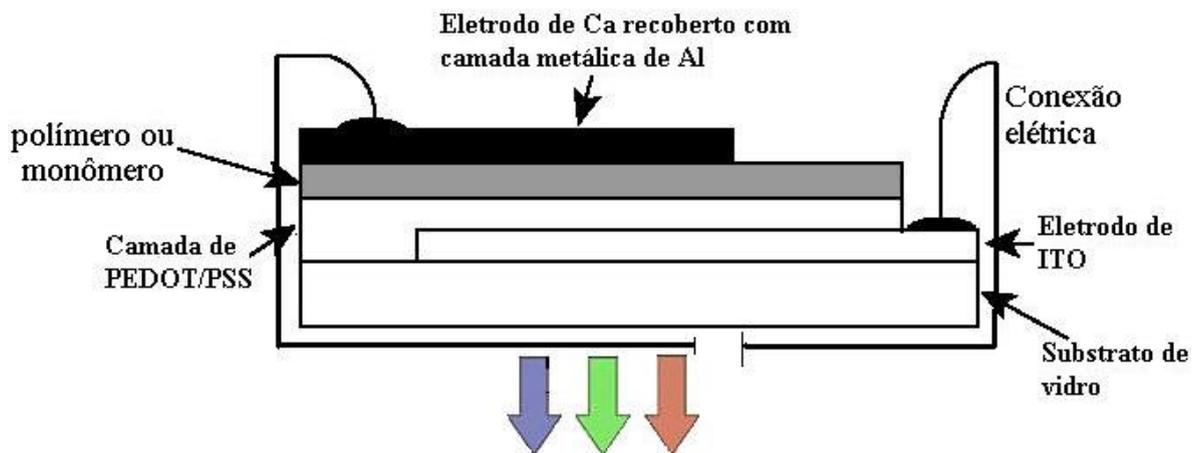


Figura 1.6: Esquema simples de uma estrutura de um LED utilizando de um eletrodo de ITO com camada de PEDOT/PSS e camada emissora de polímero ou monômero.

O funcionamento do dispositivo mostrado na figura 1.6 é simples. Aplica-se uma diferença de potencial entre o eletrodo metálico e o eletrodo de ITO, criando um campo elétrico. O eletrodo metálico injeta elétrons no filme polimérico, ao mesmo tempo que o eletrodo de ITO injeta os buracos. Os elétrons e os buracos se recombinam e há a emissão de luz pelo dispositivo. O comprimento de onda da luz emitida é determinado pelo “*gap*” de banda do polímero usado na fabricação do dispositivo.

Os polímeros conjugados podem ser aplicados na construção de vários dispositivos optoeletrônicos [14] que emitem luz ou convertem luz em energia elétrica. Dentre estes dispositivos, podemos citar a construção de visores de celulares, telas planas flexíveis, células fotovoltaicas, células solares, detectores de luz, etc. Esta grande variedade de aplicação tecnológica é baseada em algumas características especiais dos LEDs com camada emissora ativa polimérica utilizados na construção dos dispositivos. Dentre estas características podemos citar:

- i) flexibilidade;
- ii) boa resistência mecânica;
- iii) baixo custo;
- iv) seus LEDs operam a baixa tensão;
- v) não apresentam efeitos de retro-iluminação;
- vi) permitem ângulo de visão de até, aproximadamente, 165° , sem perda de resolução;
- vii) a eficiência dos dispositivos não é afetada por gradientes de temperatura;
- viii) apresentam transporte de cargas eficiente;
- ix) os dispositivos emitem luz na região do visível, sendo que para isso a camada ativa necessita de uma única camada polimérica [19];
- x) é possível a fabricação de LED's, cujos os filmes poliméricos apresentem até $0.8\mu\text{m}$ de tamanho, entre outras.

Várias técnicas experimentais têm sido utilizadas com a finalidade de estudar as propriedades de emissão óptica dos polímeros conjugados. Dentre estas técnicas se destacam a espectroscopia de Absorção, a Fotoluminescência (PL), a espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e a espectroscopia Raman. Através das técnicas espectroscópicas podemos obter informações sobre a estrutura molecular e/ou atômica, sobre vibrações de rede, tais como a estrutura de fônons em sólidos, sobre modos vibracionais moleculares, sobre a interação de moléculas com seus vizinhos, sobre as excitações eletrônicas, dentre outros. Medindo o comprimento de onda das linhas espectrais, podemos determinar os níveis de energia de sistemas atômicos e moleculares, "gap" de energia em sólidos, localização das bandas de condução e de valência e níveis de éxcitons. Porém, a intensidade da linha espectral é proporcional à probabilidade de transição e mede o quão fortemente dois níveis de uma transição estão acoplados. Uma vez

que a probabilidade de transição depende das funções de onda associadas aos estados inicial e final, medidas de intensidade, associadas às linhas do espectro, são úteis para verificar a distribuição espacial de cargas, que pode ser estimada a partir das soluções aproximadas da equação de Schrödinger [20]. A largura da linha pode ser resolvida por várias técnicas e permite-nos estimar o tempo de vida dos estados excitados. Podemos obter, então, informações sobre distribuição de velocidades das espécies que emitem e absorvem, sobre a temperatura da amostra, processos de colisões, potenciais interatômicos e, também, interações entre os núcleos e as nuvens eletrônicas.

Na espectroscopia de absorção, as fontes de radiação utilizadas para atingir as amostras não são coerentes (sendo comum empregar lâmpadas de mercúrio, xenônio, entre outras como fontes) e emitem em uma banda larga, promovendo várias transições entre os estados eletrônicos. O espectro é obtido por comparação da intensidade da luz transmitida pela amostra com a intensidade de um feixe de referência que passa por uma célula vazia.

O fenômeno de fotoluminescência é observado quando há a recombinação, em um material, de um par elétron-buraco [21]. A produção desses portadores de carga é percebida toda vez que a amostra absorve fótons com energia maior que o “*gap*” [12]. Vários processos radiativos que envolvem relaxação com estruturas de multifônons e, também, envolvendo impurezas da amostra podem afetar o espectro de luminescência. Um recurso utilizado com o objetivo de minimizar tais efeitos que alteram a luminescência é a realização de medidas a baixas temperaturas. Tais experimentos constituem o que se conhece hoje por espectroscopia de fotoluminescência (PL). As medidas são apresentadas como a variação da luminescência em função da energia do fóton emergente da amostra. Nos polímeros conjugados, a espectroscopia de fotoluminescência permite eliminar alguns processos inerentes aos dispositivos eletroluminescentes, tais como injeção e transporte de cargas, restando apenas aqueles processos que estão relacionados com o material propriamente dito. Assim, é possível, a “*priori*”, caracterizar a natureza e origem dos processos radiativos e não radiativos nestes materiais.

A espectroscopia no Infravermelho utilizando a transformada de Fourier, é uma técnica recente e elegante comparada com os métodos tradicionais de análise espectrais na faixa do infravermelho. Nesta técnica, emprega-se um interferômetro de Michelson, mostrado na figura 1.7, como espectrômetro.

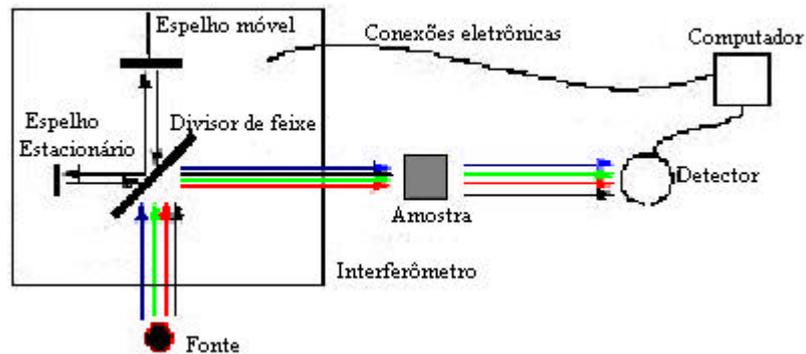


Figura 1.7: Instrumentação típica de espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier.

Em geral, os espectrômetros que utilizam interferômetro de Michelson [20] não apresentam as limitações impostas pelos espectrômetros de prismas e de grades. Dentre estas limitações podemos destacar a presença de fendas estreitas, que restringem tanto a irradiância como o intervalo de comprimentos de ondas disponíveis. Além disto, a resolução obtida com esta técnica é muito alta. Os resultados das medidas experimentais são geralmente apresentados como a variação da absorbância ou, intensidade infravermelho, em função do número de onda em cm^{-1} .

A interação da radiação com a matéria pode ser basicamente descrita por processos de absorção ou de espalhamento. O espalhamento pode ser elástico ou inelástico. O espalhamento elástico de fótons pela matéria é denominado de espalhamento Rayleigh, enquanto que o inelástico, previsto teoricamente por Smekal (1923) e relatado experimentalmente em 1928 pelo físico indiano Chandrasekhara Vankata Raman, é denominado de espalhamento Raman.

Há uma diferença significativa entre os espectros Raman de gases e líquidos em relação aos sólidos, particularmente os cristalinos. Para gases e líquidos, são observados os níveis de energia vibracionais das moléculas. Os materiais cristalinos, por sua vez, comportam como se toda a rede cristalina sofresse vibrações, produzindo excitações coletivas conhecidas como fônons.

Nos polímeros conjugados, as técnicas descritas anteriormente são utilizadas para investigações das propriedades estruturais, de transporte, de excitação e de vibração nestes materiais. Acreditamos que o conhecimento e entendimento da natureza das excitações, sua

relaxação e recombinação são essenciais para o uso dos polímeros conjugados em dispositivos optoeletrônicos.

O primeiro dispositivo emissor de luz à base de polímero conjugado, construído na década de 90 por J. H. Burroughes *et al* [13], utilizava, como camada emissora ativa, filmes poliméricos de poli(para-fenileno vinileno), que a partir daqui denominaremos de PPV. O PPV é um polímero conjugado semicondutor, cuja estrutura é formada por radicais de fenil conectados a radicais de vinil, através de uma ligação simples C – C, na posição “para” do radical de fenil. Na figura 1.8, apresentamos a unidade monomérica básica deste polímero. O índice n indica que, para a formação do PPV, torna-se necessário a ligação entre n monômeros, durante a reação de polimerização.

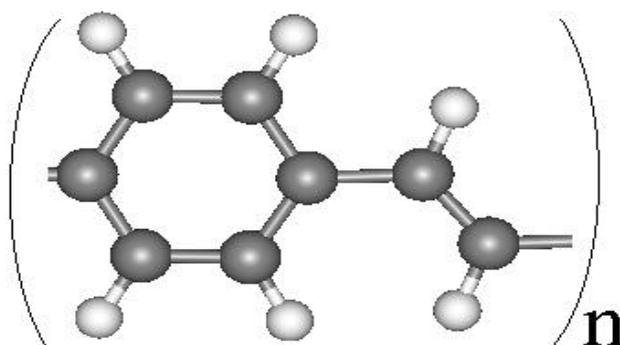


Figura 1.8: Unidade monomérica de PPV.

J. H. Burroughes *et al* [13] utilizaram este polímero para produzir filmes que emitiam luz entre amarelo e verde, com um pico situado próximo a 2.2 eV. A alta estabilidade do filme de PPV permitiu que este fosse facilmente depositado sobre filmes finos de óxido de índio. O conjunto foi coberto com um filme fino de alumínio, constituindo o primeiro dispositivo utilizando um polímero conjugado como camada emissora ativa de luz [18]. A figura 1.9, mostra o resultado da medida da eletroluminescência deste dispositivo de PPV, em função da energia do fóton emitido, em diferentes temperaturas [13].

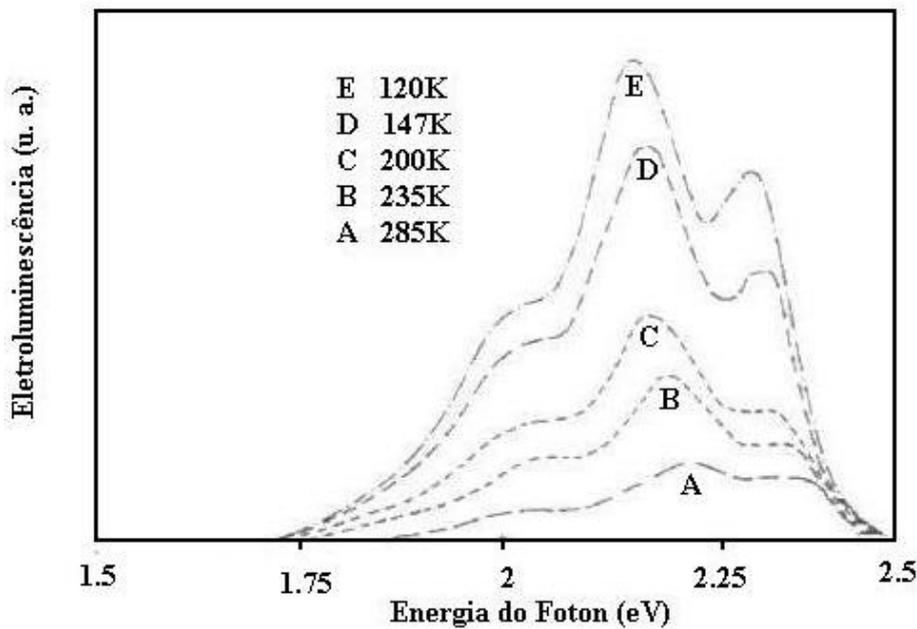


Figura 1.9: Espectro de Eletroluminescência do PPV, obtido por Burroughes *et al* em diferentes temperaturas.

Na figura 1.9, podemos observar a banda de emissão em amarelo esverdeado, conhecida como pico de zero-fônon (o mais intenso), para diferentes temperaturas (picos assinalados por A, B, C, D e E). Identificamos ainda, a estrutura de fônons deste material através dos picos menos intensos, situados à direita e à esquerda do pico zero-fônon, respectivamente, com boa resolução. A eficiência quântica deste dispositivo emissor de luz, à base de PPV, foi superior a 0.05% [13].

Desde o trabalho pioneiro de J. H. Burroughes *et al* [13] tem sido relatadas várias tentativas de introduzir radicais laterais nas posições “orto” e “meta” dos radicais de fenil, do PPV, com o intuito de diminuir a degradação de seus filmes poliméricos por oxidação e, ainda, produzir emissão de luz na região azul do espectro visível. Alguns estudos [18] relatam que a degradação dos filmes poliméricos de PPV esteja relacionada com o radical de vinil, presente em sua estrutura. Um outro polímero conjugado semiconductor, o poli(para-fenileno), que a partir daqui denominaremos de PPP, tem se apresentado como um material bastante promissor. Os filmes poliméricos de PPP, apresentam alta estabilidade química e além disso emitem na região azul do espectro visível, em uma banda centrada no intervalo próximo a 2.7-3.0 eV. A unidade monomérica do PPP, que mostramos na figura 1.10, é o radical de fenil. Os filmes poliméricos são formados através da ligação entre n

unidades de fenil, conectadas entre si, por uma ligação C – C na posição “*para*”. Somado a estas qualidades especiais, o PPP, assim como o PPV, também apresenta uma alta mobilidade de carga devido a extensa delocalização π presente em sua estrutura.

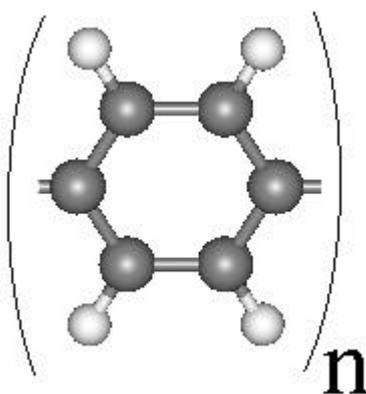


Figura 1.10: unidade monomérica de PPP.

Há relatos, na literatura, de vários dispositivos emissores de luz, utilizando o PPP como camada emissora ativa. Geralmente, os filmes poliméricos de PPP são sintetizados através de polimerização eletroquímica. Na figura 1.11), apresentamos o espectro de eletroluminescência para um LED de PPP, construído por T. Östergård *et al* [22].

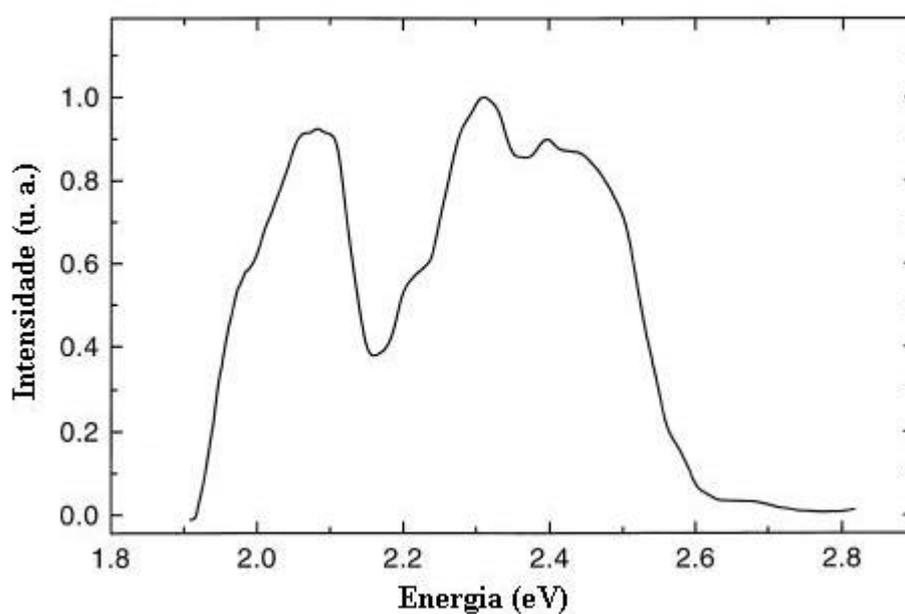


Figura 1.11: espectro de eletroluminescência para um LED de PPP, obtido por T. Östergård *et al* [22], utilizando polimerização eletroquímica.

Podemos observar, na figura 1.11, que o espectro de eletroluminescência é constituído por dois picos, um em aproximadamente 2.08 eV, correspondendo a cor amarelo-laranja no espectro visível, e o outro no intervalo de 2.3 - 2.4 eV, correspondendo a uma variação espectral de azul-verde a amarelo-verde. A eficiência deste dispositivo é de apenas $0.35 \times 10^{-3}\%$. Segundo T. Östergård *et al* [22], esta baixa eficiência pode ser atribuída a recombinações não radiativas causadas por impurezas no filme de PPP, tais como os resíduos de eletrólitos.

Atualmente, o PPP e o PPV são extensamente estudados. Ainda persistem questões desafiantes a serem resolvidas, no que diz respeito às propriedades de emissão de luz destes materiais poliméricos, tais como a baixa eficiência quântica da luminescência e a degradação através de oxidação de seus filmes poliméricos. Pesquisas visando o entendimento da natureza das excitações, sua relaxação e recombinação, são importantes para esclarecer os fenômenos físicos que determinam recombinações radiativas e não-radiativas, considerando-se o fato de que ainda não foi estabelecido um consenso, na comunidade científica, a respeito do modelo das excitações elementares e propriedades ópticas destes materiais. Uma descrição simplificada dos processos físicos relacionados com a emissão de luz, nestes materiais, envolve a formação de espécies neutras, ou pares elétrons – buracos, que interagem através de forças eletrostáticas, denominadas éxcitons. Dentre as controvérsias existentes na literatura, um dos assuntos que tem causado extenso debate na comunidade acadêmica, diz respeito a modelos que descrevam as interações entre os portadores de cargas e que tipo de excitações ópticas são produzidas por elas [23, 24]. Para semicondutores convencionais, tais como o Si e o GaAs, as excitações ópticas são bem descritas por pares elétron-buraco ligados, conhecidos como éxcitons de Wannier, que apresentam energia de ligação da ordem de 10 meV. Em cristais de pequenas moléculas orgânicas, como por exemplo nos cristais de antraceno [12], o éxciton está essencialmente confinado em uma unidade molecular, e é conhecido como éxciton de Frenkel, cuja energia de ligação é da ordem de 1 eV [25]. Nos polímeros conjugados, as excitações se encontram num intervalo, cujos os extremos são os éxcitons de Wannier e de Frenkel [25, 26, 27].

Encontramos alguns estudos sobre as propriedades de equilíbrio estático do PPP e PPV [28, 29]. Todavia, não há relatos de trabalhos sobre as propriedades dinâmicas dos filmes poliméricos de PPP e PPV, que têm fundamental importância nos processos de

luminescência. Também não há relatos sobre a influência dos fônons nas propriedades eletrônicas destes materiais. Só recentemente foram divulgados resultados experimentais para os modos vibracionais do PPP e PPV, usando as espectroscopias Raman e Infravermelho [30, 31]. Estes resultados deverão estimular o aperfeiçoamento dos atuais modelos que descrevem os éxcitons.

Os trabalhos teóricos relacionados com propriedades vibracionais para o PPP e PPV, até então, são baseados em modelos semiempíricos, ou cálculos de primeiros princípios para moléculas, utilizando o método de Hartree-Fock. Nestes trabalhos, os filmes poliméricos, tanto de PPP, quanto de PPV [32, 33], são aproximados pelo modelo unidimensional, chamado de modelo de cadeias isoladas, ou através da indução de resultados teóricos obtidos para os seus monômeros e oligômeros [34].

Neste trabalho, iremos mostrar tanto as propriedades de equilíbrio estático como as propriedades dinâmicas dos oligômeros, das cadeias isoladas e poliméricas tridimensionais de PPP e PPV. Para tal, utilizaremos dois métodos de primeiros princípios: o método de Hartree-Fock (HF) e a Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Baseados nos resultados obtidos, checaremos o quão são eficientes os modelos moleculares e unidimensionais na reprodução das propriedades dinâmicas dos sistemas poliméricos tridimensionais.

A forma como este trabalho está organizado será descrita a seguir. Abordaremos, no Capítulo 2, os aspectos teóricos fundamentais dos métodos utilizados, que baseiam na aproximação de Born-Oppenheimer, na aproximação harmônica, o método de Hartree-Fock, a Teoria do Funcional da Densidade e a Teoria da Perturbação Adiabática do Funcional da Densidade. Também descreveremos a metodologia utilizada para a realização dos cálculos. No Capítulo 3, apresentaremos nossos resultados e discussões para as propriedades estruturais e vibracionais dos oligômeros de PPP e PPV. No Capítulo 4, discutiremos nossos resultados para os cálculos das propriedades estruturais e vibracionais das cadeias isoladas de PPP e PPV. Avaliaremos, também, neste capítulo, a eficiência do modelo molecular para a descrição destas propriedades, bem como compararemos os resultados obtidos com os espectros experimentais para estes materiais. No Capítulo 5, abordaremos os resultados dos cálculos das propriedades estruturais e vibracionais para os filmes poliméricos tridimensionais de PPP e PPV. Compararemos nossos resultados com os espectros experimentais de Raman e Infravermelho e com resultados de cálculos

semiempíricos existentes na literatura. Checaremos também, a validade da aproximação unidimensional para a obtenção das propriedades dinâmicas dos polímeros, através da avaliação do efeito da interação entre as cadeias poliméricas. No capítulo 6, mostraremos as considerações finais obtidas neste trabalho. No Apêndice A, apresentaremos algumas propriedades das densidades eletrônicas para os oligômeros de PPP e PPV. No Apêndice B, faremos uma breve exposição sobre as tabelas de caracteres dos grupos de ponto D_{2h} , D_2 e C_{2h} e também discutiremos as regras de seleção para a atividade dos modos normais de vibração no Infravermelho e no Raman, para estes grupos de pontos. Nos Apêndices C e D, apresentaremos algumas propriedades das densidades eletrônicas para as cadeias isoladas e para os filmes poliméricos tridimensionais de PPP e PPV, respectivamente. Finalmente, no Apêndice E, mostraremos os pseudopotenciais suaves de Troullier–Martins, gerados para os átomos de carbono e hidrogênio e posteriormente utilizados nos cálculos em ambiente cristalino.

Capítulo 2

Métodos Teóricos e Metodologia

2.1- Introdução

O ponto de partida de toda a descrição quântica de um sistema qualquer está em resolver a Equação de Schrödinger. Na sua forma independente do tempo e não-relativística, esta equação é escrita como:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (2.1)$$

onde $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ é a função de onda associada ao sistema e depende das coordenadas espaciais e dos spin dos átomos, que deve ser antissimétrica na permuta de qualquer par de elétrons, a fim de respeitar o Princípio de Pauli; \hat{H} é um operador, que não depende explicitamente do tempo, denominado Hamiltoniano e que representa a energia total do sistema a ser estudado, e E é a energia total dos sistema. Usaremos, neste capítulo, a seguinte convenção: letras maiúsculas representarão as coordenadas dos núcleos, ao passo que as letras minúsculas, descreverão as coordenadas dos elétrons.

O Hamiltoniano \hat{H} é a soma dos operadores energia cinética e potencial. Para um sistema formado por vários núcleos, onde cada um apresenta uma carga Z_S e massa M e por n elétrons de carga $-e$ teremos [35]:

$$\hat{H} = -\hbar^2 \left(\sum_{S=1}^N \frac{\nabla_{\vec{R}}^2}{2M} + \sum_{i=1}^n \frac{\nabla_{\vec{r}}^2}{2m} \right) - \sum_1^n \sum_{S=1}^N \frac{Z_S e^2}{|\vec{R}_S - \vec{r}_i|} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{S<T} \frac{Z_S Z_T e^2}{|\vec{R}_S - \vec{R}_T|} \quad (2.2)$$

ou, na notação de operadores:

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN}, \quad (2.3)$$

na qual \hat{T}_N é o operador energia cinética nuclear; \hat{T}_e é o operador energia cinética eletrônica; \hat{V}_{eN} é o operador energia potencial de interação elétron - núcleo; \hat{V}_{ee} é o operador energia potencial de interação elétron - elétron e \hat{V}_{NN} é o operador energia potencial de interação núcleo - núcleo.

Assim, a aparente simplicidade da equação (2.1) desaparece a partir do momento em que se procura aplicá-la a um átomo, molécula ou sólido. Esta complexidade se reflete no fato de que as soluções da equação (2.1) são obtidas numericamente. A equação (2.1) só tem solução exata para sistemas pequenos, como por exemplo, para o átomo de hidrogênio. Dentre os vários modelos teóricos utilizados para resolver a Equação de Schrödinger independente do tempo, usamos, neste trabalho, o método de Hartree-Fock (HF) e a Teoria do Funcional Densidade (DFT). A escolha do HF deve-se ao fato de produzir resultados de qualidade para as propriedades eletrônicas e vibracionais de sistemas moleculares. A da DFT, pois tem sido uma ferramenta poderosa para cálculos das propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais de sistemas em estado sólido.

Neste capítulo, abordaremos os aspectos teóricos fundamentais, dos métodos HF e DFT nos quais se baseiam os programas computacionais Gaussian 94 [36] e Abinit [37]. Faremos, também, uma exposição sobre a Teoria da Perturbação Adiabática do Funcional Densidade (DFPT) ou Resposta Linear Eletrônica, que utilizaremos nos cálculos das propriedades dinâmicas dos sistemas em estado sólido.

2.2- Aproximação Adiabática

A aproximação básica, que nos permite desvincular o movimento nuclear do movimento eletrônico, é chamada de Aproximação Adiabática, ou de Born-Oppenheimer. Através desta aproximação, as propriedades dinâmicas e eletrônicas de um sistema de muitos corpos, tais como átomos, moléculas e sólidos podem ser estudadas. A Aproximação Adiabática baseia-se no fato de que as velocidades dos elétrons são bem maiores que as velocidades típicas dos íons, ou melhor dizendo, que a inércia dos núcleos é maior que a dos elétrons [38]. Deste modo, podemos tratar $\hat{T}_N(\vec{R})$ como uma perturbação na equação (2.3).

Assim, uma primeira aproximação para tentarmos resolver a equação exata de Schrödinger, é escrevermos a função de onda da seguinte forma [39]:

$$\mathcal{Y}(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_n \mathbf{c}_n(\vec{R}) \Phi_n(\vec{r}, \vec{R}), \quad (2.4)$$

onde $\mathbf{c}_n(\vec{R})$ é uma função que depende somente das coordenadas nucleares, supondo que já conhecemos a solução da parte eletrônica, ou seja, as autofunções e autoenergias do hamiltoniano não-perturbado, dada por:

$$\hat{H}_o \Phi_n(\vec{r}, \vec{R}) = E_n(\vec{R}) \Phi_n(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.5)$$

Na equação (2.4), as funções nucleares (χ_n) descrevem o movimento nuclear e Φ_n é uma função que contém informações sobre o fato de que, durante o movimento nuclear, os elétrons movem-se como se estivessem sujeitos a um campo nuclear médio fixo. Ou, dito de outra forma, os elétrons seguem o movimento nuclear adiabaticamente, sendo a aproximação para a função de onda total, (2.4), conhecida como Aproximação Adiabática ou Aproximação de Born e Oppenheimer.

Na aproximação Adiabática, o movimento dos núcleos é dado por [39]:

$$\left[H_1^{(2)} + E_m^{(R)} - \mathbf{e}_m \right] \mathbf{c}_m^{(0)} = 0 \quad (2.6)$$

A energia $E_m^{(R)}$, na equação (2.6) é uma função das coordenadas dos núcleos. Em torno da posição de equilíbrio, $E \rightarrow E = \frac{1}{2}kR^2$, sendo esta aproximação conhecida com Aproximação Harmônica.

Na Aproximação Harmônica, podemos rescrever a energia dos núcleos como [38]:

$$E(\vec{R}) = E(\vec{R}_0) + \frac{1}{2} \left(\left. \frac{\partial^2 E}{\partial \vec{R}^2} \right|_{\vec{R}_0} (\vec{R} - \vec{R}_0)^2 \right) + \dots \quad (2.7)$$

E, com esta aproximação simples, podemos estudar o movimento dos núcleos, que será descrito no próximo item.

2.2.1- Movimento Nuclear e Dinâmica de Rede

Para iniciar o desenvolvimento que nos levará às equações que descrevem o movimento dos núcleos em um cristal, partiremos de duas suposições [38, 39]:

- 1) cada átomo, sujeito a uma perturbação, vibra em torno de uma posição média, que corresponde à de equilíbrio, dada pela rede de Bravais do cristal.
- 2) O deslocamento médio de cada átomo da rede cristalina é pequeno, quando comparado ao espaçamento entre os átomos.

A primeira suposição conduz a um modelo de interação onde não se leva em conta quaisquer mecanismos de difusão, enquanto a segunda garante a possibilidade de uso do modelo clássico do Oscilador Harmônico para os cristais.

É conveniente basear as discussões dos elementos da teoria de dinâmica de rede na hipótese de que o sistema cristalino estudado seja infinito. A ausência de superfícies, ou seja, a presença de simetria de translação perfeita e as operações de simetria do grupo espacial cristalino, simplificam a elaboração teórica.

Considere um cristal tridimensional infinito com N células unitárias e n átomos em cada célula. O vetor posição do átomo i em uma célula L da rede de Bravais é dado por [40]:

$$\vec{R}_{L,i} = \vec{R}_L + \vec{\tau}_i \quad \text{com } i = 1, 2, \dots, n \quad (2.8)$$

$$\text{com } \vec{R}_L = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3, L \equiv \{n_1, n_2, n_3\} \quad (2.9)$$

sendo que $\{n_1, n_2, n_3\}$ são inteiros arbitrários e $\{\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3\}$ são três vetores não-coplanares chamados de vetores de translação da rede primitiva.

A posição do átomo i na célula unitária é:

$$\vec{\tau}_i = x_1^i \vec{a}_1 + x_2^i \vec{a}_2 + x_3^i \vec{a}_3, 0 \leq x_l^i < 1 \quad (2.10)$$

Portanto, da suposição 1), assumimos que os átomos no cristal efetuam pequenos deslocamentos em relação à posição de equilíbrio (movimento estes resultantes de vibrações térmicas e energia de vibração do ponto zero). Logo, a energia potencial total (efetiva) do sistema pode ser expressa em função de deslocamentos definidos como:

$$\vec{R}_{L,i} \rightarrow \vec{R}_{L,i} + \vec{u}_i(\vec{R}_L) \quad (2.11)$$

Utilizando a teoria de pequenas oscilações, podemos expandir a energia potencial total (efetiva) em torno da posição de equilíbrio estável (U_0) e em função do deslocamento $\vec{u}_i(\vec{R}_L)$ de cada átomo da rede, em uma série de Taylor [38, 39, 40], ou seja,

$$U = U_0 + \frac{1}{2} \sum_{L,L'} \sum_{i,j} \vec{u}_i(\vec{R}_L) C_{i,j}(\vec{R}_L, \vec{R}_{L'}) \vec{u}_j(\vec{R}_{L'}) + \mathcal{J}(u^3), \quad (2.12)$$

onde U_0 é a energia de mínimo do sistema, e a (2.12) é a equação (2.7) rescrita para sólidos.

Os coeficientes representando $C_{i,j}(\vec{R}_L, \vec{R}_{L'})$ são chamados de constante de força atômica são dados por [39, 40, 41]:

$$C_{i,j}(\vec{R}_L, \vec{R}_{L'}) = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial u_i(\vec{R}_L) \partial u_j(\vec{R}_{L'})} \right)_0, \quad (2.13)$$

sendo que o subscrito 0 significa que as derivadas são obtidas com todos os átomos em suas posições de repouso ou equilíbrio. Omitiremos o subscrito L utilizado para denotar os vetores da rede de Bravais.

Na expansão (2.12), omitimos o termo que envolve a primeira derivada de U , pois, nos pontos de equilíbrio, a força resultante nos átomos vale zero. Assim, a força agindo em um átomo no sítio $\vec{R}_{L,i}$ é:

$$\vec{F}_i(\vec{R}_L) = - \frac{\partial U}{\partial \vec{u}_i(\vec{R}_L)} = - \sum_{R',j} C_{i,j}(\vec{R}_L, \vec{R}_{L'}) \vec{u}_j(\vec{R}_{L'}) + \mathcal{J}(u^2) \quad (2.14)$$

As constantes de força atômica não são quantidades independentes, mas guardam, entre si, relações que são definidas pelas propriedades de simetria do cristal. Em particular, devido à invariância das propriedades cristalinas quando o sistema como um todo sofre uma translação de corpo rígido, as constantes de força atômica dependem somente da diferença $\vec{R}_L - \vec{R}_{L'}$, isto é,

$$\sum_{\vec{R}_L, i} C_{i,j}(\vec{R}_L - \vec{R}_{L'}) = \sum_{\vec{R}_{L'}, j} C_{i,j}(\vec{R}_L - \vec{R}_{L'}) = 0, \quad (2.15)$$

ou seja, a energia potencial de um sistema cristalino permanece invariante quando efetuamos uma translação uniforme. Esta propriedade se relaciona com o fato de que as frequências dos modos de fônons acústicos no centro da zona de Brillouin, ou melhor, no ponto Γ , tendem a zero.

Costuma-se combinar termos de primeira ordem dos deslocamentos atômicos, obtidos na expansão da energia potencial cristalina, com termos de maiores ordens e tratá-los como uma perturbação no hamiltoniano vibracional, obtido dos termos quadráticos dos deslocamentos atômicos. Assim, o hamiltoniano cristalino vibracional é dado por:

$$H = H_0 + H_A, \quad (2.16)$$

sendo que

$$H_0 = \sum_{L,i} \frac{p_i^2(\vec{R})}{2M_i} + \frac{1}{2} \sum_{L,L'} \sum_{i,j} \vec{u}_i(\vec{R}_L) C_{i,j}(\vec{R}_L, \vec{R}_{L'}) \vec{u}_j(\vec{R}_{L'}), \quad (2.17)$$

que corresponde ao hamiltoniano vibracional dado pela aproximação harmônica, sendo M_i a massa do átomo i e

$$H_A = \sum_{\vec{R}_L, j} C_{i,j}(\vec{R}, \vec{R}') \vec{u}_j(\vec{R}') + \sum_{n=3}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{L_1 L_1' i_1 j_1} \dots \sum_{L_n L_n' i_n j_n} \vec{u}_{i_1 \dots i_n}(\vec{R}_L \dots \vec{R}_{L_n}) C_{i_1 j_1 \dots i_n j_n}(\vec{R}_{L_1 \dots L_n} \dots \vec{R}'_{L_1' \dots L_n'}) \vec{u}_{j_1 \dots j_n}(\vec{R}'_{L_1'} \dots \vec{R}'_{L_n'}) \quad (2.18)$$

sendo chamado de parte não-harmônica (anarmônica) do hamiltoniano vibracional.

Da equação (2.14), nós podemos escrever para a equação clássica do movimento [39]:

$$M_i \ddot{u}_i(\vec{R}) = - \sum_{\vec{R}_L, j} C_{i,j}(\vec{R}_L, \vec{R}_{L'}) \vec{u}_j(\vec{R}') \quad (2.19)$$

Esta equação indica que o movimento de cada átomo no cristal sofre influência do comportamento vibracional de seus vizinhos. Como dito anteriormente, devido ao fato das constantes de força atômica serem invariantes por uma translação de corpo rígido no cristal,

o operador de translação comuta com o operador das constantes de força atômica. Logo os deslocamentos $\vec{u}_i(\vec{R}_L')$ são, simultaneamente, autofunções do operador de translação e do operador das constantes de força atômica. Desta forma, o conjunto de infinitas soluções das equações acopladas (2.19) podem ser obtidas fazendo:

$$\vec{u}_i(\vec{R}) = \frac{1}{\sqrt{M_i}} \vec{u}_i e^{i\vec{k} \cdot \vec{R} - i\omega t}, \quad (2.20)$$

onde os valores permitidos de \vec{k} são escolhidos em acordo com as condições contorno cíclicas de Born e von Karman [42]. Substituindo a equação (2.20) na (2.19), obtemos:

$$\mathbf{w}^2 \vec{u}_i = \sum_j D_{i,j}(\vec{k}) \vec{u}_j, \quad (2.21)$$

onde $D_{i,j}(\vec{k})$ foi introduzida por uma transformada discreta de Fourier, que vale [39, 40, 43]:

$$D_{i,j}(\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{M_i M_j}} \sum_{\vec{R}} C_{i,j}(\vec{R}) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}}, \quad (2.22)$$

e é chamada de matriz dinâmica do cristal. A equação de autovalores (2.21) fornece uma relação entre frequência do movimento \mathbf{w} e o vetor de onda \vec{k} . A Matriz Dinâmica D é uma matriz hermitiana ($3n \times 3n$) com as seguintes propriedades [39, 40]:

1) A transposta conjugada da matriz dinâmica é igual a própria matriz dinâmica, ou seja,

$$D_{i,j}(\vec{k}) = (D_{i,j}(\vec{k}))^* \quad (2.23)$$

2) O complexo conjugado da matriz dinâmica é dada por:

$$D_{i,j}(-\vec{k}) = D_{i,j}^*(\vec{k}) \quad (2.24)$$

Assim, conhecendo os termos que compõem o tensor das constantes de força atômica e a posição dos átomos na rede cristalina, podemos determinar os elementos da matriz dinâmica.

Observamos, ao analisar a equação (2.21), que os autovalores da matriz dinâmica são $3n$ soluções para \mathbf{w}^2 , relacionados com cada valor de \vec{k} , nomeados de $\mathbf{w}_m^2(\vec{k})$, $m = 1, 2, \dots, 3n$ e denominados ramos de $\mathbf{w}^2(\vec{k})$. As relações expressas por $\mathbf{w} = \mathbf{w}_m(\vec{k})$ são conhecidas como relações de dispersão. Os deslocamentos obtidos pela substituição de um autovalor particular na equação (2.20) é chamado de modo normal de vibração. Os $3n$

autovalores de $D_{i,j}$, $\mathbf{w}^2(\vec{k})$, são reais. Para cada autovalor de energia há autovetores \vec{u}_i associados ao movimento vibracional dos átomos. E, tais autovetores satisfazem a condição de ortogonalidade e a relação de completeza [35, 39]:

$$\begin{aligned} \sum_i (\vec{u}_{i,\vec{k}}^m)^* \cdot \vec{u}_{i,\vec{k}}^m &= \mathbf{d}_{mm'} \\ \sum_j (\vec{u}_{aj,\vec{k}}^m)^* \cdot \vec{u}_{aj,\vec{k}}^m &= \mathbf{d}_{ij} \mathbf{d}_{aa'} \end{aligned} \quad (2.25)$$

Desta forma, na aproximação harmônica, os fônons não interagem entre si, uma vez que a interação fônon – fônon estaria contida em termos de maiores ordens na expansão (2.12).

2.3- Aproximação Hartree-Fock

Utilizando a Aproximação de Born e Oppenheimer, descrita na seção 2.1, damos o primeiro passo na simplificação da equação (2.3) para sistemas de muitos corpos. Outra forma de torná-la ainda mais simples, é usar um novo sistema de unidades, conhecido como Unidades Atômicas. Neste sistema, a distância é medida em unidades de raios de Bohr, a_0 , definido como [44]:

$$a_0 = \frac{h^2}{(4\mathbf{p}^2 m e^2)} \quad (2.26)$$

As coordenadas (x, y, z) são redefinidas de forma a constituírem um sistema adimensional (x',y',z'), tal que

$$x' = \frac{x}{a_0}, \text{ etc} \quad (2.27)$$

A unidade de energia é definida de forma a expressar a força de repulsão coulombiana entre dois elétrons separados pela distância de 1 Bohr, denominada Hartree, e definida por:

$$E_H = \frac{e^2}{a_0} \quad (2.28)$$

Assim, as novas energias serão obtidas por:

$$E' = \frac{E}{E_H} \quad (2.29)$$

Utilizando as aproximações anteriores, o Hamiltoniano do sistema para o qual queremos solucionar a equação de Schrödinger torna-se:

$$\hat{H}^{elec'} = -\frac{1}{2} \sum_i^{\bar{e}} (\nabla'^2) - \sum_i^{\bar{e}} \sum_s^{nucleo} \left(\frac{Z_s}{r'_{is}} \right) + \sum_{i<j} \sum \left(\frac{1}{r'_{ij}} \right) + \sum_{S<T}^{nucleo} \left(\frac{Z_{ST}}{R'_{ST}} \right) \quad (2.30)$$

2.3.1- Teoria do Orbital Molecular

O método de Hartree-Fock (HF) pode ser baseado na Teoria do Orbital Molecular (MO). Nesta teoria, a função de onda, Ψ , é aproximada por um determinante de Slater [44].

Para sistemas multieletrônicos, em um mesmo orbital não pode existir mais do que dois elétrons, sendo que ambos apresentam diferentes valores de spins, pois estes obedecem ao Princípio de Pauli [44]. Assim, para um sistemas de n elétrons (n sendo um número par de elétrons) ocupando $n/2$ orbitais podemos rescrever a função de onda como:

$$\Psi = (n!)^{-1/2} \begin{bmatrix} \mathbf{y}_1(1)\mathbf{a}(1) & \mathbf{y}_1(1)\mathbf{b}(1) & \mathbf{y}_2(1)\mathbf{a}(1) & \cdots & \mathbf{y}_{n/2}(1)\mathbf{b}(1) \\ \mathbf{y}_1(2)\mathbf{a}(2) & \mathbf{y}_1(2)\mathbf{b}(2) & \mathbf{y}_2(2)\mathbf{a}(2) & \cdots & \mathbf{y}_{n/2}(2)\mathbf{b}(2) \\ & & & \vdots & \\ \mathbf{y}_1(n)\mathbf{a}(n) & \mathbf{y}_1(n)\mathbf{b}(n) & \mathbf{y}_2(n)\mathbf{a}(n) & \cdots & \mathbf{y}_{n/2}(n)\mathbf{b}(n) \end{bmatrix} \quad (2.31)$$

Assim, ψ_i pode ser escrita como combinações lineares de N funções MO's:

$$\mathbf{y}_i = \sum_{m=1}^N c_m \mathbf{f}_m, \quad (2.32)$$

sendo que c_m são os coeficientes da expansão do MO e \mathbf{f}_m são as funções de base utilizadas para expandir \mathbf{y}_i . Usaremos, a partir daqui, a notação de letras gregas para as funções de base, e as romanas para os orbitais moleculares.

Na equação (2.32), podemos utilizar o número de funções de base N , suficiente apenas para acomodar a quantidade de elétrons do sistema estudado. Porém, sendo N maior

que o número de elétrons a ser descrito teremos uma maior quantidade de coeficientes $c_{\mu i}$ a serem ajustados no procedimento variacional e conseqüente melhora no resultado MO. O limite de acréscimo de N é conhecido como Limite HF, e representa o melhor resultado que pode ser obtido através de uma configuração eletrônica única. Todavia, com este limite, temos a descrição incompleta da correlação entre os movimentos eletrônicos, que é a principal deficiência deste método.

2.3.2- Expansão em Funções de Base

Enquanto que, para cálculos atômicos, as equações de HF podiam ser resolvidas numericamente, para moléculas, este mesmo procedimento demonstrava ser computacionalmente inadequado, devido, entre outros fatores, à perda da simetria esférica. Desta forma, para aplicações práticas das funções de onda escritas na forma de determinante único faz-se necessário expressarmos os orbitais moleculares como combinações lineares de N funções de um elétron, denominadas de funções de base (como descrito na seção 2.3.1). A primeira tentativa de solucionar tal problema e que tornou-se amplamente difundida e aplicada para cálculos de propriedades eletrônicas de qualquer sistema imaginável, foi o método proposto por Roothaan [44]. Ele sugeriu que funções utilizadas para representar os orbitais moleculares fossem obtidas em termos de funções que representassem os orbitais atômicos. Se considerarmos que os orbitais atômicos de sistemas multieletrônicos são funções aproximadas, a mesma idéia poderia ser utilizada para construí-los através de funções matemáticas que permitissem, computacionalmente, cálculos de propriedades atômicas e moleculares. Esta versão aproximada da teoria do MO ficou conhecido como método de combinação linear de orbitais atômicos – LCAO. Desta forma, o problema de encontrarmos ψ_i se reduz a obter um conjunto N de coeficientes lineares que juntamente com um conjunto ϕ_{μ} representam o orbital molecular.

Para tornar o procedimento descrito pela (2.32) o mais geral possível, é conveniente fornecer um conjunto de funções de base bem definido para qualquer configuração nuclear. Os dois tipos de funções de base que são mais utilizadas são i) os orbitais atômicos de

Slater – STOs e ii) funções de base do tipo Gaussianas. Os STO's foram um dos primeiros casos de funções de base bem sucedidas, no sentido de simplificar a determinação das integrais de energia. Os orbitais de Slater apresentam a parte radial descrita por funções exponenciais. O conjunto de funções de base STO é inconveniente para aproximações numéricas, e seu uso em cálculos utilizando a aproximação MO tem sido limitado.

Funções de base do tipo Gaussianas, assim como as funções de base do tipo Slater, não permitem um cálculo analítico e rápido das integrais de dois elétrons de mais de um centro ou ainda integrais de atração nuclear de três centros. As funções de base do tipo gaussianas foram introduzidas por Boys [44]. Elas não representam orbitais atômicos tão bem quanto os STOs, porém podemos, com elas, calcular as integrais envolvidas nos procedimentos computacionais, de forma analítica.

As funções de base do tipo gaussianas são formadas por produtos de potências de x , y e z multiplicadas por funções do tipo $e^{(-ar^2)}$, onde a constante \mathbf{a} descreve a extensão radial dos orbitais representados. Na forma normalizada, o orbital s , é representado por:

$$g_s(\mathbf{a}, r) = \left(\frac{2\mathbf{a}}{\pi} \right)^{3/4} e^{(-ar^2)} \quad (2.33)$$

Uma das principais vantagens das funções de base tipo gaussianas, é a facilidade computacional que permitem, quando comparadas aos STO's. No programa Gaussian 94 [36] estão implementadas várias bases tipo gaussianas diferentes, que permitem cálculos nos diversos níveis de sofisticação, precisão e custo.

2.3.2.1- Conjunto de Funções de Base Mínimo

O conjunto de funções de base mínimo é formado por funções gaussianas centrada no núcleo atômico e sua quantidade é somente a necessária para a acomodação dos elétrons do sistema a ser descrito. Os átomos de hidrogênio e hélio, por exemplo, são descritos com uma função simples tipo s .

i) **O Conjunto de Funções de Base Mínimo STO-KG: o conjunto de função de base STO-3G**

A série do conjunto de funções de base STO-KG consiste da expansão de orbitais atômicos do tipo Slater [44], (STO's), com expoentes modificados a fim de descrever corretamente as moléculas em termos de K funções gaussianas:

$$\mathbf{f}_{nl}(\mathbf{z} = 1, r) = \sum_{K=1}^K d_{nl,K} g_l(\mathbf{a}_{n,K}, r) \quad (2.34)$$

onde n e l definem o número quântico principal e número quântico angular, respectivamente; \mathbf{a} são os expoentes gaussianos e d são os coeficientes da expansão linear. Ambos, \mathbf{a} e d , são determinados por minimização, realizada de forma simultânea para todas as expansões com um valor específico de n .

Duas características importantes do conjunto de funções de base STO-KG são: i) os orbitais de Slater do tipo $2s$, $3s$, $4s$, $5s$, $3p$, $4p$ e $5p$ são expressos como funções gaussianas de ordem zero. Apenas o orbital $4d$ é expresso em função gaussiana de segunda ordem e ii) as expansões de funções atômicas de mesmo número quântico principal (n) geralmente são realizadas com gaussianas de mesmo expoente \mathbf{a} .

2.3.2.2- Conjunto de Funções de Base Estendidas

Na tentativa de diminuir erros implícitos do conjunto de funções de base mínimo, causado por uso de gaussianas com expoentes fixos e apenas uma função para descrição da região dos elétrons de valência, costuma-se destinar duas ou mais funções de base de valência para cada tipo de simetria de orbital (s , p , d ,...) e, conseqüentemente, produzir melhoras na descrição da extensão radial dos orbitais. Para tal, podemos, por exemplo, combinar duas funções de valência tipo s : uma altamente contraída e outra mais difusa. Ambas são ajustadas de forma a produzir uma função s que tem limites radiais situados entre a função contraída e a difusa. Os mesmos argumentos aplicam-se às funções de maiores números quânticos, sendo que o peso na contribuição das gaussianas é ajustado variacionalmente.

Outro problema do conjunto de funções de base mínimo se refere à anisotropia encontrada em alguns ambientes moleculares. Uma atitude razoável visando superar tal

dificuldade consiste na adição, ao conjunto de funções de base mínimo, de mais funções de base na região de valência (tipo p e tipo d). Com isso, podemos descrever ligações σ com a adição de funções p_x que produzam uma função altamente contraída. Da mesma forma, numa ligação π , podemos adicionar duas funções p_y e p_z , produzindo um orbital π mais difuso.

O conjunto de funções de base formada pelo dobro do conjunto de funções de base mínimo é denominado de funções de base do tipo “*double-zeta*”. Resulta de uma extensão do conjunto mínimo, no qual dobra-se o número de funções utilizadas na descrição da região de valência do sistema molecular ou atômico. Este procedimento é denominado de “*split-valence-shell*”.

b) O Conjunto de Funções de Base “*split-valence*” 6-21G e 3-21G

No conjunto de funções de base 6-21G, cada orbital atômico interno é representado por 6 gaussianas primitivas e os orbitais de valência por duas e uma gaussianas, respectivamente. Do mesmo modo o conjunto 3-21G, os orbitais internos são representados com 3 gaussianas e os de valência com duas, e uma, gaussianas, respectivamente.

c) Representações de maior “*split-valence*”: 6-31G

No conjunto de funções de base 6-31G, utiliza-se de 6 gaussianas primitivas para descrição dos orbitais atômicos internos, e consta de 3, e 1, gaussianas, respectivamente, para descrição dos orbitais de valência.

2.3.2.3- Conjunto de Funções de Base Polarizadas

Até este ponto, em nossas discussões, o conjunto de funções de base do tipo gaussianas eram centradas nos núcleos atômicos. Entretanto, evidências sugerem que esta descrição produz resultados irreais para moléculas altamente polares e para compostos

contendo anéis (compostos cíclicos, por exemplo). Podemos solucionar tais problemas realizando a inclusão de funções de base com números quânticos angulares maiores, permitindo, desse modo, que a carga eletrônica sofra um deslocamento em relação à posição nuclear. Com isto, o átomo de hidrogênio passa a ser descrito por funções tipo s e tipo p .

O conjunto de funções de base, incorporando funções com número quântico angular maior que o necessário para descrever um átomo, ou molécula, em seu estado eletrônico fundamental é denominado de conjunto de funções de base polarizado.

d) O Conjunto de Funções de Base polarizadas 6-31G* e 6-31G**

Este é o mais simples conjunto de funções de base polarizadas e foi proposto por Hariharan e Pople [44]. Ele é construído pela adição de seis gaussianas primitivas de segunda ordem, tipo d , ao conjunto de função de base 6-31G. Já o conjunto 6-31G** é construído como o 6-31G*, e difere pela adição de gaussianas tipo p .

O maior conjunto de função de base possível no programa Gaussian [36] é a “triple-zeta” 6-311G**, sendo suplementada por um conjunto de cinco gaussianas tipo d .

2.3.3- O Procedimento Variacional e o Método de Hartree-Fock

Após a escolha do conjunto de funções de base a ser utilizado para expandir \mathbf{y}_i , é necessário obtermos os coeficiente c_m da expansão descrita pela equação (2.32). Para desempenhar tal tarefa, utilizaremos a teoria de Hartree-Fock, que é baseada no método variacional.

Sendo Φ , uma função antissimétrica e normalizada das coordenadas eletrônicas, o valor esperado para a energia do sistema pode ser obtido pela integral, em todo o espaço, sobre todas as coordenadas eletrônicas, dada por:

$$E' = \int \Phi^* \hat{H} \Phi dt \quad (2.35)$$

Uma vez que Φ é uma função de onda escrita com base na aproximação do MO, E' é sempre maior que E (energia associada a função de onda eletrônica escrita de forma exata). Nosso objetivo é utilizar o método variacional para determinar E' que mais se aproxime da energia exata E , lembrando sempre que Φ está sendo escrita na forma de um único determinante, e que foi expandida em um conjunto de funções de base ϕ .

O procedimento variacional nos possibilita ajustar os melhores coeficientes c_m na equação (2.32) e assim obter a minimização de E' . A equação variacional pode ser escrita como:

$$\frac{\partial E'}{\partial c_m} = 0 \quad (2.36)$$

Vamos analisar as equações de (2.35) e (2.36) para sistemas multieletrônicos os quais exibem camada fechada e camada aberta em seu estado fundamental.

2.3.3.1- Sistemas de camada fechada

Para sistemas de camada fechada, a condição variacional expressa (2.36) produz um conjunto de equações algébricas para c_m . Elas foram obtidas independentemente por Roothaan e Hall [44] da equação (2.31) e são conhecidas como Equações de Hartree-Fock-Roothaan-Hall (HFRH):

$$\sum_{n=1}^N (F_{mn} - \mathbf{e}_i S_{mn}) c_n = 0 \quad \mu=1,2,\dots,N \quad (2.37)$$

cuja condição de normalização é dada por:

$$\sum_{m=1}^N \sum_{n=1}^N c_m^* S_{mn} c_n = 1, \quad (2.38)$$

onde \mathbf{e}_i representa a energia de um elétron no orbital \mathbf{y}_i ; S_{mn} representa os elementos da matriz de superposição de dimensões $N \times N$ cuja os elementos são escritos como:

$$S_{mn} = \int \mathbf{f}_m^*(1) \mathbf{f}_n(1) dv_1, \quad (2.39)$$

e $F_{\mathbf{m}\mathbf{m}}$ representa os elementos de uma outra matriz $N \times N$ denominada de matriz de Fock obtidos pela seguinte expressão:

$$F_{\mathbf{m}\mathbf{m}} = H_{\mathbf{m}\mathbf{m}}^{core} + \sum_{I=1}^N \sum_{s=1}^N P_{Is} \left[\langle \mathbf{m}\mathbf{l} | \mathbf{n}\mathbf{s} \rangle - \frac{1}{2} \langle \mathbf{m}\mathbf{l} | \mathbf{n}\mathbf{s} \rangle \right]. \quad (2.40)$$

O hamiltoniano da equação acima é uma matriz que contém a energia da interação de um único elétron em um campo nuclear (ou seja, a interação de um elétron com prótons e neutrons, sem a interferência de outros elétrons). Seus elementos são dados por:

$$H_{\mathbf{m}\mathbf{m}}^{core} = \int \mathbf{f}_{\mathbf{m}}^*(1) \hat{H}^{core}(1) \mathbf{f}_{\mathbf{n}}(1) dv_1$$

$$\hat{H}^{core}(1) = -\frac{1}{2} (\nabla^2) - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (2.41)$$

Onde Z_A é o número atômico do átomo A e o somatório é realizado para tomar em conta todos os átomos.

Na equação (2.40), a integral $\langle \mathbf{m}\mathbf{l} | \mathbf{n}\mathbf{s} \rangle$ expressa a repulsão entre dois elétrons e vale:

$$\langle \mathbf{m}\mathbf{l} | \mathbf{n}\mathbf{s} \rangle = \iint \mathbf{f}_{\mathbf{m}}^*(1) \mathbf{f}_{\mathbf{n}}(1) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \mathbf{f}_{\mathbf{l}}^*(1) \mathbf{f}_{\mathbf{s}}(1) dv_1 dv_2. \quad (2.42)$$

Na equação (2.40) a integral anterior é multiplicada por elementos da matriz densidade de um elétron, P_{Is} , que vale

$$P_{Is} = 2 \sum_{i=1}^{occ} c_{Ii}^* c_{si}, \quad (2.43)$$

onde o somatório é realizado sobre os orbitais moleculares ocupados.

Desta forma a energia eletrônica do sistema é:

$$E^e = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{m}=1}^N \sum_{\mathbf{n}=1}^N P_{\mathbf{m}\mathbf{n}} (F_{\mathbf{m}\mathbf{m}} + H_{\mathbf{m}\mathbf{m}}^{core}) \quad (2.44)$$

que, ao ser adicionada com a energia de repulsão entre os núcleos, E^{nr} ,

$$E^{nr} = \sum_{S < T} \frac{Z_S Z_T e^2}{|\bar{R}_S - \bar{R}_T|}, \quad (2.45)$$

nos fornece a energia total HF para o estado fundamental do sistema multieletrônico com número par de elétrons.

Podemos notar que a equação (2.37), conhecida como equação de HFRH, é não-linear, uma vez que esta depende da matriz de Fock dada pela equação (2.40) que, por sua vez, tem como incógnita os coeficientes da expansão do orbital molecular, c_m , através da equação (2.43). Com isto, resolver a (2.37) é um processo iterativo, sendo que os orbitais moleculares são derivados de seus potenciais efetivos. Este procedimento é, freqüentemente, denominado de teoria de campo auto-consistente, conhecido como SCF (“self-consistent-field”).

2.3.3.2 Sistemas de camada aberta

Em sistemas multieletrônicos coexistem orbitais totalmente ocupados, parcialmente ocupados e desocupados. Como esta situação difere da encontrada no item anterior, torna-se necessário realizar modificações nas equações de HFRH a fim de adequá-las à nova realidade.

É de uso comum em sistemas de camada aberta uma modificação da teoria do MO chamada de teoria UHF (“spin-unrestricted Hartree-Fock”). Nesta abordagem elétrons de componentes de spin α e β são descritos por funções espaciais diferentes, designadas por ψ_i^α e ψ_i^β . Assim, a configuração eletrônica de um sistema de cinco elétrons nesta aproximação é:

$$(\mathbf{y}_1^a)(\mathbf{y}_1^b)(\mathbf{y}_2^a)(\mathbf{y}_2^b)(\mathbf{y}_3^a) \quad (2.46)$$

Da inspeção da equação anterior, constatamos ao analisar o orbital 1, que este é descrito por duas funções espaciais diferentes, fato que não ocorre em sistemas de camada fechada (que podem ser aproximados pela teoria RHF: “*spin-restricted Hartree-Fock*”). Concluimos que a aproximação RHF constituem um caso especial da teoria UHF e assim sendo, esta última deve produzir energias otimizadas menores que a primeira.

Na teoria UHF, os orbitais moleculares são definidos por dois conjuntos de coeficientes:

$$\mathbf{y}_i^a = \sum_{m=1}^N c_m^a \mathbf{f}_m \quad \text{e} \quad \mathbf{y}_i^b = \sum_{m=1}^N c_m^b \mathbf{f}_m \quad (2.47)$$

Na (2.47) os coeficientes são variados independentemente, levando à generalização UHF das equações de HFRH [44], que ficam dadas por:

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^N (F_{\mathbf{m}}^a - \mathbf{e}_i^a S_{\mathbf{m}}) c_{\mathbf{m}}^a &= 0 \\ \sum_{n=1}^N (F_{\mathbf{m}}^b - \mathbf{e}_i^b S_{\mathbf{m}}) c_{\mathbf{m}}^b &= 0 \end{aligned} \quad \mu=1,2,\dots,N \quad (2.48)$$

Com as duas matrizes de Fock definidas por:

$$\begin{aligned} F_{\mathbf{m}}^a &= H_{\mathbf{m}}^{\text{core}} + \sum_{I=1}^N \sum_{s=1}^N [(P_{Is}^a + P_{Is}^b) \langle \mathbf{m} \mathbf{m} | \mathbf{1} \mathbf{s} \rangle - P_{Is}^a \langle \mathbf{m} \mathbf{l} | \mathbf{n} \mathbf{s} \rangle] \\ F_{\mathbf{m}}^b &= H_{\mathbf{m}}^{\text{core}} + \sum_{I=1}^N \sum_{s=1}^N [(P_{Is}^a + P_{Is}^b) \langle \mathbf{m} \mathbf{m} | \mathbf{1} \mathbf{s} \rangle - P_{Is}^b \langle \mathbf{m} \mathbf{l} | \mathbf{n} \mathbf{s} \rangle] \end{aligned} \quad (2.49)$$

Sendo que a matriz densidade é escrita como:

$$\begin{aligned} P_{\mathbf{m}}^a &= \sum_{i=1}^{\text{aocc}} c_{\mathbf{m}}^{a*} c_{\mathbf{m}}^a \\ P_{\mathbf{m}}^b &= \sum_{i=1}^{\text{bocc}} c_{\mathbf{m}}^{b*} c_{\mathbf{m}}^b \end{aligned} \quad (2.50)$$

As integrais descritas pela matriz de overlap, $S_{\mathbf{m}}$, pelo hamiltoniano do “core”, $H_{\mathbf{m}}^{\text{core}}$, e pela integral de repulsão de dois elétrons, $\langle \mathbf{m} \mathbf{l} | \mathbf{n} \mathbf{s} \rangle$, são as mesmas descritas pelas equações (2.39), (2.40) e (2.41), uma vez que estas só dependem das funções de base.

Segundo Pulay [45], a geometria de equilíbrio Hartree-Fock, pode ser determinada pela diferenciação analítica da energia total, ou seja, a força agindo na direção q_i é calculada. A geometria de equilíbrio é determinada, permitindo-se a relaxação das coordenadas nucleares, até que as forças líquidas se anulem. Descreveremos este método com mais detalhes na seção 2.3.5.

2.3.4- Análise Populacional de Mulliken

A função densidade eletrônica, ou função distribuição da probabilidade eletrônica, $\mathbf{r}(\vec{r})$, é uma função definida de tal forma que $\mathbf{r}(\vec{r})d\vec{r}$ é a probabilidade de se encontrar um elétron em um volume infinitesimal, $d\vec{r}$, em algum ponto do espaço, \vec{r} . Da condição de normalização, temos:

$$\int \mathbf{r}(\vec{r})d\vec{r} = n, \quad (2.51)$$

sendo n o número total de elétrons. Para funções de onda escritas na forma de um único determinante e expandidas em um conjunto de N funções de base, ϕ_μ , $\mathbf{r}(\vec{r})$ é dada por:

$$\mathbf{r}(\vec{r}) = \sum_m^N \sum_n^N P_{mn} \mathbf{f}_m \mathbf{f}_n, \quad (2.52)$$

sendo $P_{\mu\nu}$ elementos da matriz densidade (2.43).

É comum definir, por exemplo, uma carga eletrônica total em um átomo, ou em uma molécula, e esta ser interpretada, quantitativamente, como a habilidade daquele átomo em retirar ou ceder elétron para a formação molecular. A sugestão de introduzir tal conceito, tendo como ponto de partida a matriz densidade, foi feita por Mulliken [44] e denomina-se Análise Populacional de Mulliken.

Ao integrarmos a equação (2.52), temos:

$$\int \mathbf{r}(\vec{r})d\vec{r} = \sum_m^N \sum_n^N P_{mn} S_{mn} = n \quad (2.53)$$

onde $S_{\mu\nu}$ é a matriz de superposição entre as funções de base dada pela (2.39). A contagem do número total de elétrons, n , é composta de termos individuais $P_{\mu\nu}S_{\mu\nu}$. Como consequência da normalização das funções de base, ϕ_μ , ou seja, $S_{\mu\mu}=1$, os termos na diagonal da (2.53) são exatamente $P_{\mu\mu}$, e representa o número de elétrons diretamente associados com a função de base ϕ_μ , e denominada *população líquida* de ϕ_μ . Os elementos fora da diagonal da (2.53) ocorrem em pares $P_{\mu\nu}S_{\mu\nu}$ $P_{\nu\mu}S_{\nu\mu}$, e apresentam a mesma magnitude. Esta soma se refere a fração de elétrons que se encontram em orbitais

superpostos e se associam às duas funções de base distintas, denominando-se *população de superposição*:

$$Q_{\mu\nu} = 2P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \quad (\mu \neq \nu). \quad (2.54)$$

Uma forma de se realizar a distribuição de carga total é dividindo as populações de superposição, $Q_{\mu\nu}$, em duas partes iguais entre ϕ_μ e ϕ_ν e adicionar a cada uma delas a metade da população líquida, $P_{\mu\mu}$ e $P_{\nu\nu}$. A distribuição de carga para ϕ_μ , por exemplo, é:

$$q_m = P_{\mu\mu} + \sum_{m \neq \nu} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu}, \quad (2.55)$$

e é chamada de *população “bruta”*. A soma da população “bruta” para todas as funções de base ϕ_μ é igual a quantidade de elétrons n . Ou:

$$\sum_m^N q_m = n \quad (2.56)$$

O esquema de divisão da carga eletrônica apresentado anteriormente é particular e não é único. A escolha da divisão de $Q_{\mu\nu}$, em contribuições iguais para ϕ_μ e ϕ_ν , é arbitrária.

Da (2.55) podemos definir a população “bruta” atômica como:

$$q_A = \sum_m^A q_m \quad (2.57)$$

Estamos supondo que as funções de base são centradas no átomo A e que a soma da população atômica “bruta” inclui a população eletrônica total. Finalmente, a carga atômica total em A é dada por: $Z_A - q_A$ (Z_A : número atômico do átomo A). A carga atômica total é nula para as moléculas neutras, +1 para cátions, e assim por diante.

A população total de superposição entre um átomo A e um átomo B pode ser similarmente definida por:

$$q_{AB} = \sum_m^A \sum_n^B Q_{mn}. \quad (2.58)$$

A população total de superposição fornece informações quantitativas sobre a ligação entre os átomos A e B: um valor positivo e grande para q_{AB} indica a existência de uma população eletrônica significativa na região entre A e B e está geralmente associada a uma ligação forte. De forma semelhante, um valor significativamente negativo para q_{AB} indica uma região antiligante.

2.3.5- Frequências Vibracionais

Cálculos dos modos normais de vibração tem tido destaques, pois são importantes na caracterização da superfície de energia potencial das moléculas, além de checar as suas posições de equilíbrio. Estes cálculos podem ser usados para:

- i) caracterização de pontos estacionários na superfície de energia potencial, ou seja, distinção de mínimos locais (com frequências reais) dos pontos de sela (com frequências imaginárias);
- ii) obtenção de informações sobre estabilidade e tempo de vida moleculares (indicados por uma única linha de infravermelho) e, finalmente,
- iii) providenciam informações sobre propriedades termodinâmicas de moléculas estáveis através da mecânica estatística.

A energia total de uma molécula, constituída de N átomos, próxima à estrutura de equilíbrio, pode ser escrita como:

$$E = T + V = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \dot{q}_i^2 + V_{eq} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_{eq} q_i q_j \quad (2.59)$$

$$\text{na qual: } q_i = M_i^{1/2} (x_i - x_{i,eq}), \quad (2.60)$$

onde x_i representa o deslocamento do núcleo em relação ao equilíbrio, $x_{i,eq}$; M_i representa as massas nucleares e V_{eq} é a energia nuclear da configuração de equilíbrio.

A equação (2.59) representa a expansão da energia vibracional em uma série de potências, truncada em segunda ordem [44, 47]. Para este tipo sistema, a equação clássica do movimento é:

$$\ddot{q}_j = - \sum_{i=1}^{3N} f_{ij} q_i, \quad j = 1, 2, \dots, 3N \quad (2.61)$$

O termo f_{ij} é a derivada segunda da energia potencial em relação a q_i e q_j , avaliadas na configuração nuclear de equilíbrio. O termo f_{ij} é denominado de constante de força quadrática, e é dado por:

$$f_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_{eq} \quad (2.62)$$

A equação (2.61) pode ser resolvida por métodos padronizados e produzem $3N$ modos normais de vibração. Destes modos, seis apresentarão frequências aproximadamente nulas, uma vez que, referem-se às rotações e translações associadas aos sistemas moleculares.

Tem havido considerável esforço no desenvolvimento de métodos para cálculo *ab-initio* de constantes de força. Há três métodos de cálculo que se diferem na maneira em que as diferenciações em (2.62) são realizadas, ou seja,

- i) numericamente duas vezes;
- ii) analiticamente duas vezes e
- iii) primeiro analiticamente e então numericamente.

Segundo Pulay [45], o método iii), ou o método da força, deveria ser usado para cálculos "ab-inito" de constantes de força e geometria de equilíbrio. Neste método, primeiro, a energia é diferenciada analiticamente, isto é, a força agindo na direção q_i é dada por:

$$f_i = -\frac{\partial E}{\partial q_i}. \quad (2.63)$$

A geometria de equilíbrio é determinada, permitindo-se a relaxação das coordenadas dos núcleos, até que as forças entre estes núcleos se anulem. A constante de força f_{ij} , é então determinada numericamente, executando-se cálculos para diferentes q_j s próximos à configuração de equilíbrio. O método da força apresenta as seguintes vantagens:

- i) todas as constantes de força f_{ij} ($i= 1, 2, \dots, n$; j fixo) podem ser obtidas variando somente as coordenadas q_j ;
- ii) o método é, numericamente, muito mais preciso que o método i), porque envolve somente uma diferenciação numérica;
- iii) a dependência da variação dos parâmetros nas coordenadas nucleares não é incluída nas fórmulas, tornando-as bastante simples e
- iv) o método torna possível um rápido procedimento de iteração para determinar a configuração nuclear de equilíbrio, consistindo um dos seus aspectos mais interessantes.

Nos cálculos de frequências vibracionais, é possível obter as intensidades das atividades em Raman e Infravermelho, associada a cada um dos $3N$ modos normais de vibração. Desde que o momento de dipolo μ da molécula, ou uma das suas três

componentes, possa oscilar com a mesma frequência de uma radiação incidente, a molécula absorverá esta radiação, gerando espectro em Infravermelho [48]. A transição entre dois estados pode ser escrita como:

$$\mathbf{m}_{mn} = \int \mathbf{y}_m \mathbf{m} \mathbf{y}_n dt. \quad (2.64)$$

Os valores destas integrais determinam a intensidade no infravermelho, que é proporcional à probabilidade de transição. Expandindo a integral (2.64) em série de Taylor, temos:

$$\mathbf{m}_{mn} = \mathbf{m}_0 \int \mathbf{y}_m \mathbf{y}_n dt + \left(\frac{d\mathbf{m}}{dq} \right)_0 \int \mathbf{y}_m q \mathbf{y}_n dt \quad (2.65)$$

Como o primeiro termo na equação (2.65) é nulo, devido a ortogonalidade da função de onda, para observarmos absorção no Infravermelho, o segundo termo deve ser diferente de zero. Para que o segundo termo seja diferente de zero, é necessário que obedeça às seguintes condições:

- i) $\left(\frac{d\mathbf{m}}{dq} \right)_0 \neq 0$, ou seja, que haja uma variação do momento de dipolo para pequenos deslocamentos dos átomos da posição de equilíbrio,
- ii) $\int \mathbf{y}_m q \mathbf{y}_n dt \neq 0$, ou seja, o produto $\mathbf{y}_m q \mathbf{y}_n$ deve ser uma função par. Como q é função ímpar, é necessário que o produto $\mathbf{y}_m \mathbf{y}_n$ seja também uma função ímpar, isto é, as duas funções de onda devem ter paridades diferentes.

Como descrevemos no Apêndice B, \mathbf{m} (ou uma de suas componentes) se transforma por uma operação de simetria R, da mesma forma que x, y e z. As intensidades de Infravermelho são obtidas através do cálculo das derivadas de dipolo, ou seja, as derivadas da energia em relação às coordenadas nucleares e, posteriormente, em relação ao campo elétrico, como descrito por Yamaguchi *et al* [48].

A atividade no Raman [49] está ligada ao momento de dipolo induzido na molécula pelo campo elétrico da radiação, diferentemente da atividade em Infravermelho, na qual se considera o momento dipolar intrínseco, ou melhor, a variação deste momento com a vibração. O momento dipolo induzido oscila com superposição de frequências e pode ser escrito como: $\vec{P} = \mathbf{a}\vec{E}$, sendo \mathbf{a} a polarizabilidade da molécula, e \vec{E} o vetor do campo elétrico da radiação incidente. Para cada transição, entre os estados vibracionais m e n , devem ser consideradas as componentes $(\alpha_{ij})_{mn}$, onde i e j são x, y ou z. Para haver

atividade no Raman, pelo menos uma das componentes da integral, $(\mathbf{a}_{ij})_{mn} = \int \mathbf{y}_m \mathbf{a}_{ij} \mathbf{y}_n dt$, deve ser diferente de zero. Logo, baseado em expansão de Taylor, podemos escrever:

$$\mathbf{a}_{mn} = \mathbf{a}_0 \int \mathbf{y}_m \mathbf{y}_n dt + \left(\frac{d\mathbf{a}}{dq} \right)_0 \int \mathbf{y}_m q \mathbf{y}_n dt. \quad (2.66)$$

Na atividade Raman, os estados vibracionais m e n são diferentes e a primeira integral do segundo membro da equação (2.66) é sempre igual a zero, devido a ortogonalidade das funções de onda. Para o segundo termo ser diferente de zero, é necessário que sejam satisfeitas duas condições:

- i) $\left(\frac{d\mathbf{a}}{dq} \right)_0 \neq 0$, ou seja, deve haver variação da polarizabilidade com a vibração em torno da posição de equilíbrio e
- ii) $\int \mathbf{y}_m q \mathbf{y}_n dt \neq 0$, isto é, as condições a serem satisfeitas pelo produto $\mathbf{y}_m q \mathbf{y}_n$ são as mesmas descritas para a atividade no Infravermelho.

Como descrito no Apêndice B, \mathbf{a} (ou uma de suas componentes) transforma-se por uma operação de simetria, R , da mesma forma que x^2 , y^2 , z^2 , xy , xz e yz . As intensidades de Raman são obtidas analiticamente, pela derivada primeira da polarizabilidade em relação às coordenadas nucleares. Contudo, a polarizabilidade é a derivada segunda da energia com respeito a um campo elétrico aplicado. Assim, as intensidades Raman são obtidas pela derivada terceira, como descrito por Frisch *et al* [49].

2.4- A Teoria do Funcional Densidade

A Teoria do Funcional Densidade – DFT (“Density-Functional Theory”) é usada para estados fundamentais de sistemas eletrônicos há 40 anos [50]. Ela permite uma grande simplificação conceitual no problema quântico de obter as propriedades do estado fundamental de um sistema de elétrons interagentes. Ao invés da descrição tradicional, que é baseada na função de onda, esta descrição é simplificada em termos da densidade de carga eletrônica.

Considere um sistema de N elétrons interagentes confinados em uma caixa, e se movendo sob a influência de um potencial externo, $V(\vec{r})$. A DFT reformula este problema em termos da densidade eletrônica, $n(\vec{r})$, e de um funcional universal dependente da densidade $F[n(\vec{r})]$, tal que o funcional da energia seja [51]:

$$E[n(\vec{r})] = F[n(\vec{r})] + \int n(\vec{r})V(\vec{r})d\vec{r}, \quad (2.67)$$

sendo o mínimo deste funcional a energia do estado fundamental, com a imposição de que a integral de $n(\vec{r})$ seja igual ao número total de elétrons do sistema considerado. Este é o Teorema de Hohenberg-Kohn (HK) [51]. Este teorema nos diz que, para um sistema com um número arbitrário de elétrons que interagem entre si sob ação de um potencial externo, $V(\vec{r})$, em um estado fundamental não-degenerado, a densidade do estado fundamental, $n(\vec{r})$, determina distintamente o potencial $V(\vec{r})$ (a menos de uma constante aditiva). Como conseqüência, podemos afirmar que todas as propriedades do estado fundamental do sistema de elétrons interagentes são perfeitamente determinadas pela densidade de carga eletrônica.

Desde que Ψ seja um funcional de $n(\vec{r})$, podemos definir que:

$$F[n(\vec{r})] = (\Psi_{n(\vec{r})}(T + U)\Psi_{n(\vec{r})}) \quad (2.68)$$

com T e U designando os operadores energia cinética e de repulsão Coulombiana, respectivamente.

Dois problemas dificultam a aplicação direta do resultado simples que obtivemos no teorema de HK, (2.67) [52]:

- (a) a forma de $F[n(\vec{r})]$ é desconhecida e
- (b) as condições impostas para a função $n(\vec{r})$, a fim de que se torne adequada para descrever o estado fundamental de um sistema de vários elétrons, que são caracterizadas de forma incompleta.

O problema descrito no item (b), geralmente se resolve pela imposição de uma normalização da densidade de carga, com o uso de um multiplicador de Lagrange. Todavia, as considerações realizadas em (a) podem ser determinadas pelo mapeamento do sistema em um outro sistema de elétrons não-interagentes, como relatado por Kohn e Sham em 1965 [53].

Do teorema de HK, obtemos todas as informações sobre as propriedades dos sistemas de eletrons que interagem entre si, através de $n(\vec{r})$, independente da forma precisa da interação entre eles. Em particular, quando a força de interação eletrôn-eletrôn desaparece, $F[n(\vec{r})]$ define a energia cinética do estado fundamental de um sistema de eletrons independentes, como um funcional da distribuição de densidade de carga eletrônica do estado fundamental, $T_0[n(\vec{r})]$. Este fato foi utilizado por Kohn e Sham [53] para transformar o problema de muitos corpos, agindo uns sobre os outros, em um sistema equivalente de partículas que não interagem entre si. Para isso, $F[n(\vec{r})]$ deve ser reescrito como:

$$F[n(\vec{r})] = T_0[n(\vec{r})] + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[n(\vec{r})], \quad (2.69)$$

onde $T_0[n(\vec{r})]$ é a energia cinética de um sistema eletrônico não-interagente com densidade $n(\vec{r})$, o segundo termo se refere à interação dos eletrons através da Lei de Coulomb, em função da densidade de carga eletrônica, e

$E_{xc}[n(\vec{r})]$; é a energia de troca-correlação. O termo “troca” refere-se ao valor (mais baixo) da energia quando um sistema formado por partículas tipo férmions é descrito com uma função de onda antissimétrica. O termo “correlação” significa que os eletrons interagem entre si (não é, por exemplo, o que acontece na aproximação HF, onde os eletrons se movem sob a ação de um campo médio gerado pelas demais partículas) [54].

A variação do funcional da energia com relação a $n(\vec{r})$, que também respeita a imposição de que o número total de eletrons seja fixo, conduz à mesma equação para o sistema de eletrons não-interagentes, sujeito a um potencial efetivo da forma:

$$V_{eff} = V(\vec{r}) + e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}) \quad (2.70)$$

$$\text{Com } v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r}')] }{\delta n(\vec{r})}, \text{ e} \quad (2.71)$$

$v_{xc}(\vec{r})$ é o potencial de troca-correlação.

Se conhecemos V_{eff} , o problema do sistema de eletrons não-interagentes pode ser solucionado, sem que para isso se torne necessário o conhecimento da forma de $T_0[n(\vec{r})]$.

Então, podemos simplesmente solucionar a equação de Schrödinger autoconsistente para um elétron:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right) \mathbf{y}_n(\vec{r}) = \epsilon \mathbf{y}_n(\vec{r}) \quad (2.72)$$

A distribuição de densidade de carga do estado fundamental e o funcional da energia cinética do sistema eletrônico não-interagentes podem ser obtidos em termos de $\Psi_n(\vec{r})$, denominados de orbitais auxiliares de Kohn-Sham:

$$n(\vec{r}) = 2 \sum_{n=1}^{N/2} |\mathbf{y}_n(\vec{r})|^2 \quad (2.73)$$

$$T_0[n(\vec{r})] = -2 \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{n=1}^{N/2} \int \mathbf{y}_n^*(\vec{r}) \frac{\partial^2 \mathbf{y}_n(\vec{r})}{\partial \vec{r}^2} d\vec{r}, \quad (2.74)$$

sendo N igual ao número de elétrons do sistema, que se admite ser não-magnético. Logo, cada um dos $N/2$ orbitais de energia mais baixa acomoda dois elétrons de *spin* opostos. Para sistemas periódicos, o índice n utilizado para nomear os estados ocupados, exige nomenclatura dupla, $n \equiv \{\mathbf{n}, \vec{k}\}$, com \mathbf{n} indicando o conjunto de bandas de valência e \vec{k} , o vetor de onda pertencente à primeira zona de Brillouin.

A energia do estado fundamental é dada nas equações (2.67) e (2.69) e pode ser expressa em termos dos autovalores de Kohn-Sham:

$$E[n(\vec{r})] = 2 \sum_{n=1}^{N/2} \epsilon_n - \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[n(\vec{r})] - \int n(\vec{r})v_{xc}(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.75)$$

A equação (2.72) tem a forma da equação de Schrödinger: ela depende do potencial efetivo, que por sua vez é função de $n(\vec{r})$, mas $n(\vec{r})$ é determinado a partir da resolução da (2.72). Desta forma, para resolver esta equação e, conseqüentemente, obter as propriedades do estado fundamental eletrônico, deve ser feita através de um procedimento autoconsistente, ou SCF.

2.4.1- Aproximação da Densidade Local

O método de Kohn-Sham constitui uma maneira prática para implementação da DFT, que providenciou uma aproximação precisa, razoável, e de fácil manuseio para a energia de troca-correlação, $E_{xc}[n(\vec{r})]$. Kohn e Sham, propuseram [51, 53] supor que cada pequeno volume do sistema (pequeno de modo que sua densidade de carga possa ser suposta constante) contribui para a energia de troca-correlação de maneira idêntica ao mesmo volume tomado de um gás de eletrons homogêneo de mesma densidade. Com esta suposição, os funcionais da energia de troca-correlação e energia potencial se formam:

$$E_{xc}[n(\vec{r})] = \int \mathbf{e}_{xc}[n(\vec{r})]_{n=n(\vec{r})} d\vec{r} \quad (2.76)$$

$$v_{xc}[n(\vec{r})](\vec{r}) = \left(\mathbf{e}_{xc}(n) + n \frac{d\mathbf{e}_{xc}(n)}{dn} \right)_{n=n(\vec{r})}, \quad (2.77)$$

onde $\mathbf{e}_{xc}(n)$ é a energia de troca-correlação, por partícula, de um gás de eletrons homogêneo com densidade n .

Esta aproximação é conhecida como Aproximação da Densidade Local, LDA (“Local-Density Approximation”). As formas para aproximar $\mathbf{e}_{xc}(n)$ são conhecidas. Uma das aproximações mais utilizadas, atualmente, é baseada nos resultados numéricos de uma simulação de Monte Carlo para gás de eletrons homogêneo, feitos por Ceperley e Alder (1980) [55], que foram parametrizados por Perdew e Zunger (1981) [56], de forma analítica. Nesta aproximação, para o gás de eletrons homogêneo não polarizado, temos, em unidades atômicas, que

$$E_{xc} = E_x - E_c, \quad (2.78)$$

sendo que:

$$E_x = -\frac{0.4582}{r_s}$$

$$e E_c = \begin{cases} -\frac{0.423}{1+1.9529\sqrt{r_s}} + 0.3334r_s, & p/r_s \geq 1 \\ -0.0480 + 0.0311\ln(r_s) - 0.0116r_s + 0.0020r_s \ln(r_s), & p/r_s \leq 1 \end{cases} \quad (2.79)$$

$$\text{onde } \mathbf{r}^{-1} = \frac{4\mathbf{p}}{3} r_s^3 \quad (2.80)$$

A LDA é, por definição, exata para um sistema homogêneo e arbitrariamente precisa para um sistema cuja densidade varia pouco (\sim constante) no espaço. Para materiais de correlação fraca, tais como os semicondutores e os metais simples, a LDA descreve as suas propriedades estruturais e vibracionais com boa precisão.

A LDA apresenta algumas desvantagens bem conhecidas. Uma delas está relacionada com uma superestimativa, de aproximadamente 20% dos valores calculados para as energias de coesão, tornando-a inadequada para descrição de sistemas de correlação alta, tais como os óxidos de metais de transição.

Em geral, a DFT é uma teoria para o estado fundamental. Os autovalores e autovetores de Kohn-Sham não têm um significado físico bem definido. As bandas de energia, obtidas para sólidos, nesta aproximação, são geralmente considerados, pelo menos qualitativamente corretos, a não ser pelo fato de que a LDA subestima substancialmente os valores de “*gaps*” em isolantes e em semicondutores.

2.4.2- Ondas Planas

A primeira, e até hoje mais numerosa, implementação da DFT, foi baseada no método das ondas planas e do pseudopotencial. As ondas planas apresentam algumas características muito atrativas:

- i) são simples de serem manuseadas e
- ii) são ortonormais, por construção.

O Teorema de Bloch [38] afirma que, em sólidos periódicos, cada função de onda, representando um elétron pode ser escrito como:

$$\mathbf{y}_n(\vec{r}) = e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r})} f_n(\vec{r}) \quad (2.81)$$

A função $f_n(\vec{r})$ pode ser expandida usando um conjunto de base consistindo de um conjunto discreto de ondas planas, cujos vetores de onda são vetores da rede recíproca do cristal:

$$f_n(\vec{r}) = \sum_{i, \vec{G}} c_{i, \vec{G}} e^{i(\vec{G}, \vec{r})}, \quad (2.82)$$

onde \vec{G} é um vetor da rede recíproca. Portanto, cada função de onda eletrônica pode ser escrita como uma soma de ondas planas, dada por:

$$\psi_n = \sum_{n, \vec{K} + \vec{G}} c_{n, \vec{K} + \vec{G}} e^{i(\vec{K} + \vec{G}, \vec{r})}. \quad (2.83)$$

Em princípio, é necessário um conjunto infinito de ondas planas para realizar a expansão da função de onda eletrônica. Entretanto, os coeficientes relacionados a ondas planas com energia cinética mais baixas são tipicamente mais importantes que os coeficientes associados a ondas planas de altas energias cinéticas. Neste caso, o tamanho do conjunto de funções de base é determinado pela energia cinética de corte (ou “cutoff”), E_{cut} , cuja condição é expressa por [54]:

$$\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{K} + \vec{G})^2 \leq E_{cut} \quad (2.84)$$

Com esta escolha, temos a vantagem da independência da estrutura particular do sólido com o qual estivermos trabalhando. A precisão da expansão em ondas planas pode ser melhorada simplesmente com o aumento do valor da energia de corte (E_{cut}), uma vez que um conjunto de funções de base finito introduzirá erros de truncamento numérico nos cálculos.

As equações de Kohn e Sham assumem uma forma particularmente simples para expansões em ondas planas. Se substituirmos a (2.83) na equação (2.72) efetuarmos a integração \vec{r} , obtemos a equação secular:

$$\sum_{\vec{G}'} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{K} + \vec{G}|^2 \mathbf{d}_{\vec{G}\vec{G}'} + V_{eff}(\vec{G} - \vec{G}') \right] c_{n, \vec{K} + \vec{G}'} = \epsilon_n c_{n, \vec{K} + \vec{G}} \quad (2.85)$$

A solução da equação (2.85) é obtida através da diagonalização da matriz representante do hamiltoniano, cujo tamanho é determinado pela escolha da energia cinética de corte (E_{cut}), dada na equação (2.84). Todavia, a equação (2.85) fica inviável quando aplicada a sistemas grandes, para os quais consideramos explicitamente os elétrons de “core” e de valência.

Este problema pode ser contornado utilizando a aproximação do pseudopotencial, que descreveremos a seguir.

2.4.3- Aproximação do Pseudopotencial

A utilização do conjunto de funções de base do tipo ondas planas é, matematicamente e numericamente, o formalismo mais simples para se estudar sistemas cristalinos. Todavia, seu uso torna-se viável somente se não é necessário uma grande quantidade delas para representar as autofunções de Kohn-Sham, $\mathbf{y}_n(\vec{r})$, com precisão razoável. Entretanto, para as autofunções que descrevem os elétrons mais internos nos átomos (chamados normalmente de elétrons de “core”), não é este o caso, uma vez que eles apresentam grandes oscilações para a função de onda nas regiões próximas ao núcleo atômico. Não obstante, os elétrons mais internos, em geral, não contribuem para as propriedades de ligação química nos sólidos [52]. Ao contrário do que foi dito para os elétrons mais internos, os elétrons de valência são quimicamente ativos, se localizam nos estados de mais alta energia nos átomos, e se encontram nitidamente “separados”, energeticamente, dos elétrons mais internos. São descritos por funções suaves e regulares, quando estão a uma distância nuclear maior do que \bar{r}_c . A região interna a \bar{r}_c apresenta autofunções de valência oscilando rapidamente devido à sua ortogonalidade com os estados mais internos, exigida pelo princípio da exclusão. Tais oscilações requerem um conjunto considerável de ondas planas para usos práticos.

Muitas tentativas têm sido feitas visando superar tais dificuldades e tornar possível o estudo das propriedades estruturais e eletrônicas de sistemas de vários elétrons. Uma das alternativas mais usadas é transformar a equação de Schrödinger para sistemas de vários elétrons em uma equação efetiva, passível de resolução para sistemas reais de interesse. Neste caso, utiliza-se a aproximação do pseudopotencial. O potencial verdadeiro na região central do átomo (núcleo mais elétrons internos) pode ser trocado por um potencial efetivo, o pseudopotencial, que fornece as mesmas funções de onda fora do núcleo central induzidas

pelo potencial verdadeiro [54]. Assim, as funções de onda dos elétrons internos não são incluídas explicitamente nos cálculos e as funções de onda de valência não apresentam fortes oscilações nesta região.

O potencial iônico, Z/\bar{r} , a função de onda de valência, ψ_v e os correspondentes pseudopotenciais, V_{pseudo} , e pseudo função de onda, ψ_{pseudo} , são ilustrados na figura 2.1.

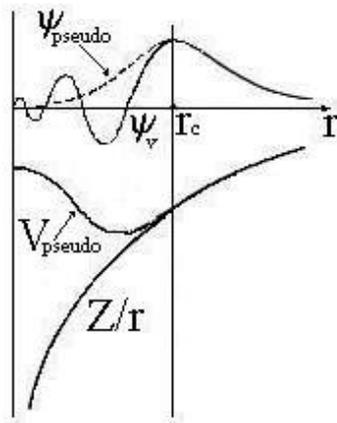


Figura 2.1: Ilustração esquemática do potencial gerado por todos os elétrons em um sólido (linhas sólidas), os (pseudo)elétrons (linhas pontilhadas) e seus respectivos pseudopotenciais e pseudofunções de onda. O raio r_c no qual todos os elétrons (de valência e os internos) apresentam valores iguais para as grandezas mencionadas anteriormente, também é mostrado.

Muitos métodos para gerar pseudopotenciais têm sido criados partindo-se de cálculos atômicos de primeiros princípios [57, 58]. Se desejamos obter resultados precisos de cálculos utilizando a aproximação aqui descrita, é necessário que, nas regiões externas a \bar{r}_c , as funções de onda fictícias e as funções de onda reais sejam idênticas, tanto em magnitude, quanto na parte espacial, a fim de gerarem densidades de cargas idênticas. Esta condição é chamada de conservação da norma e assegura que o pseudopotencial é transferível para diferentes ambientes químicos. Tem sido mostrado [59] que os pseudopotenciais que conservam a norma simulam fielmente os resultados de cálculos incluindo todos os elétrons para os semicondutores. Esta classe de pseudopotenciais são funções relativamente suaves.

A maioria dos pseudopotenciais usados em cálculos de estrutura eletrônica são gerados por cálculos contendo todos os elétrons. Dentro da DFT isto é feito resolvendo a

equação radial autoconsistente de Kohn-Sham (2.72) e assumindo a aproximação da blindagem esférica [60]:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{\text{eff}}[\mathbf{r}, \vec{r}] \right] rR_{nl}(\vec{r}) = \mathbf{e}_{n,l} rR_{nl}(\vec{r}), \quad (2.86)$$

onde $V_{\text{eff}}(\rho, \mathbf{r})$ é o potencial autoconsistente de um elétron definido na equação (2.70), e $\rho(\mathbf{r})$ é a soma das densidades eletrônicas para as funções de onda dos estados ocupados, $R_{nl}(\mathbf{r})$. Invertendo a equação (a), obtemos o pseudopotencial, na aproximação da blindagem esférica:

$$V_{\text{Scr},l}^{PP}(\vec{r}) = \mathbf{e}_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2r\bar{R}_l^{PP}(\vec{r})} \frac{d^2}{dr^2} [r\bar{R}_l^{PP}(\vec{r})]. \quad (2.87)$$

Se desejamos que o pseudopotencial seja contínuo, então as pseudofunções de onda devem ter as primeiras e segundas derivadas contínuas. E, para evitar um pseudopotencial de “core” “duro”, devemos exigir que a pseudofunção de onda comporte-se com r^l próxima à origem. A blindagem dos eletrons de valência depende do ambiente no qual eles estão localizados. É possível remover os efeitos de blindagem dos eletrons de valência e gerar um pseudopotencial iônico e, posteriormente, utilizá-lo em um procedimento SCF para determinar os efeitos de blindagem em um ambientes químicos diferentes. Isto é feito subtraindo o pseudopotencial de Hartree, $V_H(\mathbf{r})$, e o pseudopotencial de troca e correlação, $V_{\text{ex}}(\mathbf{r})$, do pseudopotencial blindado [60]:

$$V_{\text{ion},l}^{PP}(\vec{r}) = V_{\text{Scr},l}^{PP}(\vec{r}) - V_H^{PP}(\vec{r}) - V_{\text{ex}}^{PP}(\vec{r}). \quad (2.88)$$

Desta forma, cada componente de momento angular da função de onda terá um potencial diferente. O operador pseudopotencial iônico, fica definido por:

$$\hat{V}_{\text{ion}}^{PP}(\vec{r}) = V_{\text{ion},\text{local}}^{PP}(\vec{r}) + \sum_l V_{\text{nãolocal},l}(\vec{r}) \hat{P}_l, \quad (2.89)$$

onde o segundo termo refere-se a um potencial não-local, ou, mais precisamente, semilocal, dado por:

$$V_{\text{semilocal},l}(\vec{r}) = V_{\text{ion},l}^{PP}(\vec{r}) - V_{\text{ion},\text{local}}^{PP}(\vec{r}), \quad (2.90)$$

$$\text{e com } \hat{P}_l = \sum_{m=-l}^l |lm\rangle \langle lm|, \text{ que é} \quad (2.91)$$

denominado de projetor. Este operador realiza a projeção sobre os estados de momento angular l , sendo que:

$|lm\rangle$ é o estado angular com números quânticos angulares (l,m).

De forma geral [40, 52], temos que

$$V_{local}(\vec{r}) \approx -Z_v \frac{e^2}{\vec{r}} \quad (2.92)$$

para grandes valores de \vec{r} . Pseudopotenciais com as características descritas pelas equações (2.89), (2.91) e (2.92) são denominados semilocais e podem ser escritos como:

$$V_i(\vec{r}, \vec{r}') = V_{i,local}(\vec{r}) \mathbf{d}(\vec{r} - \vec{r}') + \sum V_{i,l}(\vec{r}, \vec{r}'), \quad (2.93)$$

$$\text{Com } V_{i,l}(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{2l+1}{4\mathbf{p}} V_{i,l}(\vec{r}) P_l(\hat{r} \cdot \hat{r}') \mathbf{d}(\vec{r} - \vec{r}'), \text{ sendo que} \quad (2.94)$$

P_l é um polinômio de Legendre de grau l.

2.4.3.1- Pseudopotenciais não-locais [39]

O pseudopotencial definido na (2.89) pode ser transformado em não-local com o uso do procedimento proposto por Kleinman e Bylander (KB) [61], que é:

$$V_{n\tilde{a}o-local}^{KB}(\vec{r}) = \frac{|V_{semilocal,l}(\vec{r}) \Phi_l^{PP,0}(\vec{r}) \langle \Phi_l^{PP,0}(\vec{r}) | V_{semilocal,l}(\vec{r}) \rangle|}{\langle \Phi_l^{PP,0}(\vec{r}) | V_{semilocal,l}(\vec{r}) | \Phi_l^{PP,0}(\vec{r}) \rangle}, \quad (2.95)$$

onde $V_{semilocal,l}(\vec{r})$ é o pseudopotencial semilocal definido na equação (2.89), e $\Phi_l^{PP,0}(\vec{r})$ é a pseudofunção de onda atômica de referência.

Uma economia considerável de tempo e armazenamento computacionais podem ser alcançados usando expressões não-locais separáveis. Em cálculos baseados na DFT, isto é relatado pelas modificações no funcional da energia. Para termos descrevendo os eletrons internos a equação (2.67) torna-se [40]:

$$E[n(\vec{r})] = F[n(\vec{r})] + 2 \sum_{n=1}^{N/2} \int \mathbf{y}_n^*(\vec{r}) V(\vec{r}, \vec{r}') \mathbf{y}_n(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}', \quad (2.96)$$

onde $V(\vec{r}, \vec{r}')$ é a soma dos pseudopotenciais atômicos não-locais.

2.4.3.2- Pseudopotenciais Suaves de Troullier-Martins

Em semicondutores típicos, como o Si, ou GaAs, por exemplo, as propriedades de equilíbrio apresentam boa precisão para a maioria das aplicações quando utilizamos energia de corte entre 100 e 150 ondas planas por átomo. Entretanto, para muitos átomos, tais como os metais de transição e elementos da primeira linha da tabela periódica, como o Carbono e o Nitrogênio, há a necessidade de construir pseudopotenciais transferíveis para garantir que um número menor de ondas planas seja usado nos cálculos. Aproveitando-se da flexibilidade descrita nas seções anteriores para geração de pseudopotenciais, podemos tentar construir um pseudopotencial bem mais suave e conseqüentemente computacionalmente viável para descrever estes elementos. Várias “receitas” têm sido propostas e, dentre elas, destaca-se a de Troullier e Martins [60]. O método desenvolvido por Troullier e Martins, é obtido a partir de cálculos autoconsistentes de átomos com todos os seus eletrons para uma dada configuração atômica de referência, sendo, então, uma generalização do procedimento de Kerker [62], de forma a se manter a conservação da norma. A primeira etapa consiste em achar uma pseudofunção analítica para $\vec{r} < \vec{r}_c$ que seja contínua com a função de onda real para $\vec{r} > \vec{r}_c$ e que não tenha nós. Kerker definiu a pseudofunção de onda como:

$$\vec{R}_l^{PP}(\vec{r}) = \begin{cases} \vec{R}_l^{AE}(\vec{r}), & p / \vec{r} \geq \vec{r}_{cl} \\ \vec{r}^l e[p(\vec{r})], & p / \vec{r} \leq \vec{r}_{cl} \end{cases}, \quad (2.97)$$

sendo AE referente às funções de onda de todos os eletrons e $p(\vec{r})$ é um polinômio de quarto grau, ou seja,

$$p(\vec{r}) = c_0 + \sum_{i=2}^n c_i \vec{r}^i. \quad (2.98)$$

Na expansão (2.98), o coeficiente c_1 não está presente para evitar as singularidades presente no potencial blindado em $\vec{r} = 0$. Os quatro coeficientes do polinômio são determinados por duas condições básicas:

- (i) conservação da carga contida dentro do raio de corte r_c , ou seja,

$$\int d^3\vec{r} \left| \vec{R}_l^{PP}(\vec{r}) \right|^2 r^2 = \int_0^{r_c} d^3\vec{r} \left| \vec{R}_l^{AE}(\vec{r}) \right|^2 r^2 \quad (2.99)$$

(ii) e a continuidade da pseudofunção de onda e de suas duas primeiras derivadas em \vec{r}_c .

Obtém-se, então, o pseudopotencial para $\vec{r} < \vec{r}_c$, tomando-se a equação radial de Schrödinger (2.86) e invertendo-a como em (2.87).

Troullier e Martins generalizaram o método de Kerker, descrito acima, simplesmente aumentando o grau do polinômio $p(\vec{r})$, a fim de facilitar a obtenção de um pseudopotencial mais suave que os disponíveis até então. Eles construíram o pseudopotencial com a parte radial da pseudofunção de onda escrita na forma de um polinômio de sexta ordem em r^2 , isto é,

$$p(\vec{r}) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12}, \quad (2.100)$$

e os coeficientes do polinômio são determinados pela restrição de que o pseudopotencial gerado apresentasse a conservação da norma e que suas derivadas fossem contínuas em \vec{r}_c .

Outra forma de obter suavidade seria aumentando o raio de corte \vec{r}_c . Todavia, esse aumento afetaria as propriedades de transferibilidade do pseudopotencial. A grande vantagem deste método é a diminuição do tamanho da base de ondas planas necessária para a convergência da energia total.

2.4.4- Gradiente Conjugado

Para obtermos as configurações atômicas de equilíbrio de um sistema, ou seja, suas propriedades estruturais através de cálculos de energia total, é necessário encontrar o estado eletrônico que minimiza o funcional de energia de Kohn-Sham, ou a Energia de Hartree-Fock. Um método que permite a procura direta por um mínimo do funcional da energia, ou mínimo da Energia Total de HF, é o método do Gradiente Conjugado, [54] que descrevemos a seguir.

Considerando, por simplicidade, uma função $F(\bar{x})$, simétrica e positiva por:

$$F(\bar{x}) = \frac{1}{2} \bar{x} \cdot \hat{G} \cdot \bar{x}, \quad (2.101)$$

onde \hat{G} é o operador gradiente, definido por:

$$\hat{G} = -\frac{\partial}{\partial \bar{x}}, \quad (2.102)$$

então, a fim de procurarmos pelo mínimo de $F(\bar{x})$, vamos nos deslocar ao longo da direção \vec{d}^1 , partindo do ponto \bar{x}^1 . O mínimo ocorrerá ao longo da linha dada por $\bar{x}^2 = \bar{x}^1 + b^1 \vec{d}^1$, com b^1 satisfazendo a seguinte sentença:

$$(\bar{x}^1 + b^1 \vec{d}^1) \cdot \hat{G} \cdot \vec{d}^1 = 0 \quad (2.103)$$

A equação anterior expressa o fato de que o mínimo de $F(\bar{x})$ está localizado no ponto em que o gradiente da função é ortogonal à linha de deslocamento. É obtida por diferenciação da equação (2.101) de b^1 em relação a \bar{x}^2 .

Se deslocarmos em relação a uma outra direção, como por exemplo \vec{d}^2 , estaremos caminhando ao longo da reta definida por $\bar{x}^3 = \bar{x}^2 + b^2 \vec{d}^2$ com b^2 satisfazendo a seguinte relação:

$$(\bar{x}^1 + b^1 \vec{d}^1 + b^2 \vec{d}^2) \cdot \hat{G} \cdot \vec{d}^2 = 0 \quad (2.104)$$

Contudo, a melhor escolha de b^1 e b^2 , para minimizar $F(\bar{x})$, ao longo das direções \vec{d}^1 e \vec{d}^2 é obtida diferenciando-se a equação (2.101) de b^1 e b^2 em relação a \bar{x}^3 :

$$(\bar{x}^1 + b^1 \vec{d}^1 + b^2 \vec{d}^2) \cdot \hat{G} \cdot \vec{d}^1 = 0 \quad (2.105)$$

$$(\bar{x}^1 + b^1 \vec{d}^1 + b^2 \vec{d}^2) \cdot \hat{G} \cdot \vec{d}^2 = 0 \quad (2.106)$$

Analisando minuciosamente as equações (2.103), (2.104), (2.105) e (2.106) observamos que elas podem coexistir, ou seja, a minimização ao longo das direções \vec{d}^1 e \vec{d}^2 são independentes, mas é imprescindível exigirmos que:

$$\vec{d}^1 \cdot \hat{G} \cdot \vec{d}^2 = \vec{d}^2 \cdot \hat{G} \cdot \vec{d}^1 = 0 \quad (2.107)$$

A equação (2.107) expressa a condição das direções \vec{d}^1 e \vec{d}^2 serem **conjugadas** entre si. Podemos generalizar esta equação, escrevendo:

$$\vec{d}^n \cdot \hat{G} \cdot \vec{d}^m = 0 \quad \text{para } n \neq m \quad (2.108)$$

A técnica dos gradientes conjugados providencia um procedimento simples e eficaz para realizarmos a busca pelo mínimo de funções. A direção inicial é escolhida como sendo o negativo do gradiente do ponto de partida, ou seja,

$$\vec{d}^1 = -\frac{\partial F(\vec{x})}{\partial \vec{x}}_{\vec{x}=\vec{x}^1} = -\hat{G}\vec{x}^1 \quad (2.109)$$

A direção conjugada subsequente, \vec{d}^2 , é construída pela combinação linear de um novo gradiente e o gradiente anterior do mínimo de $F(\vec{x})$. Para problemas bidimensionais, nós necessitamos somente de duas direções conjugadas, que são suficientes para varrer todo o espaço e chegarmos ao ponto de mínimo. Na figura 2.2, exibimos um exemplo da utilização do método do gradiente conjugado para localizar o mínimo de um potencial harmônico isotrópico.

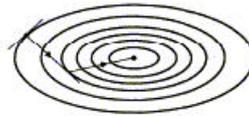


Figura 2.2: Ilustração esquemática do método do gradiente conjugado utilizado para localizar o mínimo de um potencial harmônico isotrópico [55].

Um importante resultado da técnica dos gradientes conjugados é a prova de que as direções geradas são necessariamente conjugadas. A procura pelas direções conjugadas \vec{d}^i é realizada pela seguinte sucessão de cálculos numéricos:

$$\vec{d}^m = \vec{g}^m + \mathbf{g}^m \vec{d}^{m-1}, \quad (2.110)$$

$$\text{com } \mathbf{g}^m = \frac{\vec{g}^m \cdot \vec{g}^m}{\vec{g}^{m-1} \cdot \vec{g}^{m-1}}, \mathbf{g}^1 = 0, \quad (2.111)$$

onde \vec{g}^m é uma função que contém informações sobre a direção de movimentos a fim de obter o mínimo de uma função $F(\vec{x})$, conhecida como “*steepest descent*” [54].

A dimensão do vetor espacial é reduzida de uma unidade em cada iteração. Quando a dimensão da função espacial for reduzida a zero, o vetor direção tentativa está na posição de mínimo de $F(\vec{x})$. Devemos salientar que, é igualmente possível realizar cálculos, nos quais poucas iterações são necessárias para encontrarmos o mínimo.

O método do gradiente conjugado permite-nos minimizar as equações de Kohn-Sham e as equações de HFRH, diretamente.

2.4.5- Forças de Hellmann-Feynman [63, 64]

O conhecimento das forças que agem em um sistema é essencial para a determinação de sua configuração de mínima energia. A busca da configuração de equilíbrio de um sistema é um processo autoconsistente: a cada novo deslocamento dos átomos, devido a um dado conjunto de forças, uma nova densidade de carga é calculada, e, conseqüentemente, um novo conjunto de forças é gerado. Este processo é repetido até que as forças calculadas estejam dentro de um critério de convergência preestabelecido. Hellmann [63] e Feynman [64] foram os pioneiros na proposição de um esquema para a determinação das forças que atuam sobre os átomos do sistema.

A força no ion I , \vec{F}_I , é definida como sendo o negativo da derivada da energia total do sistema relativa à posição \vec{R}_I do ion:

$$\vec{F}_I = -\frac{dE}{d\vec{R}_I} = -\nabla_{\vec{R}_I} E_{total}. \quad (2.112)$$

Quando um ion move de uma posição para outra, a função de onda varia, os autoestados correspondentes às funções de onda SCF de Kohn-Sham e de HFRH sofrem modificações para adequarem à nova posição do ion. As variações nas funções de onda eletrônica, como conseqüência iônica, também contribuem para a força agindo no ion. Expandindo a derivada total em (2.112), em termo da função de onda eletrônica, teremos:

$$\vec{F}_I = -\frac{\partial E}{\partial \vec{R}_I} - \sum_i \frac{\partial E}{\partial \mathbf{y}_i} \frac{d\mathbf{y}_i}{d\vec{R}_I} - \sum_i \frac{\partial E}{\partial \mathbf{y}_i^*} \frac{d\mathbf{y}_i^*}{d\vec{R}_I}. \quad (2.113)$$

A derivada parcial do funcional da energia ou da energia com respeito a posição é a definição de força. Como $\frac{\partial E}{\partial \mathbf{y}_i^*}$ é, exatamente, $\hat{H}\mathbf{y}_i$, podemos rescrever parte de (2.113), como:

$$\sum_i \left\langle \frac{\partial \mathbf{y}_i}{\partial \bar{R}_l} \middle| \hat{H} \mathbf{y}_i \right\rangle + \left\langle \mathbf{y}_i \hat{H} \middle| \frac{\partial \mathbf{y}_i}{\partial \bar{R}_l} \right\rangle. \quad (2.114)$$

Se a função de onda eletrônica é um autoestado do hamiltoniano, os dois últimos termos em (2.113), têm soma nula. Como ψ_i é um autoestado do hamiltoniano, podemos afirmar que: $H\psi_i = \lambda_i \psi_i$ e (2.114), pode ser reescrita como:

$$\sum_i \left\langle \frac{\partial \mathbf{y}_i}{\partial \bar{R}_l} \middle| \mathbf{I} \mathbf{y}_i \right\rangle + \sum_i \left\langle \mathbf{y}_i \mathbf{I} \middle| \frac{\partial \mathbf{y}_i}{\partial \bar{R}_l} \right\rangle = \sum_i \mathbf{I}_i \frac{\partial}{\partial \bar{R}_l} \langle \mathbf{y}_i | \mathbf{y}_i \rangle = 0 \quad (2.115)$$

visto que, $\langle \mathbf{y}_i | \mathbf{y}_i \rangle$ é a constante de normalização.

Isto mostra que, sendo ψ_i um autoestado de H , a derivada parcial da energia de Kohn-Sham e da energia HF com respeito a posição de um ion, fornece a força atuando sobre neste ion. Este resultado é denominado de Teorema de Hellmann-Feynman. Assim, nos cálculos das propriedades dos sólidos cristalinos, somente a dependência explícita da energia total com tamanho e a forma da célula unitária, é necessário para determinar as forças no sistema. Já nos cálculos utilizando o modelo HF, as forças são determinadas através da dependência da energia total com as coordenadas dos núcleos.

Em princípio, há um termo adicional na equação (2.113) que se refere à derivada do conjunto de funções de base, utilizados na expansão da função de onda do sistema, com relação à posição do ion. Esta contribuição para a força agindo no ion foi deduzida por Pulay e é denominada de força de Pulay [45], conforme mencionamos na seção 2.3.6. Se as forças de Pulay não são calculadas, haverá erros nas forças de Hellmann-Feynman, uma vez que, a função de onda para o sistema é expandida em uma base finita. Entretanto é possível mostrar que as forças de Pulay desaparecem quando utilizamos como funções de base ondas planas. Assim, o cálculo das forças de Pulay são importantes somente na resolução das equações de HFRH, onde as funções de base são gaussianas.

2.4.6- Resposta Linear

Na aproximação adiabática, ou aproximação de Born-Oppenheimer (seção 2.1), as distorções da rede associadas com fônons podem ser analisadas como perturbações estáticas agindo nos eletrons. Baseado nos trabalhos de Pick, Cohen e Martin [65], podemos afirmar que as constantes de força harmônica são determinadas através da resposta linear estática dos eletrons. Podemos mostrar, com uma simples aplicação do Teorema de Hellmann-Feynman, que a ação de uma perturbação externa e estática acarreta uma variação linear na densidade eletrônica e uma equivalente variação de segunda ordem na energia.

Admita, por hipótese, que existe um potencial externo que, por simplicidade, assumimos ser local e está agindo sobre os eletrons, e que este seja uma função diferenciável de um conjunto de parâmetros $\mathbf{I} \equiv \{I_i\}$. De uma forma geral, podemos escrever que a perturbação, para um observável qualquer, é dada pela seguinte série [66, 67]:

$$\mathcal{C}(\mathbf{I}) = \mathbf{c}^{(0)} + \mathbf{I}\mathbf{c}^{(1)} + \mathbf{I}^2\mathbf{c}^{(2)} + \mathbf{I}^3\mathbf{c}^{(3)} + \dots \quad (2.116)$$

onde os coeficientes desta expansão são dados por:

$$\mathbf{c}^{(n)} = \frac{1}{n!} \left. \frac{d^n \mathbf{c}}{d\mathbf{I}^n} \right|_{\mathbf{I}=0}, \quad (2.117)$$

sendo que χ^n pode ser considerado como o potencial externo agindo sobre os eletrons.

Para o nosso caso, ou seja, para a dinâmica de rede, $\mathbf{I}_i \equiv \vec{u}_{ai}$, é o vetor que define os deslocamentos nucleares. O Teorema de Hellmann-Feynman afirma que a força associada com a variação do parâmetro externo λ é dada pelo valor esperado da derivada de V_λ , ou seja [40, 41, 66, 67]:

$$F_i = \frac{\partial U_1}{\partial I_i} = \int \mathbf{Y}^* \mathbf{Y} \frac{\partial V_1}{\partial I_i} d\vec{r} = \int n_1(\vec{r}) \frac{\partial V_1}{\partial I_i} d\vec{r}, \quad (2.118)$$

sendo $n_1(\vec{r})$, a distribuição da densidade eletrônica para o estado fundamental e, U_1 , é a energia eletrônica do estado fundamental, para uma configuração nuclear específica.

As variações na energia total são obtidas por integração da equação (2.118). Para obtermos as variações corretas para segunda ordem em λ devemos linearizar (2.118). Lembrando-se do fato de que, sendo U_1 a energia do estado eletrônico fundamental, as derivadas são calculadas em $\lambda=0$, ou seja, para os átomos em repouso. Assim,

$$\frac{\partial^2 U_1}{\partial \mathbf{I}_i \partial \mathbf{I}_j} = \int (n_0(\vec{r}) \frac{\partial V_1(\vec{r})}{\partial \mathbf{I}_i} + \sum_j \mathbf{I}_j \frac{\partial n_1(\vec{r})}{\partial \mathbf{I}_j} \frac{\partial V_1(\vec{r})}{\partial \mathbf{I}_i} + n_0(\vec{r}) \sum_j \mathbf{I}_j \frac{\partial^2 V_1(\vec{r})}{\partial \mathbf{I}_i \partial \mathbf{I}_j}) d\vec{r} + \mathcal{J}(\mathbf{I}^2) \quad (2.119)$$

Integrando a equação anterior, obtemos;

$$U_1 = U_0 + \sum_i \mathbf{I}_i \int n_0(\vec{r}) \frac{\partial V_1(\vec{r})}{\partial \mathbf{I}_i} d\vec{r} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \mathbf{I}_i \mathbf{I}_j \int \left(\frac{\partial n_1(\vec{r})}{\partial \mathbf{I}_i} \frac{\partial V_1(\vec{r})}{\partial \mathbf{I}_j} + n_0(\vec{r}) \frac{\partial^2 V_1(\vec{r})}{\partial \mathbf{I}_i \partial \mathbf{I}_j} \right) d\vec{r} \quad (2.120)$$

Logo, as derivadas de segunda ordem de U se relacionam com a matriz de constantes de força (2.25) da seguinte forma:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial u_{ai}(\vec{R}) \partial u_{bj}(\vec{R}')} = C_{ai,bj}(\vec{R} - \vec{R}') = C_{ai,bj}^{ion}(\vec{R} - \vec{R}') + C_{ai,bj}^{elec}(\vec{R} - \vec{R}'), \quad (2.121)$$

onde $C_{ai,bj}^{ion}(\vec{R} - \vec{R}')$ é o termo que contém a contribuição iônica (núcleos sem os eletrons) para a matriz de constantes de força, sendo, essencialmente, a derivada segunda da energia de interação entre os íons, ou seja,

$$C_{ai,bj}^{ion}(\vec{R} - \vec{R}') = \frac{\partial^2 U_{ion-ion}}{\partial u_{ai}(\vec{R}) \partial u_{bj}(\vec{R}')}, \quad (2.122)$$

em que:

$$U_{ion-ion} = \sum_{i,j} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R} + \vec{\tau}_i - \vec{R}' - \vec{\tau}_j|} \quad (2.123)$$

e, eZ_i , representa a carga de valência do íon i na célula unitária. Para sistemas finitos, pode-se avaliar, sem maiores transtornos, a energia de interação entre os íons, $U_{ion-ion}$. Porém, para sistemas cristalinos com simetria de translação, ou seja, infinitos, o somatório expresso na equação (2.123) não converge. Divergências similares também são observadas para os termos que descrevem a contribuição na energia total do sistema devido à interação elétron-elétron e elétron-íon. Mas, como os sistemas considerados apresentam neutralidade de cargas, estas divergências se cancelam mutuamente, fato que não é observado para a equação (2.123). Torna-se conveniente analisarmos a energia de interação íon-íon através

do método de soma de Ewald, [52, 54, 66, 67, 68], que constitui uma aproximação eficiente na avaliação das interações em sistemas sujeitos às condições periódicas de contorno. Baseados neste método, os termos que representam o potencial de interação são rescritos em duas séries convergentes, cuja soma nos fornece o resultado correto para o valor da (2.123), como se não tivesse sofrido qualquer alteração. Este procedimento é realizado utilizando-se de um conjunto ordenado de gaussianas que, ao serem adicionado e subtraído na expressão de interação íon-íon, transformam-na em duas séries de convergência rápida, acrescido de um termo residual: uma que é computada no espaço recíproco e a outra no espaço real. Os termos na energia de interação ion-ion são dadas por:

$$U_{Ew} = \frac{4\mathbf{p}N_c e^2}{\Omega} \sum_{\vec{G} \neq 0} \frac{e^{-G^2/4h}}{G^2} \left| \sum_i Z_i e^{i\vec{G} \cdot \mathbf{t}_i} \right|^2 + \frac{N_c e^2}{2} \sum_{l,m} \sum_{\vec{R}} \frac{Z_l Z_m \operatorname{erfc}(\sqrt{h} |\mathbf{t}_l - \mathbf{t}_m - \vec{R}|)}{|\mathbf{t}_l - \mathbf{t}_m - \vec{R}|}, \quad (2.124)$$

$$- \frac{\mathbf{p}N_c e^2}{\Omega h} \left(\sum_l Z_l \right)^2 - N_c e^2 \sqrt{\frac{h}{\mathbf{p}}} \sum_l Z_l^2$$

onde,

$$\operatorname{erfc}(\bar{x}) = 1 - \operatorname{erf}(\bar{x}) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\mathbf{p}}} \int_0^{\bar{x}} e^{-x'^2} dx' \quad (2.125)$$

e, N_c , é o número de células do cristal; Z_l indica as pseudocargas iônica do núcleo na ausência de elétrons, ou núcleo “careca” para o átomo l e η é um parâmetro arbitrário, cujo valor assegura boa convergência de ambas as somas sobre o espaço real e o espaço recíproco.

A contribuição eletrônica para as constante de força é expressa por:

$$C_{ai,bj}^{elec}(\vec{R} - \vec{R}') = \frac{\partial n(\vec{r})}{\partial u_{ai}(\vec{R})} \frac{\partial V_{ion}(\vec{r})}{\partial u_{bj}(\vec{R}')} + n_0(\vec{r}) \frac{\partial^2 V_{ion}(\vec{r})}{\partial u_{ai}(\vec{R}) \partial u_{bj}(\vec{R}')}, \quad (2.126)$$

sendo que V_{ion} é o (pseudo) potencial iônico (gerado pelos núcleos na ausência de eletrons), e que age sobre os eletrons, dado por;

$$V_{ion} = \sum_{\vec{R},i} v_i(\vec{r} - \vec{R} - \mathbf{t}_i) \quad (2.127)$$

e, $\frac{\partial n(\vec{r})}{\partial u_{ai}(\vec{R})}$, é a resposta linear da densidade de carga eletrônica, $n(\vec{r})$, para os

deslocamentos na direção \mathbf{a} , do ion localizado em i na célula unitária \vec{R} .

A invariância da rede de Bravais sobre uma operação de translação pode ser interpretada como uma distorção do vetor de onda \vec{k} e não induz a uma força resposta em um vetor $\vec{k}' \neq \vec{k}$. Devido a esta propriedade, o cálculo das matrizes de constantes de força interatômicas são realizados com maiores facilidades. A ligação entre o espaço recíproco e o espaço direto é obtida por Transformada Discreta de Fourier:

$$C_{ai,bj}(\vec{R}) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}} \tilde{C}_{ai,bj}(\vec{k}), \quad (2.128)$$

sendo que N é o número de células unitárias no cristal.

A contribuição iônica torna-se, então:

$$\begin{aligned} \tilde{C}_{ai,bj}^{ion} &= \frac{4pe^2}{\Omega} \sum_{\vec{G}} \frac{e^{-\frac{(\vec{k}+\vec{G})^2}{4h}}}{(\vec{k}+\vec{G})^2} Z_i Z_j \times e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot(\vec{r}_i-\vec{r}_j)} (k_a + G_a)(k_b + G_b) \\ &- \frac{2pe^2}{\Omega} \sum_{\vec{G}} \frac{e^{-\frac{G^2}{4h}}}{G^2} \times \left[Z_i \sum_j Z_j e^{i\vec{G}\cdot(\vec{r}_i-\vec{r}_j)} G_a G_b + comp.conjug. \right] \mathbf{d}_{ij} + e^2 \sum_{ij} Z_i Z_j e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \\ &\times \left[\mathbf{d}_{ab} f_2(x) + f_1(x) x_a x_b \right]_{x=\vec{r}_i-\vec{r}_j-\vec{R}} - e^2 \mathbf{d}_{ij} \sum_{\vec{R}} \sum_i Z_i Z_j \times \left[\mathbf{d}_{ab} f_2(x) + f_1(x) x_a x_b \right]_{x=\vec{r}_i-\vec{r}_j-\vec{R}} \end{aligned} \quad (2.129)$$

onde as funções f_1 e f_2 são definidas por:

$$f_1(r) = \frac{3erfc(\sqrt{hr}) + 2\sqrt{\frac{h}{p}} r(3 + 2hr^2)e^{-hr^2}}{r^5} e \quad (2.130)$$

$$f_2(r) = \frac{-erfc(\sqrt{hr}) - 2\sqrt{\frac{h}{p}} re^{-hr^2}}{r^3}, \quad (2.131)$$

sendo que a contribuição do termo eletrônico é dada por:

$$\tilde{C}_{ai,bj}^{elec}(\vec{k}) = \int \left(\frac{\partial n(\vec{r})}{\partial u_{ai\vec{k}}} \right)^* \frac{\partial V_{ion}(\vec{r})}{\partial u_{bi\vec{k}}} d\vec{r} + \mathbf{d}_{ij} \int n_0(\vec{r}) \frac{\partial^2 V_{ion}(\vec{r})}{\partial u_{ai\vec{k}=0} \partial u_{bi\vec{k}=0}} d\vec{r}, \quad (2.132)$$

na qual $\frac{\partial V_{ion}(\vec{r})}{\partial u_{ai\vec{k}}}$ representa a variação linear do (pseudo) potencial iônico externo devido a

uma distorção na rede cristalina da forma:

$$u_{ai}(\vec{k}) = u_{ai\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}, \quad (2.133)$$

com correspondente variação na densidade eletrônica, $\frac{\partial n}{\partial u_{ai\vec{k}}}$.

Das equações (2.132) e (2.133), concluímos que se torna possível calcular as constantes de força harmônica de um sistema cristalino, se conhecermos a variação da densidade eletrônica do sistema quando a rede sofre uma distorção dada por (2.133). As frequências das vibrações da rede (ou fônons) são obtidas pela diagonalização da matriz dinâmica:

$$\tilde{D}_{ij}(\vec{k}) = \frac{\tilde{C}_{ij}(\vec{k})}{\sqrt{M_i M_j}}, \quad (2.134)$$

como dado pela equação (2.22), que já mencionamos anteriormente.

2.4.6.1- Resposta Linear em DFT ou Teoria da Perturbação Adiabática do Funcional Densidade (DFPT)

As considerações feitas na seção anterior são exatas. Em princípio, deveríamos avaliar a variação da densidade eletrônica para um dado potencial externo através da resolução da equação de Schrödinger para o sistema. Porém, devido aos inúmeros graus de liberdade de sistemas formados de vários elétrons, isto é praticamente impossível. Muitas técnicas têm sido desenvolvidas para calcular a resposta eletrônica baseados na aproximação da DFT. O procedimento é usualmente denominado Teoria da Perturbação Adiabática do Funcional Densidade [40, 41, 66, 67]. As variações dos orbitais de Kohn-Sham são obtidas através da teoria da perturbação de primeira ordem:

$$(H - \epsilon_n | \Delta \mathbf{y}_n \rangle = -(\Delta V_{eff} - \Delta \mathbf{e}_n | \mathbf{y}_n \rangle \quad (2.135)$$

A equação (2.135) é conhecida como equação de Sternheimer [35, 69]. Em geral, para obter $\Delta \psi_n$ é necessário conhecer o espectro completo do hamiltoniano de Kohn-Sham e um extensivo somatório sobre as bandas de condução e de valência. Mas, observando o lado direto da equação (2.135), notamos que o somatório pode ser realizado somente sobre os estados ocupados do sistema. Assim, o custo computacional de determinar a resposta da

densidade eletrônica é aproximadamente o mesmo de determinar a densidade eletrônica para o estado fundamental.

Admitindo que já resolvemos as equações de Kohn-Sham para um sistema cristalino no qual associamos um potencial periódico $V_{ion}(\vec{r})$. Se incluirmos no potencial uma perturbação $\Delta V_{ion}^{\vec{K}}$ com periodicidade \vec{K} , o potencial de autoconsistência variará de acordo com a seguinte equação

$$V_{eff} \rightarrow V_{eff} + \Delta V_{eff}^{\vec{K}} \quad (2.136)$$

Se a perturbação for conhecida, a variação linear da densidade eletrônica, Δn , é obtida pela teoria da perturbação de primeira ordem, ou seja:

$$\Delta \tilde{n}(\vec{k} + \vec{G}) = \frac{4}{N\Omega} \sum_{\vec{K}} \sum_{c,v} \frac{\langle \mathbf{y}_{v,\vec{k}} | e^{-i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} | \mathbf{y}_{c,\vec{K}+\vec{k}} \rangle \langle \mathbf{y}_{c,\vec{K}+\vec{k}} | \Delta V_{eff}^{\vec{K}} | \mathbf{y}_{v,\vec{k}} \rangle}{\mathbf{e}_{v,\vec{k}} - \mathbf{e}_{c,\vec{K}+\vec{k}}}, \quad (2.137)$$

onde $\Delta \tilde{n}(\vec{k} + \vec{G})$ é a transformada de Fourier [43] de $\Delta n(\vec{r})$; Ω é o volume da célula unitária; v e c representam a banda de valência e de condução, respectivamente. E admitimos que, a banda de valência é duplamente ocupada e está separada por um “gap” de energia da banda de valência que está duplamente vazia. O vetor \vec{k} é o vetor que indica que o somatório está sendo realizado sobre toda a zona de Brillouin.

Por outro lado, se conhecemos $\Delta n(\vec{K})$, $\Delta V_{eff}^{\vec{K}}$ pode ser obtido através da linearização da equação (2.70):

$$\Delta V_{eff}(\vec{r}) = \Delta V_{ion}(\vec{r}) + e^2 \int \frac{\Delta n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \Delta n(\vec{r}) \left[\frac{dv_{xc}}{dn} \right]_{n=n_0(\vec{r})}, \quad (2.138)$$

onde $n_0(\vec{r})$ é a densidade eletrônica do sistema não perturbado.

As equações (2.137) e (2.138) podem ser resolvidos iterativamente. Nota-se que a resposta linear a uma dada perturbação \vec{k} , contém somente componentes de Fourier do vetor $\vec{k} + \vec{G}$. Ou seja, diferentes \vec{k}' s não se misturam nesta ordem de perturbação.

É conveniente, para cálculos computacionais, evitar o somatório sobre a banda de condução na equação (2.137). Para tal, podemos rescrevê-la como:

$$\Delta \tilde{n}(\vec{k} + \vec{G}) = \frac{4}{N\Omega} \sum_{\vec{K}} \sum_v \langle \mathbf{y}_{v,\vec{k}} | e^{-i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} P_c \vec{G}(\mathbf{e}_{v,\vec{k}}) P_c \Delta V_{eff}^{\vec{K}} | \mathbf{y}_{v,\vec{k}} \rangle, \quad (2.139)$$

sendo \hat{P}_c é o operador projetor sobre os diversos estados de condução, e

$$\bar{G}(\mathbf{e}_{v,\bar{k}}) = \frac{1}{(\mathbf{e} - H_{eff})} \quad (2.140)$$

A equação (2.140) representa a função de Green para um elétron em um sistema na ausência de perturbação, e $\Delta V_{eff}^{\bar{k}}$ é o operador potencial que, ao ser aplicado em uma função de onda do vetor de onda \bar{K} , transformar-se-á em uma função do vetor de onda $\bar{K} + \bar{k}$.

Se $\Delta V_{eff}^{\bar{k}}$ é um operador não-local, não encontramos dificuldade em avaliar (2.139), ou seja, podemos rescreve-la como:

$$\Delta \tilde{n}(\bar{k} + \bar{G}) = \frac{4}{N\Omega} \sum_{\bar{K}} \sum_v \langle \mathbf{y}_{v,\bar{K}} | e^{-i(\bar{k}+\bar{G})\bar{r}} P_c | \Delta \mathbf{y}_{v,\bar{K}+\bar{k}} \rangle, \quad (2.141)$$

onde $\Delta \mathbf{y}_{v,\bar{K}+\bar{k}}$ é a solução da equação de Sternheimer (2.135), que rescrevemos como:

$$[\mathbf{e}_{v,\bar{K}} - H_{eff}] \Delta \mathbf{y}_{v,\bar{K}+\bar{k}} = P_c \Delta V_{eff}^{\bar{k}} | \mathbf{y}_{v,\bar{K}} \rangle, \quad (2.142)$$

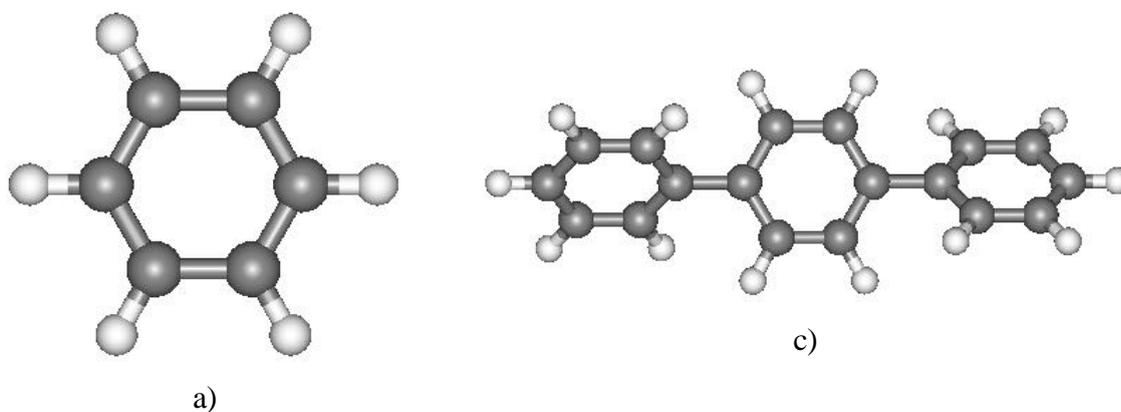
sendo H_{eff} o hamiltoniano de Kohn-Sham para um sistema na ausência de perturbação (equação (2.72)).

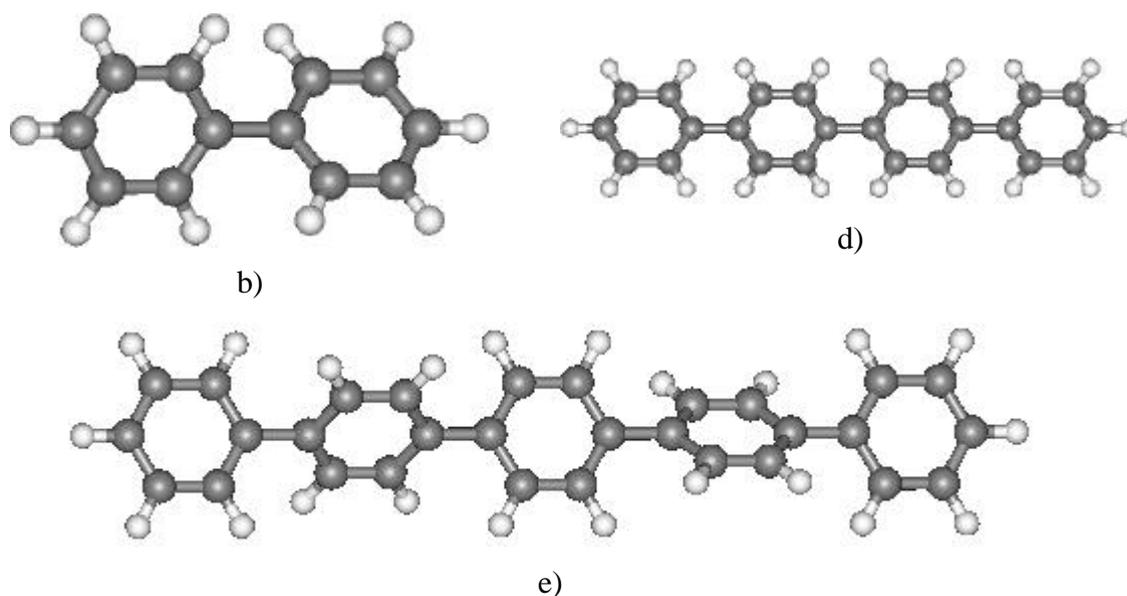
Dependendo do tamanho do conjunto de funções de base utilizado, a equação (2.142) pode ser solucionada por qualquer técnica de fatoração, ou por métodos iterativos. Em ambas as técnicas, o cálculo de todas as funções $\Delta \mathbf{y}_{v,\bar{K}+\bar{k}}$ necessárias requer esforço computacional comparável aos procedimentos SCF para sistemas não perturbados. O método que descrevemos é geral, e se aplica a qualquer tipo de perturbação. Uma das grandes vantagens da DFPT quando comparada a outros métodos perturbativos, tais como “*frozen-phonon*” ou dinâmica molecular, para cálculos das propriedades vibracionais dos sólidos cristalinos, é que as respostas para as perturbações de diferentes periodicidade podem ser tratadas separadamente.

2.5- Metodologia

Como já comentamos anteriormente, utilizamos dois métodos teóricos para estudos das propriedades de equilíbrio e dinâmicas do PPP e do PPV: um, na forma molecular e outro na forma cristalina. Salientamos que, para os estudos em ambiente molecular foi empregado a aproximação HF, enquanto que, para os sistemas cristalinos utilizamos a DFT.

O conhecimento dos parâmetros que controlam as propriedades ópticas e fotofísicas dos polímeros conjugados é fundamental para a aplicação destes materiais em dispositivos optoeletrônicos. Com a finalidade de investigar o comportamento estrutural, eletrônico e vibracional do PPP e PPV, em sua forma molecular, quando aumentamos o comprimento de conjugação, usamos alguns oligômeros destes compostos em nossos cálculos. A unidade monomérica básica de PPP é o radical de fenil. Efetuamos cálculos, na aproximação HF, utilizando a Teoria do Orbital Molecular para estruturas contendo de um a cinco radicais de fenil conectados entre si, que rotulamos como PP₁, PP₂, PP₃, PP₄ e PP₅, com as posições atômicas baseadas nas operações de simetria do grupo D₂, exceto para o PP₁, que nós utilizamos o grupo de ponto D_{2h}. Salientamos que os radicais de fenil são alternadamente torcidos, com ângulos que variam entre 30° e 50°. Gostaríamos de comentar, ainda, que os oligômeros tiveram as ligações pedentes dos átomos de carbono terminais da posição “*para*” saturadas com átomos de hidrogênio. Nas figuras 2.3a), 2.3b), 2.3c), 2.3d) e 2.3e), nós exibimos as estruturas dos oligômeros de PPP, que utilizamos em nossos cálculos para obtenção das suas propriedades estruturais, eletrônicas e dinâmicas.



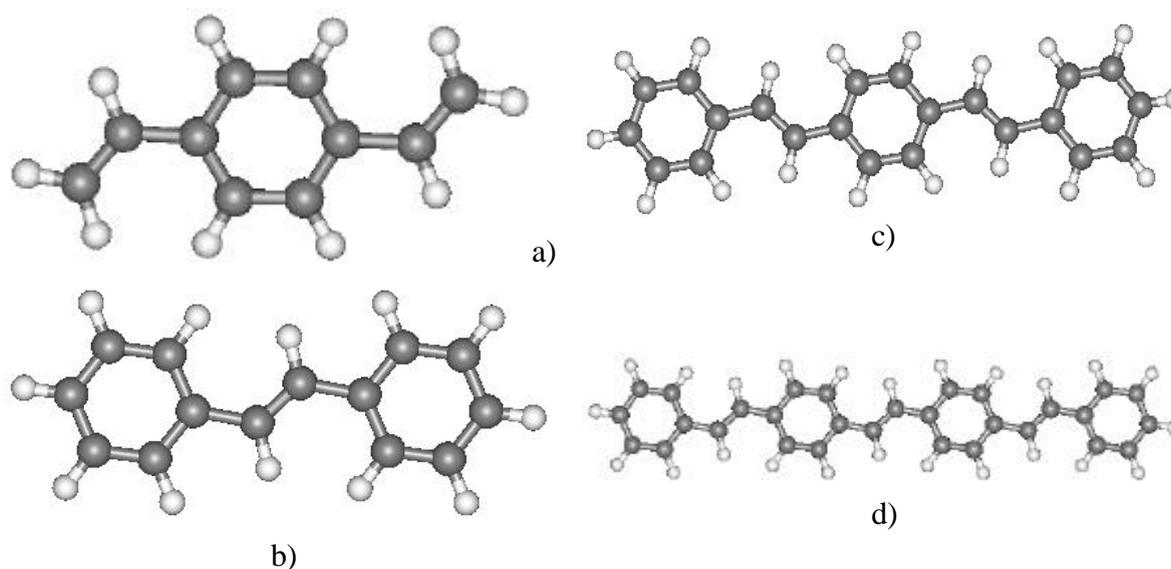


Figuras 2.3): Estruturas dos oligômeros de PPP: a) PP_1 , b) PP_2 , c) PP_3 , d) PP_4 e e) PP_5 .

Para o PPV, a unidade monomérica básica constitui-se de um radical de vinil conectado a um radical de fenil, na posição “*para*”. Utilizamos a aproximação HF e a Teoria MO, para calcularmos as propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais para estruturas contendo

- i) um radical de fenil conectado a dois radicais de vinil, o qual rotulamos de P_1V_2 ;
- ii) dois radicais de fenil ligados a um radical de vinil, que denominamos de P_2V_1 ;
- iii) três anéis de fenil conectados a dois radicais de vinil, que nomeamos por P_3V_2 e
- iv) quatro radicais de fenil ligados a três radicais de vinil, o qual rotulamos de P_4V_3 .

Adotamos a simetria C_{2h} para todos os oligômeros estudados, ou seja, admitimos que não há ângulo de torção entre os radicais de fenil e vinil. Semelhante ao procedimento estabelecido para o PPP, nós saturamos as ligações pendentes dos átomos de carbono com átomos de hidrogênio. Nas figuras 2.4a), 2.4b), 2.4c) e 2.4d), nós exibimos as estruturas dos oligômeros de PPV, que utilizamos em nossos cálculos para obtenção das suas propriedades estruturais, eletrônicas e dinâmicas.



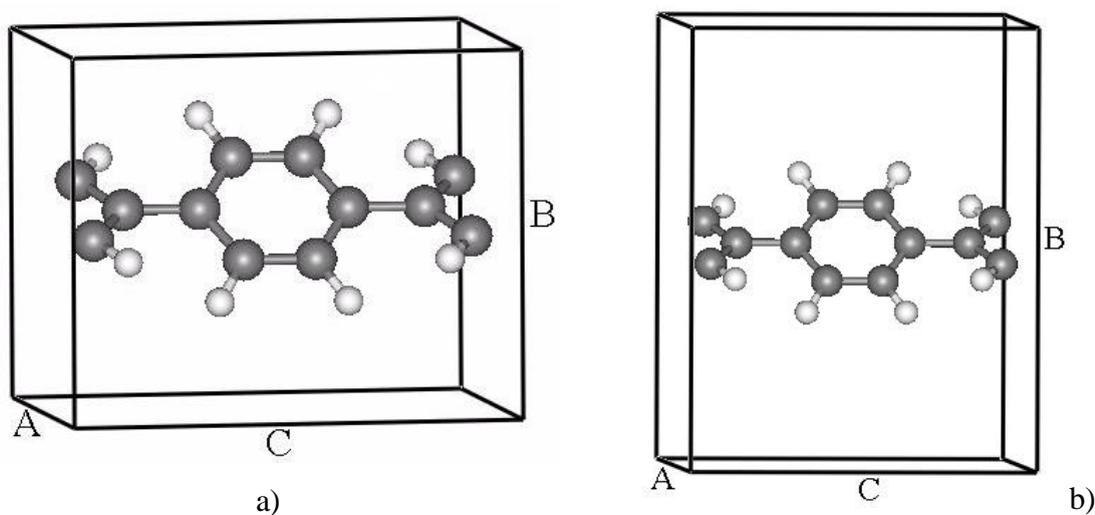
Figuras 2.4): Estruturas dos oligômeros de PPV: a) P_1V_2 , b) P_2V_1 , c) P_3V_2 e b) P_4V_3 .

Os parâmetros estruturais na configuração de equilíbrio para os oligômeros de PPP (PP_1 , PP_2 , PP_3 , PP_4 e PP_5) e de PPV (P_1V_2 , P_2V_1 , P_3V_2 e P_4V_3) foram obtidos na aproximação UHF (Hartree-Fock irrestrito), através da minimização da energia total com a imposição de que as forças entre os átomos convergissem em 2×10^{-5} Hartrees/Bohr, e com uma variação em 1×10^{-8} Hartrees na energia total, por dois ciclos autoconsistentes consecutivos. Com o objetivo de analisar qual a função de base mais adequada aos nossos estudos, comparamos a energia total e a geometria de equilíbrio, para os oligômeros de PPP e PPV, obtidas com as seguintes funções de base: STO-3G, 3-21G, 6-21G*, 6-31G* e 6-311G. Para os nove oligômeros estudados, os cálculos foram realizados para as estruturas no estado neutro de carga e no estado de *spin* singlete.

Após a otimização da geometria de equilíbrio para o estado fundamental dos oligômeros, realizamos cálculos das frequências vibracionais e dos deslocamentos atômicos associados aos modos normais de vibração do PP_1 , PP_2 , PP_3 , PP_4 , PP_5 , P_1V_2 , P_2V_1 , P_3V_2 e P_4V_3 , nas condições descritas no parágrafo anterior. Empregamos as funções de base STO-3G e 3-21G, na aproximação UHF. Todavia, para o PP_1 , PP_2 , P_1V_2 e P_2V_1 , além das funções de base STO-3G e 3-21G, nós também calculamos frequências com as bases 6-31G* e 6-311G.

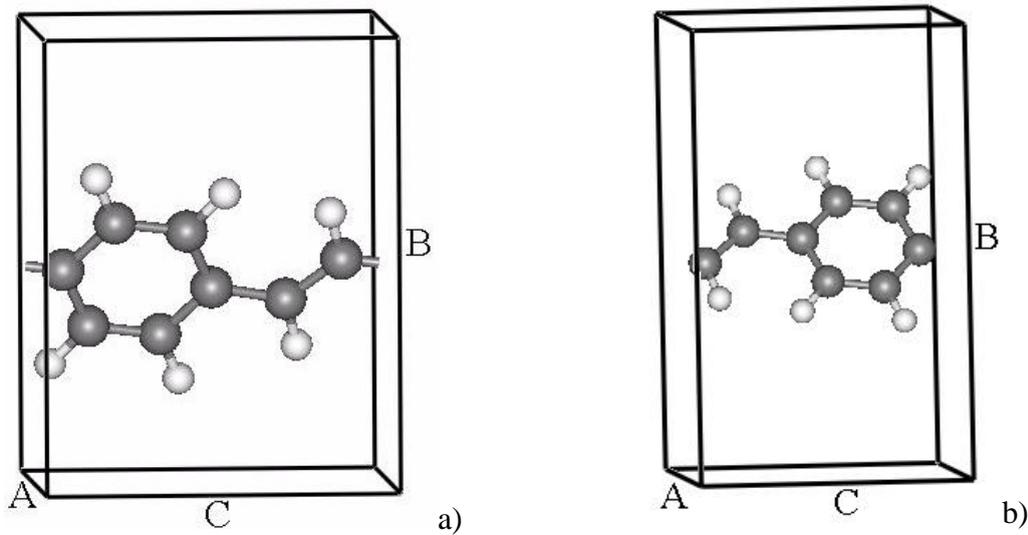
Todos os cálculos realizados em ambiente molecular, foram executados com o programa Gaussian 94 [36].

Considerando que, nos filmes poliméricos tridimensionais de PPP e PPV, observam-se regiões formadas por longas cadeias orgânicas inseridas em regiões de desordem, nas quais os domínios cristalinos estão presentes, acreditamos que o modelo de cadeias isoladas possa ser útil para estimarmos algumas propriedades dos filmes tridimensionais destes polímeros. Assim sendo, realizamos cálculos de primeiros princípios para a obtenção da geometria de equilíbrio do estado fundamental, bem como das propriedades eletrônicas e vibracionais para as cadeias isoladas de PPP e PPV. Utilizamos a Teoria do Funcional Densidade (DFT), na aproximação da Densidade Local (LDA), com energia de correlação e troca de Ceperley-Alder [55], parametrizada por Perdew e Zunger [56]. Para coibir a interação entre as cadeias poliméricas vizinhas, nós montamos, para o PPP, duas células unitárias ortorrômbricas, nas quais a separação entre a cadeia isolada e sua vizinha é de, respectivamente, 4.86Å e 8.09Å. Foram inseridos dois monômeros de PPP em cada uma das células unitárias, como mostrado nas figuras 2.5a) e 2.5b).



Figuras 2.5): Células unitárias para as cadeias isoladas de PPP, com a) menor separação entre a cadeia isolada e sua vizinha e com b) maior separação entre a cadeia isolada e sua vizinha.

Para as cadeias isoladas de PPV, montamos duas células unitárias ortorrômbricas, nas quais a separação entre a cadeia isolada e cadeia vizinha é de, respectivamente, 5.85Å e 8.11Å. Inserimos um monômero de PPV em cada uma das células, como mostrado nas figuras 2.6a) e 2.6b).



Figuras 2.6): Células unitárias para as cadeias isoladas de PPV, a) menor separação entre a cadeia isolada e sua vizinha e com b) maior separação entre a cadeia isolada e sua vizinha.

Os parâmetros estruturais internos das cadeias isoladas de PPP e PPV foram otimizados através da solução iterativa das equações autoconsistentes de Kohm-Sham [53], com a minimização da energia total, utilizando a técnica do gradiente conjugado [54]. A tolerância na diferença de energia total, por dois ciclos consecutivos, foi fixada em 1×10^{-6} Hartrees. A técnica de Broyden [70] foi utilizada para alcançar a autoconsistência, ao passo que as forças foram consideradas convergidas quando não diferiram mais que 5×10^{-5} Hartrees/Bohr, por dois ciclos SCF consecutivos. Utilizamos os pseudopotenciais suaves de Troullier-Martins [60], obtidos com o programa fhi98PP [71], para os átomos de carbono e hidrogênio. Foram utilizados seis pontos \vec{k} , obtidos de uma rede de Monkhorst-Pack (2,3,2) [72], como amostragem da zona de Brillouin. A fim de analisarmos a convergência numérica na energia total, em nossos cálculos, para as cadeias isoladas de PPP e PPV, realizamos a otimização de todos os parâmetros internos variando a energia de corte das ondas planas de 20 H (40 Ry) – 35 H (70 Ry). Nas otimizações dos parâmetros estruturais internos das células unitárias de PPP, para a energia de corte de 35 H (70 Ry), foram utilizadas, respectivamente, 32544 e 63266 ondas planas em cada um dos 6 pontos \vec{k} especiais da zona de Brillouin. Já para as cadeias isoladas de PPV, para a energia de corte de 35 H (70 Ry), foram utilizadas, respectivamente, 37208 e 61140 ondas planas em cada um dos 6 pontos \vec{k} especiais da zona de Brillouin. A densidade de carga e a estrutura de

bandas foram calculadas para as cadeias isoladas de PPP e PPV utilizando a energia de corte de 35 H (70 Ry). Os modos normais de vibração e as relações de dispersão de fônons foram calculadas com o uso da Teoria da Perturbação Adiabática do Funcional Densidade para as células unitárias das cadeias isoladas de PPP e de PPV. Utilizamos a energia de corte de 35 H (70 Ry) para o cálculo de todas as propriedades vibracionais.

Há evidências experimentais de que os filmes poliméricos, tanto de PPP quanto de PPV, apresentam cadeias alinhadas e altamente anisotrópicas [29], evidenciando que um modelo que despreza as interações entre cadeias, pode conduzir à propriedades aproximadas para estruturas tridimensionais. A fim de elucidar a extensão do efeito da ação recíproca entre as cadeias vizinhas de PPP e PPV, calculamos as propriedades estruturais, eletrônicas e dinâmicas, para cadeias poliméricas tridimensionais de PPP e PPV.

Para o PPP, experimentos de difração de raios X [28], prevêm que os filmes deste polímero sejam constituídos, em sua maioria, por células ortorrômbricas que contêm duas cadeias paralelas, formadas por dois monômeros de PPP, alternadamente torcidos. Estas cadeias podem, ou não, estarem deslocadas uma em relação a outra. Para reproduzirmos as características dos filmes deste polímero, em nossos cálculos, montamos duas células ortorrômbricas, contendo duas cadeias paralelas, com dois anéis de fenil conectados entre si, na posição “*para*”. Assim, cada uma das células unitárias contêm 24 átomos de carbono e 16 átomos de hidrogênio. Escolhemos o parâmetro de rede c como a direção de crescimento das cadeias poliméricas. Esta direção contém os dois radicais de fenil conectados entre si. Abordamos, ainda, duas possibilidades de posicionamento das cadeias paralelas de PPP, na células unitárias. Quando as cadeias são paralelas e não se deslocam uma em relação a outra, o arranjo simétrico dos átomos é descrito pelo grupo espacial Pbam. Todavia, quando uma cadeia se encontra deslocada, por simetria, de $c/2$ de sua vizinha, o arranjo atômico é descrito pela simetria Pnnm. Na figura 2.7), exibimos a célula unitária utilizada, na simetria Pbam. Não mostraremos os arranjos atômicos para a célula na simetria Pnnm, pois são praticamente idênticos aos observados em Pbam, a não ser pelo fato de que o comprimento das ligações C – C encontra-se simetricamente deslocados.

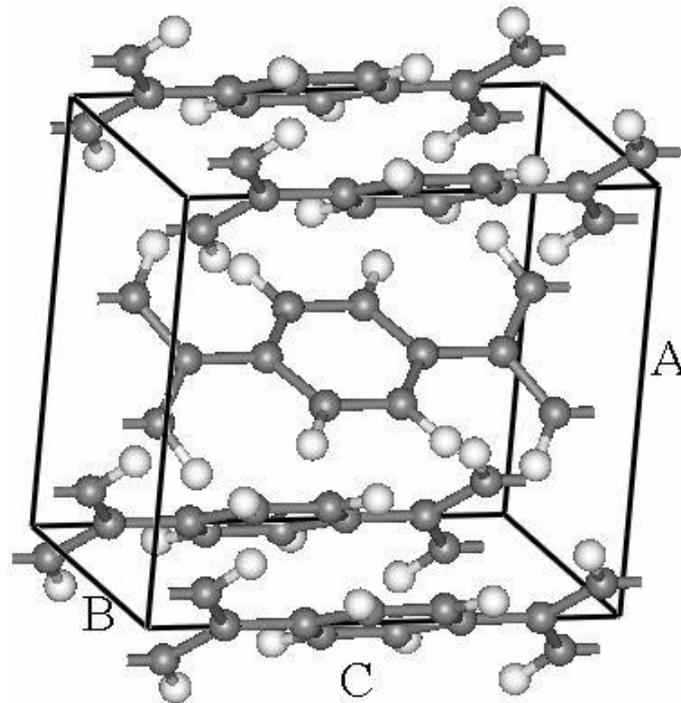


Figura 2.7): Célula unitária para as cadeias poliméricas tridimensionais de PPP, na simetria Pbam.

Nas tabelas 2.1 e 2.2, mostramos as oito operações de simetria associadas aos grupos Pbam e Pnnm, respectivamente.

Em ambas as fases cristalinas do PPP, as cadeias poliméricas se encontram inclinadas de 52° (ϕ_s) com relação à base da célula unitária, como evidenciamos na figura 2.8).

Experimentos de difração de raios X [29], realizados em filmes poliméricos PPV cristalino, mostram que o seu empacotamento cristalino ocorre em uma célula unitária monoclinica, que contém duas cadeias paralelas, sendo que cada uma delas é formada por um monômero de PPV, ou seja, um radical de fenil ligado a um radical de vinil pela posição “para”. Para reproduzirmos, em nossos cálculos, as características do arranjo espacial tridimensional de PPV, montamos uma célula unitária monoclinica com ângulo entre os parâmetros de rede a e c de 123° . Inserimos, na célula unitária, duas cadeias paralelas formadas por um monômero de PPV, cada uma. Assim, a célula unitária contém dezesseis átomos de carbono e doze átomos de hidrogênio. Não incluímos ângulo de torção entre os radicais de fenil e vinil. O parâmetro de rede a , foi escolhido como direção de crescimento das cadeias poliméricas, e contém os radicais de vinil e fenil. Os monômeros

de PPV se encontram perfeitamente ordenados nas regiões cristalinas dos filmes tridimensionais. Assim sendo, para reproduzirmos sua estrutura cristalina característica, em zig-zag, nós utilizamos o arranjo simétrico dos átomos descritos pelo grupo espacial $P2_1/c$. A figura 2.9a) mostra as posições atômicas do PPV tridimensional nesta simetria, enquanto na figura 2.9b), apresentamos esta célula unitária transladada de um parâmetro de rede, para mostrar detalhes do empacotamento cristalino do PPV, nesta simetria.

Tabela 2.1: Operações de simetria dos grupos $Pbam$ e $Pnmm$.

Coordenada		Coordenada	
x,y,z	$[1 \ 0 \ 0] [0]$	x,y,z	$[1 \ 0 \ 0] [0]$
	$[0 \ 1 \ 0] [0]$		$[0 \ 1 \ 0] [0]$
	$[0 \ 0 \ 1] [0]$		$[0 \ 0 \ 1] [0]$
$-x,-y,z$	$[-1 \ 0 \ 0] [0]$	$-x,-y,z$	$[-1 \ 0 \ 0] [0]$
	$[0 \ -1 \ 0] [0]$		$[0 \ -1 \ 0] [0]$
	$[0 \ 0 \ 1] [0]$		$[0 \ 0 \ 1] [0]$
$-x+1/2,y+1/2,-z$	$[-1 \ 0 \ 0] [1/2]$	$-x+1/2,y+1/2,-z+1/2$	$[-1 \ 0 \ 0] [1/2]$
	$[0 \ 1 \ 0] [1/2]$		$[0 \ 1 \ 0] [1/2]$
	$[0 \ 0 \ -1] [0]$		$[0 \ 0 \ -1] [1/2]$
$x+1/2,-y+1/2,-z$	$[1 \ 0 \ 0] [1/2]$	$x+1/2,-y+1/2,-z+1/2$	$[1 \ 0 \ 0] [1/2]$
	$[0 \ -1 \ 0] [1/2]$		$[0 \ -1 \ 0] [1/2]$
	$[0 \ 0 \ -1] [0]$		$[0 \ 0 \ -1] [1/2]$
$-x,-y,-z$	$[-1 \ 0 \ 0] [0]$	$-x,-y,-z$	$[-1 \ 0 \ 0] [0]$
	$[0 \ -1 \ 0] [0]$		$[0 \ -1 \ 0] [0]$
	$[0 \ 0 \ -1] [0]$		$[0 \ 0 \ -1] [0]$
$x,y,-z$	$[1 \ 0 \ 0] [0]$	$x,y,-z$	$[1 \ 0 \ 0] [0]$
	$[0 \ 1 \ 0] [0]$		$[0 \ 1 \ 0] [0]$
	$[0 \ 0 \ -1] [0]$		$[0 \ 0 \ -1] [0]$
$x+1/2,-y+1/2,z$	$[1 \ 0 \ 0] [1/2]$	$x+1/2,-y+1/2,z+1/2$	$[1 \ 0 \ 0] [1/2]$
	$[0 \ -1 \ 0] [1/2]$		$[0 \ -1 \ 0] [1/2]$
	$[0 \ 0 \ 1] [0]$		$[0 \ 0 \ 1] [1/2]$
$-x+1/2,y+1/2,z$	$[-1 \ 0 \ 0] [1/2]$	$-x+1/2,y+1/2,z+1/2$	$[-1 \ 0 \ 0] [1/2]$
	$[0 \ 1 \ 0] [1/2]$		$[0 \ 1 \ 0] [1/2]$
	$[0 \ 0 \ 1] [0]$		$[0 \ 0 \ 1] [1/2]$

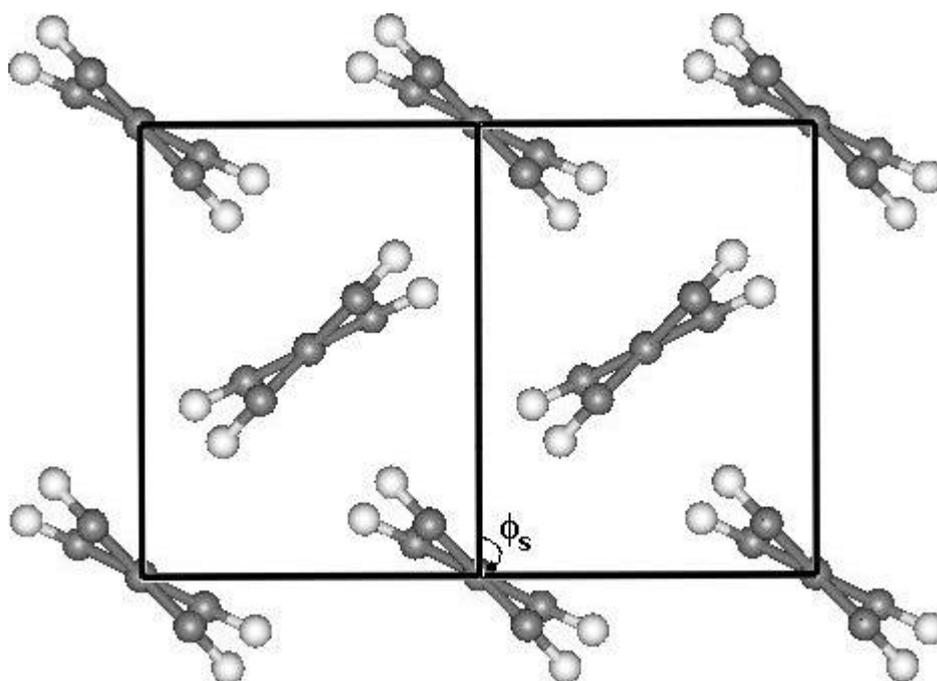


Figura 2.8): Visão lateral da célula unitária de PPP ($Pbam$), evidenciando a inclinação das cadeias laterais com relação à base da célula unitária.

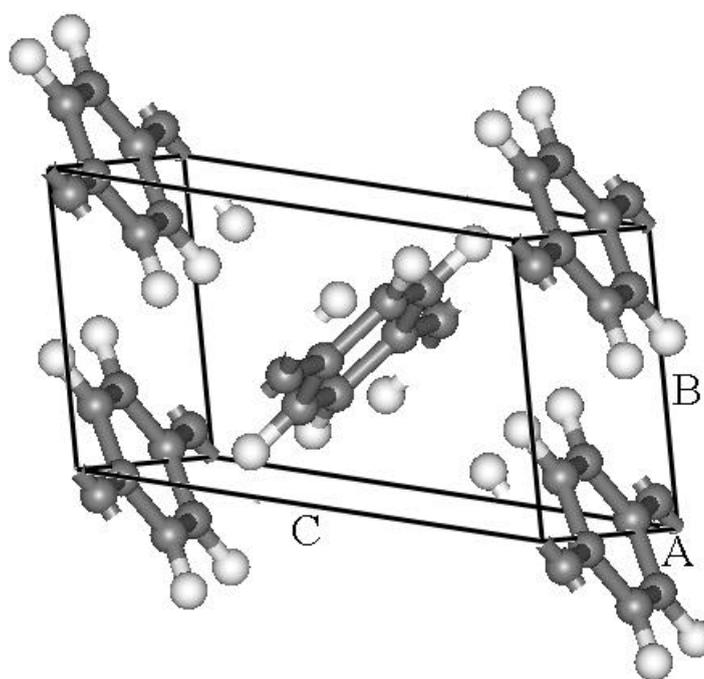


Figura 2.9a): Célula unitária para as cadeias poliméricas tridimensionais de PPV na simetria $P2_1/c$.

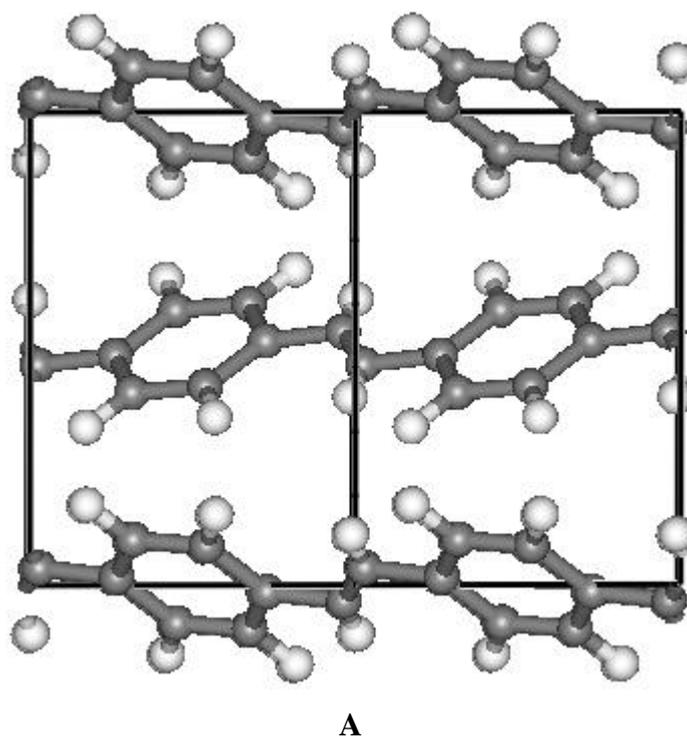


Figura 2.9b): Célula unitária para as cadeias poliméricas tridimensionais de PPV na simetria $P2_1/c$.

Na tabela 2.2, mostramos as quatro operações de simetria associadas ao grupo $P2_1/c$.

Tabela 2.2: Operações de simetria dos grupos $P2_1/c$.

Coordenada	
x,y,z	$[1 \ 0 \ 0] [0]$
	$[0 \ 1 \ 0] [0]$
	$[0 \ 0 \ 1] [0]$
-x,y+1/2,-z+1/2	$[-1 \ 0 \ 0] [0]$
	$[0 \ 1 \ 0] [1/2]$
	$[0 \ 0 \ -1] [1/2]$
-x,-y,-z	$[-1 \ 0 \ 0] [0]$
	$[0 \ -1 \ 0] [0]$
	$[0 \ 0 \ -1] [0]$
x,-y+1/2,z+1/2	$[1 \ 0 \ 0] [0]$
	$[0 \ -1 \ 0] [1/2]$
	$[0 \ 0 \ 1] [1/2]$

O PPV, em sua fase cristalina, apresenta as cadeias poliméricas laterais inclinadas de 52° (ϕ_s) com relação à base da célula unitária, como evidenciamos na figura 2.10).

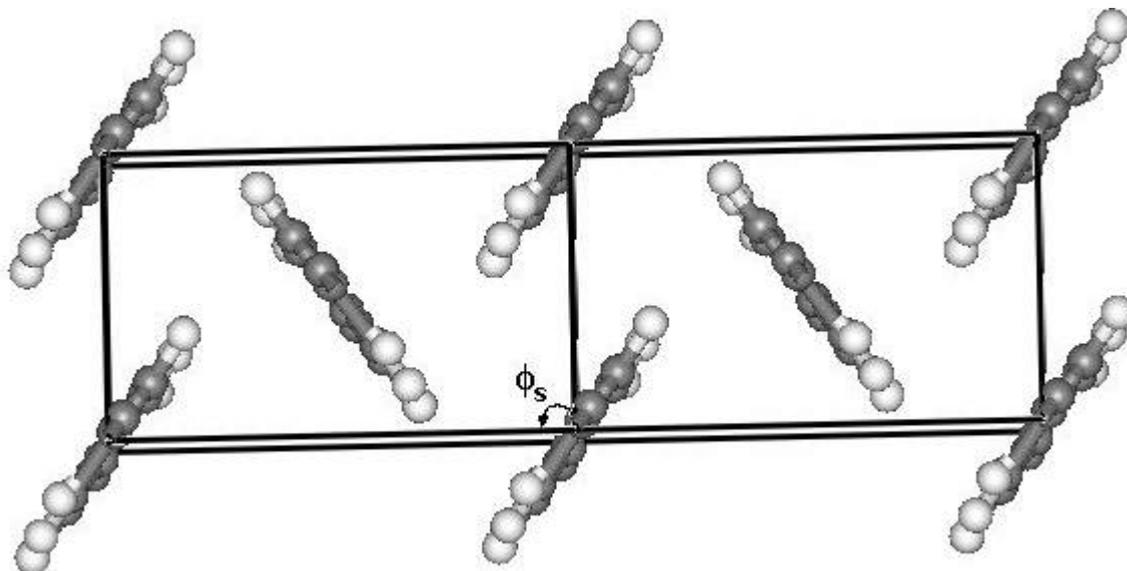


Figura 2.10): Visão lateral da célula unitária de PPV ($P2_1/c$), evidenciando a inclinação das cadeias laterais com relação à base da célula unitária.

Utilizamos métodos de primeiros princípios para a obtenção das propriedades estruturais para as cadeias poliméricas de PPP (simetrias $Pbam$ e Pnm) e PPV ($P2_1/c$). As propriedades eletrônicas e dinâmicas foram calculadas para o PPP ($Pbam$) e para o PPV ($P2_1/c$). As geometrias de equilíbrio do PPP e do PPV foram obtidas através da minimização da energia total, utilizando a técnica do gradiente conjugado, enquanto que a autoconsistência, foi realizada através da técnica de Broyden. A tolerância na diferença de energia total, por dois ciclos consecutivos, foi fixada em 1×10^{-6} Hartrees. Ao passo que as forças foram consideradas convergidas quando não diferiram mais que 5×10^{-5} Hartrees/Bohr, também por dois ciclos autoconsistentes consecutivos. Os pseudopotenciais utilizados nos cálculos foram obtidos com o programa fhi98PP. Os átomos de carbono e hidrogênio foram representados por pseudopotenciais suaves de Troullier-Martins. Foram utilizados dois pontos \vec{k} , de uma rede de Monkhorst Pack (2,3,2) e, posteriormente usados como amostragem da zona de Brillouin, nas cadeias poliméricas de PPP (simetrias $Pbam$ e Pnm). Contudo, para o PPV ($P2_1/c$), foram empregados quatro pontos \vec{k} , adquiridos automaticamente, também através de uma rede de Monkhorst Pack (2,3,2) e,

posteriormente usados como amostragem da zona de Brillouin. A fim de analisarmos a convergência numérica em nossos cálculos, para o PPP e PPV, realizamos a otimização de todos os parâmetros com a energia de corte das ondas planas de 10 H (20 Ry) – 35 H (70 Ry). Nas otimizações dos parâmetros estruturais das células unitárias de PPP, para a energia de corte de 35 H (70 Ry), foram utilizadas 31909 ondas planas em cada um dos 2 pontos \vec{k} especiais da zona de Brillouin. Entretanto, para o PPV, as otimizações dos parâmetros estruturais com energia de corte de 35 H (70 Ry), foram utilizadas 20618 ondas planas em cada um dos 4 pontos \vec{k} especiais da zona de Brillouin.

A densidade de carga e a estrutura de bandas foram calculadas para o PPP somente na simetria Pbam, e para o PPV, através de resultados obtidos com energia de corte de 35 H (70 Ry).

Os modos normais de vibração e as relações de dispersão de fônons foram obtidos com o uso da Teoria da Perturbação Adiabática do Funcional Densidade para as células unitárias do PPP cristalino, na simetria Pbam, e PPV, com o arranjo atômico descrito pela simetria P2₁/c. Utilizamos a energia de corte de 35 H (70 Ry) para o cálculo de todas as propriedades vibracionais.

Em todos os cálculos realizados, tanto para os polímeros, quanto para as suas cadeias isoladas, em ambiente cristalino, utilizamos a Teoria do Funcional Densidade, na aproximação da Densidade Local, implementada no programa Abinit [37].

Capítulo 3

Oligômeros de PPP e PPV: Propriedades Estruturais e Vibracionais

As propriedades ópticas e eletrônicas dos polímeros com conjugação π têm recebido atenção da comunidade acadêmica desde o trabalho pioneiro de eletroluminescência do PPV [13] e a descoberta da emissão de luz na região do azul para o PPP [18]. Estes compostos tornaram-se, devido a suas propriedades peculiares, materiais promissores para aplicação tecnológica em dispositivos optoeletrônicos. Desde então, o bom conhecimento dos parâmetros que controlam as propriedades ópticas e fotofísicas nestes polímeros conjugados é imprescindível para a sua utilização em novos dispositivos. O estudo de oligômeros de PPP e PPV, com tamanhos bem definidos, possibilita-nos obter informações sobre a influência do aumento do comprimento de conjugação sobre as propriedades estruturais, eletrônicas e dinâmicas. Baseados nos resultados obtidos, inferiremos sobre o comportamento dos sistemas poliméricos unidimensionais e tridimensionais. Assim, realizamos cálculos "ab initio" para as propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais para os oligômeros de PPP: PP₁, PP₂, PP₃, PP₄ e PP₅ (mostrados nas figuras 2.3a - 2.3e) e para os oligômeros de PPV: P₁V₂, P₂V₁, P₃V₂ e P₄V₃ (mostrados nas figuras 2.4a - 2.4d). Utilizamos para tal, a Teoria do Orbital Molecular dentro do método Hartree-Fock não restrito (UHF) [36], como implantado no programa Gaussian 94. [44]

3.1-a) Aspectos Estruturais – Oligômeros de PPP:

Os parâmetros estruturais dos oligômeros de PPP foram calculados através da minimização da energia total, com o vínculo em que as forças entre os átomos fossem consideradas nulas, ou seja, $\vec{F} = -\vec{\nabla}E \rightarrow 0$. Na prática, isto significa que, quando, por dois ciclos autoconsistentes consecutivos, sua maior componente variasse menos que 2×10^{-5} Hartrees/Bohr, a força é considerada como “zero”, como descrito na seção 2.5. Utilizamos as funções de base STO-3G, 3-21G, 6-21G*, 6-31G* e 6-311G para a expansão da função de onda do orbital molecular. Verificamos que a energia total, para os oligômeros de PPP, varia pouco quando trocamos a base de 6-21G* para 6-311G.

Nas tabelas 3.1, 3.2, 3.3 e 3.4 mostramos os resultados obtidos para os parâmetros estruturais (ângulos e os comprimentos de ligação) do PP_1 , PP_2 , PP_3 e PP_4 , calculados na simetria D_2 , para as funções de base STO-3G, 3-21G, 6-21G*, 6-31G* e 6-311G, comparados com os dados experimentais e teóricos existentes na literatura. Não apresentaremos aqui os parâmetros estruturais para o PP_5 , porque estes são semelhantes aos observados para os demais oligômeros. Os ângulos e os comprimentos de ligação listados nestas tabelas estão definidos na figura 3.1.

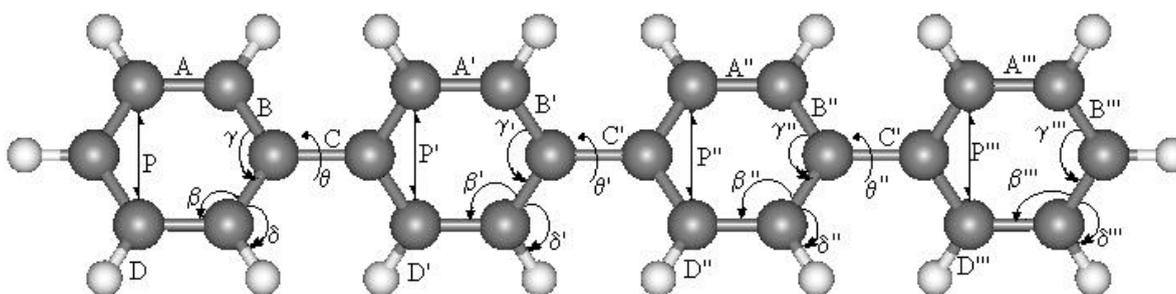


Figura 3.1: Esquema dos parâmetros estruturais do PP_i , $i=1, 2, 3, 4$.

Tabela 3.1: Parâmetros estruturais para o PP_1 comparados com os dados experimentais e teóricos.

Parâmetro	STO-3G	3-21G	6-21G*	6-31G*	6-311G	Exp. [28]	Ref. [32]
A (Å)	1.39	1.39	1.39	1.39	1.39	1.356-1.409	1.38
B (Å)	1.39	1.39	1.39	1.39	1.39	1.371-1.425	1.39
D (Å)	1.08	1.07	1.08	1.08	1.07	0.960-1.129	1.07
P (Å)	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.342-2.405	-
γ (graus)	119.99	120.00	120.00	120.00	120.00	-	118.88
β (graus)	120.01	120.00	120.00	120.00	120.00	-	120.77
δ (graus)	119.99	120.00	120.00	120.00	120.00	116-128	119.43

Tabela 3.2: Idem à tabela 3.1 para o PP_2 .

Parâmetro	STO-3G	3-21G	6-21G*	6-31G*	6-311G	Exp. [28]	Ref. [32]
A (Å)	1.39	1.38	1.39	1.39	1.39	1.356-1.409	1.38
B (Å)	1.40	1.39	1.39	1.39	1.39	1.371-1.425	1.39
C (Å)	1.51	1.49	1.49	1.49	1.49	1.469-1.505	1.49
D (Å)	1.08	1.07	1.08	1.08	1.07	0.960-1.129	1.07
P (Å)	2.40	2.39	2.40	2.39	2.40	2.342-2.405	-
γ (graus)	118.35	118.86	118.49	118.33	118.28	-	118.88
β (graus)	120.83	120.55	120.76	120.86	120.88	-	120.77
δ (graus)	119.68	119.41	119.51	119.55	119.53	116-128	119.43
θ (graus)	38.78	50.87	45.99	45.54	45.63	44.4 (a)	50.88 (b)
A' (Å)	1.39	1.38	1.39	1.39	1.39	1.356-1.409	1.38
B' (Å)	1.39	1.38	1.39	1.39	1.39	1.371-1.425	1.39
D' (Å)	1.08	1.07	1.08	1.08	1.07	0.960-1.129	1.07
P' (Å)	2.40	2.39	2.40	2.39	2.39	2.342-2.405	-
γ' (graus)	119.57	119.62	119.53	119.47	119.45	-	118.88
β' (graus)	120.21	120.21	120.24	120.24	120.25	-	120.77
δ' (graus)	120.02	120.03	120.06	120.08	120.07	116-128	119.43

(a) dados da referência [73, 74] e em (b) cálculos com a base 3-21G [32].

Das tabelas 3.1 – 3.4, verificamos que os parâmetros estruturais estão em boa concordância tanto com os dados experimentais, quanto com os teóricos. A única exceção foi verificada para o ângulo de torção θ entre os anéis de fenil adjacentes, que é subestimado pelo conjunto de função de base mínimo, STO-3G, e superestimado pela função de base “double-zeta”, 3-21G, ou seja, o valor de θ é sensível ao tamanho do conjunto de função de base utilizado na expansão do orbital molecular. Porém, os valores calculados para θ convergem a partir do conjunto de função de base 6-21G*, em concordância com dados experimentais obtidos para bifênol gasoso ($\theta = 44.4^\circ$) [73, 74]. É

interessante notar que o ângulo de torção entre os anéis de fenil tenha contribuição simultânea de três fatores:

- i) a repulsão entre pares de átomos de hidrogênio, conectados aos radicais de fenil, na posição “*orto*”, que tende a formar estruturas não planares, como consequência da repulsão eletrostática entre eles [75];
- ii) o aumento do comprimento de conjugação da cadeia, que tende a formar estruturas planares e
- iii) as forças interplanares, resultantes da interação entre cadeias, para o PPP no estado sólido, que também contribuem para a redução do valor de θ , como discutiremos detalhadamente no capítulo 5.

Tabela 3.3: *Idem à tabela 3.1 para o PP₃.*

Parâmetro	STO-3G	3-21G	6-21G*	6-31G*	6-311G	Exp. [28]	Ref. [32]
A (Å)	1.39	1.38	1.39	1.39	1.39	1.356-1.409	1.38
B (Å)	1.40	1.39	1.39	1.39	1.39	1.371-1.425	1.39
C (Å)	1.51	1.49	1.49	1.49	1.49	1.469-1.505	1.49
D (Å)	1.08	1.07	1.08	1.08	1.07	0.960-1.129	1.07
P (Å)	2.40	2.39	2.40	2.39	2.40	2.342-2.405	-
γ (graus)	118.33	118.86	118.49	118.32	118.27	-	118.88
β (graus)	120.84	120.54	120.75	120.86	120.89	-	120.77
δ (graus)	119.65	119.44	119.53	119.56	119.55	116-128	119.43
θ (graus)	38.08	50.42	45.53	44.96	44.99	44.4 (a)	50.88 (b)
A' (Å)	1.38	1.38	1.38	1.38	1.38	1.356-1.409	1.38
B' (Å)	1.39	1.39	1.39	1.39	1.39	1.371-1.425	1.39
C' (Å)	1.51	1.49	1.49	1.49	1.49	1.469-1.505	1.49
D' (Å)	1.08	1.07	1.08	1.08	1.07	0.960-1.129	1.07
P' (Å)	2.39	2.39	2.39	2.38	2.39	2.342-2.405	-
γ' (graus)	117.89	118.49	118.03	117.80	117.74	-	118.88
β' (graus)	121.06	120.76	120.99	121.10	121.13	-	120.77
δ' (graus)	119.69	119.47	119.58	119.63	119.62	116-128	119.43
θ' (graus)	38.07	50.40	45.51	44.94	44.98	44.4 (a)	50.88 (b)
A'' (Å)	1.39	1.38	1.39	1.39	1.39	1.356-1.409	1.38
B'' (Å)	1.39	1.38	1.39	1.39	1.39	1.371-1.425	1.39
D'' (Å)	1.08	1.07	1.08	1.08	1.07	0.960-1.129	1.07
P'' (Å)	2.40	2.39	2.40	2.39	2.39	2.342-2.405	-
γ'' (graus)	119.56	119.63	119.54	119.46	119.45	-	118.88
β'' (graus)	120.21	120.21	120.24	120.25	120.26	-	120.77
δ'' (graus)	120.04	120.04	120.06	120.08	120.07	116-128	119.43

(a) dados da referência [73, 74] e em (b) cálculos com a base 3-21G [32].

Nos oligômeros de PPP, o comprimento de conjugação está definido pelo número de radicais de fenil conectados entre si. Como o maior oligômero de PPP estudado apresenta apenas cinco anéis e os cálculos foram realizados para estruturas moleculares na aproximação HF, não há contribuição dos fatores i) e iii) para os valores de θ . Assim, a repulsão entre os átomos de hidrogênio tende a ser minimizada pelo maior afastamento possível entre eles (que diminui a interação eletrostática), o que produz ângulos de torção, entre os radicais de fenil, consideravelmente maiores que os obtidos nos cálculos de cadeias isoladas e para o polímero.

Os oligômeros de PPP podem se apresentar em duas formas estruturais ressonantes, denominadas de aromática e quinóide, conforme mostra a figura 3.2. Para a estrutura aromática, as ligações C – C no radical de fenil (parâmetros *A* e *B* na figura 3.1) são menores que as ligações entre estes radicais, na posição “*para*” (parâmetro *C* na figura 3.1). Todavia, para a estrutura quinóide, as ligações C – C da posição “*orto*” no radical fenil apresentam comprimento próximos aos observados para as ligações C – C da posição “*para*”. J. L. Brédas [76] e J. L. Brédas *et al* [75] observaram, através de cálculos HF/STO-3G, que para o PP₄, as duas formas ressonantes apresentam diferença de energia, entre a forma aromática e a forma quinóide, da ordem de 20.1 Kcal/mol, por anel. Esta situação difere do observado para o poliacetileno, para o qual as duas estruturas ressonantes apresentam custos energéticos equivalentes.



Figura 3.2: Ilustração esquemática da forma estrutural aromática e quinóide para o radical de fenil.

Analisando os valores dos parâmetros *A*, *B* e *C*, nas tabelas 3.1 – 3.4, verificamos que os oligômeros de PPP, apresentam estado fundamental aromático, uma vez que, as ligações C – C no anel (parâmetros de *A* e *B* na figura 3.1) encontram-se em intervalos extremos de 1.38 Å e 1.40 Å, enquanto que as conexões entre dois anéis de fenil consecutivos (parâmetro *C* na figura 3.1) variam entre 1.49 Å e 1.50 Å. Evidenciamos que o caráter aromático contribui para o aumento da repulsão entre os átomos de hidrogênio, nos radicais de fenil, tendo também, influência sobre o ângulo de torção.

Tabela 3.4: Idem à tabela 3.1 para o PP₄.

Parâmetro	STO-3G	3-21G	6-21G*	6-31G*	6-311G	Exp. [28]	Ref. [32]
A (Å)	1.39	1.38	1.39	1.39	1.39	1.356-1.409	1.38
B (Å)	1.40	1.39	1.39	1.39	1.39	1.371-1.425	1.39
C (Å)	1.51	1.49	1.49	1.49	1.49	1.469-1.505	1.49
D (Å)	1.08	1.07	1.08	1.08	1.07	0.960-1.129	1.07
P (Å)	2.40	2.39	2.40	2.39	2.40	2.342-2.405	-
γ (graus)	118.35	118.86	118.49	118.32	118.26	-	118.88
β (graus)	120.83	120.55	120.75	120.86	120.89	-	120.77
δ (graus)	119.65	119.44	119.53	119.57	119.54	116-128	119.43
θ (graus)	38.64	49.98	45.06	44.49	44.53	44.4 (a)	50.88 (b)
A' (Å)	1.38	1.38	1.38	1.38	1.38	1.356-1.409	1.38
B' (Å)	1.40	1.39	1.39	1.39	1.39	1.371-1.425	1.39
C' (Å)	1.51	1.49	1.49	1.49	1.49	1.469-1.505	1.49
D' (Å)	1.08	1.07	1.08	1.08	1.07	0.960-1.129	1.07
P' (Å)	2.39	2.39	2.39	2.38	2.39	2.342-2.405	-
γ' (graus)	117.83	118.46	118.01	117.80	117.72	-	118.88
β' (graus)	121.09	120.77	121.00	121.11	121.14	-	120.77
δ' (graus)	119.73	119.47	119.58	119.63	119.61	116-128	119.43
θ' (graus)	35.54	49.31	44.38	43.77	43.79	44.4 (a)	50.88 (b)
A'' (Å)	1.38	1.38	1.38	1.38	1.38	1.356-1.409	1.38
B'' (Å)	1.39	1.39	1.39	1.39	1.39	1.371-1.425	1.39
C'' (Å)	1.51	1.49	1.49	1.49	1.49	1.469-1.505	1.49
D'' (Å)	1.08	1.07	1.08	1.08	1.07	0.960-1.129	1.07
P'' (Å)	2.40	2.39	2.39	2.38	2.39	2.342-2.405	-
γ'' (graus)	117.89	118.48	118.02	117.79	117.73	-	118.88
β'' (graus)	121.06	120.76	120.99	121.11	121.14	-	120.77
δ'' (graus)	119.68	120.46	119.56	119.62	119.60	116-128	119.43
θ'' (graus)	38.64	49.98	45.06	44.49	44.53	44.4 (a)	50.88 (b)
A''' (Å)	1.39	1.38	1.39	1.39	1.39	1.356-1.409	1.38
B''' (Å)	1.39	1.38	1.39	1.39	1.39	1.371-1.425	1.39
D''' (Å)	1.08	1.07	1.08	1.08	1.07	0.960-1.129	1.07
P''' (Å)	2.40	2.39	2.40	2.39	2.39	2.342-2.405	-
γ''' (graus)	119.57	119.63	119.54	119.47	119.45	-	118.88
β''' (graus)	120.21	120.21	120.24	120.25	120.26	-	120.77
δ''' (graus)	120.04	120.04	120.06	120.08	120.07	116-128	119.43

(a) dados da referência [73, 74] e em (b) cálculos com a base 3-21G [32].

3.1-b) Aspectos Estruturais – Oligômeros de PPV:

Para obtermos a geometria de equilíbrio para os oligômeros de PPV, realizamos cálculos de minimização da energia total de forma análoga à descrita para os oligômeros de PPP e também discutido na seção 2.5. Lembramos que, quando a maior componente da força variasse menos que 2×10^{-5} Hartrees/Bohr e, a variação na energia total no ponto de mínimo, entre dois procedimentos SCF consecutivos, fosse menor que 1×10^{-8} Hartrees, consideraríamos os parâmetros estruturais convergidos. Utilizamos também as funções de base STO-3G, 3-21G, 6-21G*, 6-31G* e 6-311G para a expansão da função de onda do orbital molecular. Averiguamos que a energia total, para os oligômeros de PPV, varia pouco entre as bases 6-21G* e 6-311G, análogo ao que observamos para os oligômeros de PPP.

Os valores dos parâmetros estruturais (ângulos e os comprimentos de ligação), após a otimização com os diferentes conjuntos de funções de base citados anteriormente, para P_1V_2 , P_2V_1 , P_3V_2 e P_4V_3 , calculados na simetria C_{2h} , são mostrados nas tabelas 3.5, 3.6, 3.7 e 3.8. Comparamos os resultados com os dados experimentais e teóricos existentes na literatura. Como consequência da adoção da simetria C_{2h} para nossos oligômeros, estamos assumindo que estes são planares. Os ângulos e os comprimentos de ligação listados nestas tabelas estão definidos na figura 3.3).

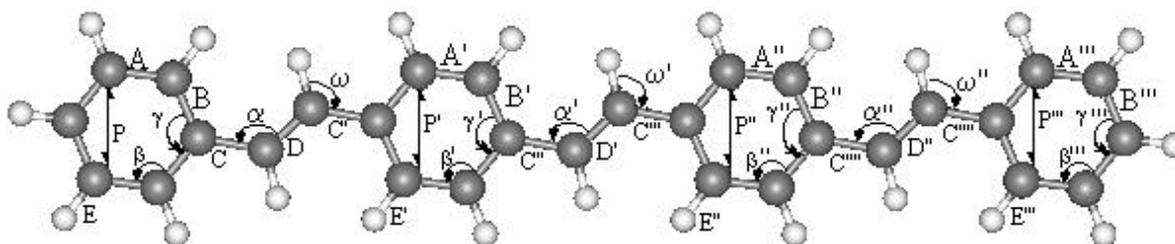


Figura 3.3: Parâmetros estruturais para o P_4V_3 que encontram-se listados nas tabelas 3.5, 3.6, 3.7 e 3.8.

Tabela 3.5: Parâmetros estruturais calculados para o P_1V_2 comparados com os dados experimentais.

Parâmetro	STO-3G	3-21G	6-21G*	6-31G*	6-311G	Exp. [77]	Ref. [33]
A (Å)	1.38	1.38	1.38	1.38	1.38	1.387	1.383
B (Å)	1.40	1.39	1.40	1.39	1.40	1.397	1.411
C (Å)	1.50	1.48	1.49	1.48	1.48	1.469	1.443
D (Å)	1.31	1.32	1.32	1.32	1.33	1.318	1.361
E (Å)	1.08	1.07	1.08	1.08	1.07	1.02	1.104
P (Å)	2.39	2.38	2.39	2.38	2.39	2.342-2.405(a)	-
γ (graus)	117.85	117.79	117.65	117.54	117.55	117.8	117.3
β (graus)	120.79	120.76	120.80	120.85	120.89	121.4	121.1
α (graus)	126.86	127.10	127.37	127.60	127.73	126.7	126.3
ω (graus)	114.17	114.33	114.46	114.46	114.23	116.1	115
C' (Å)	1.47	1.48	1.48	1.48	1.48	1.469	1.49
D' (Å)	1.31	1.32	1.32	1.32	1.33	1.318	1.361
α' (graus)	126.86	127.10	127.37	127.60	127.73	126.7	126.3
ω' (graus)	114.17	114.33	114.46	114.46	114.23	116.1	115

(a) dados da referência [28].

Tabela 3.6: Idem à tabela 3.5 para o P_2V_1 .

Parâmetro	STO-3G	3-21G	6-21G*	6-31G*	6-311G	Exp. [77]	Ref. [33]
A (Å)	1.38	1.38	1.38	1.38	1.38	1.387	1.383
B (Å)	1.40	1.39	1.40	1.40	1.40	1.397	1.411
C (Å)	1.49	1.48	1.48	1.48	1.48	1.469	1.443
D (Å)	1.32	1.33	1.33	1.33	1.33	1.318	1.361
E (Å)	1.08	1.07	1.08	1.08	1.07	1.02	1.104
P (Å)	2.40	2.39	2.39	2.39	2.39	2.342-2.405 (a)	-
γ (graus)	118.08	118.12	117.96	117.89	117.90	117.8	117.3
β (graus)	121.14	121.15	121.26	121.32	121.29	121.4	121.1
α (graus)	126.46	126.68	126.89	127.07	127.15	126.7	126.3
ω (graus)	113.84	113.85	113.91	113.86	113.71	116.1	115
C' (Å)	1.49	1.48	1.48	1.48	1.48	1.469	1.49
A' (Å)	1.38	1.38	1.39	1.39	1.39	1.387	1.383
B' (Å)	1.40	1.39	1.39	1.39	1.39	1.397	1.411
E' (Å)	1.08	1.07	1.08	1.07	1.07	1.02	1.104
P' (Å)	2.40	2.39	2.39	2.39	2.39	2.342-2.405 (a)	-
γ' (graus)	119.53	119.43	119.38	119.34	119.35	117.8	117.3
β' (graus)	120.39	120.46	120.50	120.51	120.48	121.4	121.1

(a) dados da referência [28].

Verificamos que os nossos resultados para os parâmetros estruturais dos oligômeros de PPV, listados nas tabelas 3.5 – 3.9, estão em boa concordância, tanto com os dados experimentais, quanto com outros resultados teóricos. É interessante notar que, nas tabelas 3.5 – 3.9, o resultado independe (fortuitamente) da base utilizada na expansão do orbital molecular.

Resultados experimentais de difração de raios X [29, 79], à temperatura ambiente, prevêm ângulos de torção, entre os radicais de fenil e vinil, variando entre 7° e 10° . Em princípio, este pequeno valor de θ é causado pela interação repulsiva entre os átomos de hidrogênio conectados aos radicais de fenil e vinil. Estudos de difração de raios - X, em diferentes temperaturas, mostram que o valor de θ apresenta ligeiro acréscimo com o aumento da temperatura. Outras modificações estruturais também foram identificadas devido ao aumento da desordem térmica. Experimentos de difração de elétrons [34] e espectroscopia de fotoelétrons, concluíram que o P_1V_2 é planar no estado fundamental. Além disso, cálculos de primeiros princípios realizados por L. C. de Carvalho *et al* [78] e Capaz e Caldas [33], mostraram que a energia total em função do ângulo de torção, nos oligômeros e em cadeias isoladas, respectivamente, têm seu valor mínimo quando $\theta=0$. Baseados nos dados experimentais e teóricos, concluímos que valores de θ diferentes de zero, são consequência da desordem estrutural causada pelo aumento da energia térmica fornecida ao sistema. Somado a isto, podemos observar, na figura 3.3, que a repulsão das nuvens eletrônicas dos átomos de hidrogênio ocorrem somente entre dois destes átomos, ligados aos átomos de carbono na posição “*orto*” e “*meta*” dos anéis de fenil, e não mais entre 4 átomos de hidrogênio, como é observado nos oligômeros de PPP.

Nas estruturas formadas por cadeias carbônicas com hibridação sp^2 , os valores de equilíbrio para α , definido na figura 3.3), ocorre em torno de 120° [79]. Nas tabelas de 3.5 - 3.9, observamos que os valores de α variam entre 126° e 127° . O efeito estrutural deste aumento para o valor do ângulo de ligação entre os átomos de carbono do radical de vinil é o aumento da distância entre os átomos de hidrogênio conectados aos radicais de fenil e vinil, reduzindo as interações eletrostáticas repulsivas entre eles. Deste modo, o efeito produzido por este aumento de α é análogo ao fato de os anéis de fenil apresentarem $\theta \neq 0$ nos oligômeros de PPP. Assim, a adoção da simetria C_{2h} , ou $\theta=0$, em nossos cálculos, tem suporte tanto por resultados experimentais, quanto teóricos.

Tabela 3.7: *Idem à tabela 3.5 para o P₃V₂.*

Parâmetro	STO-3G	3-21G	6-21G*	6-31G*	6-311G	Exp. [77]	Ref. [33]
A (Å)	1.38	1.38	1.39	1.39	1.39	1.387	1.383
B (Å)	1.40	1.39	1.39	1.39	1.40	1.397	1.411
C (Å)	1.50	1.47	1.48	1.48	1.47	1.469	1.443
D (Å)	1.31	1.33	1.33	1.33	1.33	1.318	1.361
E (Å)	1.08	1.07	1.08	1.08	1.07	1.02	1.104
P (Å)	2.39	2.39	2.39	2.39	2.39	2.342-2.405 (a)	-
α (graus)	126.86	126.71	126.93	127.09	127.18	126.7	126.3
ω (graus)	119.02	113.87	113.91	113.89	113.74	116.1	115
γ (graus)	117.85	118.11	117.96	117.89	117.88	117.8	117.3
β (graus)	120.79	120.77	120.83	120.87	120.89	121.4	121.1
C' (Å)	1.50	1.45	1.48	1.48	1.47	1.469	1.49
A' (Å)	1.38	1.38	1.38	1.38	1.38	1.387	1.383
B' (Å)	1.40	1.39	1.40	1.40	1.40	1.397	1.411
C'' (Å)	1.50	1.47	1.48	1.48	1.47	1.469	1.443
D' (Å)	1.31	1.33	1.33	1.33	1.33	1.318	1.361
E' (Å)	1.08	1.07	1.08	1.08	1.07	1.02	1.104
P' (Å)	2.39	2.38	2.39	2.38	2.38	2.342-2.405 (a)	-
α' (graus)	126.86	126.65	126.84	126.99	127.14	126.7	126.3
ω' (graus)	114.17	113.89	113.94	113.92	113.75	116.1	115
γ' (graus)	117.85	117.54	117.35	117.26	117.27	117.8	117.3
β' (graus)	120.79	120.85	120.89	120.94	120.97	121.4	121.1
C''' (Å)	1.50	1.48	1.48	1.48	1.47	1.469	1.443
A'' (Å)	1.38	1.38	1.38	1.38	1.38	1.387	1.383
B'' (Å)	1.40	1.39	1.39	1.39	1.39	1.397	1.411
E'' (Å)	1.08	1.07	1.08	1.08	1.07	1.02	1.104
P'' (Å)	2.39	2.39	2.39	2.39	2.39	2.342-2.405 (a)	-
γ'' (graus)	117.75	119.43	119.39	119.34	119.34	117.8	117.3
β'' (graus)	120.79	120.09	120.08	120.07	120.10	121.4	121.1

(a) dados da referência [28].

Tabela 3.8: Idem à tabela 3.5 para o P_4V_3 .

Parâmetro	STO-3G	3-21G	6-21G*	6-31G*	6-311G	Exp. [77]	Ref. [33]
A (Å)	1.38	1.38	1.38	1.38	1.38	1.387	1.383
B (Å)	1.40	1.39	1.40	1.40	1.40	1.397	1.411
C (Å)	1.49	1.48	1.48	1.48	1.47	1.469	1.443
D (Å)	1.32	1.33	1.33	1.33	1.33	1.318	1.361
C' (Å)	1.49	1.47	1.48	1.48	1.47	1.469	1.49
E (Å)	1.08	1.07	1.08	1.08	1.07	1.02	1.104
P (Å)	2.40	2.39	2.39	2.39	2.39	2.342-2.405 (a)	-
α (graus)	126.49	126.71	126.93	127.08	127.18	126.7	126.3
ω (graus)	113.85	113.85	113.90	113.90	113.73	116.1	115
γ (graus)	118.10	118.12	117.97	117.90	117.89	117.8	117.3
β (graus)	121.12	121.15	121.26	121.32	121.29	121.4	121.1
A' (Å)	1.38	1.38	1.38	1.38	1.38	1.387	1.383
B' (Å)	1.40	1.39	1.40	1.39	1.40	1.397	1.411
D' (Å)	1.32	1.33	1.33	1.33	1.33	1.318	1.361
C'' (Å)	1.49	1.47	1.48	1.48	1.47	1.469	1.443
E' (Å)	1.08	1.07	1.08	1.07	1.07	1.02	1.104
P' (Å)	2.39	2.38	2.39	2.38	2.38	2.342-2.405 (a)	-
α' (graus)	126.41	126.66	126.86	127.01	127.14	126.7	126.3
ω' (graus)	113.90	113.90	113.96	113.95	113.78	116.1	115
γ' (graus)	117.62	117.55	117.36	117.26	117.27	117.8	117.3
β' (graus)	121.50	121.60	121.74	121.81	121.75	121.4	121.1
C''' (Å)	1.49	1.47	1.48	1.48	1.47	1.469	1.443
A'' (Å)	1.38	1.38	1.38	1.38	1.38	1.387	1.383
B'' (Å)	1.40	1.39	1.40	1.39	1.40	1.397	1.411
C'''' (Å)	1.49	1.47	1.48	1.48	1.47	1.469	1.49
D'' (Å)	1.32	1.33	1.33	1.33	1.33	1.318	1.361
C'''' (Å)	1.49	1.48	1.48	1.48	1.47	1.469	1.49
E'' (Å)	1.08	1.07	1.08	1.07	1.07	1.02	1.104
P'' (Å)	2.39	2.38	2.39	2.38	2.38	2.342-2.405 (a)	-
α'' (graus)	126.38	126.64	126.83	127.00	127.12	126.7	126.3
ω'' (graus)	113.88	113.89	113.95	113.92	113.76	116.1	115
γ'' (graus)	117.62	117.54	117.36	117.26	117.28	117.8	117.3
β'' (graus)	121.50	121.60	121.75	121.81	121.75	121.4	121.1
A''' (Å)	1.38	1.38	1.39	1.39	1.39	1.387	1.383
B''' (Å)	1.39	1.38	1.38	1.38	1.39	1.397	1.411
E''' (Å)	1.08	1.07	1.08	1.07	1.07	1.02	1.104
P''' (Å)	2.40	2.39	2.39	2.39	2.39	2.342-2.405 (a)	-
γ''' (graus)	119.54	119.43	119.39	119.34	119.35	117.8	117.3
β''' (graus)	120.38	120.46	120.49	120.51	120.48	121.4	121.1

(a) dados da referência [28].

Ressaltamos ainda o fato de que os radicais de fenil dos oligômeros de PPV apresentam maior caráter quinóide, se comparados aos dos oligômeros de PPP (veja figura 3.2), contribui para a diminuição da repulsão entre os pares de átomos de hidrogênio, o que favorece uma estrutura planar para estes materiais.

As propriedades eletrônicas para os oligômeros de PPP e PPV estão descritas no apêndice A.

3.2) Propriedades Vibracionais

Analisaremos, nesta seção, as propriedades vibracionais dos oligômeros de PPP e PPV. Discutiremos também qual o comportamento dos modos vibracionais destes oligômeros em função do aumento do comprimento de conjugação. Sempre que possível, estaremos comparando nossos resultados com dados experimentais e teóricos.

3.2-a) Oligômeros de PPP:

Apresentamos, nesta seção, os resultados dos cálculos das frequências vibracionais para os oligômeros PP_1 , PP_2 , PP_3 , PP_4 e PP_5 . A simetria usada nos cálculos, nestes casos, foi a D_2 , exceto para o PP_1 , cuja simetria usada foi a D_{2h} , uma vez que esta estrutura não apresenta ângulo de torção. Mostramos, na tabela 3.9, o número e a respectiva simetria dos modos vibracionais do PP_1 prevista por Teoria de Grupos, conforme descrito no Apêndice B, para a simetria D_{2h} .

Tabela 3.9: número de modos normais de vibração e suas respectivas simetrias para PP_1 .

Simetria dos Modos	Número de Modos
A_g	6
B_{1g}	1
B_{2g}	3
B_{3g}	5
A_u	2
B_{1u}	5
B_{2u}	5
B_{3u}	3

Com base nas discussões realizadas neste apêndice, os modos de simetria B_{1u} , B_{2u} e B_{3u} serão ativos no Infravermelho, enquanto que os modos de simetria A_g , B_{1g} , B_{2g} e B_{3g} apresentarão atividade Raman. Também há, para o PP_1 , onze modos espectroscopicamente inativos, ou seja, modos que apresentaram valores “nulos” (dentro de nosso critério de convergência) para as intensidades Infravermelho e Raman: $2B_{3u} + 2A_u + 2B_{1u} + 2B_{2u} + 2B_{2g} + 1B_{3g}$. De forma que, temos dezenove modos ativos, sendo que seis desses modos possuem frequências próximas a 3000 cm^{-1} , caracterizado pelas vibrações das ligações C – H. Na tabela 3.10, apresentamos algumas das frequências vibracionais calculadas para o PP_1 em três bases distintas: STO-3G, 3-21G e 6-311G, comparadas com os dados experimentais obtidos por Pulay *et al* [80] e com resultados teóricos obtidos por três métodos distintos: o SQMOFF (Scaled Quantum Mechanical Oligomer Force Field) [32], cálculos dinâmicos de VFF (Valence Force Field) [81] e cálculos utilizando método SQM (Scaled Quantum Mechanics Force Fields) [80]. Omitiremos, na tabela 3.10, as frequências situadas em, aproximadamente, 3000 cm^{-1} e alguns modos degenerados. Em geral, os nossos resultados estão em boa concordância, tanto com os resultados experimentais, quanto os teóricos, cujas diferenças são menores que 4.7%.

Na figura 3.4a), mostramos o resultado do nosso esboço para o espectro de Infravermelho para o PP_1 , obtido através da convolução de gaussianas das intensidades Infravermelho calculadas e de suas respectivas frequências. Comparamos os nossos resultados com o espectro experimental de Infravermelho, para o benzeno, obtido na base de dados do “National Institute of Standards and Technology” (NIST) [82], mostrado na figura 3.4b). Na figura 3.4a), averiguamos que o pico mais intenso no Infravermelho ocorre em 698.2 cm^{-1} , cuja a simetria prevista por Teoria de Grupos é B_{3u} . Observamos boa

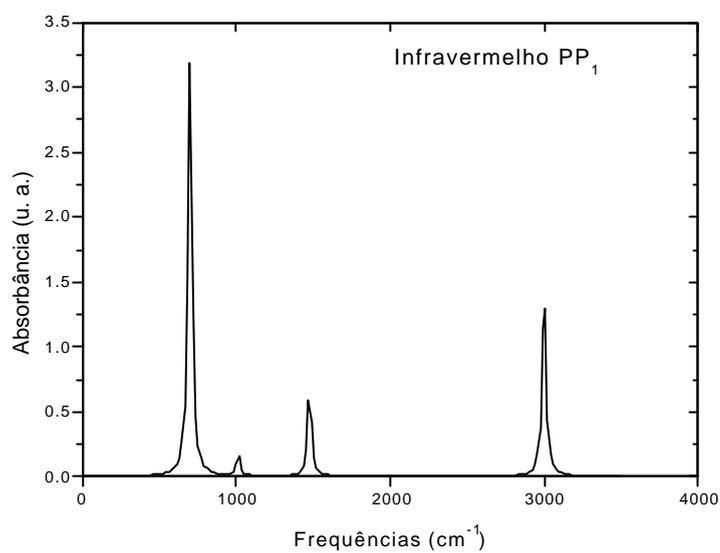
concordância entre os nossos resultados e os dados experimentais, previstos para o benzeno [82].

Tabela 3.10: Algumas frequências calculadas para PP_1 , comparadas com os dados experimentais e teóricos da literatura.

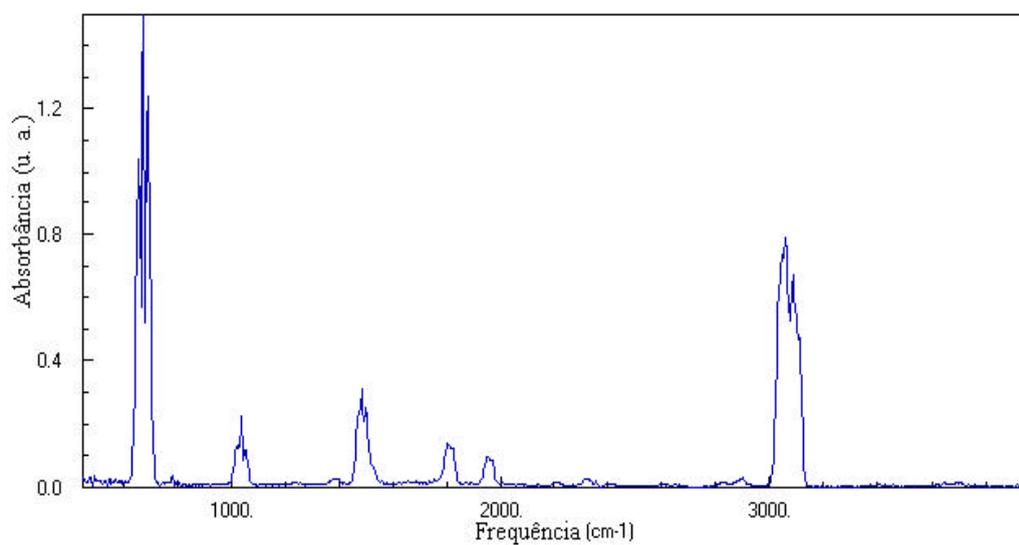
Simetria	STO-3G	3-21G	6-311G	Expt. [80]	Ref. [32]	Ref. [80]	Ref. [81]
A_g	623.1	621.5	608.3	606	605	607	614
	1043.5	959.6	953.0	967	974	969	-
	1220.5	1177.5	1161.2	1178	1177	1183	1124
	1719.9	1569.6	1577.6	1599	1605	1607	-
B_{1g}	923.6	885.7	871.6	846	841	843	808
	B_{2g}	748.7	729.6	706.4	707	706	701
B_{3g}	923.7	885.7	871.6	846	841	843	-
	1081.1	1068.1	1026.3	1037	1034	1036	1049
	623.2	621.5	608.3	606	605	607	614
	1220.5	1177.6	1161.2	1146	1159	1162	1124
A_u	1419.8	1374.2	1356.7	1350	1352	1365	1391
	1719.9	1569.6	1577.6	1599	1605	1607	-
	425.5	415.0	412.1	398	401	402	410
	1059.6	1029.2	1002.7	1037	1034	1036	-
B_{1u}	1029.5	1011.7	1000.5	1010	1010	997	-
	1091.1	1021.7	1010.1	1037	1034	1036	-
	1577.6	1475.7	1463.9	1482	1474	1482	1476
B_{2u}	1027.3	1011.6	1010.1	1010	1010	997	1000
	1577.6	1475.7	1463.9	1482	1474	1482	-
B_{3u}	425.5	415.0	412.1	398	401	402	410
	721.9	698.2	687.7	673	663	667	614
	1059.7	1029.3	1002.7	1037	1034	1036	1049

Na figura 3.5), fizemos uma previsão, com base em nossos resultados, do espectro de Raman para o PP_1 , obtido também através da convolução de gaussianas das intensidades Raman calculadas e de suas respectivas frequências. O pico mais intenso apresenta contribuição dos seguintes modos vibracionais: 3014 cm^{-1} , 2986.6 cm^{-1} e 2986.1 cm^{-1} , para os quais observamos vibrações associadas às ligações C – H. O segundo pico mais intenso se situa em 1078.2 cm^{-1} , cuja simetria é A_g . Este modo vibracional é caracterizado por um movimento de respiração do anel de fenil. Verificamos também que, o terceiro pico mais intenso é formado por contribuição de vários modos vibracionais localizados em torno de

1569 cm^{-1} . Os modos normais de vibração nesta região, apresentam estiramento e contração das ligações C – C na posição “*orto*”.



a)



b)

Figuras 3.4: a) Espectro teórico das atividades Infravermelho calculado para o PP_1 em D_{2h} , e b) Espectro experimental de Infravermelho para o benzeno obtido no NIST.

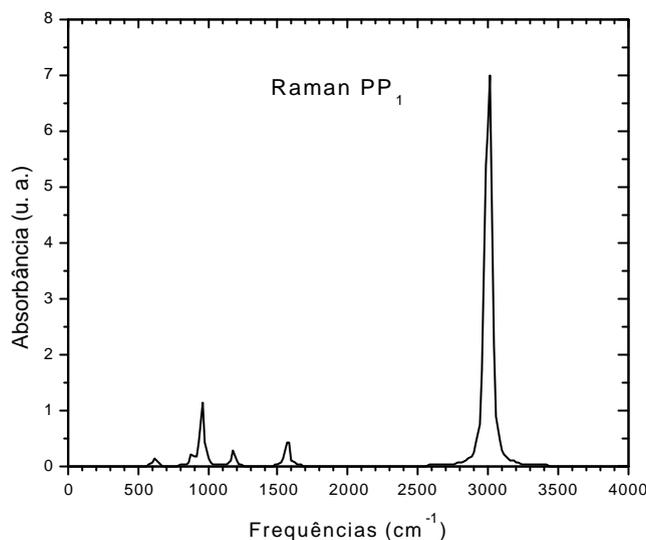


Figura 3.5: Espectro teórico das atividades Raman calculado para o PP_1 em D_{2h} .

Para os demais oligômeros de PPP, baseados na tabela B.2 do Apêndice B, podemos afirmar, por Teoria de Grupo, que os modos de simetria A serão ativos somente no Raman, enquanto que os modos de simetria B_1 , B_2 e B_3 apresentarão atividade tanto no Raman, quanto no Infravermelho. Todos os modos vibracionais calculados para o PP_2 , PP_3 , PP_4 e PP_5 são espectroscopicamente ativos. Na tabela 3.11, mostramos o número de modos vibracionais e suas respectivas simetrias, para estes oligômeros.

Tabela 3.11: número de modos e suas respectivas simetrias para os oligômeros de PP_2 , PP_3 , PP_4 e PP_5 .

Simetria dos Modos	PP ₂	PP ₃	PP ₄	PP ₅
	Número de Modos	Número de Modos	Número de Modos	Número de Modos
A	15	22	29	36
B ₁	16	24	32	40
B ₂	16	24	32	40
B ₃	13	20	27	34

Nas tabelas 3.12, 3.13, 3.14 e 3.15, apresentamos algumas frequências vibracionais calculadas para o PP_2 em STO-3G, 3-21G e 6-311G, separados de acordo com a simetria dos modos normais de vibração. Omitiremos, nestas tabelas, os modos vibracionais, cujas frequências tenham valores acima de 3000 cm^{-1} e alguns modos, cujos valores das

freqüências vibracionais são degenerados. Comparamos os nossos resultados com os dados experimentais obtidos por Barrett *et al* [83] e com os outros resultados teóricos [32, 83]. Observamos que os nossos resultados estão em boa concordância, tanto com os dados experimentais, como com os resultados teóricos (as diferenças estão abaixo de 10.3%).

Tabela 3.12: Algumas freqüências do PP_2 e comparadas com resultados experimentais e teóricos.

Simetria	STO-3G	3-21G	6-311G	Exp. [83]	Ref. [32]	Ref. [83]
A	63.5	52.5	58.2	55	60	-
	309.7	296.7	298.3	269	274	239
	431	421.6	419.2	403	405	409
	763.1	733.6	727.5	735	738	703
	921.5	884.2	867.7	902	906	898
	1033	985.7	977.2	979	986	987
	1061.2	1015.9	1005.1	1007	1003	1020
	1082.5	1031.5	1006.7	1029	1016	1024
	1231.7	1184.2	1172.8	1190	1190	1192
	1342.9	1241.6	1256.9	1266	1261	1295
	1614.5	1491.5	1490.7	1481	1480	1483
	1733.9	1581	1597.3	1595	1585	1609

Tabela 3.13: Algumas freqüências do PP_2 e comparadas com resultados experimentais e teóricos.

Simetria	STO-3G	3-21G	6-311G	Exp. [83]	Ref. [32]	Ref. [83]
B_1	369.7	346.8	355.4	367	350	342
	504.4	512.5	503.1	486	517	431
	629.6	628.1	614.8	628	629	622
	746.8	722.4	706.4	735	738	703
	787.6	772.8	756.4	778	774	755
	985.8	960.5	939.1	964	974	963
	1036.2	1056.6	1018	1042	1033	1040
	1073	1062.3	1059.5	1072	1068	1055
	1137.2	1111.5	1119.7	1090	1079	1069
	1223	1202.3	1200.1	1190	1079	1069
	1391.7	1343.6	1330.1	1337	1333	1326
	1551.3	1449.1	1440.2	1455	1462	1449
	1709.9	1558.9	1569.5	1567	1566	1608

Tabela 3.14: Algumas frequências do PP_2 e comparadas com resultados experimentais e teóricos.

Simetria	STO-3G	3-21G	6-311G	Exp. [83]	Ref. [32]	Ref. [83]
B_2	126.3	112	118.6	112	117	91
	276.4	275.5	269.3	269	274	239
	571.8	549.9	554.8	543	538	515
	641.7	638.5	625.8	628	629	622
	745.6	720.1	705.1	735	738	703
	835.6	803	797.9	838	831	833
	1002	975.6	955.5	979	986	987
	1032.7	1050.9	1017.5	1042	1033	1040
	1073.2	1060.8	1052.8	1072	1068	1055
	1222.9	1196.3	1189.1	1190	1190	1192
	1372.7	1324.5	1313.9	1317	1310	1292
	1517.9	1428.7	1416.8	1430	1434	1430
	1694.3	1547.7	1555.2	1567	1566	1608

Tabela 3.15: Algumas frequências do PP_2 e comparadas com resultados experimentais e teóricos.

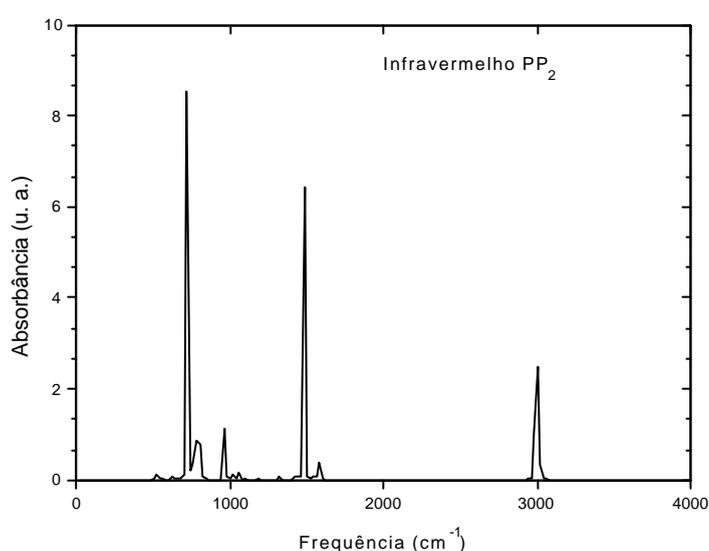
Simetria	STO-3G	3-21G	6-311G	Exp. [83]	Ref. [32]	Ref. [83]
B_3	625.3	625.9	612.4	628	629	622
	919.1	882.4	868.1	902	906	898
	1026.5	961.5	955.9	979	986	987
	1050.6	1014.5	1000.2	1007	1003	1005
	1059.4	1030	1004	1029	1016	1024
	1098.5	1032.4	1023.5	1029	1016	1024
	1225	1182.2	1168.4	1190	1190	1192
	1581.4	1478.8	1469.3	1481	1480	1483
	1725.9	1576.2	1586.5	1567	1566	1608

Na figura 3.6a, apresentamos o nosso resultado de um esboço para o espectro de Infravermelho para o PP_2 , obtido através da convolução de gaussianas das intensidades Infravermelho calculadas e de suas respectivas frequências, como descrito para o PP_1 . Comparamos os nossos resultados com o espectro experimental de Infravermelho para esta estrutura obtido na base de dados do NIST [82], mostrado na figura 3.6b. Na figura 3.6a, averiguamos que os picos mais intensos no Infravermelho ocorrem em:

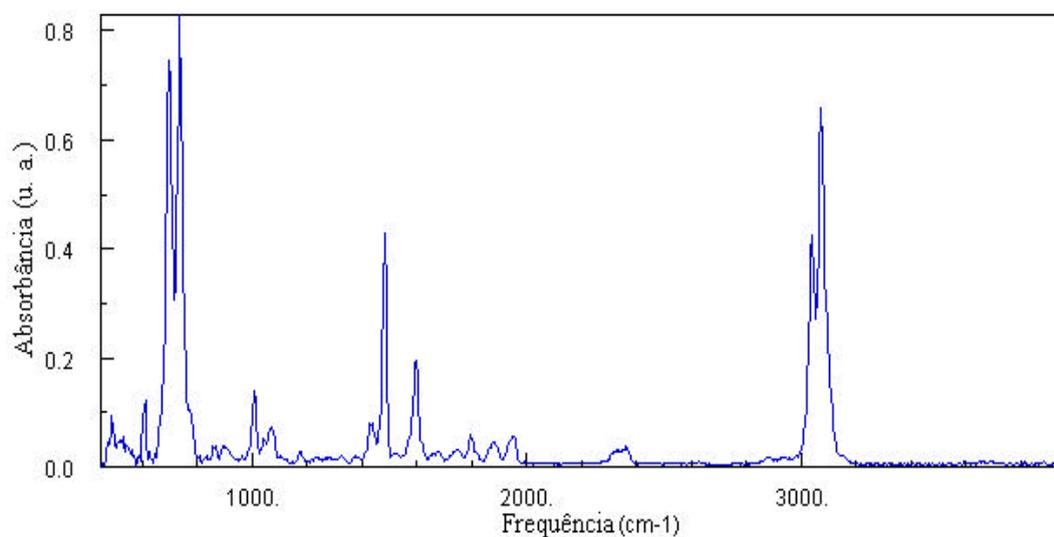
- i) 772.8 cm^{-1} , de simetria B_1 , com vibrações mais intensas dos átomos de carbono da posição “*para*”, na direção perpendicular ao plano definido pelo radical de fenil;
- ii) 722.4 cm^{-1} , de simetria B_1 , apresentando vibração que tende a “dobrar” as ligações entre os carbonos da posição “*orto*” e

- iii) 1478.8 cm^{-1} , de simetria B_3 , cujo o deslocamento dos átomos mantém fixo o comprimento de ligação entre os átomos de carbono na posição “*para*”, mas aumenta e diminui as distâncias entre os átomos de carbono na posição “*orto*” e os átomos ligados a eles.

Há, então, uma boa concordância entre os nossos resultados e os dados experimentais do NIST.



a)



b)

Figuras 3.6: a) Espectro teórico das atividades Infravermelho calculado para o PP_2 , na simetria D_2 . e b) Espectro experimental de Infravermelho para esta estrutura obtido no NIST.

Fizemos também uma previsão, na figura 3.7, com base em nossos resultados, do espectro de Raman para o PP_2 , obtido de forma análoga à descrita para o espectro de Infravermelho. Os picos mais intensos se encontram em torno de:

- i) 3000.0 cm^{-1} , cujos modos vibracionais apresentam simetria A e apresentam vibração das ligações C – H;
- ii) 1581.0 cm^{-1} , para o qual, prevemos, por Teoria de Grupo, simetria A, e que apresenta um movimento de “aproximação” e “afastamento” dos átomos de carbono da posição “*para*” e “*orto*” e
- iii) 1241.6 cm^{-1} , de simetria A, no qual observamos que a vibração provoca “encurtamento” e “estiramento” da ligação entre os átomos de carbono na posição “*para*”, que varia bastante.

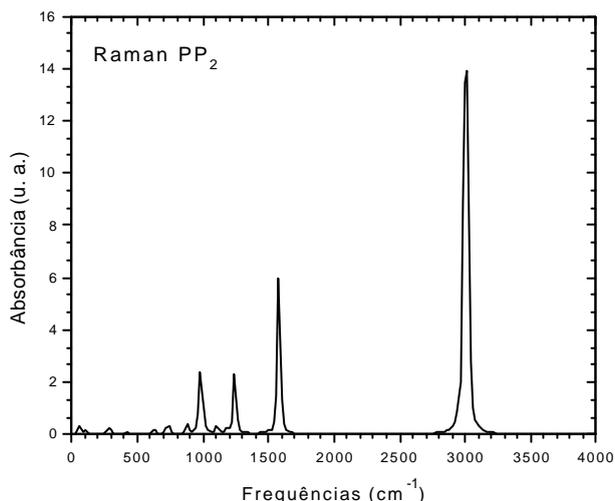


Figura 3.7: Espectro teórico das atividades Raman calculado para o PP_2 em D_2 .

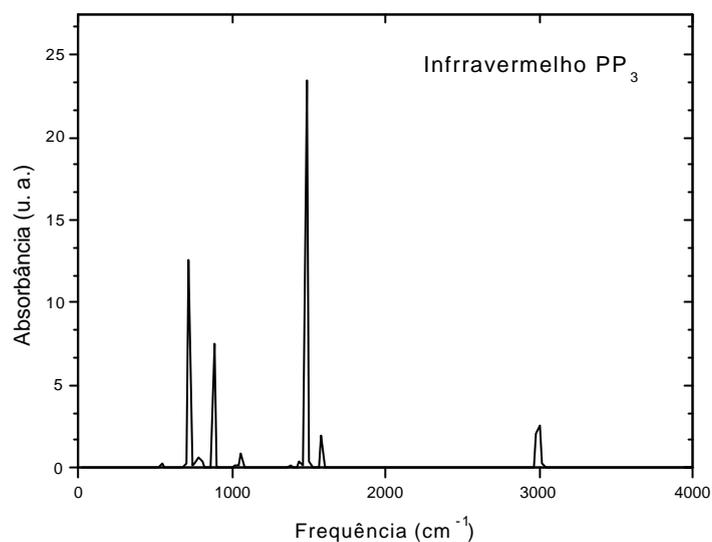
Na figura 3.8a, apresentamos o nosso resultado de um esboço para o espectro de Infravermelho para o PP_3 , obtido de forma análoga ao descrito para o PP_1 e PP_2 . Na figura 3.8b, mostramos o espectro experimental de Infravermelho para esta estrutura obtido na base de dados do NIST. Na figura 3.6a, averiguamos que os picos mais intensos no Infravermelho ocorrem em:

- i) 1479.4 cm^{-1} , de simetria B_3 , cuja vibração é semelhante à descrita para o modo com frequência 1478.8 cm^{-1} para o PP_2 ;
- ii) 786.9 cm^{-1} , de simetria B_1 , com movimento dos átomos análogo ao descrito para o modo vibracional localizado em 772.8 cm^{-1} no PP_2 ;
- iii) 721.0 cm^{-1} , de simetria B_2 , modo vibracional no qual observamos um movimento de torção dos átomos de carbono da posição “*para*”, em uma direção perpendicular ao plano definido pelo radical de fenil, e em
- iv) 880.4 cm^{-1} , de simetria B_1 , cuja vibração é semelhante à descrita para o modo de frequência 722.4 cm^{-1} para o PP_2 .

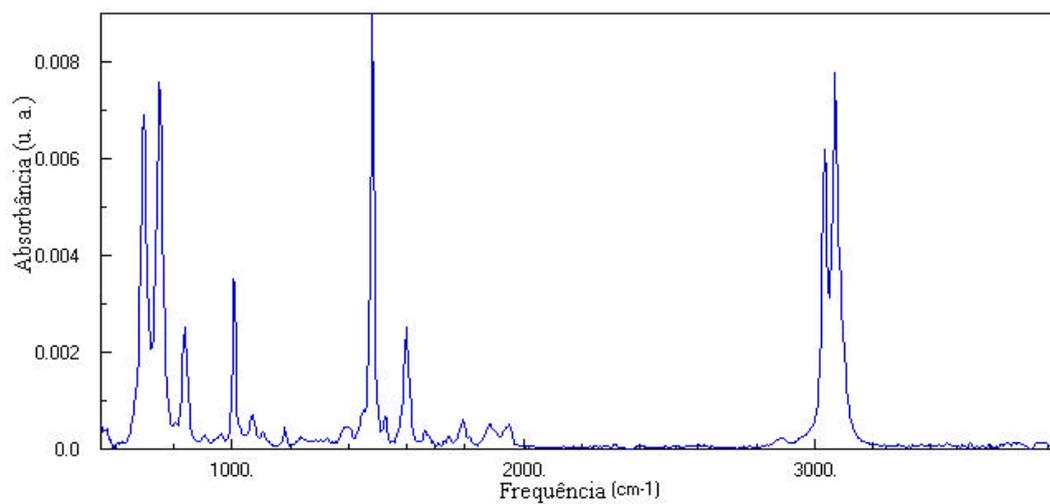
Nosso esboço para o espectro de Infravermelho reproduz satisfatoriamente os resultados experimentais obtidos para o PP_3 , em fase gasosa na base de dados do NIST [82].

Na figura 3.9, apresentamos nossa previsão para o espectro Raman do PP_3 , também obtido pelo mesmo procedimento que descrevemos anteriormente para as previsões dos espectros de Infravermelho e Raman do PP_1 e do PP_2 . Segundo nossos cálculos, os picos mais intensos estão situados em:

- i) 1587.0 cm^{-1} , de simetria A, cujo movimento vibracional se assemelha ao descrito anteriormente para o modo situado em 1581.0 cm^{-1} , no PP_2 ;
- ii) 1578.0 cm^{-1} , de simetria A, modo que apresenta o mesmo movimento dos átomos descrito para o pico 1587.0 cm^{-1} que, identificamos ter uma vibração análoga à observada para o modo de frequência 1581.0 cm^{-1} , no PP_2 ;
- iii) alguns modos vibracionais, cujas frequências se localizam próximas a 3000 cm^{-1} , todos de simetria A, caracterizados, predominantemente, por vibrações dos átomos de hidrogênio e em
- iv) 1233.6 cm^{-1} , de simetria A, que apresenta o mesmo deslocamento dos átomos descrito para o modo 1241.6 cm^{-1} , no PP_2 .



a)



b)

Figuras 3.8: a) Espectro teórico das atividades Infravermelho calculado para o PP_3 , na simetria D_2 . e b) Espectro experimental de Infravermelho para esta estrutura obtido no NIST.

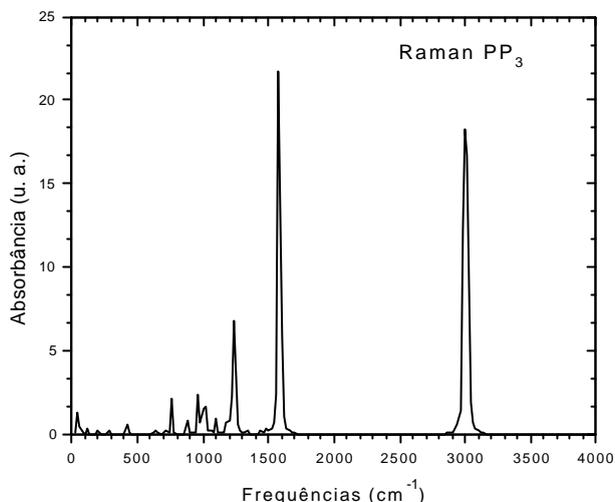


Figura 3.9: Espectro teórico das atividades Raman calculado para o PP_2 em D_2 .

Na figura 3.10b, apresentamos o espectro experimental de Infravermelho para o PP_4 , obtido na base de dados do NIST, porém para esta estrutura em estado sólido. Na figura 3.10a, apresentamos o nosso resultado de um esboço para o espectro de Infravermelho para o PP_4 , obtido de forma análoga ao descrito para o PP_1 , PP_2 e PP_3 . Averiguamos que os picos mais intensos estão situados em:

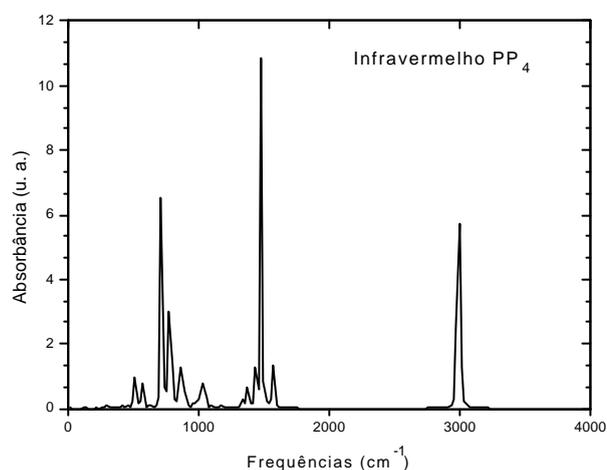
- i) 1479.7 cm^{-1} , de simetria B_3 , que apresenta os mesmos deslocamentos dos átomos descritos para o modo localizado em 1478.8 cm^{-1} , para o PP_2 ;
- ii) 787.0 cm^{-1} , de simetria B_1 , cujo o movimento dos átomos durante a vibração é análogo ao que descrevemos para o pico situado em 772.0 cm^{-1} , no PP_2 ;
- iii) 721.1 cm^{-1} , de simetria B_1 , que apresenta modo normal de vibração semelhante aos modos 721.0 cm^{-1} , do PP_3 e
- iv) 868.5 cm^{-1} , de simetria B_1 , cujos deslocamentos são análogos ao observado para o modo de frequência 722.4 cm^{-1} , do PP_2 .

Verificamos que o nosso esboço para o espectro de Infravermelho constitui uma boa aproximação para o espectro de Infravermelho do PP_4 em estado sólido.

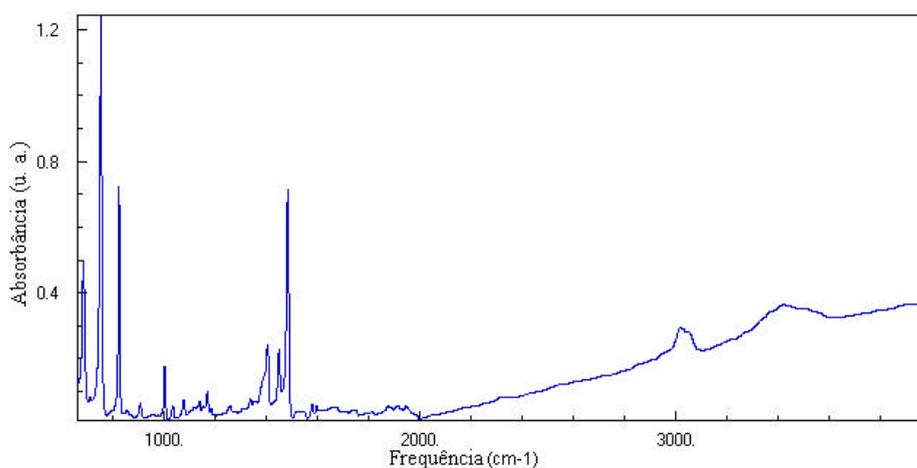
Já na figura 3.11, mostramos a previsão teórica para o espectro de Raman, obtido de maneira análoga ao descrito para o espectro de Infravermelho, calculado com a restrição de

simetria D_2 . Para a atividade Raman, constatamos que os picos mais intensos se encontram em:

- i) 1587.2 cm^{-1} , de simetria A, cujo o movimento dos átomos é o mesmo descrito para o modo vibracional situado em 1581.0 cm^{-1} , do PP_2 ;
- ii) vários modos vibracionais, cujas frequências se situam em aproximadamente 3000 cm^{-1} , todos de simetria A, para os quais observamos vibrações das ligações C – H e em
- iii) 1229.8 cm^{-1} , de simetria A, que apresenta movimentos semelhantes ao que descrevemos anteriormente para o modo 1241.6 cm^{-1} , no PP_2 .



a)



b)

Figuras 3.10: a) Espectro teórico das atividades Infravermelho calculado para o PP_4 , na simetria D_2 . e b) Espectro experimental de Infravermelho para esta estrutura obtido no NIST.

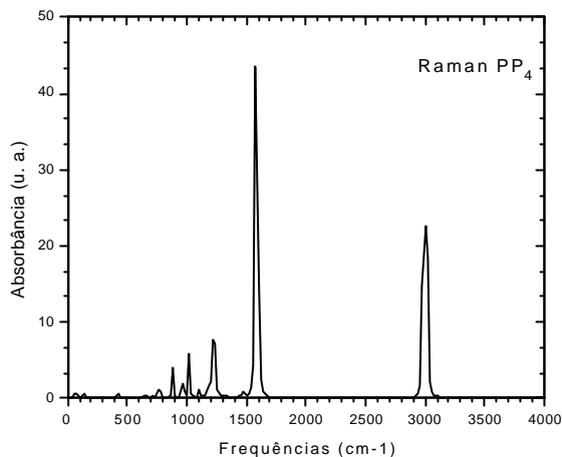


Figura 3.11: Espectro teórico das atividades Raman calculado para o PP_2 em D_2 .

Para o PP_5 , nós apresentamos, nas figuras 3.12a e 3.12b a previsão para o espectro de Infravermelho e Raman, obtido a partir por convolução de gaussianas das intensidades Infravermelho e Raman e de suas respectivas frequências. Os picos mais intensos no Infravermelho encontram se em:

- i) 1479.9 cm^{-1} , de simetria B_3 , que identificamos como um modo que apresenta a mesma vibração descrita para o modo normal de vibração situado em 1478.8 cm^{-1} , no PP_2 ;
- ii) 789.2 cm^{-1} , de simetria B_1 , cujo o movimento dos átomos é análogo ao descrito para o pico de frequência 772.4 cm^{-1} , do PP_2 ;
- iii) 721.1 cm^{-1} , de simetria B_2 , modo normal de vibração análogo ao modo vibracional localizado em 721.0 cm^{-1} no PP_3 e
- iv) 868.5 cm^{-1} , de simetria B_1 , cujo o deslocamento dos átomos é similar ao apresentado pelo modo vibracional situado em 722.4 cm^{-1} , no PP_2 .

Para o Raman, os picos mais intensos se encontram, respectivamente, em:

- i) 1587.6 cm^{-1} , de simetria A , com o movimento dos átomos análogo ao que descrevemos anteriormente para o pico em 1581.0 cm^{-1} , observado no PP_2 ;
- ii) alguns modos vibracionais, cujas frequências encontram-se acima de 3000 cm^{-1} , todos de simetria A , para os quais observamos a vibração, predominantemente, dos átomos de hidrogênio e

- iii) 1229.1 cm^{-1} , de simetria B_2 , modo vibracional que identificamos, em nossos cálculos como semelhante ao modo normal de vibração observado em 1241.6 cm^{-1} , no PP_2 .

Não encontramos registros de espectros experimentais para as atividades no Infravermelho ou de Raman na base de dados do NIST [82] para o PP_5 .

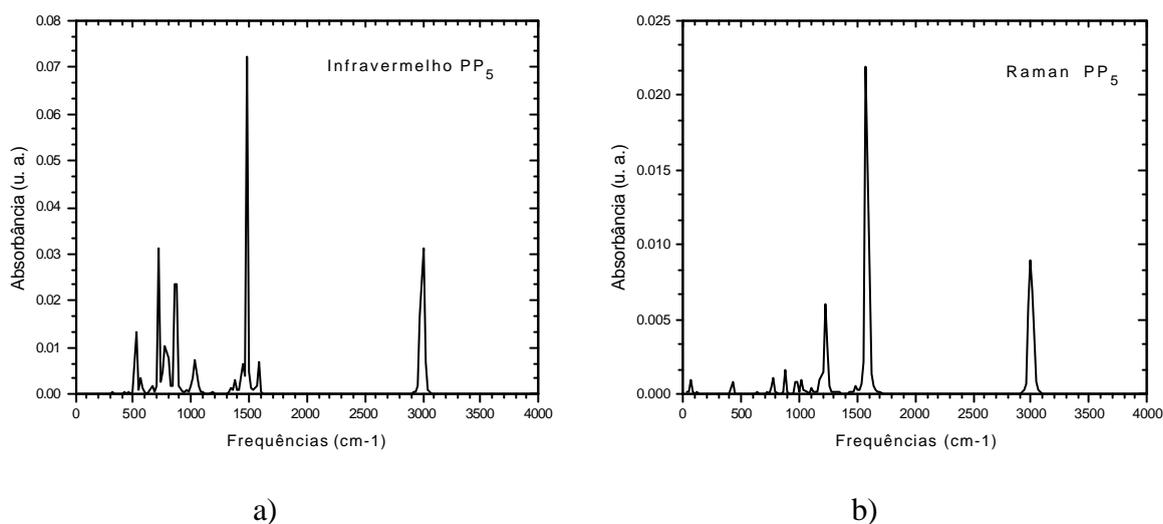


Figura 3.12: Espectro de a) Infravermelho e de b) Raman para o PP_5 em simetria D_2 .

Observamos que a partir do PP_2 , os espectros de Infravermelho e Raman, previsto em nossos cálculos, apresentam comportamentos semelhantes. Entretanto, o PP_1 , apresenta, em nossa previsão de espectro de atividade Infravermelho e Raman, um desvio do comportamento identificado para os demais oligômeros de PPP. Atribuímos este fato à presença de apenas um comprimento de conjugação. Notamos também, que em geral, os nossos resultados, estão em boa concordância tanto com os dados experimentais, quanto com os teóricos existentes na literatura.

A informação sobre os modos vibracionais do PPP é rara. Assim, procuramos observar o comportamento dos modos vibracionais dos oligômeros de PPP, em função do acréscimo de unidades de anéis de fenil ao seu monômero. Tentamos, também, correlacionar o resultado com os dados experimentais e teóricos existentes na literatura, para este material. Deste modo, mostramos, na figura 3.13, as frequências vibracionais: 309.7 cm^{-1} , de simetria A ; 63.4 cm^{-1} , de simetria A , e 625.3 cm^{-1} , de simetria B_3 , do PP_2 e

as frequências correspondentes para o PP_3 (210.9 cm^{-1} ; 44.1 cm^{-1} ; 626.7 cm^{-1}), PP_4 (160.8 cm^{-1} ; 33.8 cm^{-1} e 627.2 cm^{-1}) e PP_5 (130.5 cm^{-1} ; 27.6 cm^{-1} e 627.7 cm^{-1}) como função do inverso da distância, L , entre os átomos de carbono terminais (localizados na posição “*para*”, nos extremos das cadeias dos oligômeros) [84], segundo o método proposto por Gierschner *et al* para analisar o comportamento de alguns modos localizados nos oligômeros de PPV [34].

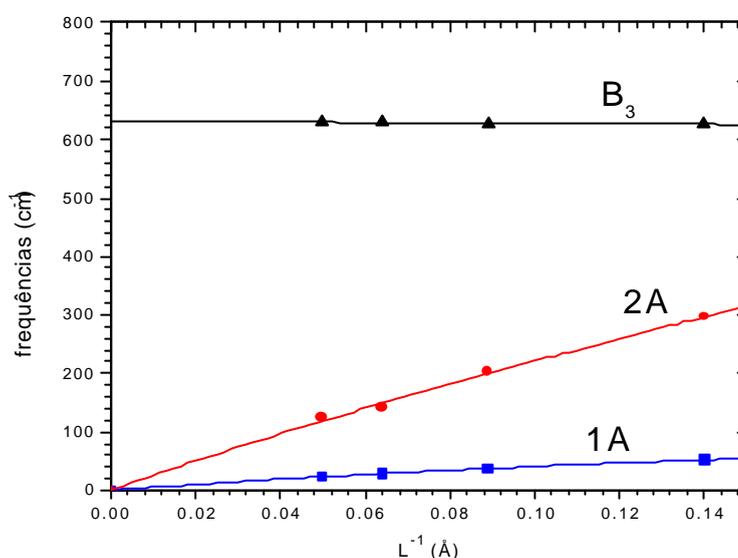


Figura 3.13: Frequências associadas ao PP_2 (309.7 cm^{-1} ; 63.4 cm^{-1} e 625.3 cm^{-1}) e os modos correspondentes para o PP_3 , PP_4 e PP_5 como função do inverso da distância entre os carbonos terminais.

Notamos, na figura 3.13, um comportamento bastante interessante associado ao modo vibracional B_3 . Este modo converge, em $L^{-1} \rightarrow 0$, para 632.6 cm^{-1} quando extrapolamos nossos dados. Nós observamos bom acordo desta extrapolação

- i) com os dados experimentais obtidos por Furukawa *et al* [85], que prevêem um modo com atividade Raman em 623 cm^{-1} para o PPP;
- ii) com os cálculos de Cuff *et al*, que localizam o modo em questão em 645 cm^{-1} [32] assim como

iii) com cálculos realizados por Capaz e Caldas [33] que calcularam um modo vibracional localizado em 653 cm^{-1} . Lembramos que estes dados, são para estruturas poliméricas e cadeias unidimensionais de PPP.

Os modos vibracionais 1A e 2A, tendem a frequências aproximadamente nulas quando $L^{-1} \rightarrow 0$, o que nos indica que estes modos podem ser classificados como candidatos a constituírem modos acústicos no polímero. Mostramos, nas figuras 3.14a, 3.14b e 3.14c, os movimentos dos átomos dos modos vibracionais mostrados na figura 3.13, para o PP_2 [84].

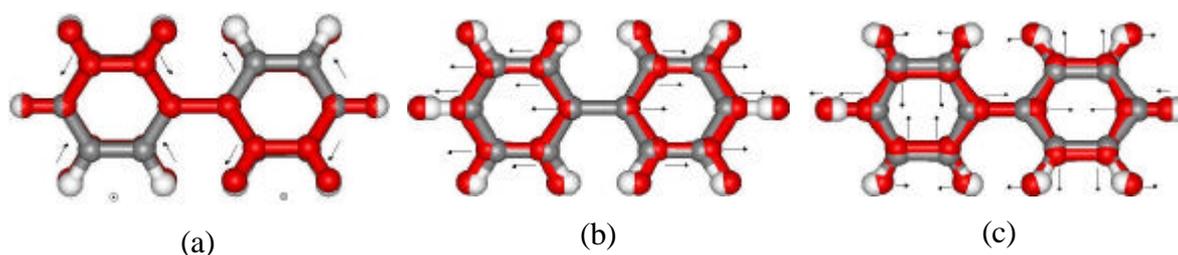


Figura 3.14: Deslocamentos atômicos dos modos (a) 1A; (b) 2A e em (c) B_3 .

Apresentamos, na tabela 3.16, a extrapolação de alguns modos vibracionais localizados, identificados no PP_1 , PP_2 , PP_3 , PP_4 e PP_5 , segundo o método proposto por Gierschner *et al* [34], comparados com os dados experimentais obtidos por Schacklette *et al* [86], Furukawa *et al* [85], Pelous *et al* [87] e com os dados teóricos de Cuff *et al* [32] (para o PPP helicoidal com ângulo de torção de 50°) e por Capaz e Caldas [33], para cadeias isoladas de PPP. A simetria dos modos vibracionais se refere a aquela prevista nos cálculos realizados para a representação irredutível D_2 , uma vez que a simetria D_{2h} foi utilizada somente para os cálculos dos modos vibracionais no PP_1 , como comentamos no início desta seção.

Baseados na tabela 3.16, vemos que os nossos resultados estão em boa concordância com os dados experimentais (com diferenças próximas a 5.6%) e teóricos (cujas as diferenças estão abaixo de 11.8%) existentes. Podemos então, inferir que alguns poucos modos vibracionais da estrutura polimérica e para cadeias isoladas de PPP podem ser estimados através deste modelo.

Tabela 3.16: Frequências dos modos vibracionais, em cm^{-1} , associados ao PP_1 , juntamente com os resultados do ajuste polinomial das frequências calculadas para $L^1 \text{ @ } \text{D}$, comparados com dados experimentais e teóricos. Os resultados foram obtidos com a "double zeta" 3-21G.

Simetria	PP_1	Freq. Após extra-polação	Expt. [86]	Expt. [85]	Expt. [82]	Cálculos [32] (PPP helical)	Cálculos [33]
1B_3	415.0	418.3	-	409.0	-	432.0	374.0
1^{A}	415.0	403.9	-	409.0	-	403.0	374.0
1B_2	415.0	512.6	-	-	-	542.0	501.0
1B_1	698.2	494.4	-	-	-	542.0	501.0
2A	621.5	630.9	-	616.0	-	634.0	653.0
2B_2	729.6	620.4	-	616.0	-	634.0	653.0
3A	729.6	774.2	-	-	-	763.0	770.0
3B_2	729.6	787.3	-	796.0	805.0	786.0	809.0
2B_1	885.7	711.2	-	-	-	-	702.0
3B_1	885.7	943.4	-	999.0	-	984.0	901.0
2B_3	1011.7	993.7	998	-	-	994.0	-
4A	1021.8	1015.3	998	-	-	994.0	-
5A	1177.5	1225.0	-	1223.0	1220.0	1186.0	1235.0
6A	1569.6	1581.2	-	1593.0	1595.0	1635.0	1568.0
4B_1	621.5	628.5	-	616.0	-	634.0	653.0
7A	959.6	964.8	998	-	-	994.0	979.0
4B_2	1098.8	1103.3	-	-	-	1104.0	1094.0
3B_3	1021.8	1042.5	-	-	-	1057.0	1045.0
4B_1	415.0	476.5	-	-	-	-	475.0
5B_1	1569.6	1605.6	-	1593.0	1595.0	1635.0	1617.0

Mostramos, na figura 3.15, os deslocamentos atômicos associados aos modos vibracionais de frequências 1A , 2B_2 , 3B_2 , 7A , 4B_2 e 5B_1 , para o PP_2 .

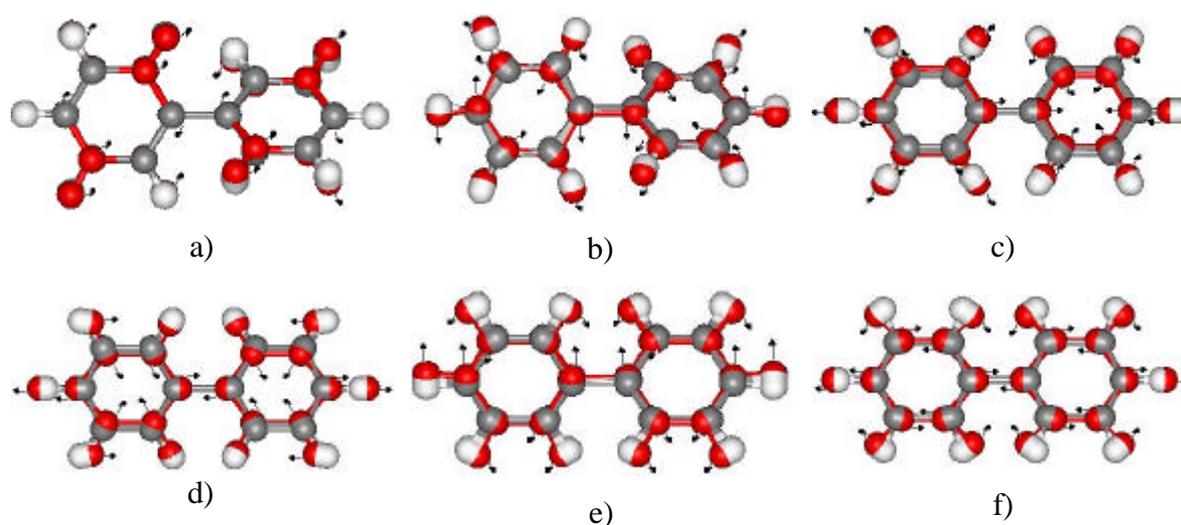


Figura 3.15: Deslocamentos atômicos associados a alguns dos modos vibracionais listados na tabela 3.13: a) $1A$; b) $2B_2$; c) $3B_2$; d) $7A$; e) $4B_2$ e f) $5B_1$, para o PP_2 .

3.2-b) Oligômeros de PPV:

Discutiremos, nesta seção, as propriedades vibracionais dos oligômeros de PPV: o P_1V_2 , P_2V_1 , P_3V_2 e P_4V_3 , calculados com a simetria C_{2h} . Todos os modos vibracionais calculados para os oligômeros de PPV são espectroscopicamente ativos. Os modos normais de vibração de simetria A_u e B_u serão ativos no Infravermelho, enquanto que os modos de simetria A_g e B_g apresentarão atividade Raman, conforme as discussões realizadas no apêndice B. Mostramos, na tabela 3.17, o número de modos vibracionais e suas respectivas simetrias, que são encontrados para os oligômeros mencionados anteriormente.

Tabela 3.17: Número de modos para P_1V_2 , P_2V_1 , P_3V_2 e P_4V_3 , classificados de acordo com a representação irreduzível do grupo C_{2h} .

Simetria dos Modos	P_1V_2 Número de Modos	P_2V_1 Número de Modos	P_3V_2 Número de Modos	P_4V_3 Número de Modos
A_u	9	12	19	26
A_g	19	25	39	53
B_u	18	24	38	52
B_g	8	11	18	25

Nos cálculos das propriedades dinâmicas identificamos que o P_1V_2 apresenta 19 modos normais de vibração de simetria A_g . Na tabela 3.18, mostramos estes modos vibracionais, obtidos com as funções de base STO-3G, 3-21G e 6-311G. Comparamos nossos resultados com os dados experimentais de Syage *et al* [88], de Orion *et al* [89] e com resultados teóricos obtidos por Gierschner *et al* [34], com o método Hartree-Fock e com a Teoria do Funcional Densidade. Omitiremos, na tabela 3.18, por razão de simplicidade, os modos vibracionais, cujas frequências situam-se acima de 3000 cm^{-1} e os modos vibracionais pertencentes às representações irredutíveis A_u , B_u e B_g .

Observamos boa concordância, tanto com os dados experimentais (com diferenças de até 4.4%), quanto com os resultados teóricos (~ 9.5%). Lembramos que os resultados de Gierschner *et al*, para os cálculos HF/6-311G*, não estão corrigidos do fator de 0.89, sugerida para cálculos de frequências na aproximação HF. Com base nos dados da tabela 3.18, exporemos, a partir daqui, os resultados obtidos com a função de base 3-21G, uma vez que, esta base além de proporcionar bons resultados apresenta baixo custo computacional, se comparada com a *triple-zeta* 6-311G, salvo seja dito o contrário.

Lembramos que, os esboços para os espectros de Infravermelho e Raman, que mostraremos a seguir, para o P_1V_2 , P_2V_1 , P_3V_2 e P_4V_3 , foram obtidos pelo mesmo procedimento descrito para os oligômeros de PPP.

Na figura 3.16a), apresentamos o resultado do nosso esboço para o espectro de Infravermelho para o P_1V_2 , comparado com o espectro experimental de Infravermelho para esta estrutura obtido no NIST [82], que mostramos na figura 3.16b). A nossa previsão teórica para a atividade no Raman é mostrada na figura 3.17). Averiguamos, na figura 3.16a), que os picos mais intensos no Infravermelho se localizam em:

- i) 980.4 cm^{-1} , de simetria A_u , que apresenta vibrações das ligações C = C do radical de vinil e, também das ligações C – C entre os átomos de carbono do radical de fenil, para fora do plano molecular;
- ii) 887.6 cm^{-1} , de simetria A_u , caracterizado por vibrações aplanares das ligações C – C entre o radical de fenil e o radical de vinil;
- iii) vários modos vibracionais cujas frequências se encontram acima de 3000 cm^{-1} , todos de simetria B_u , que apresentam vibrações das ligações C – H;

- iv) 453.7 cm^{-1} , de simetria A_u , para o qual observamos o movimento dos átomos de carbono da ligação entre os radicais de fenil e vinil para fora do plano, o que provoca um deslocamento, para o plano oposto, dos átomos de carbono das posições “*orto*” e “*meta*” em direção oposta e
- v) 1503.5 cm^{-1} , de simetria B_u , que apresenta estiramento da ligação C – C entre os radicais de fenil e vinil e também o estiramento das ligações C – C e C – H, da posição “*orto*” do radical de fenil, na direção de crescimento da cadeia.

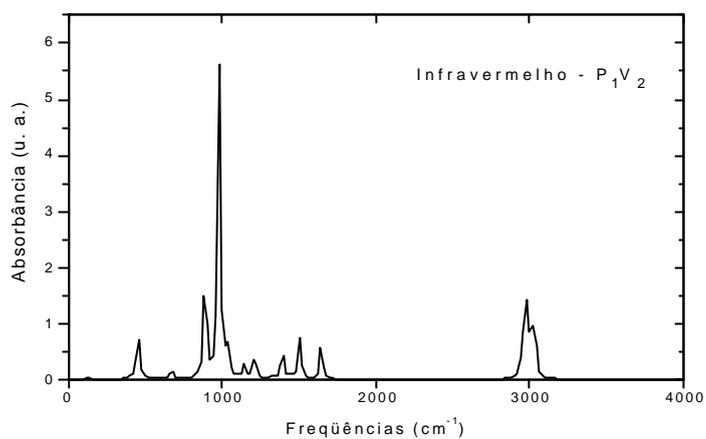
Observamos que o pico que prevemos como mais intenso no Infravermelho, para o P_2V_1 , difere de aproximadamente 2000 cm^{-1} em relação ao espectro experimental.

Tabela 3.18: Comparação entre as frequências do P_1V_2 (de simetria A_g) e os dados experimentais e teóricos.

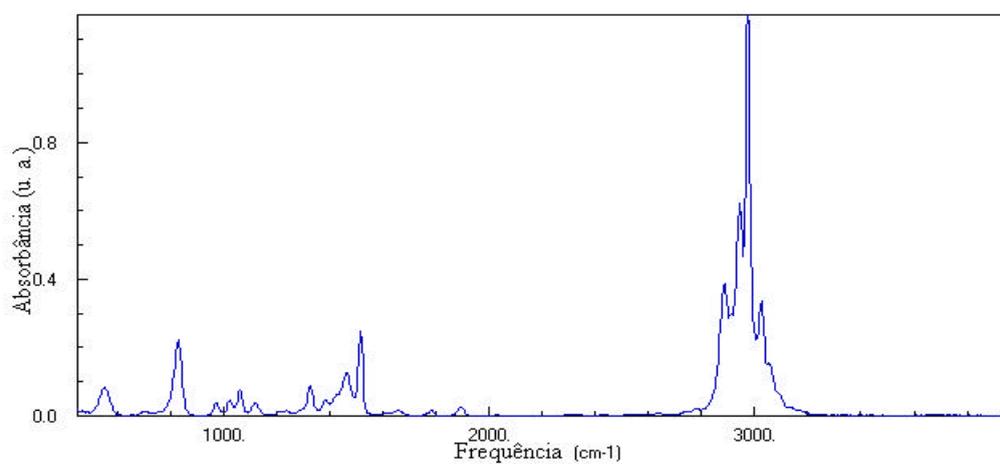
STO-3G	3-21G	6-311G	Expt. [88]	Expt. [89]	Teórico [89]	HF/6- 311G*[34]	B3LYP/6- 311G*[34]
203.2	200.3	196.6	204	-	174	219	205
282.2	277.3	275.4	290	290	273	304	287
634.6	631.5	618.9	624	-	602	677	635
657.3	651.8	639.7	646	640	637	700	658
886.5	847.1	843.9	870	866	864	937	886
1029.8	985.6	976.7	1006	996	1006	1083	1017
1048.2	1013.2	1004.0	1026	1026	1026	1122	1054
1079.4	1065.1	1059.6	1072	-	1075	1180	1110
1136.6	1110.2	1119.4	1162	1154	1151	1201	1188
1221.2	1156.0	1159.7	1188	1182	1174	1290	1213
1230.7	1190.9	1175.4	1208	1192	1198	1302	1217
1253.8	1209.0	1212.1	1281	1260	1268	1341	1337
1384.7	1332.7	1317.3	1321	1326	1315	1461	1359
1402.3	1359.8	1341.0	1340	1339	1338	1489	1376
1535.8	1439.4	1429.5	1435	1445	1447	1600	1485
1593.4	1487.4	1478.8	1495	1491	1498	1658	1533
1699.6	1551.8	1560.8	1584	1571	1571	1763	1622
1724.5	1576.7	1587.9	1607	1592	1591	1795	1647
1807.4	1650.4	1647.1	1654	1638	1626	1861	1697

Todavia, para o espectro Raman, mostrado na figura 3.17, prevemos, com base nos nossos resultados que os picos mais intensos se localizam em:

- i) 1587.3 cm^{-1} , de simetria A_g , cujo o movimento dos átomos provoca o estiramento das ligações C – C, das posições “*orto*” e “*para*”, do radical de fenil, a passo que não se observa estiramento das ligações C = C, no radical de vinil;
- ii) 1643.9 cm^{-1} , de simetria A_g , no qual observamos o estiramento da ligação C = C, do radical de vinil, que varia entre 1.08 Å e 1.56 Å, enquanto ocorre “afastamento” e “aproximação” entre os radicais de vinil e de fenil;
- iii) 1153.4 cm^{-1} , de simetria A_g , no qual notamos um movimento de respiração do radical de fenil e também estiramento da ligação entre os radicais fenil e vinil;
- iv) 1437.1 cm^{-1} , de simetria A_g , cuja vibração provoca estiramento da ligação C = C, do radical de vinil, e da ligação C – C entre os radicais de fenil e vinil;
- v) alguns modos vibracionais com frequências acima de 3000 cm^{-1} , todos pertencentes à simetria A_g , para os quais identificamos, predominantemente, vibrações das ligações C – H e
- vi) 1349.4 cm^{-1} , modo de simetria A_g , para o qual o movimento vibracional provoca o afastamento e aproximação, no plano molecular, das ligações C = C, no radical de vinil e também das ligações entre os radicais de fenil e vinil.



a)



b)

Figuras 3.16: a) Espectro teórico das atividades Infravermelho calculado para o P_1V_2 , na simetria C_{2h} e b) Espectro experimental de Infravermelho para esta estrutura obtido no NIST.

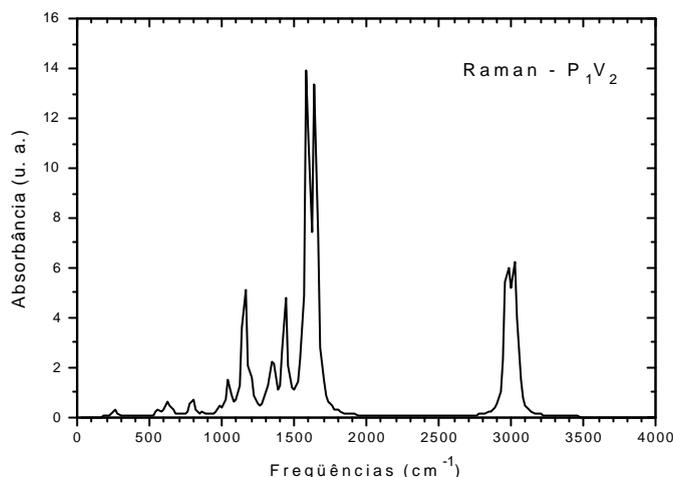
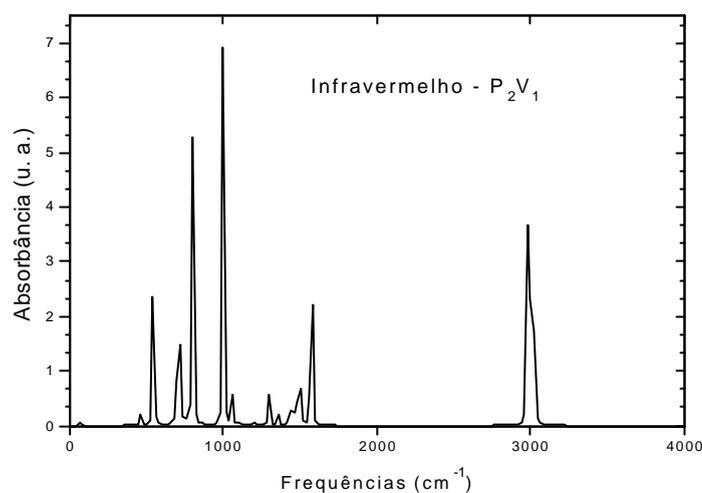


Figura 3.17: Espectro de atividade no Raman calculado para o P_1V_2 na simetria C_{2h} .

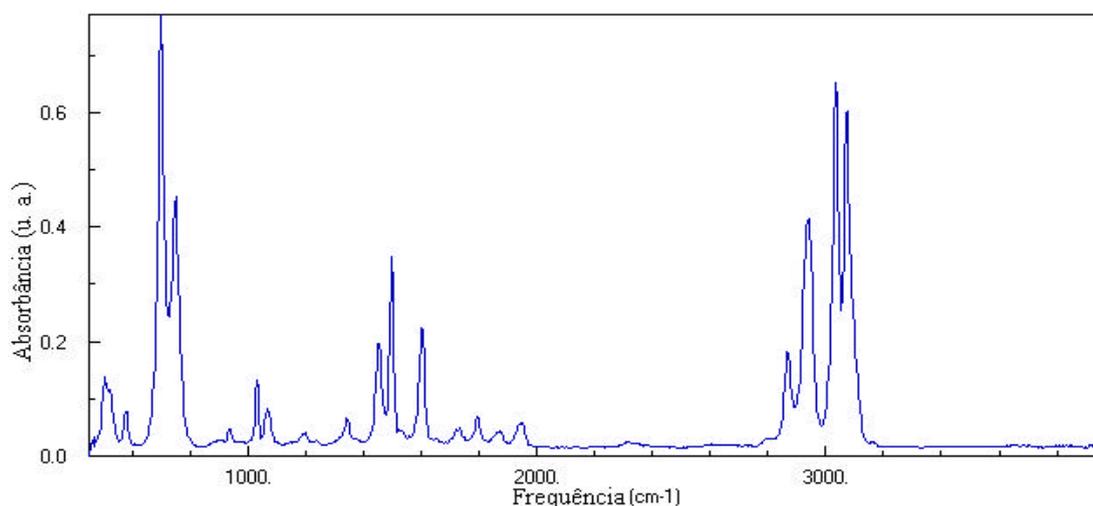
Os esboços para os espectros de atividade no Infravermelho e no Raman para o P_2V_1 , são mostrados, respectivamente, nas figuras 3.18a e 3.19. Apresentamos, na figura 3.16b, o espectro experimental de Infravermelho obtido na base de dados do NIST, para esta estrutura. Identificamos, que os picos de maior atividade no Infravermelho se situam em:

- i) 711.7 cm^{-1} , de simetria A_u , para o qual o deslocamento dos átomos se assemelha ao que descrevemos para o pico situado em 887.6 cm^{-1} , no P_1V_2 ;
- ii) 797.2 cm^{-1} , de simetria A_u , que apresenta movimento semelhante ao modo 980.4 cm^{-1} , do P_1V_2 ;
- iii) 1000.0 cm^{-1} , de simetria A_u , que exibe deslocamento similar ao descrito para o modo vibracional de frequência 980.4 cm^{-1} , do P_1V_2 ;
- iv) 3008.3 cm^{-1} , de simetria B_u , caracterizado por vibrações das ligações C – H e
- v) 1491.6 cm^{-1} , de simetria B_u , cujo o movimento dos átomos é análogo ao que identificamos para o modo vibracional em 1503.5 cm^{-1} , no P_1V_2 .

Observamos boa concordância entre nosso espectro de Infravermelho e o espectro experimental de Infravermelho simulado obtido na base de dados do NIST.



a)



b)

Figuras 3.18: a) Espectro teórico das atividades Infravermelho calculado para o P_1V_2 , na simetria C_{2h} e b) Espectro experimental de Infravermelho para esta estrutura obtido no NIST.

Para a atividade no Raman, nossos picos mais intensos se situam, respectivamente, em:

- i) 1650.4 cm^{-1} , de simetria A_g , caracterizado por vibração do radical de vinil, cujo deslocamento dos átomos é análogo ao modo vibracional de frequência 1643.9 cm^{-1} , no P_1V_2 ;
- ii) 1576.7 cm^{-1} , de simetria A_g , modo vibracional que apresenta vibração análoga à descrita para o modo 1587.3 cm^{-1} , do P_1V_2 ;

- iii) 1156.0 cm^{-1} , de simetria A_g , cuja a vibração é similar a que observamos para o modo 1153.4 cm^{-1} , no P_1V_2 ;
- iv) 3016.8 cm^{-1} , de simetria A_g , para o qual observamos vibrações das ligações C–H;
- v) 1359.8 cm^{-1} , de simetria A_g , com vibrações que se assemelham às descritas para o modo 1437.1 cm^{-1} , no P_1V_2 e
- vi) vários modos com frequências próximas a 3000.0 cm^{-1} , todos de simetria A_g , para os quais observamos somente vibrações das ligações C – H.

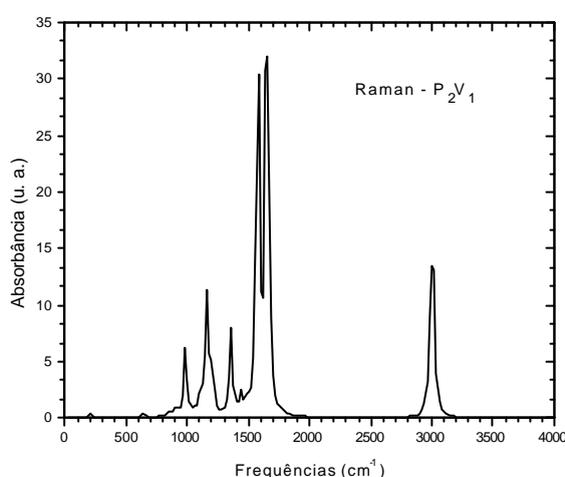


Figura 3.19: Espectro de atividade no Raman calculado para o P_1V_2 na simetria C_{2h} .

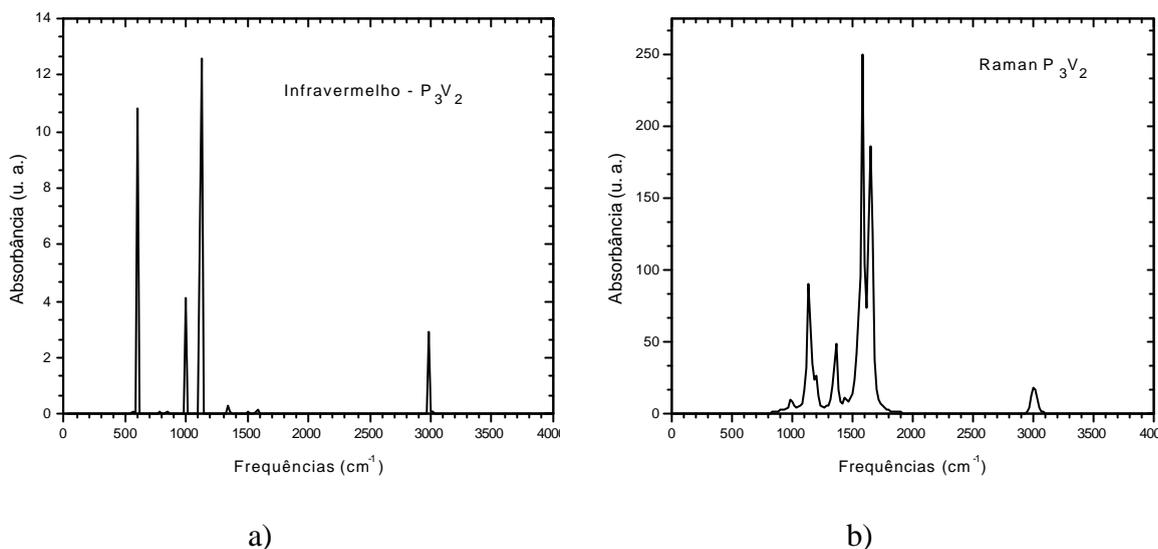
Apresentamos, nas figuras 3.20a e 3.20b, nossas previsões para os espectros de Infravermelho e Raman do P_3V_2 . Identificamos, em nossos cálculos, que os picos mais intensos no Infravermelho estão situados em:

- i) 999.2 cm^{-1} , de simetria A_u , cujo movimento dos átomos é similar ao que descrevemos para o modo vibracional de frequência 980.4 cm^{-1} , observado no P_1V_2 ;
- ii) 710.6 cm^{-1} , para o qual, prevemos, por Teoria de Grupo, simetria A_u e notamos que o deslocamento dos átomos é análogo ao descrito para o modo normal de vibração 887.6 cm^{-1} , observado no P_1V_2 ;
- iii) 849.5 cm^{-1} , de simetria A_u , cujo os deslocamento dos átomos se identificam com o modo situado em 887.6 cm^{-1} , no P_1V_2 ;

- iv) 776.6 cm^{-1} , cuja simetria é A_u , e observamos ser o mesmo modo vibracional que identificamos no P_1V_2 , em 980.4 cm^{-1} ;
- v) 2979.3 cm^{-1} , classificado como um modo vibracional de simetria A_u , no qual é possível observar as vibrações das ligações C – H;
- vi) 1504.1 cm^{-1} , pertencente à simetria A_u , cujo o movimento dos átomos é o mesmo descrito para o modo vibracional situado em 1503.5 cm^{-1} , no P_1V_2 e, finalmente,
- vii) 557.2 cm^{-1} , de simetria A_u , cujo o comportamento vibracional é semelhante ao que descrevemos para o modo normal de vibração situado em 453.7 cm^{-1} , no P_1V_2 .

Para a atividade Raman, os picos de maiores intensidades estão em:

- i) 1647.2 cm^{-1} , de simetria A_g , para o qual identificamos que o movimento dos átomos é o mesmo que observamos, no P_1V_2 , em 1643.9 cm^{-1} ;
- ii) 1577.0 cm^{-1} e 1584.9 cm^{-1} , ambos identificados como pertencentes à simetria A_g e para os quais notamos que os deslocamentos dos átomos são similares aos descritos para o modo vibracional situado em 1587.3 cm^{-1} , no P_1V_2 ;
- iii) 1359.1 cm^{-1} , classificado, com base em Teoria de Grupo, como sendo de simetria A_g , para o qual não descreveremos o movimento dos átomos, uma vez que estes se movem como descrito para o pico de Raman situado em 1437.1 cm^{-1} , no P_1V_2 ;
- iv) 1206.4 cm^{-1} e 1190.6 cm^{-1} , ambos de simetria A_g e com movimento dos núcleos caracterizado pelo “afastamento” e “aproximação” das ligações C – C, da posição “*orto*” dos radicais de fenil, enquanto há um pequeno estiramento das ligações C = C do radical vinil e
- v) vários modos com frequências acima de 3000 cm^{-1} , todos de simetria A_g e para os quais observamos, predominantemente, movimentos de vibração dos átomos de hidrogênio.



Figuras 3.20: a) Espectro no Infravermelho e b) Espectro Raman calculados para o P_3V_2 , em C_{2h} .

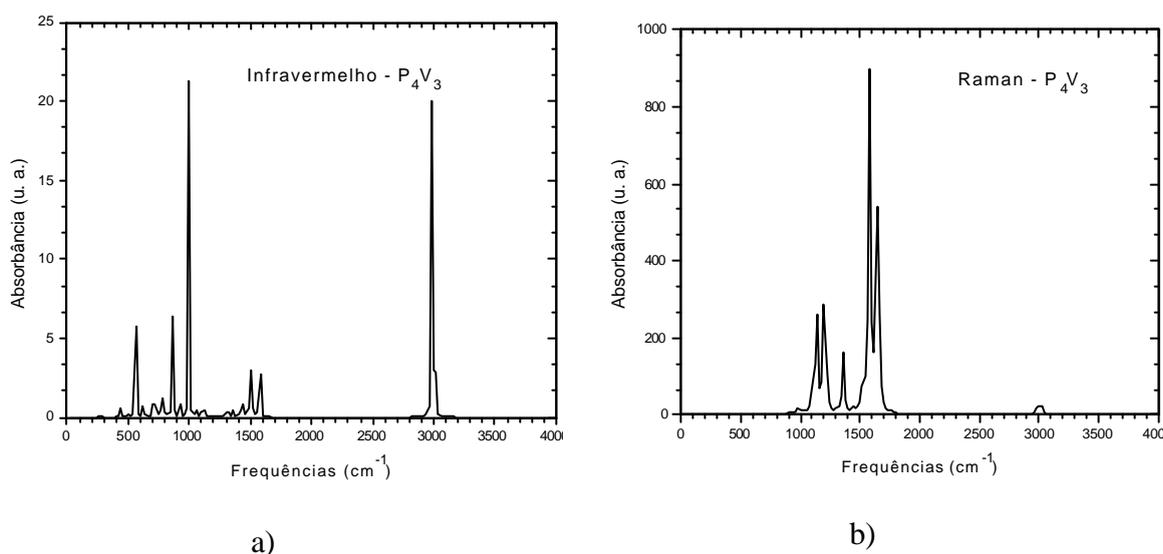
Para o P_4V_3 , mostramos, nas figuras 3.21a) e 3.21b), uma previsão teórica, com base em nossos cálculos, para o espectro de Infravermelho e Raman. É possível observar, na figura 3.21a), que os picos que apresentam maior atividade no Infravermelho estão localizados em:

- i) 998.7 cm^{-1} , de simetria A_u , para o qual o deslocamento dos átomos é análogo ao descrito para o pico situado em 980.4 cm^{-1} , no P_1V_2 ;
- ii) 1506.0 cm^{-1} , de simetria B_u , que identificamos como sendo semelhante ao modo vibracional situado em 1503.5 cm^{-1} , no P_1V_2 ;
- iii) 710.2 cm^{-1} , de simetria A_u , cujo o movimento dos átomos é o mesmo descrito para o modo vibracional situado em 887.6 cm^{-1} , associados ao oligômero P_1V_2 e
- iv) alguns modos normais de vibração com frequências acima de 3000 cm^{-1} , que, por Teoria de Grupo, são classificados como pertencentes às simetrias A_u e B_u , que também apresentam vibrações das ligações C – H.

Para a atividade Raman, nós verificamos que os picos mais intensos estão em:

- i) 1645.4 cm^{-1} , de simetria A_g , caracterizado, principalmente, por “estiramento” das ligações C = C, do radical de vinil, análogo ao modo vibracional de frequência 1643.9 cm^{-1} , no P_1V_2 ;

- ii) 1577.1 cm^{-1} e 1581.9 cm^{-1} , ambos pertencentes à simetria A_g , cujas vibrações são semelhantes às descritas para o modo de frequência 1587.3 cm^{-1} , no P_1V_2 ;
- iii) 1135.7 cm^{-1} , classificado, por Teoria de Grupo, como A_g , cujo o movimento dos átomos é idêntico ao observado para o modo vibracional em 1153.4 cm^{-1} , do P_1V_2 ;
- iv) 1358.6 cm^{-1} , também de simetria A_g e com deslocamento dos núcleos similar ao descrito para o modo vibracional em 1437.1 cm^{-1} , no P_1V_2 ;
- v) 1528.5 cm^{-1} , de simetria A_g , com vibração caracterizada por movimentos aplanares, dos átomos de carbono da posição “para” e
- vi) 1123.3 cm^{-1} , de simetria A_g , que apresenta movimento de “estiramento” e “compressão” das ligações C – C entre os radicais fenil e vinil.



Figuras 3.21: a) Espectro no Infravermelho e b) Espectro Raman, calculados para o P_4V_3 , em C_{2h} .

Não encontramos, na base de dados do NIST, espectros experimentais de Infravermelho para o P_3V_2 e P_4V_3 . Entretanto, nossas previsões teóricas para os espectros de Infravermelho e Raman, estão em boa concordância, tanto com as simulações, quanto com os resultados experimentais obtidos, para o P_1V_2 , P_2V_1 , P_3V_2 e P_4V_3 , por Sakamoto *et al* [90], por Orion *et al* [89], por Choi *et al* [91] e por Mulazzi *et al* [30]. De maneira semelhante aos oligômeros de PPP, observamos que o aumento do comprimento de

conjugação provoca variações nas intensidades dos picos ativos mas, não introduz mudanças significativas nas localizações dos mesmos.

Observamos, que há, na literatura, escassez relatos sobre as propriedades vibracionais dos filmes poliméricos de PPV. No entanto, sabemos que as propriedades estruturais e eletrônicas destes materiais têm relação direta com o comprimento de conjugação das cadeias. Assim, acreditamos, ser útil para prevermos algumas propriedades vibracionais dos sistemas tridimensionais deste material, estabelecermos uma relação entre o comportamento dos modos vibracionais dos oligômeros em função do aumento do comprimento de conjugação das cadeias moleculares. Deste modo, mostramos, na figura 3.22), os modos vibracionais de frequências 259.0 cm^{-1} e 1643.9 cm^{-1} , ambos de simetria A_g , para o P_1V_2 e as frequências correspondentes para o P_2V_1 (200.3 cm^{-1} e 1650.4 cm^{-1}), P_3V_2 (143.1 cm^{-1} e 1647.2 cm^{-1}) e P_4V_3 (107.0 cm^{-1} e 1648.6 cm^{-1}) como função do inverso da distância, L , entre os carbonos terminais (localizados na posição “*para*”, nos extremos das cadeias dos oligômeros), segundo o método proposto por Gierschner *et al*, utilizado para analisar o comportamento de alguns modos localizados nos oligômeros de PPV [34, 84]. O modo situado em 259.0 cm^{-1} , no P_1V_2 , e os modos correspondentes nos demais oligômeros de PPV, apresentam movimentos dos átomos de carbono, no plano molecular, que provocam variações dos ângulos de ligação entre os radicais de fenil e de vinil (ângulo definido como α na seção 3.1.b). Estes modos foram localizados em 204 cm^{-1} , 148 cm^{-1} e 111 cm^{-1} , por Gierschner *et al* e mostram boa concordância com nossos resultados. Segundo Gierschner *et al*, em cadeias carbônicas em zig-zag, este tipo de vibração pertence ao segundo modo de ramo de fônons longitudinal acústico, com energia de dispersão, $v_a \rightarrow 0$ para $L^{-1} \rightarrow 0$. Identificamos este comportamento em nossos cálculos. Já o modo vibracional de frequência 1643.9 cm^{-1} , no P_1V_2 e os modos correspondentes para os demais oligômeros de PPV, pertencem também, à representação irreduzível A_g e apresentam movimento dos átomos de carbono do radical de fenil semelhante ao descrito para o modo vibracional 259.0 cm^{-1} , porém mostra um movimento considerável de “estiramento” da ligação $C = C$, do radical de vinil.

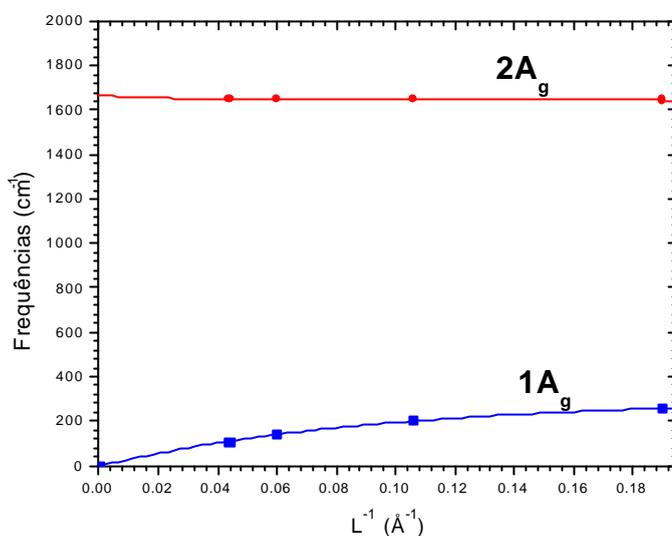


Figura 3.22: Frequências do P_1V_2 (258.96 cm^{-1} e 1643.87 cm^{-1}) e os modos correspondentes para o P_2V_1 , P_3V_2 e P_4V_3 como função do inverso da distância entre os carbonos terminais.

Notamos, na figura 3.22, um comportamento bastante interessante associado ao modo vibracional $2A_g$. Este modo converge, em $L^{-1} \rightarrow 0$, para 1666.1 cm^{-1} , quando extrapolamos nossos dados. Nós observamos bom acordo desta extrapolação com os resultados dos cálculos *ab initio* de Capaz e Caldas [33], que identificaram um modo de simetria A_g , em Γ , com frequência 1635 cm^{-1} , assim como, com os resultados teóricos e experimentais de Orion *et al*, que relatam este modo em 1636 cm^{-1} e 1625 cm^{-1} , respectivamente e também com os resultados de medidas de espectroscopia Raman, realizadas em filmes de PPV, por Sakamoto *et al*, que relatam um modo vibracional situado em 1626 cm^{-1} . Os modos vibracionais $1A_g$ e $2A_g$, são mostrados na figura 3.23), para o P_2V_1 .

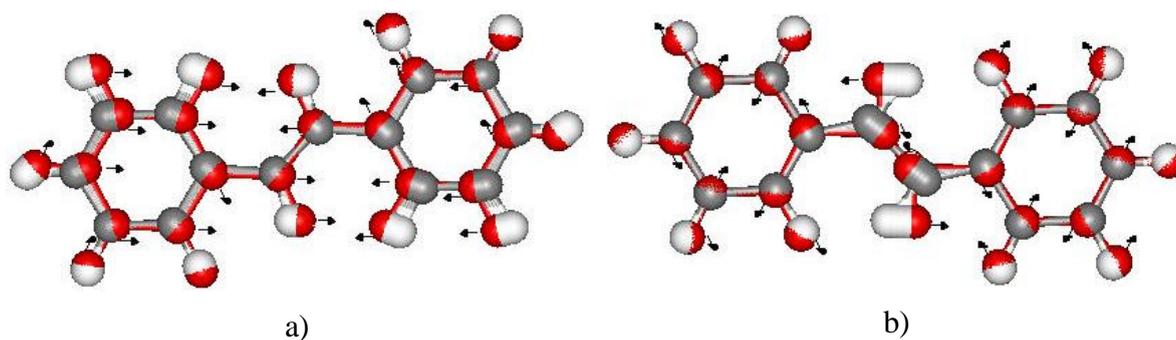


Figura 3.23: Deslocamentos atômicos dos modos vibracionais a) $1A_g$ e b) $2A_g$.

Na tabela 3.19, apresentamos a extrapolação polinomial de alguns modos vibracionais localizados, identificados no P_1V_2 , P_2V_1 , P_3V_2 e P_4V_3 , segundo o método proposto por Gierschner *et al.* Comparamos os resultados desta extrapolação com os dados experimentais obtidos por Sakamoto *et al* [90], Tian *et al* [92], Orion *et al* [89] e também com os resultados teóricos de Capaz e Caldas [33], Orion *et al* [89] e Tian *et al* [92]. Baseados nesta tabela, podemos afirmar que os nossos resultados estão em boa concordância com os dados experimentais (com diferenças próximas a 6.8%) e teóricos (com diferenças próximas a 13.1%) existentes. É também possível inferir que estes modos vibracionais localizados apresentam um comportamento vibracional semelhante ao sistemas unidimensionais e poliméricos.

Tabela 3.19: Modos vibracionais, em cm^{-1} , associados ao P_1V_2 , juntamente com os resultados da extrapolação polinomial das frequências para $L^{-1} \text{ @ } \text{D}$, comparados com dados experimentais e teóricos [90, 89, 92, 33]. Os resultados foram obtidos através de cálculos realizados com a função de base 3-21G.

Simetria	P_1V_2	Freq. após Extrapolação	Expt. [90]	Expt. [92]	Expt. [89]	Cálculos [33]	Cálculos [92]	Cálculos [89]
1A _u	127.4	58.9	-	-	-	-	-	-
1A _g	259.0	349.3	-	-	327.0	327.0	328.0	311.0
2A _u	410.2	398.7	-	-	-	390.0	-	-
1B _u	467.4	406.2	430.0	429.0	428.0	390.0	431.2	425.0
3A _u	453.7	408.7	430.0	429.0	428.0	430.0	431.2	425.0
2A _g	653.6	643.3	-	-	-	622.0	619.9	603.0
3A _g	653.6	676.3	-	-	-	659.0	692.3	660.0
4A _u	887.6	870.3	838.0	-	-	853.0	-	896.0
5A _u	980.4	867.9	838.0	-	-	853.0	-	896.0
1B _g	980.1	1089.9	1107.0	-	1107.0	1076.0	-	1117.0
2B _g	865.7	986.1	966.0	1013.0	1013.0	978.0	1012.6	1026.0
2B _u	1209.0	1224.6	1211.0	1211.0	1210.0	1187.0	1205.0	-
3B _u	1209.0	1108.6	1107.0	-	1107.0	1111.0	-	1117.0
4A _g	1309.1	1384.8	1340.0	1339.0	1340.0	1367.0	1341.1	1333.0
5A _g	1309.1	1318.3	1329.0	1327.0	1329.0	1274.0	1330.1	1330.0
4B _u	1392.7	1283.6	1271.0	1271.0	1271.0	1268.0	1269.3	1269.0
6A _g	1536.4	1417.7	1424.0	1424.0	1424.0	1458.0	1416.7	1436.0
7A _g	1536.4	1583.6	1582.0	1586.0	1582.0	1546.0	1586.7	1587.0
8A _g	1643.9	1649.4	1626.0	1628.0	1625.0	1635.0	1629.2	1636.0
6A _u	127.4	282.7	-	-	-	310.0	-	311.0
3B _g	285.3	406.1	430.0	429.0	428.0	390.0	431.2	425.0
9A _g	790.4	813.2	838.0	-	-	818.0	-	-
10A _g	1153.4	1282.9	1271.0	1271.0	1271.0	1268.0	1269.3	1269.0
11A _g	1536.4	1581.5	1582.0	1586.0	1582.0	1546.0	1586.7	1587.0
12A _g	1587.3	1607.1	1626.0	1628.0	1625.0	1635.0	1629.2	1636.0
5B _u	174.3	453.2	430.0	429.0	428.0	430.0	431.2	425.0
4B _g	285.3	248.8	-	-	-	220.0	-	-
13A _g	1200.4	1187.3	1180.0	1174.0	1170.0	1185.0	1174.1	1192.0
14A _g	1536.4	1606.8	1626.0	1628.0	1625.0	1635.0	1629.2	1636.0
6B _u	1643.9	1666.1	1626.0	1628.0	1625.0	1635.0	1629.2	1636.0

Segundo Borges e Guimarães [21], o espectro de emissão experimental para o PPV, pode ser bem descrito ao se considerar três modos vibracionais efetivos e fortemente acoplados com energias correspondendo a 330 cm^{-1} , 1160 cm^{-1} e 1550 cm^{-1} , através da utilização da análise de Franck-Condon. O modo em 1160 cm^{-1} é associado a modos

vibracionais do PPV com origem no “estiramento” e “dobra” da ligação C – C. Já o modo em 1550 cm^{-1} apresenta, predominantemente “estiramento” da ligação C = C. O modo vibracional de frequência 330 cm^{-1} está relacionado com o movimento de torções das cadeias poliméricas. Tentamos identificar estes três modos em nossos oligômeros. Apresentamos, na figura 3.24, as frequências vibracionais associadas aos modos situados em 285.3 cm^{-1} (de simetria B_g), 1200.4 cm^{-1} (de simetria A_g) e 1536.4 cm^{-1} (de simetria A_g), para o P_1V_2 e os modos correspondentes para o P_2V_1 (288.9 cm^{-1} , 1191.4 cm^{-1} e 1551.8 cm^{-1}), P_3V_2 (270.6 cm^{-1} , 1190.6 cm^{-1} e 1532.0 cm^{-1}) e P_4V_3 (263.6 cm^{-1} , 1190.2 cm^{-1} e 1536.8 cm^{-1}), como função do inverso da distância, L , entre os carbonos terminais, semelhante ao descrito anteriormente para a análise do comportamento de alguns modos localizados nos oligômeros de PPV.

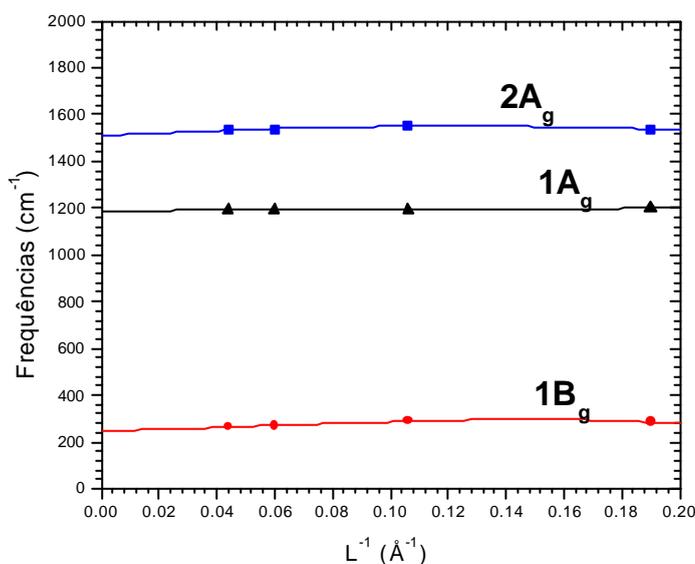
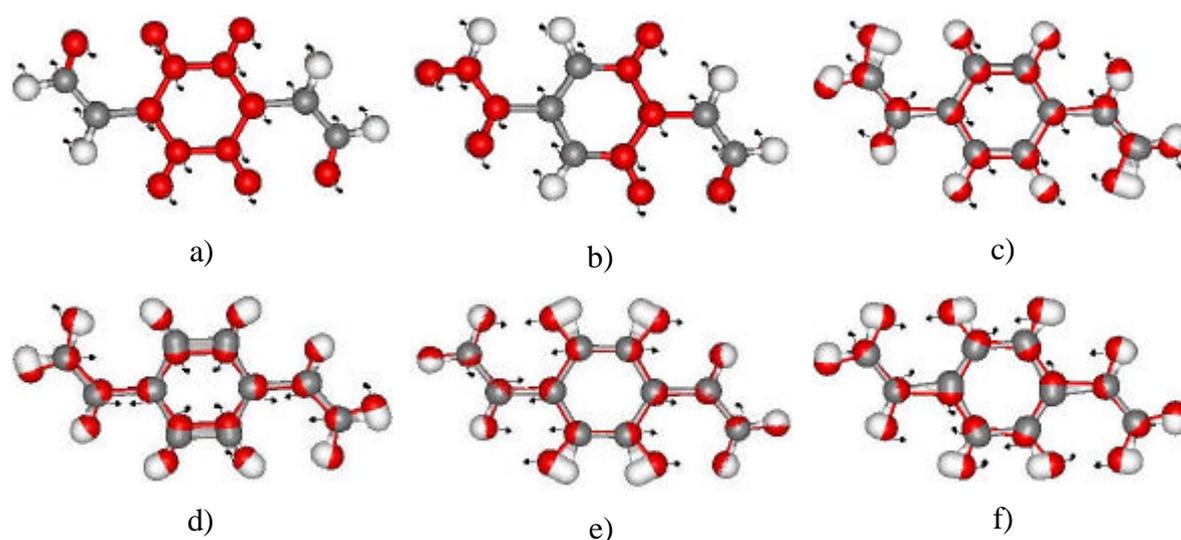


Figura 3.24: Frequências do P_1V_2 (285.33 cm^{-1} , 1200.39 cm^{-1} e 1536.38 cm^{-1}) e os modos correspondentes para o P_2V_1 , P_3V_2 e P_4V_3 como função do inverso da distância entre os carbonos terminais.

Através da extrapolação de nossos resultados com funções polinomiais, notamos que estes modos convergem para 248.2 cm^{-1} , 1187.0 cm^{-1} e 1506.7 cm^{-1} , respectivamente. Para os dois últimos modos vibracionais, observamos boa concordância com os resultados de Borges e Guimarães (as diferenças são próximas a 2.8%). Porém, para o modo

vibracional 330 cm^{-1} , observamos uma diferença de 24.8% em relação aos resultados experimentais. Acreditamos que este desvio seja causado por nosso pequeno comprimento de conjugação, uma vez que Borges e Guimarães, relatam em seu trabalho, que os resultados foram obtidos considerando-se que os segmentos conjugados de PPV apresentavam pelo menos dez unidades não interrompidas de fenileno - vinileno.

Mostramos, nas figuras 3.25a), 3.25b), 3.25c), 3.25d), 3.25e), 3.25f), os deslocamentos atômicos associados aos modos vibracionais $1A_u$, $3B_g$, $1B_u$, $9A_g$, $13A_g$ e $14A_g$.



Figuras 3.25: Deslocamentos atômicos associados a alguns dos modos vibracionais listados na tabela 3.13:

a) $1A_u$, b) $3B_g$, c) $1B_u$, d) $9A_g$, e) $13A_g$ e f), para o P_1V_2 .

Averiguamos, que o Método HF, com os diferentes conjuntos de funções de base (STO-3G, 3-21G, 6-21G*, 6-31G* e 6-311G) reproduziram as propriedades estruturais, tanto para os oligômeros de PPP, quanto para os oligômeros de PPV. Observamos também que os modos normais de vibração e suas respectivas frequências, obtidos para estas estruturas, com o método HF, tendem aos resultados teóricos e experimentais relatados para estes compostos na literatura, inclusive à medida que aumentamos o comprimento de conjugação. Notamos ainda que os modos vibracionais associados à “torções” e “estiramentos”, que afetam as ligações σ , ocorrem em frequências mais baixas que os modos vibracionais (tanto de estiramento quanto de torção) que afetam as ligações tipo π .

Através do estudo do comportamento de alguns modos normais de vibração, para $L^{-1} \rightarrow 0$, foi possível observar que, para alguns destes modos normais de vibração, as frequências vibracionais tendem para resultados teóricos e experimentais de modos vibracionais encontrados em cadeias isoladas e em cadeias poliméricas tridimensionais. Com base nestes resultados, podemos inferir que alguns dos modos vibracionais dos sistemas unidimensionais e tridimensionais, destes materiais, podem ser estimados através de cálculos HF, baseado na teoria do MO.

Capítulo 4

Propriedades Estruturais e Vibracionais das Cadeias Isoladas de PPP e PPV.

Os polímeros conjugados, tais como PPP e PPV, são sistemas de simetria complexa, ou seja, apresentam muitos átomos em uma célula unitária, que tem baixa simetria. Estas características dificultam o cálculo das propriedades destes materiais através de métodos de primeiros princípios. Uma simplificação comum para calcular tais propriedades nas estruturas poliméricas tridimensionais de PPP e PPV, é o uso de cadeias isoladas unidimensionais, na qual a interação entre cadeias laterais vizinhas é desprezada. Vamos, neste capítulo, calcular as propriedades estruturais e vibracionais para as cadeias isoladas de PPP e PPV e, posteriormente, no capítulo 5, checarmos o quanto este modelo é eficiente na reprodução das propriedades estruturais e dinâmicas dos sistemas poliméricos. As propriedades eletrônicas destas cadeias isoladas estão descritas no Apêndice C.

Os cálculos foram realizados usando a Teoria do Funcional Densidade (DFT) e a Teoria da Perturbação Adiabática do Funcional Densidade (DFPT), ambos na aproximação da Densidade Local (LDA), dentro do programa Abinit [37, 41]. As células unitárias para estas estruturas foram mostradas nas figuras 2.5a, 2.5b, 2.6a e 2.7b, da seção 2.5. Este capítulo foi organizado em seções e subseções. Na seção 4.1-a), apresentamos as

propriedades estruturais para as cadeias isoladas de PPP. Na seção 4.1-b), resumimos os resultados dos cálculos das propriedades estruturais para as cadeias isoladas de PPV. As propriedades vibracionais das cadeias isoladas de PPP e PPV são apresentadas nas seções 4.2-a) e 4.2-b), respectivamente.

4.1-a) Propriedades Estruturais – cadeias isoladas de PPP

Apresentamos, nesta seção, os resultados dos cálculos das propriedades estruturais de cadeias isoladas de PPP, realizados para duas células unitárias ortorrômbicas de tamanhos diferentes. Ambas as células apresentam dois monômeros de PPP, ou seja dois radicais de fenil conectados entre si através da ligação C – C, na posição ‘*para*’. Os monômeros estão centralizados, nas duas células unitárias, sendo que as cadeias isoladas apresentam um ângulo de inclinação de, aproximadamente, 52° , com relação à projeção no plano formado pelos eixos \vec{a} e \vec{b} , como mostrado na figura 2.5, da seção 2.5. A direção de crescimento das cadeias isoladas de PPP é o eixo \vec{c} . Os valores de \vec{a} e \vec{b} foram escolhidos de tal forma a diminuir a interação entre a cadeia principal e suas cadeias vizinhas, quando aplicássemos condições periódicas de contorno ao sistema. Desta forma, as cadeias isoladas simulam linhas de átomos, nas quais a interação entre as cadeias pode ser desprezada. Para averiguarmos quais os melhores valores para os parâmetros \vec{a} e \vec{b} , a fim de minimizar a interação entre a cadeia isolada e sua vizinha, realizamos cálculos de otimização dos parâmetros internos para diferentes valores de parâmetros de rede. Consideramos que a interação entre as cadeias isoladas vizinhas podia ser desprezada, quando, os valores associados aos parâmetros internos não sofreram variações significativas entre dois valores distintos para os parâmetros de rede, a e b . Lembramos que, para cada cálculo de otimização, os parâmetros de rede foram mantidos fixos.

Para a célula unitária menor, que a partir daqui denominaremos CP, nós realizamos cálculos de otimização dos parâmetros internos, enquanto fixamos o valor do parâmetro

$\vec{a} = \vec{b} = 7.02\text{\AA}$, e do parâmetro \vec{c} em 8.55\AA , até que a derivada de primeira ordem da energia total com relação a estes parâmetros desaparecesse, ou seja, aplicamos o teorema de Hellmann-Feynman [63, 64]. Após a relaxação dos parâmetros internos da CP, observamos que a distância entre os átomos de hidrogênio situados na posição “*meta*” da cadeia isolada e na posição “*orto*” de sua cadeia vizinha estava próxima a 4.86\AA .

Para a célula unitária maior, que a partir daqui denominaremos CG, nós realizamos cálculos de otimização dos parâmetros estruturais internos, enquanto os parâmetros de rede forma mantidos fixos, a fim de maximizar a distância entre a cadeia isolada e sua vizinha. Os parâmetros estruturais internos foram variados até que a derivada de primeira ordem da energia total com relação as posições atômicas desaparecesse. Nós fixamos, para a CG, o valor do parâmetro $\vec{a} = \vec{b} = 11.0\text{\AA}$, enquanto o parâmetro \vec{c} foi fixado em 8.55\AA . Observamos que, após a otimização dos parâmetros internos, a distância entre os átomos de hidrogênio situados na posição “*meta*” da cadeia isolada e na posição “*orto*” de sua cadeia vizinha ficou próxima a 8.09\AA .

Para testarmos a convergência numérica das propriedades estruturais, em função do tamanho da base, tomada por ondas planas, utilizadas na resolução das equações de Kohn-Sham, realizamos cálculos de otimização dos parâmetros internos para a CP, variando a energia de corte de 20 H (40 Ry) – 35 H (70 Ry). Na figura 4.1, mostramos o resultado para o teste de convergência da base, ou seja, a variação da energia total para a CP, em função da variação da energia de corte das ondas planas utilizadas nos cálculos de otimização.

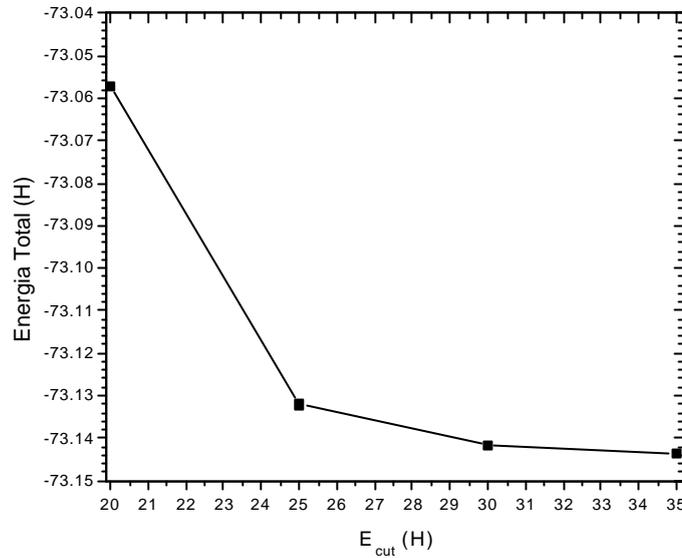


Figura 4.1: Teste de convergência para a variação da energia total em função da energia de corte das ondas planas, utilizadas para expansão das equações de Kohn-Sham, para CP.

Da figura 4.1, observamos que a diferença na energia total, quando a energia de corte varia de 25 H (50 Ry) para 30 H (60 Ry), é de aproximadamente 0.013%. E de 0.0029% quando a energia de corte varia de 30 H (60 Ry) para 35 H (70 Ry). Assim sendo, consideramos que o número de ondas planas para a energia de corte, E_{cut} , de 35 H (70 Ry), é suficiente para fornecer um bom valor para a energia total, descrevendo o sistema com 2.9 meV/átomo de “precisão” relativa ao tamanho da base utilizada na expansão da função de onda do sistema.

Na tabela 4.1, apresentamos os valores do parâmetro de rede c , para ambas as cadeias isoladas, comparados com os dados experimentais, obtidos por difração de raios X [93], para filmes tridimensionais de PPP, uma vez que é, excepcionalmente, este parâmetro de rede, que contém a direção de crescimento das cadeias isoladas de PPP e foi fixado em um valor próximo ao observado para as cadeias poliméricas tridimensionais de PPP. Para a CP, foram utilizadas 32544 ondas planas em cada um dos seis pontos \vec{k} usados para amostragem da zona de Brillouin. Todavia, para a CG, foram empregadas 63266 ondas planas para cada ponto \vec{k} , obtidos através da rede de Monkhorst-Pack(2,3,2) [72], para amostragem da zona de Brillouin.

Tabela 4.1: Parâmetros de rede para as cadeias isoladas de PPP, comparados com os dados experimentais de difração de raios X, obtidos para os sistemas poliméricos tridimensionais. E_{cut} é a energia de corte das ondas planas e o número de pontos \vec{k} foram obtidos com uma rede de Monkhorst-Pack (2,3,2) usada para amostragem da zona de Brillouin.

	E_{cut} (H)	Número de pontos k	c (Å)
PPP (CP)	35	6	8.55
PPP (CG)	35	6	8.55
Expt. [93]	-	-	8.54

Dos resultados descritos na tabela 4.1, observamos que os valores do parâmetro de rede \bar{c} , que contém a direção de crescimento das cadeias isoladas, tanto para a CP, quanto para a CG, estão em boa concordância com os dados experimentais de difração de raios X, do PPP, na forma cristalina, conforme o nosso objetivo (incerteza numérica abaixo de 0,15%). Assim, estamos certos de que estamos simulando cadeias isoladas que apresentam um caminho conjugado semelhante ao observado nos filmes tridimensionais.

Na tabela 4.2, mostramos os valores obtidos para os ângulos e comprimentos de ligação das cadeias lineares de PPP, para ambas as células unitárias, CP e CG, conforme definidos na figura 4.2. Os resultados se referem a cálculos realizados com energia de corte de 35 Hartrees e com seis pontos \vec{k} , obtidos através de uma rede de Monkhorst-Pack (2,3,2), usada para amostragem da zona de Brillouin, como descrito, detalhadamente, na seção 2.5. O ângulo entre dois anéis adjacentes de fenil é denominado de θ .

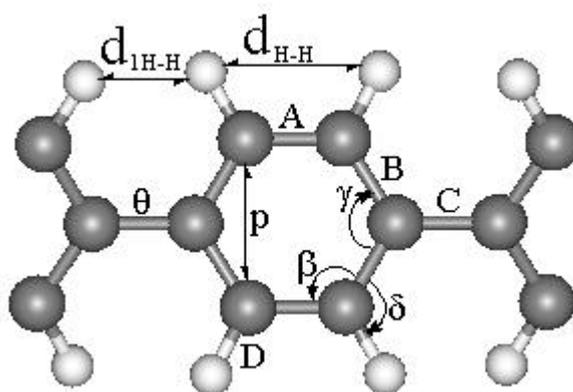


Figura 4.2: Esquema dos parâmetros estruturais calculados para as cadeias isoladas de PPP.

Na tabela 4.2, os nossos resultados estão comparados, tanto com o resultados dos cálculos teóricos, obtidos por Capaz e Caldas [33] e por C. Ambrosch-Draxl et al [28], na aproximação DFT/LDA, como com os resultados experimentais de difração de raios X para oligômeros de PPP, em estado sólido [94].

Tabela 4.2: Comparação entre os parâmetros estruturais para as cadeias isoladas de PPP e dados teóricos e experimentais [28, 33, 94]

Parâmetro	PPP - CP	PPP - CG	Cálculo [28]	Cálculo [33]	Expt.[94]
A (Å)	1.374	1.376	1.378	1.389	1.36-1.41
B (Å)	1.394	1.394	1.399	1.405	1.37-1.43
C (Å)	1.453	1.454	1.456	1.469	1.47-1.51
D (Å)	1.090	1.091	1.100	1.103	0.96-1.13
p (Å)	2.382	2.384	2.401	-	2.34-2.41
γ (graus)	117.45	117.56	-	117.80	115-118
β (graus)	121.28	121.22	-	121.10	120-123
δ (graus)	119.34	119.18	119.40	119.20	116-128
θ (graus)	25.98	25.96	27.40	27.20	20-27
d_{H-H}	2.442	2.453	-	-	-
d_{IH-H}	2.103	2.103	-	-	-

Da tabela 4.2, observamos que os parâmetros estruturais, para ambas as cadeias isoladas, CP e CG, estão em boa concordância, tanto com os dados experimentais, quanto com os resultados teóricos (diferenças abaixo de 3%). Examinando, nesta tabela, os comprimentos de ligação entre os átomos de carbono, designados por *A*, *B* e *C* (definidos na figura 4.2), constatamos que as cadeias isoladas de PPP, CP e CG, apresentam estado fundamental aromático, ou seja, o comprimento das ligações entre os radicais de fenil (parâmetro *C*) é da ordem de 1.45 Å, ao passo que as conexões entre os átomos no radical fenil (parâmetros *A* e *B*) é da ordem de, aproximadamente, 1.39 Å. Esta característica também foi observada em nossos cálculos moleculares, apresentados no Capítulo 3, na seção 3.1-a), para os oligômeros de PPP e como já discutimos, isto favorece uma estrutura não planar. A maior diferença entre os oligômeros e as cadeias isoladas de PPP, cujos parâmetros estruturais encontram-se listados nas tabelas 3.1, 3.2, 3.3 e 3.4, no Capítulo 3, está no ângulo de torção entre os radicais de fenil. Pode-se observar uma redução em, aproximadamente, 42% neste parâmetro, quando comparamos estas estruturas. Julgamos

que esta grande redução no valor de θ , seja decorrente da contribuição simultânea de dois fatos :

- i) o aumento do comprimento de conjugação da cadeia, que tende a formar estruturas planares, e
- ii) a repulsão entre pares de átomos de hidrogênio, conectados aos radicais de fenil, que tende a formar estruturas não planares, como consequência da repulsão eletrostática entre eles.

De fato, os cálculos em cadeias isoladas são sujeito à condições periódicas de contorno, enquanto que estas restrições não são impostas aos cálculos moleculares. Estes efeitos também foram relatados por Capaz e Caldas e C. Ambrosch-Draxl *et al.*

O radical de fenil apresenta uma distância entre os átomos de hidrogênio que pode ser considerada estável, ou seja a distância que minimiza as interações repulsivas entre estes átomos, que denominamos de d_{H-H} , na tabela 4.2. Pode-se observar, também, que esta distância é maior que a separação entre os átomos de hidrogênio dos radicais adjacentes de fenil, denominada d_{IH-H} . Se houver uma redução no valor do ângulo de torção entre os radicais de fenil, haverá uma diminuição no valor do parâmetro d_{IH-H} . Consequentemente, observaremos um aumento significativo das forças repulsivas entre os átomos de hidrogênio, resultando em uma instabilidade estrutural.

4.1-b) Propriedades Estruturais – cadeias isoladas de PPV

Como descrito para as cadeias isoladas de PPP, vamos discutir, nesta seção, as propriedades estruturais de cadeias isoladas de PPV. Abordaremos, especialmente, os resultados dos cálculos realizados para duas células unitárias ortorrômbricas de tamanhos diferentes. Ambas as células apresentam um monômero de PPV, ou seja, um radical de fenil conectado a um radical de vinil. O monômero se encontra centralizado nestas células unitárias, sendo que os átomos apresentam um ângulo de inclinação de, aproximadamente,

52°, com relação à projeção no plano formado pelos vetores de rede \vec{a} e \vec{b} , como mostrado nas figuras 2.6a e 2.6b, na seção 2.5. Similarmente ao observado nos cálculos das propriedades estruturais para os oligômeros de PPV, as cadeias isoladas deste material foram montadas com ângulo de torção entre os radicais de fenil e vinil, nulo. Adotamos o parâmetro de rede \vec{c} , como sendo a direção de crescimento das cadeias isoladas de PPV. Os valores para os comprimentos dos eixos \vec{a} e \vec{b} foram escolhidos de tal forma que a interação entre a cadeia isolada e sua vizinha fosse a menor possível, quando aplicássemos condições periódicas de contorno ao sistema. De forma que, pudéssemos simular linhas de átomos, para as quais a interação entre cadeias é desprezível.

Realizamos cálculos de otimização dos parâmetros internos das cadeias isoladas de PPV, para diferentes valores de parâmetros de rede, tendo por objetivo checarmos quais os melhores valores dos parâmetros \vec{a} e \vec{b} , para simularmos uma cadeia isolada. Desprezamos a interação entre a cadeia isolada e sua vizinha, somente quando os valores associados aos parâmetros internos não sofreram variações significativas entre dois valores distintos para os parâmetros de rede, a e b . Lembramos que, para cada cálculo de otimização, os parâmetros de rede foram mantidos fixos.

Para a célula unitária menor, que a partir daqui denominaremos CVP, nós realizamos cálculos de otimização dos parâmetros estruturais internos, até que a derivada de primeira ordem da energia total com relação a estes parâmetros desaparecesse, como descrito na seção 2.5 [63, 64]. Após a relaxação dos parâmetros estruturais internos, da cadeia isolada de PPV, observamos que a distância entre os átomos de hidrogênio situados na posição “*meta*” da cadeia isolada e na posição “*orto*” de sua cadeia vizinha estava próxima a 5.85 Å. Neste cálculo, os valores dos parâmetros \vec{a} e \vec{b} , foram fixados, durante o processo de otimização, em 8.55 Å, enquanto o valor do parâmetro \vec{c} foi mantido fixo em 6.54 Å.

Para a célula unitária maior, que a partir daqui denominaremos CVG, também realizamos cálculos de otimização dos parâmetros estruturais internos, enquanto os parâmetros de rede foram mantidos fixos. Os parâmetros estruturais internos foram variados até que a derivada de primeira ordem da energia total com relação as posições atômicas “desaparecesse”, segundo o critério de convergência numérica discutido também

na seção 2.5 do capítulo 2. Mantivemos o valor do parâmetro $\vec{a} = \vec{b} = 11.0\text{\AA}$, enquanto o parâmetro \vec{c} foi fixado em 6.54\AA . Averiguamos que a distância entre os átomos de hidrogênio localizados na posição “*meta*” da cadeia isolada e na posição “*orto*” de sua cadeia vizinha estava próxima a 8.11\AA , após a otimização dos parâmetros estruturais.

A convergência numérica das propriedades estruturais em função do tamanho da base utilizada na resolução das equações de Kohn-Sham [53], foi testada através da realização de cálculos de otimização dos parâmetros estruturais internos, para as cadeias isoladas de PPV, CVP e CVG, com energia de corte variando de 20 H (40 Ry) até 35 H (70 Ry). Nas figuras 4.3a e 4.3b, mostramos os nossos resultados para estes testes de convergência da base, ou seja, representamos a variação da energia total, para ambas as cadeias isoladas, em função da variação da energia de corte das ondas planas, que descreve o tamanho da base.

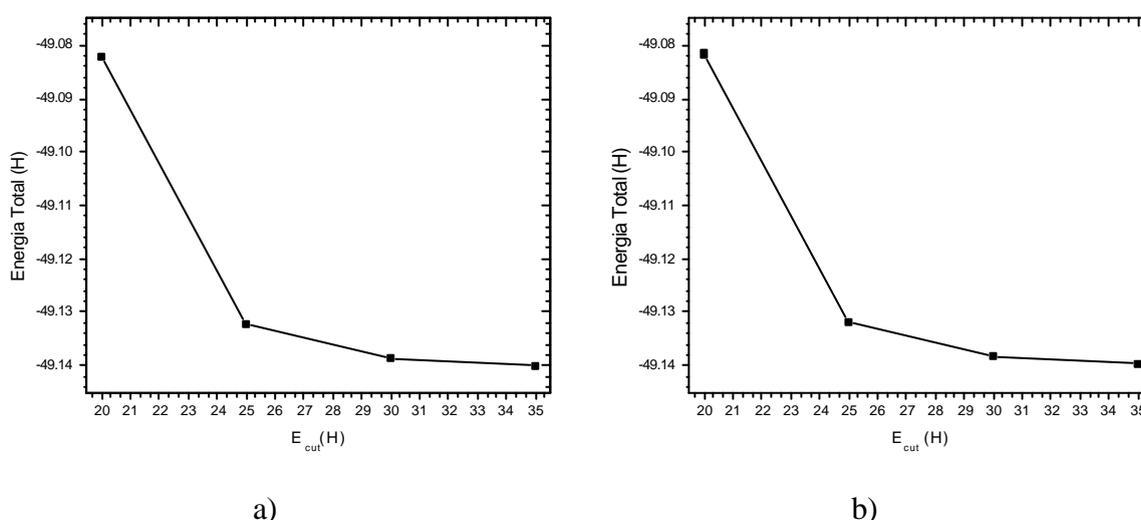


Figura 4.3: Teste de convergência para a variação da energia total em função da energia de corte das ondas planas, utilizadas para expansão das equações de Kohn-Sham, para: a) CVP e b) CVG.

Semelhante às discussões realizadas na seção anterior, observamos, na figura 4.3a, para a CVP, que a variação da energia de corte de 25 H (50 Ry) para 30 H (60 Ry) acarreta uma diferença na energia total de, aproximadamente, 0.013%. Enquanto que, aumentarmos a energia de corte das ondas planas de 30 H (60 Ry) para 35 H (70 Ry) provoca uma variação de 0,0029% na energia total associada à CVP. Também verificamos que a

diferença observada para o valor da energia total, na figura 4.3b, para a CVG, quando a energia de corte varia de 25 H (50 Ry) para 30 H (60 Ry), é de, 0.013%. E é de apenas 0.0030%, quando a energia cinética de corte para a expansão em ondas planas varia de 30 H (60 Ry) para 35 H (70 Ry). Assim sendo, consideramos que o uso da energia de corte de 35 H (70 Ry) é suficiente fornecer resultados para as propriedades estruturais, com 2.84 meV/átomo de “precisão” relativa ao tamanho da base utilizada na expansão da função de onda do sistema.

Como comentamos anteriormente, lembramos que, durante os cálculos de otimização dos parâmetros estruturais internos, tanto para a CVP, quanto para a CVG, os parâmetros de rede foram fixados. Em especial, o parâmetro de rede c , que contém a direção de crescimento das cadeias isoladas foi fixado em um valor próximo ao observado para o sistemas tridimensionais de PPV. Na tabela 4.3, apresentamos os valores deste parâmetro, para ambas as cadeias isoladas, comparados com os dados experimentais, obtidos por difração de raios X [79], para filmes tridimensionais de PPV. Para a CVP, foram utilizadas 37208 ondas planas em cada um dos seis pontos \vec{k} utilizadas para amostragem da zona de Brillouin. Ao passo que, para a CVG, foram empregadas 61140 ondas planas para cada ponto \vec{k} obtidos através da rede de Monkhorst-Pack(2,3,2) [72].

Tabela 4.3: Parâmetros de rede para as cadeias isoladas de PPV comparados com os dados experimentais de difração de raios X, obtidos para os sistemas poliméricos tridimensionais. E_{cut} é a energia de corte das ondas planas e o número de pontos \vec{k} foram obtidos com uma rede de Monkhorst-Pack (2,3,2) usada para amostragem da zona de Brillouin.

	E_{cut} (H)	Número de Pontos k	C (Å)
PPV (CVP)	35	6	6.58
PPV (CVG)	35	6	6.54
Expt. [79]	-	-	6.54

O parâmetro de rede \bar{c} , que contém a direção de crescimento das cadeias isoladas, tanto para a CVP, quanto para a CVG, mostram boa concordância com os dados experimentais de difração de raios X, para o PPV, na forma cristalina (diferença dentro da incerteza numérica dos cálculos), conforme o nosso objetivo. Com isso, podemos afirmar que estamos simulando cadeias isoladas que apresentam comprimento de conjugação similar ao observado para o PPV, quando observado em sua estrutura tridimensional.

Apresentamos, na tabela 4.4, os valores dos ângulos e comprimentos de ligação para os cadeias lineares de PPV, para ambas as células unitárias, CVP e CVG, obtidos através do cálculo de otimização dos parâmetros internos, com energia de corte de 35 H (70 Ry), utilizando a metodologia discutida na seção 2.5, no capítulo dois. O esquema dos parâmetros estruturais listados na tabela 4.4, é definido conforme mostrado na figura 4.4.

Comparamos os valores dos parâmetros estruturais internos obtidos em nossos cálculos de relaxação para a CVP e CVG, tanto com os resultados teóricos de Capaz e Caldas [33], como com os dados experimentais de difração de raios X para o PPV, em sua forma cristalina [29], e também com dados de difração de raios X para cristais moleculares de estilbeno [77].

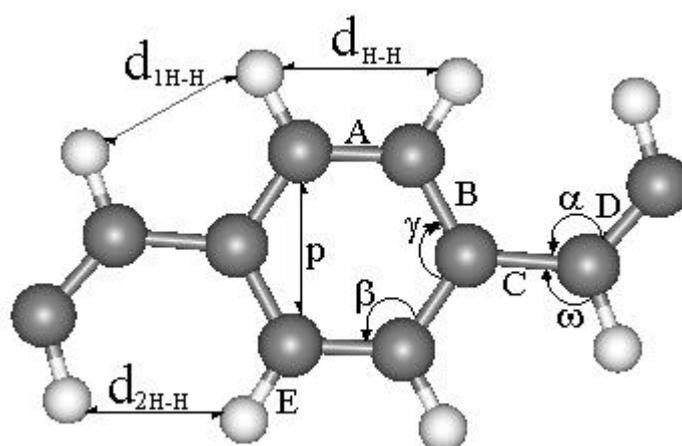


Figura 4.4: Esquema dos parâmetros estruturais para as cadeias isoladas de PPV.

Tabela 4.4: Comparação entre os parâmetros estruturais para as cadeias isoladas de PPV e dados teóricos e experimentais.

Parâmetro	PPV (CVP)	PPV (CVG)	Cálculo [33]	Expt. [77]	Expt.[29]
A (Å)	1.364	1.362	1.38	1.387	1.39
B (Å)	1.402	1.403	1.41	1.397	1.39
C (Å)	1.417	1.412	1.44	1.469	1.44
D (Å)	1.352	1.350	1.36	1.318	1.33
E (Å)	1.090	1.092	1.10	0.93	1.09
p (Å)	2.394	2.400	-	-	-
ω (graus)	115.03	115.36	115.00	116.1	116.00
α (graus)	126.60	125.95	126.30	126.7	120.00
γ (graus)	117.05	117.66	117.30	117.8	120.00
β (graus)	121.94	120.78	121.60	120.6	120.00
d_{H-H}	2.443	2.450	-	-	-
d_{1H-H}	2.291	2.288	-	-	-
d_{2H-H}	2.049	2.007	-	-	-

Observamos, na tabela 4.4, que uma descrição, através da aproximação de cadeias isoladas de PPV, reproduzem satisfatoriamente os aspectos estruturais das cadeias poliméricas tridimensionais, uma vez que observamos boa concordância entre os parâmetros estruturais, para ambas as cadeias isoladas, CVP e CVG, tanto com os dados experimentais, quanto com os resultados teóricos.

Apesar de alguns resultados experimentais de difração de raios – X, à temperatura ambiente, preverem ângulos de torção, entre os radicais de fenil e vinil, variando entre 7° e 10° [29], cálculos de primeiros princípios realizados Capaz e Caldas, mostraram que a energia total em função do ângulo de torção, em cadeias isoladas de PPV, têm seu valor mínimo quando $\theta = 0$. E, mostraram também, que a diferença na energia total é de apenas 1 meV, por célula unitária, quando o ângulo de torção entre estes radicais varia de 0° até 7° . Baseados nos dados experimentais e teóricos [29, 33, 78], concluímos que valores para θ diferentes de zero, são consequência da desordem estrutural causada pelo aumento da energia térmica fornecida ao sistema. Somado a isto, como já havíamos observado para os oligômeros de PPV, no Capítulo 3, notamos, observando a tabela 4.4 e a figura 4.4, que as cadeias isoladas de PPV apresentam algumas características estruturais peculiares que são consistente com a sua planaridade:

- i) concluímos, ao compararmos os valores dos parâmetros A , B e C , que as cadeias isoladas de PPV apresentam caráter quinóide maior que o associado às cadeias isoladas de PPP, uma vez que as ligações C – C, no radical de fenil, apresentam valores bem próximos aos associados às ligações C – C entre os radicais de fenil e vinil;
- ii) as interações repulsivas entre os átomos de hidrogênio dos radicais de fenil são reduzidas, visto que há apenas dois destes átomos, que interagem, nos radicais de fenil, e não quatro como no caso das cadeias isoladas de PPP e
- iii) a minimização das interações repulsivas entre átomos de hidrogênio, dos radicais de fenil e vinil, é consequência do aumento da distância entre eles, que foi provocada pela abertura de um ângulo de zig-zag no radical de vinil.

Na tabela 4.4, notamos que este ângulo, que denominamos de α , apresenta um valor de, aproximadamente, 126° , que é maior que o valor idealizado para uma estrutura carbônica, com hibridação do tipo sp^2 , identificada no radical de vinil, cujo ângulo de ligação é estimado em 120° . Admitindo, por hipótese, que o radical de fenil apresenta uma distância entre os átomos de hidrogênio que pode ser considerada estável, denominada de d_{H-H} , na tabela 4.4), acreditamos que os valores exibidos para d_{1H-H} e d_{2H-H} devem ser próximos ao valor de d_{H-H} , para garantir uma estrutura, na qual as interações repulsivas entre as nuvens eletrônicas dos átomos de hidrogênio foi minimizada. Porém, os valores de d_{1H-H} e d_{2H-H} são menores que o valor atribuído a d_{H-H} . Assim, uma diminuição no valor de α , provocará uma redução nos valores destas grandezas, causando o aumento da força de interação repulsiva entre os átomos de H, que implicará numa estrutura não planar. Os oligômeros de PPV também apresentam o referido aumento do ângulo α como uma forma de diminuição da interação repulsiva entre os átomos de hidrogênio. Estes conjuntos de fatores permitem que as cadeias isoladas de PPV minimizem as interações repulsivas em uma estrutura planar, ao contrário dos oligômeros e cadeias isoladas de PPP.

4.2-a) Propriedades Vibracionais – cadeias isoladas de PPP

Calculamos os modos normais de vibração para a cadeia isolada de PPP, que denominamos de CP, na seção 4.1-a), utilizando a Teoria da Perturbação Adiabática do Funcional Densidade (DFPT), que é utilizada no programa Abinit [37, 41], cujos detalhes técnicos foram discutidos na seção 2.4. A matriz dinâmica fornece, quando diagonalizada, para cada ponto \vec{k} da zona de Brillouin, $3N$ modos normais de vibração, sendo N o número de átomos na célula unitária. Como nossa célula unitária é formada por 20 átomos, temos 60 modos normais de vibração para cada vetor de onda, na qual 57 modos normais de vibração são ópticos e três são acústicos que, em Γ , são movimentos de translação da rede.

Na tabela 4.5, apresentamos os modos de maior força de oscilador (*oscillator strengths*), em $\vec{k}=0$, para os 60 modos normais de vibração previstos, por Teoria de Grupos, para este sistema.

A força de oscilador é derivada do análogo clássico da situação em que um átomo está em um campo elétrico oscilante, do tipo $\vec{E}(\mathbf{w},t) = E\mathbf{m}\cos \mathbf{w}t$, onde \mathbf{m} representa o vetor de polarização para este campo. Nesta circunstância, o comportamento do átomo imita um conjunto de momentos de dipolo oscilantes em um sistema de osciladores clássicos, com carga q_k , massa m e frequência natural \mathbf{w}_k , movidos por um campo elétrico \vec{E} , cujas frequências são iguais às autofrequências atômicas do caso quântico [95].

A condição necessária para um modo vibracional, associado a uma molécula, ou um sólido, apresente atividade no Infravermelho, é que haja variação do momento de dipolo intrínseco destes sistemas durante a vibração. Mas, para que estes sistemas sejam ativos no Raman, é preciso haver variação de suas polarizabilidades durante a vibração. Ou seja, o momento de dipolo a ser considerado é o induzido pela interação da radiação eletromagnética com o sistema em estudo [46].

Como, por definição, a força de oscilador está relacionada à conjunto de momentos de dipolos oscilantes, os modos normais de vibração, com os quais associamos valores não

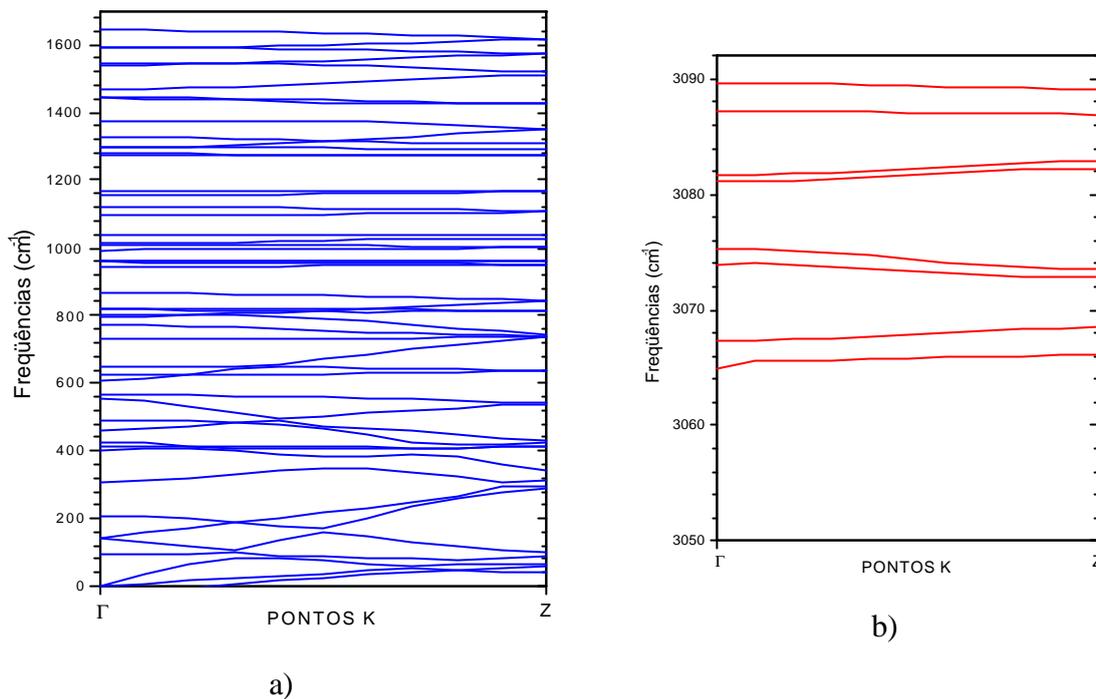
nulos para a força de oscilador, serão ativos no Infravermelho. Através da tabela B.1, do Apêndice B, sabemos que estes modos apresentam simetria ímpar, como mostramos na tabela 4.5.

Tabela 4.5: Frequência (ν), em cm^{-1} , para o PPP (cadeias isoladas) dos modos de maior força de oscilador (oscillator strenght) em $\vec{k} = 0$.

Modo	ν	Modo	ν
B_{3u}	309.6	B_{2u}	1122.0
A_u	404.4	B_{3u}	1295.3
B_{3u}	462.8	B_{3u}	1441.6
B_{3u}	565.3	B_{2u}	1443.0
B_{2u}	794.6	B_{1u}	1468.4
B_{2u}	864.9	$A_u \oplus B_{3g}$	3065.0
B_{1u}	958.8	B_{2u}	3073.9
A_u	961.2	B_{3u}	3075.3
A_u	992.7	B_{2u}	3081.1
A_u	1037.6	B_{3u}	3087.3
B_{3u}	1095.8	-	-

Nas figuras 4.5a e 4.5b, apresentamos a curva de dispersão de fônons para a cadeia isolada de PPP. Na figura 4.5a, nós mostramos os detalhes da relação de dispersão entre 0 – 1700 cm^{-1} , enquanto na figura 4.5b, apresentamos os detalhes da relação de dispersão entre 3050 – 3090 cm^{-1} .

Uma característica expressiva nessa estrutura de fônons são os “gaps” de frequências que ocorrem em várias regiões da dispersão de fônons. Na figura 4.5a, estes “gaps” são observados nos intervalos de 1642 – 3065 cm^{-1} , 1168 – 1278 cm^{-1} , 565 – 622 cm^{-1} e 309 – 404 cm^{-1} . Ao passo que, na figura 4.5b, podemos observar a ocorrência destes “gaps” de frequência em 3067 – 3073 cm^{-1} , 3075 – 3081 cm^{-1} e 3081 – 3087 cm^{-1} .



Figuras 4.5a) e 4.5b): Dispersões de Fônons para o PPP (cadeias isoladas).

O “gap” em $1643 - 3065 \text{ cm}^{-1}$, é similar ao observado nos nossos resultados para os modos vibracionais dos oligômeros de PPP (PP_1 , PP_2 , PP_3 , PP_4 e PP_5), descritos no capítulo três. Este detalhe também foi verificado nos cálculos das propriedades dinâmicas em cadeias isoladas de PPP, realizados por Capaz e Caldas [33].

Também averiguamos, nas figuras 4.5a e 4.5b, que os modos normais de vibração dos átomos, nas cadeias isoladas de PPP, apresentam uma tendência geral em seus comportamentos. Para os modos vibracionais, cujas frequências se localizam entre 3065 cm^{-1} e 3090 cm^{-1} , observamos movimentos dos átomos correspondentes às vibrações das ligações C – H. Os modos normais de vibração dos átomos, relacionados com deformações no plano definido pelos radicais de fenil, tipo “stretching”, apresentam frequências vibracionais mais altas que os modos referentes a variações de ângulos e comprimentos de ligação, tipo “bending”. Assim, verificamos que os modos normais de vibração, com frequências até, aproximadamente, 700 cm^{-1} , envolvem deformações do plano do radical de fenil, sendo assim, associados com movimentos de torções nas cadeias isoladas de PPP. Porém, os modos cujas frequências vão de 730 cm^{-1} a 965 cm^{-1} , exibem movimentos dos

átomos que alteram os comprimentos das ligações C – C, nos radicais de fenil e as ligações da posição “*para*” entre estes radicais, ou seja, induzem deformações planares. As vibrações que ocorrem no intervalo de frequência situado entre 992 cm^{-1} e 1643 cm^{-1} , se caracterizam por movimentos que resultam em alterações tanto dos comprimentos, quanto dos ângulos das ligações dos radicais de fenil. Evidenciamos que o comportamento geral dos modos normais de vibração, observado em $\vec{k} = Z$, da zona de Brillouin, ou seja, na direção de crescimento das cadeias isoladas de PPP, é semelhante ao comportamento verificado em Γ .

As cadeias isoladas de PPP não são planares, como discutimos na seção 4.1-a, deste capítulo. Porém, para facilitar a comparação das frequências associadas aos modos normais, calculadas em Γ , com os dados teóricos e experimentais existentes na literatura, nós adotamos a classificação dos modos vibracionais de acordo com a representação irredutível do grupo D_{2h} , cuja tabela de caracteres encontra-se descrita no apêndice B. De acordo com a tabela B.1, deste apêndice, os 60 modos vibracionais em Γ , são classificados como mostrado, na tabela 4.6. Nós identificamos três modos vibracionais degenerados que são classificados como soma de representação irredutíveis B_{1u} , B_{2u} e B_{3u} .

Baseados nas discussões descritas no Apêndice B, para este grupo de simetria, as regras de seleção para a atividade em Raman e Infravermelho são mutuamente exclusivas: todos os modos de simetria “*par*” são ativos no Raman, ao passo que os modos de simetria “*ímpar*” são ativos no Infravermelho. Apresentamos, nas tabelas 4.7 a 4.10, as frequências vibracionais associadas aos modos normais de vibração das cadeias isoladas de PPP, em Γ , comparadas com os resultados experimentais de Infravermelho de Schacklette *et al* [86], de ressonância Raman de Pelous *et al* [87] e Furukawa *et al* [85], com resultados de cálculos de semi-empíricos de Capaz e Caldas [33], com resultados semiempíricos de Buisson *et al* [81] e de Cuff *et al* [32]. Na tabela 4.7, nós mostramos os modos vibracionais associados com movimentos de torção nas cadeias isoladas de PPP. Ao passo que, na tabela 4.8, apresentamos as frequências vibracionais dos modos normais de vibração que induzem a deformações planares. As frequências vibracionais referentes a movimentos mistos de variações tanto dos ângulos, quanto dos comprimentos de ligação, são mostradas na tabela 4.9. E, por fim, na tabela 4.10, apresentamos as frequências associadas às vibrações das ligações C – H.

Tabela 4.6: Classificação dos modos vibracionais para o PPP (cadeia isolada), no ponto \mathbf{G} de acordo com a representação irredutível do grupo D_{2h} .

Simetria dos Modos	Número de Modos
A_g	9
B_{1g}	6
B_{2g}	7
B_{3g}	8
A_u	8
B_{1u}	5
B_{2u}	5
B_{3u}	9
$B_{1u} \oplus B_{2u} \oplus B_{3u}$	3

Tabela 4.7: Frequências, em cm^{-1} , dos modos vibracionais das cadeias isoladas de PPP em \mathbf{G} comparadas com os resultados de espectroscopia Infravermelho, Raman e outros resultados teóricos.

Simetria	Cadeia Isolada	Expt. [86]	Expt. [87]	Expt. [85]	Teoria [33]	Teoria [81]	Teoria [32]
A_g	95.54	-	-	-	-	-	-
B_{3u}	143.72	-	-	-	144	-	-
B_{2g}	143.88	-	-	-	-	-	-
B_{3g}	208.96	-	-	-	230	-	-
B_{3u}	309.56	-	-	-	285	-	-
A_u	404.44	-	-	-	-	-	-
B_{1u}	415.38	-	-	-	-	-	-
B_{2g}	426.16	-	-	409	374	-	410
B_{3u}	462.85	-	-	-	495	-	457
B_{3g}	489.96	-	-	-	501	-	488
A_u	555.87	-	-	-	-	-	-
B_{3u}	565.34	-	-	-	578	-	-
B_{1g}	610.06	-	-	-	593	-	-
B_{3g}	622.40	-	-	623	653	616	625
B_{2g}	650.65	-	-	-	653	-	-

Tabela 4.8: Frequências, em cm^{-1} , dos modos vibracionais das cadeias isoladas de PPP em \mathbf{G} comparadas com os resultados de espectroscopia Infravermelho, Raman e outros resultados teóricos.

Simetria	Cadeia Isolada	Expt. [86]	Expt. [87]	Expt. [85]	Teoria [33]	Teoria [81]	Teoria [32]
B_{3g}	731.30	-	-	-	702	-	-
B_{2g}	772.87	-	-	-	770	-	754
B_{2u}	794.56	804	-	-	873	-	797
A_g	802.82	-	805	796	809	-	792
A_g	819.56	-	-	-	-	-	-
A_g	820.53	-	-	-	859	-	823
B_{2u}	864.91	-	-	-	873	-	797
B_{2g}	945.27	-	-	999	901	-	968
B_{3g}	958.26	-	-	-	-	-	-
B_{1u}	958.82	-	-	-	882	-	951
A_u	961.18	-0	-	-	979	1004	984
A_u	992.68	998	-	-	986	-	-

Podemos verificar, das tabelas 4.7 – 4.10, que os nossos resultados estão em boa concordância com os resultados experimentais (as incertezas estão abaixo de 5.4%), enquanto que, para os resultados teóricos de Buisson *et al* e de Cuff *et al* as diferenças estão abaixo de 8.5%.

Os cálculos realizados por Capaz e Caldas diferem de até 14% como os nossos resultados. Observamos, também, que frequências vibracionais associados às vibrações das ligações C – H, em nossos cálculos se situam no intervalo entre 3064 cm^{-1} e 3089 cm^{-1} , ao passo que Capaz e Caldas relatam estes modos vibracionais situados próximos a 3038 cm^{-1} e 3054 cm^{-1} . Acreditamos que estas divergências entre os nossos resultados e os cálculos realizados por eles esteja relacionada com os métodos teóricos empregados para obtenção dos resultados. Nós utilizamos, para obtermos os modos normais de vibração das cadeias isoladas de PPP, a DFPT, que é baseada na Resposta Linear Eletrônica, ao passo que Capaz e Caldas fizeram uso da parametrização DFT/LDA para avaliar diretamente a matriz de constante de força, empregando a técnica da diferença finita. Somado a isto, dos 56 modos vibracionais relatados no artigo através do qual baseamos nossas comparações, somente 26 frequências vibracionais referem ao ponto Γ da zona de Brillouin, os outros 30 modos normais de vibração estão relacionados com o ponto Z.

Tabela 4.9: Freqüências, em cm^{-1} , dos modos vibracionais das cadeias isoladas de PPP em \mathbf{G} comparadas com os resultados de espectroscopia Infravermelho, Raman e outros resultados teóricos.

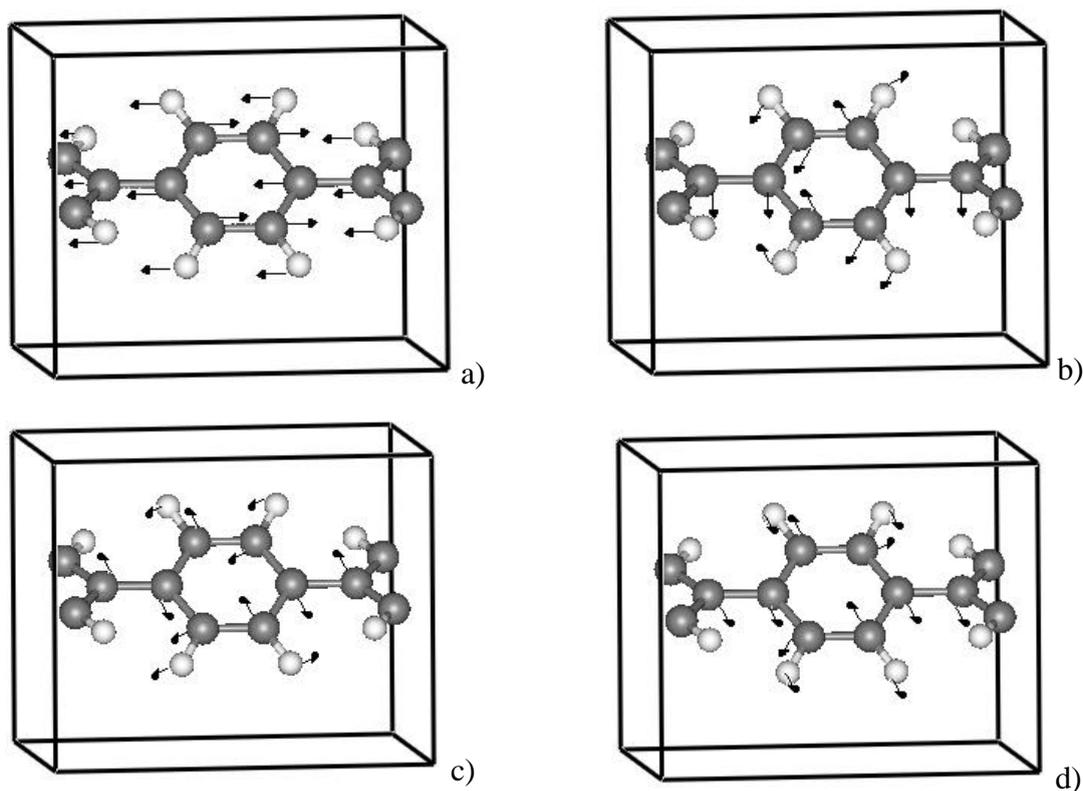
Simetria	Cadeia Isolada	Expt. [86]	Expt. [87]	Expt. [85]	Teoria [33]	Teoria [81]	Teoria [32]
A_u	1010.20	-	-	-	-	-	-
$A_g \oplus B_{1g}$	1011.95	-	-	999	-	-	968
A_u	1037.58	-	-	-	1045	1044	1045
B_{3u}	1095.83	-	-	-	1094	1118	1162
B_{2u}	1121.40	-	-	-	1112	-	-
A_g	1155.21	-	-	-	1146	-	-
A_g	1168.66	-	1220	1223	1123	-	1233
B_{3g}	1274.00	-	-	-	1235	-	-
B_{2g}	1278.56	-	1280	1281	1270	1343	1325
B_{3u}	1295.28	-	-	-	1296	1343	1275
B_{1u}	1297.16	-	-	-	-	-	-
B_{1g}	1326.84	-	1280	1281	1319	1290	1282
B_{3u}	1375.39	1400	-	-	1369	-	-
B_{3u}	1441.65	1482	-	-	1445	1490	1487
B_{2u}	1442.95	1400	-	-	1453	1412	1399
B_{1u}	1468.37	1482	-	-	1462	-	-
A_u	1540.04	-	-	-	-	-	-
B_{1g}	1547.56	-	-	-	1522	-	-
B_{3g}	1591.19	-	1595	1593	1568	1652	1601
B_{1g}	1591.48	-	1595	1593	1617	1601	1626
A_g	1642.80	-	-	-	1641	-	-

Tabela 4.10: Freqüências, em cm^{-1} , dos modos vibracionais das cadeias isoladas de PPP em \mathbf{G} comparadas com os resultados de espectroscopia Infravermelho, Raman e outros resultados teóricos.

Simetria	Cadeia Isolada	Expt. [86]	Expt. [87]	Expt. [85]	Teoria [33]	Teoria [81]	Teoria [32]
B_{3g}	3064.97	-	-	-	3038	-	-
A_g	3067.35	-	-	-	3038	-	-
B_{2g}	3073.91	-	-	-	3040	-	-
B_{1g}	3075.34	-	-	-	3040	-	-
B_{2u}	3081.13	-	-	-	3051	-	-
B_{3u}	3081.65	-	-	-	3051	-	-
A_g	3087.26	-	-	-	3054	-	-
B_{1g}	3089.67	-	-	-	3054	-	-

Mostramos, nas figuras 4.6a), 4.6b), 4.6c) e 4.6d), alguns dos modos normais de vibração que apresentam atividade no Infravermelho. O modo normal em 4.6a), com

freqüência 794.6 cm^{-1} , pertencente à simetria B_{2u} , no qual observamos o “estiramento” e “dobra” das ligações C – C; a vibração mostrada em 4.6b), com freqüência 992.7 cm^{-1} , de simetria A_u , que mostra outro modo vibracional, no qual observamos também um movimento dos átomos de carbono que resulta em “estiramento” e “dobra” de todas as ligações C – C, resultando na “aproximação” e “afastamento” dos átomos de carbono das posições “orto” e “meta”. Para o modo apresentado em 4.6c), com freqüência 1375.4 cm^{-1} , de simetria B_{3u} , notamos o estiramento, ou “stretch”, e dobra, ou “bending” da ligação C – C da posição “para”, sendo acompanhada pelas demais ligações C – C. Finalmente, o modo em 4.6d), com freqüência 1468.4 cm^{-1} , de simetria B_{1u} , apresenta movimento de “estiramento” e “arqueamento” das ligações entre os átomos de carbono das posições “meta”, “para” e “orto”.



Figuras 4.6: Modo normal de vibração com freqüências a) 794.6 cm^{-1} (B_{2u}); b) 992.7 cm^{-1} (A_u); c) 1375.4 cm^{-1} (B_{3u}) e d) 1468.4 cm^{-1} (B_{1u}).

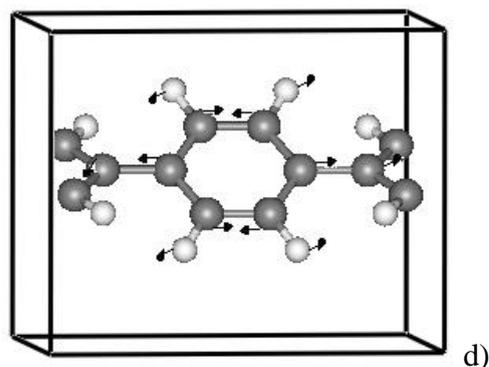
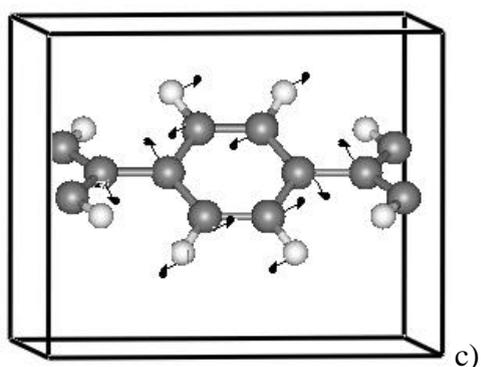
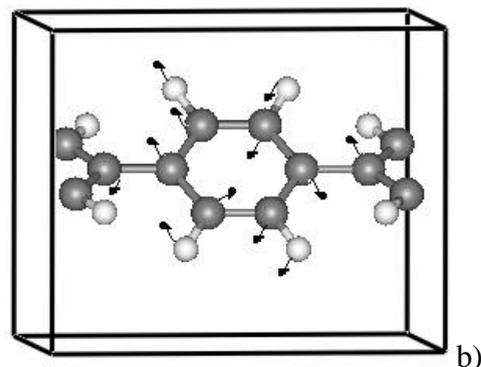
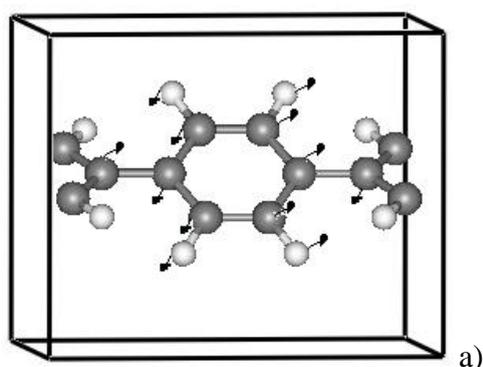
Averiguamos, também, quais os valores das freqüências associadas aos modos normais de vibração mostrados nas figuras 4.6a), 4.6b), 4.6c) e 4.6d), em $\vec{k} = Z$ da zona de

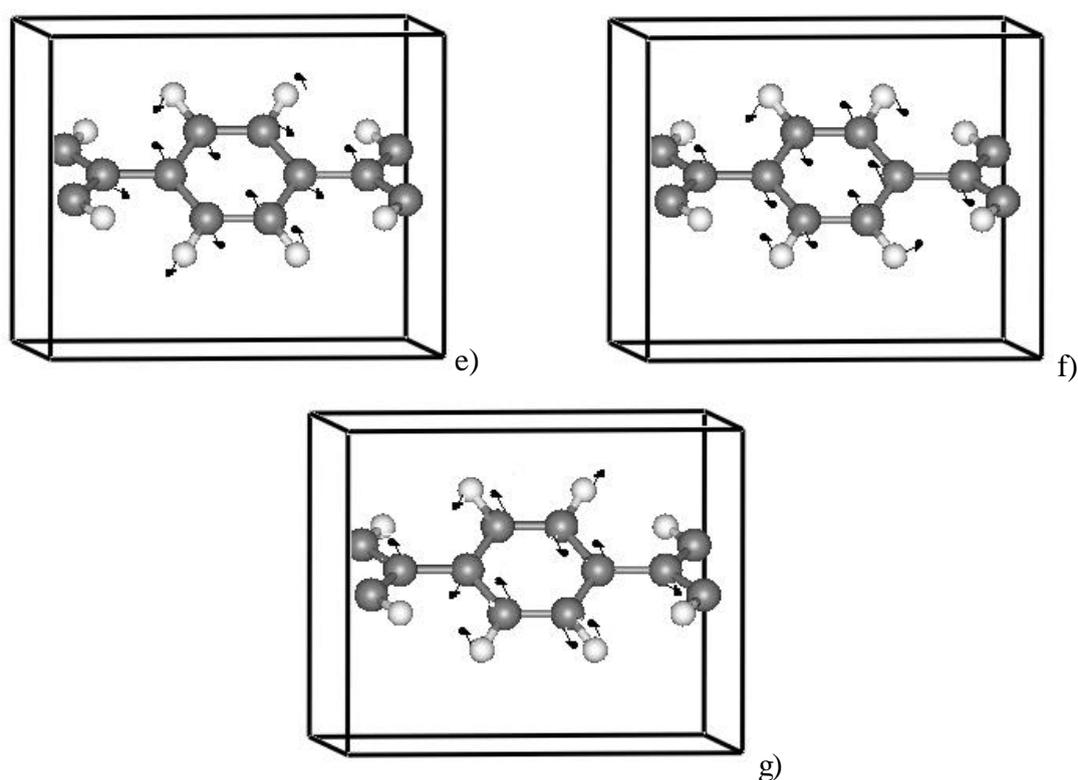
Brillouin (ZB). Ou seja, verificamos quais as frequências associadas a estas vibrações, no ponto Z, que se assemelham aos modos vibracionais relatados em Γ . Foi possível observar que, para os modos vibracionais mostrados nas figuras 4.6a) – 4.6d), há uma pequena dispersão de frequência (abaixo de 2.9%), quando nos deslocamos de $\Gamma \rightarrow Z$, na ZB das cadeias isoladas de PPP.

E. Mulazzi e colaboradores [31] identificaram, em seus experimentos de espectroscopia Raman, para filmes tridimensionais de PPP, picos próximos de 800 cm^{-1} , 1200 cm^{-1} , 1300 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} . Nós identificamos, em nossos cálculos, um modo vibracional em 802.8 cm^{-1} , de simetria A_g , um em 1168.7 cm^{-1} , também de simetria A_g , um em 1326.8 cm^{-1} , de simetria B_{1g} e um em 1642.8 cm^{-1} , de simetria A_g , que estão em boa concordância com os picos relatados por E. Mulazzi *et al.* Estes modos normais de vibração também estão em boa concordância com os resultados experimentais de Pelous *et al.*, de Furukawa *et al* e de Buisson *et al.*

Mostramos, nas figuras 4.7a), 4.7b), 4.7c), 4.7d), 4.7e), 4.7f) e 4.7g), os modos vibracionais calculados por nós, que apresentam atividade no Raman. Na figura 4.7a) mostramos um modo vibracional com frequência 426.2 cm^{-1} , de simetria B_{2g} , que exhibe movimento dos átomos de carbono, das ligações C – C; nas posições “orto”, “para” e “meta” em direções opostas, enquanto os átomos de hidrogênio executam o mesmo movimento. Para o modo apresentado em 4.7b), com frequência 622.4 cm^{-1} , de simetria B_{3g} , observamos um movimento dos átomos de carbono que provoca a “dobra”, ou “bending”, das ligações C – C da posição “orto” e “meta” dos radicais de fenil, ao passo que as ligações da posição “para” sofrem ligeiras variações, para cima e para baixo, no plano definido por esta ligação. O modo normal de vibração mostrado em 4.7c), com frequência 802.8 cm^{-1} , de simetria A_g , apresenta um movimento dos átomos, caracterizado por “estiramento” e “dobra” das ligações C – C, das posições “orto” e “meta”, em direções opostas do plano definido pelos radicais de fenil, ao mesmo tempo que, os átomos de carbono que formam as ligações C – C, da posição “para”, se movem em direções opostas no plano definido pela ligação citada anteriormente. Para o modo apresentado em 4.7d), com frequência 945.3 cm^{-1} , de simetria B_{2g} , mostra um modo normal de vibração, no qual observamos a “aproximação” e o “afastamento” dos átomos de carbono, que formam as ligações C – C, das posições “orto”, “para” e “meta”. O modo mostrado em 4.7e), com

freqüência 1168.7 cm^{-1} , de simetria A_g , se refere a um modo normal de vibração, para o qual observamos a “aproximação” e o “afastamento” dos átomos de carbono, das posições “*orto*” e “*meta*”, enquanto os átomos de carbono, que formam a ligação C – C da posição “*para*”, movem-se para fora do plano desta ligação, em direções opostas. O modo normal de vibração mostrado em 4.7f), com freqüência 1278.6 cm^{-1} , de simetria B_{2g} , apresenta um movimento de “dilatação” e “contração” da ligação C – C, da posição “*para*”, em direções opostas, enquanto há a aproximação e afastamento dos átomos de carbono da posição “*orto*” e “*meta*”. Finalmente, o modo em 4.7g), com freqüência 1591.5 cm^{-1} , de simetria B_{1g} , que apresenta movimento misto de estiramento, ou “stretch”, e dobra, ou “bending” de todas as ligações C – C e C - H, para fora do plano definido pelos radicais de fenil.





Figuras 4.7: Modos vibracionais com frequências a) 426.2 cm^{-1} (B_{2g}); b) 622.4 cm^{-1} (B_{3g}); c) 802.8 cm^{-1} (A_g), d) 945.3 cm^{-1} (B_{2g}), e) 1168.7 cm^{-1} (A_g), f) 1278.6 cm^{-1} (B_{2g}) e g) 1591.5 cm^{-1} (B_{1g}).

Análogo ao que fizemos para os picos de Infravermelho, investigamos também, para os picos ativos no Raman, a dispersão de frequências dos modos normais de vibração mostrados nas figuras 4.7a), 4.7b), 4.7c), 4.7d), 4.7e), 4.7f), e 4.7g), em $\vec{k} = Z$ da ZB das cadeias isoladas de PPP. Ou seja, verificamos no ponto Z da ZB, quais as frequências associadas a estas vibrações que se assemelham aos modos vibracionais relatados em Γ . Para os modos vibracionais mostrados nas figuras 4.7b) – 4.7g), notamos que há uma pequena dispersão de frequência, abaixo de 2.8%, quando vamos de $\Gamma \rightarrow Z$, na ZB. Porém, evidenciamos que a vibração, cuja frequência é 426.2 cm^{-1} , mostrado na figura 4.7a), apresenta uma dispersão de 26.3%, quando nos deslocamos de $\Gamma \rightarrow Z$, na ZB, sendo uma variação expressiva.

4.2-a.1) Efeito do Aumento do Tamanho de Conjugação nos Modos Vibracionais: Cadeias Isoladas de PPP

Iremos, agora, comparar os resultados dos cálculos para os modos normais de vibração das cadeias isoladas de PPP, com os resultados obtidos para os oligômeros de PPP. Verificaremos também, a validade dos resultados para as propriedades dinâmicas obtidas com o modelo de oligômeros, com tamanho de conjugação finito e os obtidos nos cálculos realizados para as cadeias isoladas de PPP, para descrever as propriedades vibracionais dos sistemas tridimensionais.

Mostramos, na figura 3.13 e na tabela 3.16, do capítulo três, que através da extrapolação de alguns modos vibracionais devidamente identificados no PP_1 , PP_2 , PP_3 , PP_4 e PP_5 , é possível obtermos resultados que apresentam boa concordância, tanto com os dados experimentais, para estruturas poliméricas tridimensionais (diferenças da ordem de 5.6%), como para os teóricos (com diferenças da ordem de 11.8%). Observamos, também, através da comparação entre os esboços para os espectros de Infravermelho e Raman (mostrados nas figuras 3.4a, 3.5, 3.6a, 3.7, 3.8a, 3.9, 3.10a, 3.11, 3.12a e 3.12b, no capítulo 3) e as tabelas 4.7 – 4.10, que as frequências atribuídas aos modos vibracionais associados ao PP_1 , PP_2 , PP_3 , PP_4 e PP_5 e às cadeias isoladas de PPP apresentam valores semelhantes. Notamos que, tanto para os oligômeros, quanto para as cadeias isoladas de PPP, existem “*gaps*” de frequências vibracionais situadas no intervalo próximo a $1600 - 3000 \text{ cm}^{-1}$. Averiguamos ainda que as vibrações das ligações C – H, encontram-se acima de 3000 cm^{-1} , tanto para os oligômeros, quanto para as cadeias isoladas de PPP.

Vamos, então, analisar, se as semelhanças entre as propriedades dinâmicas obtidas, tanto para os oligômeros, quanto para as cadeias isoladas, são também encontradas para os modos normais de vibração. Ou seja, queremos verificar se a extrapolação dos modos vibracionais localizados do PP_1 , PP_2 , PP_3 , PP_4 e PP_5 é tão eficiente quanto o modelo de cadeias isoladas de PPP, na descrição das propriedades vibracionais dos sistemas poliméricos tridimensionais. Para tal, comparamos, na tabela 4.11, os modos normais de vibração das cadeias isoladas de PPP, no ponto Γ , com os resultados da extrapolação polinomial, dos cálculos HF, para os modos vibracionais localizados, identificados no $PP_1 -$

PP₅, como descrito para a tabela 3.16, que foi mostrada no capítulo três. Inserimos também a frequência associada aos modos localizados no PP₁ e PP₅.

Comparando os resultados obtidos através de extrapolação dos modos vibracionais dos oligômeros, com os modos normais de vibração correspondentes nas cadeias isoladas de PPP, notamos que 12, dos 20 modos normais de vibração, listados na tabela 4.11, apresentam diferenças menor que 5.9% com relação às frequências que foram identificados nas cadeias isoladas de PPP. Dos oito modos restantes, cinco deles apresentam, após extrapolação dos resultados dos cálculos HF, diferenças que variam entre 15% e 9% com relação aos modos vibracionais nas cadeias isoladas de PPP. E, finalmente, os últimos três apresentam dispersões significativas de frequências (próximas a, respectivamente, 27.1% e 53.9%). Nós observamos este comportamento para os modos situados, nas cadeias isoladas de PPP, em:

- i) 820.5 cm⁻¹, que converge para 1042.5 cm⁻¹, após extrapolação dos resultados HF para os oligômeros de PPP, e
- ii) 309.6 cm⁻¹, cujo valor do resultado da extrapolação das frequências obtidas para o PP₁, PP₂, PP₃ PP₄ e PP₅ é 476.5 cm⁻¹.

É possível que tal fato tenha relação com o aumento do comprimento de conjugação, uma vez que, para as cadeias isoladas de PPP, os cálculos das propriedades dinâmicas foram realizados com a utilização de condições periódicas de contorno. Entretanto, as frequências vibracionais dos oligômeros, utilizadas para extrapolação dos resultados dos cálculos HF, para comprimento de conjugação “infinito” (ou seja, sem interrupção), foram obtidas em sistemas, cujos os comprimentos de conjugação são “finitos” (ou seja, sofrem interrupção).

Tabela 4.11: Comparação entre os modos vibracionais das cadeias isoladas de PPP com os modos normais de vibração localizados, identificados no $PP_1 - PP_5$, e os respectivos valores da extrapolação dos resultados HF.

PP_1 (cm^{-1})	PP_5 (cm^{-1})	Freq. após extrapolação (cm^{-1})	Cadeias isoladas (cm^{-1})
415.0	416.5	418.3	404.4
415.0	419.8	403.9	415.4
415.0	528.8	512.6	462.8
698.2	519.8	494.4	565.3
621.5	629.5	630.9	622.4
729.6	651.0	620.4	650.6
729.6	774.5	774.2	731.3
729.6	791.3	787.3	772.9
885.7	863.0	711.2	794.6
885.7	899.7	943.4	864.9
1011.7	1005.6	993.7	992.7
1021.8	1015.0	1015.3	1010.2
1177.5	1227.9	1225.0	1274.0
1569.6	1578.2	1581.2	1540.0
621.5	631.7	628.5	610.1
1098.8	1101.5	1103.3	961.2
1021.8	1039.1	1042.5	820.5
415.0	519.8	476.5	309.6
1569.6	1539.4	1605.6	1591.2

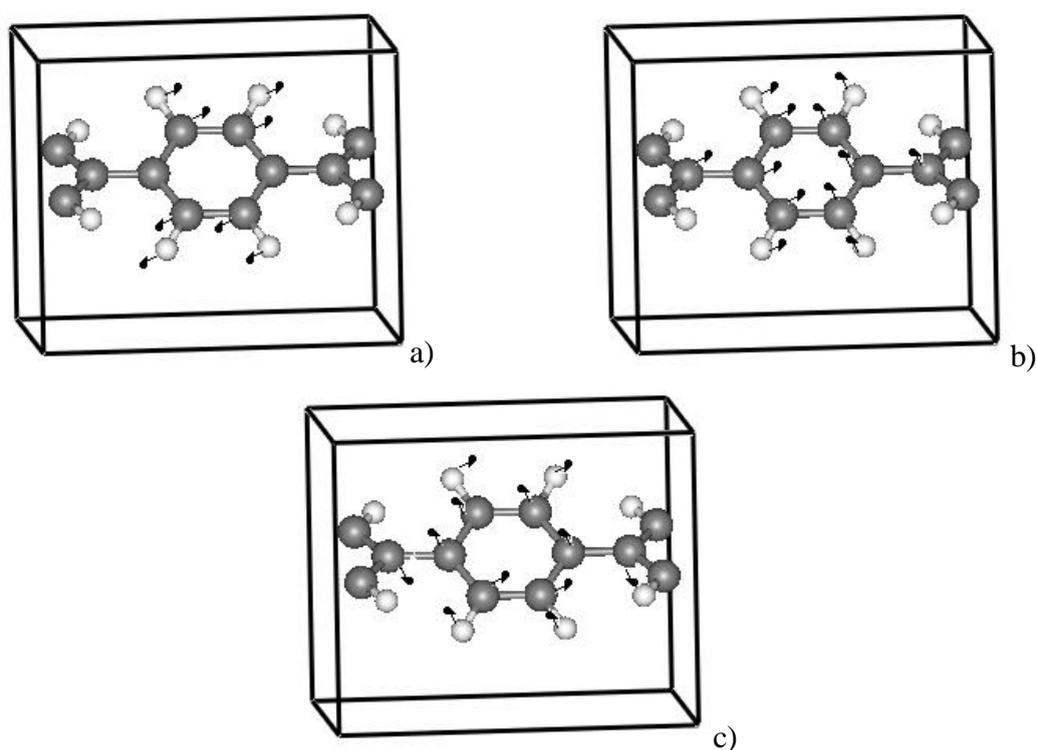
O oligômero de PP_1 , é formado apenas por um radical de fenil. Assim, alguns modos vibracionais identificados no PP_2 , PP_3 , PP_4 e PP_5 , não são observados nesta estrutura, principalmente os modos vibracionais relacionados a baixas frequências e os com vibrações das ligações C – C da posição “*para*”. De maneira que, apresentamos, na tabela 4.12, uma comparação entre os modos normais de vibração das cadeias isoladas de PPP, no ponto Γ , com os resultados da extrapolação polinomial, dos modos vibracionais identificados no $PP_2 - PP_5$, cujo comportamento localizado foi mostrado na figura 3.13, no capítulo três. Acrescentamos, também, alguns modos localizados, identificados no PP_2 , PP_3 , PP_4 e PP_5 , cujas frequências vibracionais encontram-se no intervalo de 18.8 – 247.8 cm^{-1} . Inserimos ainda, por completeza, a frequência associada aos modos localizados no PP_5 .

Tabela 4.12: Comparação entre os modos vibracionais das cadeias isoladas de PPP (cm^{-1}) com os modos normais de vibração localizados (cm^{-1}), identificados no $PP_2 - PP_5$, e os respectivos valores da extrapolação dos resultados HF.

PP ₅	Freq. após extrapolação	Cadeias isoladas
23.4	0.0	57.2
123.5	0.0	291.1
629.5	632.4	622.4
18.8	< 0	95.5
215.2	< 0	143.7
102.9	< 0	143.9
247.8	198.4	309.6
127.3	258.8	1326.8

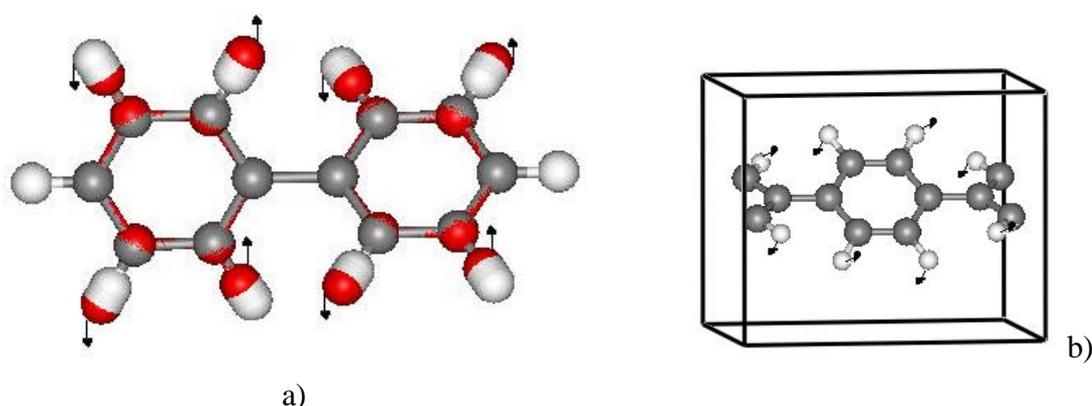
Comparando, na tabela 4.12, os resultados obtidos através de extrapolação dos modos vibracionais dos oligômeros, com os modos normais de vibração correspondentes nas cadeias isoladas de PPP, notamos que apenas um dos oito modos normais de vibração, apresenta boa concordância (próximo a 1.6%), com relação à frequência na qual foi identificado nas cadeias isoladas de PPP. Os outros sete modos restantes, apresentam dispersões significativas de frequências (próximas a 35.9%, 80.5%, 100.0%, 185% e 1162.3%), quando comparamos o resultado da extrapolação polinomial dos cálculos das frequências HF, com o modo normal de vibração correspondente nas cadeias isoladas de PPP.

Apresentamos, nas figuras 4.8a), 4.8b), 4.8c) e 4.8d) os modos normais de vibração com maiores valores de dispersão, quando comparamos os sistemas moleculares e unidimensionais. Estes modos apresentam as seguintes frequências: 95.5 cm^{-1} , 209.0 cm^{-1} , 143.9 cm^{-1} , e 820.5 cm^{-1} , nas cadeias isoladas de PPP.



Figuras 4.8: Modos normais de vibração de frequências: a) 95.5 cm^{-1} ; b) 143.8 cm^{-1} e c) 820.5 cm^{-1} .

Como comentamos anteriormente, os modos normais de vibração com frequências no intervalo de $3065 - 3090\text{ cm}^{-1}$, nas cadeias isoladas de PPP e próximo a $2981 - 3015\text{ cm}^{-1}$, nos oligômeros de PPP, apresentam, predominantemente, vibrações das ligações C – H. No entanto, não foi possível encontrar nenhum modo vibracional localizado nos oligômeros que tenha correspondente nas cadeias isoladas de PPP, neste intervalo de frequência. Observamos que, para as cadeias isoladas de PPP, as vibrações C – H apresentam movimento de estiramento, ou “*stretch*”, e dobra, ou “*bending*”. Ao passo que, no PP_1 , PP_2 , PP_3 , PP_4 e PP_5 , nós identificamos somente vibrações de estiramento, ou “*stretch*”, das ligações C – H. Mostramos, nas figuras 4.9a) e 4.9b), respectivamente, os modos vibracionais de frequências 2986.3 cm^{-1} , para o PP_2 e o modo vibracional de frequência 3067.4 cm^{-1} , para a cadeia isolada de PPP. Constatamos que, todos os modos vibracionais situados no intervalo de $2981 - 3015\text{ cm}^{-1}$, nos oligômeros de PPP, apresentam o padrão vibracional apresentado na figura 4.9a).



Figuras 4.9: Modos normais de vibração de frequências: a) 2986.3cm^{-1} , para o PP_2 e b) 3067.4cm^{-1} , para a cadeia isolada de PPP.

Tendo por base as discussões realizadas nesta seção, podemos afirmar que conseguir, através da extrapolação de alguns modos localizados dos oligômeros de PPP, listados nas tabelas 4.11 e 4.12, descrever as propriedades dinâmicas para os sistemas poliméricos tridimensionais e para as cadeias isoladas de PPP, é fortuito. Observamos que a aproximação de cadeias isoladas constitui um modelo mais eficiente que o modelo de oligômeros para descrição das propriedades vibracionais do PPP, na sua forma cristalina [85, 86, 87]. O cálculo molecular é útil apenas para fornecer uma visão superficial das propriedades vibracionais dos sistemas unidimensionais.

4.2-b) Propriedades Vibracionais – cadeias isoladas de PPV

Apresentaremos, agora, uma discussão sobre as propriedades vibracionais das cadeias isoladas de PPV. Os fônons foram calculados somente para a cadeia isolada que denominamos de CVP, na seção 4.1-b) deste capítulo. Utilizamos, para obtermos os modos normais de vibração, a Teoria da Perturbação Adiabática do Funcional Densidade, como implantada no programa Abinit [37, 41]. Semelhante ao que discutimos na seção anterior, obtivemos, através da diagonalização da matriz dinâmica, 42 modos normais de vibração,

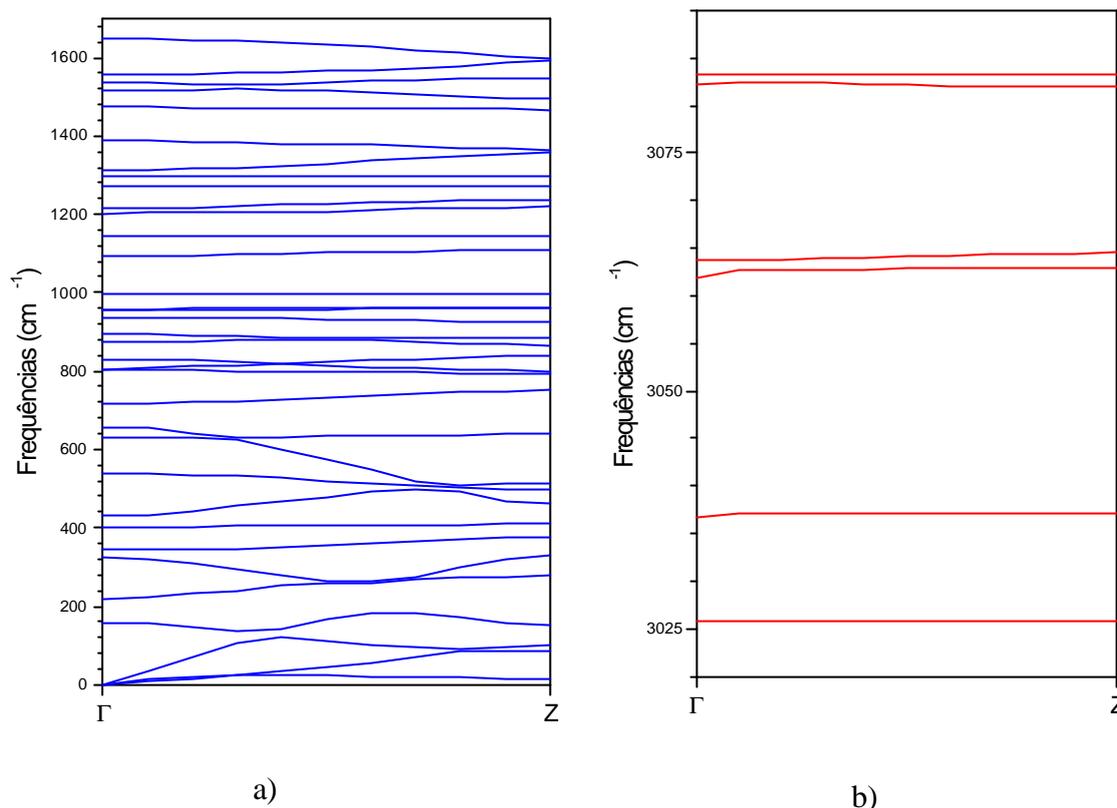
para os pontos Γ e Z da zona de Brillouin da CVP, uma vez que esta célula unitária é formada por 14 átomos. Lembramos que, dentre estes 42 modos vibracionais, 39 são ópticos e três são acústicos, que, em Γ , são identificados como movimentos de translação da rede.

Listamos, na tabela 4.13, as frequências, para os 42 modos vibracionais, no ponto Γ , que apresentam os maiores valores para a força de oscilador. Baseados nos dados da tabela B.1, do Apêndice B, sabemos que os modos vibracionais ativos no Infravermelho apresentam simetria “ímpar”, enquanto que os modos com atividade Raman, são de simetria “par”. Em consequência da definição de força de oscilador, discutida na seção 4.2-a), inferimos que os modos normais de vibração, na tabela 4.13, são classificados, por Teoria de Grupos, como “ímpares”.

Tabela 4.13: Frequência (ν), em cm^{-1} , para o PPV (cadeias isoladas) dos modos de maior força de oscilador (oscillator strength) no ponto Γ

Modos	ν	Modos	ν
A_u	218.3	A_u	1201.2
B_u	430.5	B_u	1311.3
B_u	539.3	A_u	1386.9
B_u	803.7	B_u	1472.8
B_u	829.8	A_u	1535.8
A_u	937.4	B_u	3036.8
A_u	957.7	B_u	3061.8
A_u	997.1	A_u	3082.2
A_u	1093.5	-	-

A curva de dispersão de fônons para a cadeia isolada de PPV, é mostrada, em detalhes, entre $0 - 1700 \text{ cm}^{-1}$, na figura 4.10a). Na figura 4.10b), apresentamos a relação de dispersão, para o intervalo $3050 - 3090 \text{ cm}^{-1}$. Similar ao resultado obtido para a cadeia isolada de PPP, observamos que a estrutura de fônons, das cadeias isoladas de PPV, apresentam vários “gaps” de frequências. Identificamos estes “gaps”, na figura 4.10a), nos intervalos de $1646 - 3026 \text{ cm}^{-1}$, $1386 - 1472 \text{ cm}^{-1}$, $997 - 1142 \text{ cm}^{-1}$ e $716 - 803 \text{ cm}^{-1}$. Na figura 4.10b), podemos observar a ocorrência destes “gaps” de frequência em $3026 - 3036 \text{ cm}^{-1}$, $3036 - 3061 \text{ cm}^{-1}$, $3063 - 3082 \text{ cm}^{-1}$ e $3082 - 3083 \text{ cm}^{-1}$.



Figuras 4.10a) e 4.10b): Dispersões de Fônons para o PPV (cadeias isoladas).

A ausência de modos vibracionais no intervalo situado entre 1646 cm^{-1} e 3026 cm^{-1} , foi verificada também, tanto nos nossos cálculos para as frequências vibracionais dos oligômeros de PPV (P_1V_2 , P_2V_1 , P_3V_2 e P_4V_3), como por Capaz e Caldas, em seus cálculos para cadeias lineares de PPV [33].

Identificamos, que as cadeias isoladas de PPV apresentam uma tendência geral para o comportamento dos modos vibracionais. Observamos que os modos normais de vibração associados com deformações estruturais tipo “*bending*”, ou seja torções, estão associados à frequências mais baixas que aqueles relacionados a “*estiramentos*”, ou “*stretching*”. Similar à cadeia isolada de PPP, averiguamos que os modos vibracionais, cujas frequências se localizam no intervalo de 3026 cm^{-1} e 3083 cm^{-1} , correspondem a vibrações das ligações C – H. No entanto, as vibrações das ligações C – H, no radical de vinil, ocorrem em frequências situadas entre $3026 - 3036\text{ cm}^{-1}$, enquanto que os modos vibracionais com frequências localizadas no intervalo de $3061 - 3083\text{ cm}^{-1}$, se referem às vibrações das ligações C – H do radical de fenil. Nas cadeias isoladas de PPP, verificamos que estas

vibrações ocorrem entre $3065 - 3090 \text{ cm}^{-1}$. Ou seja, averiguamos que a presença do radical de vinil reduz de, aproximadamente, 1.3% ou 39 cm^{-1} os valores das frequências associadas aos modos vibracionais próximos a 3000 cm^{-1} . Notamos ainda que, nas cadeias isoladas de PPV, as vibrações das ligações C – H do radical de fenil ocorrem $4 \text{ cm}^{-1} / 7 \text{ cm}^{-1}$ (ou 0.1% / 0.2%) abaixo do valor observado nas cadeias isoladas de PPP, para estas vibrações. Constatamos, por inspeção, que os modos normais de vibração, cujas as frequências se localizam em até, aproximadamente, 716 cm^{-1} , estão relacionados a modos de torções, das ligações C – C, dos radicais de fenil e vinil. Porém, os modos cuja frequência variam de 800 cm^{-1} a 1646 cm^{-1} , são movimentos resultantes de uma combinação de estiramento (“*stretching*”) e variação dos ângulos (“*bending*”) das ligações. Os modos vibracionais descritos por movimentos, principalmente de estiramento (“*stretching*”) dos átomos do radical de vinil, estão localizados no intervalo cujas frequências se situam entre $1515 - 1646 \text{ cm}^{-1}$. Também, é possível observar que, para as frequências abaixo de 1515 cm^{-1} , o movimento de torção dos átomos de carbono do radical de fenil, se superpõe ao do radical vinil. Salientamos que este comportamento geral dos modos normais de vibração, observado em Γ , é semelhante ao comportamento verificado em $\vec{k} = Z$, da zona de Brillouin, ou seja, na direção de crescimento das cadeias isoladas de PPV.

Lembrando que não há, em nossos cálculos, o ângulo de torção entre os radicais de fenil e vinil, conforme descrito na seção 4.1-b), adotamos, por conveniência, a simetria do nosso sistema como sendo, no ponto Γ , reduzida ao grupo de ponto C_{2h} , cuja tabela de caracteres encontra-se descrita no apêndice B. Com base na tabela B.3 (Apêndice B), no ponto Γ , os 42 modos vibracionais da CVP, são classificados, por Teoria de Grupos, como mostrado, na tabela 4.14. Todavia, verificamos, em nossos cálculos, que há três modos vibracionais degenerados e que são classificados como soma de representação irredutíveis A_u e B_u .

Tabela 4.14: Classificação dos modos vibracionais para o PPV (cadeia isolada), no ponto \mathbf{G} de acordo com a representação irredutível do grupo C_{2h} , cuja tábua de caracteres é mostrada no Apêndice B.

Simetria dos Modos	Número de Modos
A_g	14
A_u	10
B_g	7
B_u	8
$2B_u \oplus 1A_u$	3

Como discutimos anteriormente, as regras de seleção para a atividade em Raman e Infravermelho são mutuamente exclusivas.

Comparamos, nas tabelas 4.15 a 4.17, as frequências vibracionais associadas aos modos normais de vibração das cadeias isoladas de PPV, no ponto Γ , com os dados experimentais de Orion *et al* [89], de E. Mulazzi e colaboradores [30, 31], de A. Sakamoto *et al* [90], com resultados teóricos de Capaz e Caldas [33], de Orion *et al* [89] e de B. Tian *et al* [92]. Os modos vibracionais associados com movimentos de torção nas cadeias isoladas de PPV, são mostrados na tabela 4.15. No entanto, na tabela 4.16, nós apresentamos as frequências vibracionais dos modos normais de vibração que induzem a deformações planares. E, por fim, listamos, na tabela 4.17, as frequências associadas às vibrações das ligações C – H.

Tabela 4.15: Frequências, em cm^{-1} , dos modos vibracionais das cadeias isoladas de PPP em \mathbf{G} comparadas com os resultados de espectroscopia Infravermelho, Raman e outros resultados teóricos.

Simetria	Cadeia Isolada	Expt. [89]	Expt. [30, 31]	Expt. [90]	Teoria [33]	Teoria [89]	Teoria [92]
A_g	159.5	-	-	-	147	-	-
A_u	218.3	-	-	-	220	-	-
B_g	342.5	-	-	-	327	311	328.1
A_g	322.3	327	-	-	310	311	-
A_u	402.8	-	-	-	390	-	-
B_u	430.5	428	-	430	430	425	431.2
B_u	539.3	555	-	556	532	-	-
B_g	629.4	634	-	-	622	603	619.9
A_g	657.5	662	662	-	659	660	692.3
A_g	716.5	-	-	-	696	-	771.5

As maiores diferenças entre os resultados mostrados nas tabelas 4.15 a 4.17, com relação aos dados experimentais é da ordem de 7.2%, enquanto que, para os resultados teóricos de I. Orion *et al* e de B. Tian *et al* as diferenças estão abaixo de 10%. Assim, consideramos que os nossos resultados estão em boa concordância, tanto com os dados experimentais quanto teóricos com os quais foram comparados. No entanto, observamos diferenças da ordem de até 8.5% como os cálculos realizados por Capaz e Caldas, para cadeias isoladas de PPV. Semelhante ao que relatamos para as cadeias isoladas de PPP, as frequências vibracionais associados às vibrações das ligações C – H, em nossos cálculos situam-se no intervalo entre 3025 cm^{-1} e 3083 cm^{-1} , ao passo que nos cálculos de Capaz e Caldas, estes modos vibracionais se encontram próximos a 2951 cm^{-1} e 3125 cm^{-1} . Acreditamos que estas divergências, entre os nossos resultados e os cálculos realizados por eles [33], esteja relacionada com os métodos teóricos empregados para obtenção dos resultados, como já discutido na seção anterior.

Segundo C. A. M. Borges e Guimarães [21], o espectro experimental de emissão para o PPV, pode ser bem descrito pela superposição de três modos vibracionais efetivos e fortemente acoplados com frequências de 330 cm^{-1} , de 1160 cm^{-1} e de 1550 cm^{-1} , através da utilização da análise de Franck-Condon, como discutimos na seção 3.3b, no capítulo três. Observando as tabelas 4.15 e 4.16, identificamos, em nossos cálculos, que estes modos se situam em 322.28 cm^{-1} / 342.53 cm^{-1} , 1142.80 cm^{-1} e 1556.48 cm^{-1} , para os quais as diferenças com os resultados de C. A. M. Borges e Guimarães são, respectivamente, 2.3%/3.5%, 1.5% e 0.4%. Notamos que o modelo unidimensional reproduz estes resultados experimentais com melhor eficiência, quando comparado ao modelo molecular. Atribuímos este fato à diferença de comprimento de conjugação existentes nestas duas aproximações.

Tabela 4.16: Frequências, em cm^{-1} , dos modos vibracionais das cadeias isoladas de PPP em \mathbf{G} comparadas com os resultados de espectroscopia Infravermelho, Raman e outros resultados teóricos.

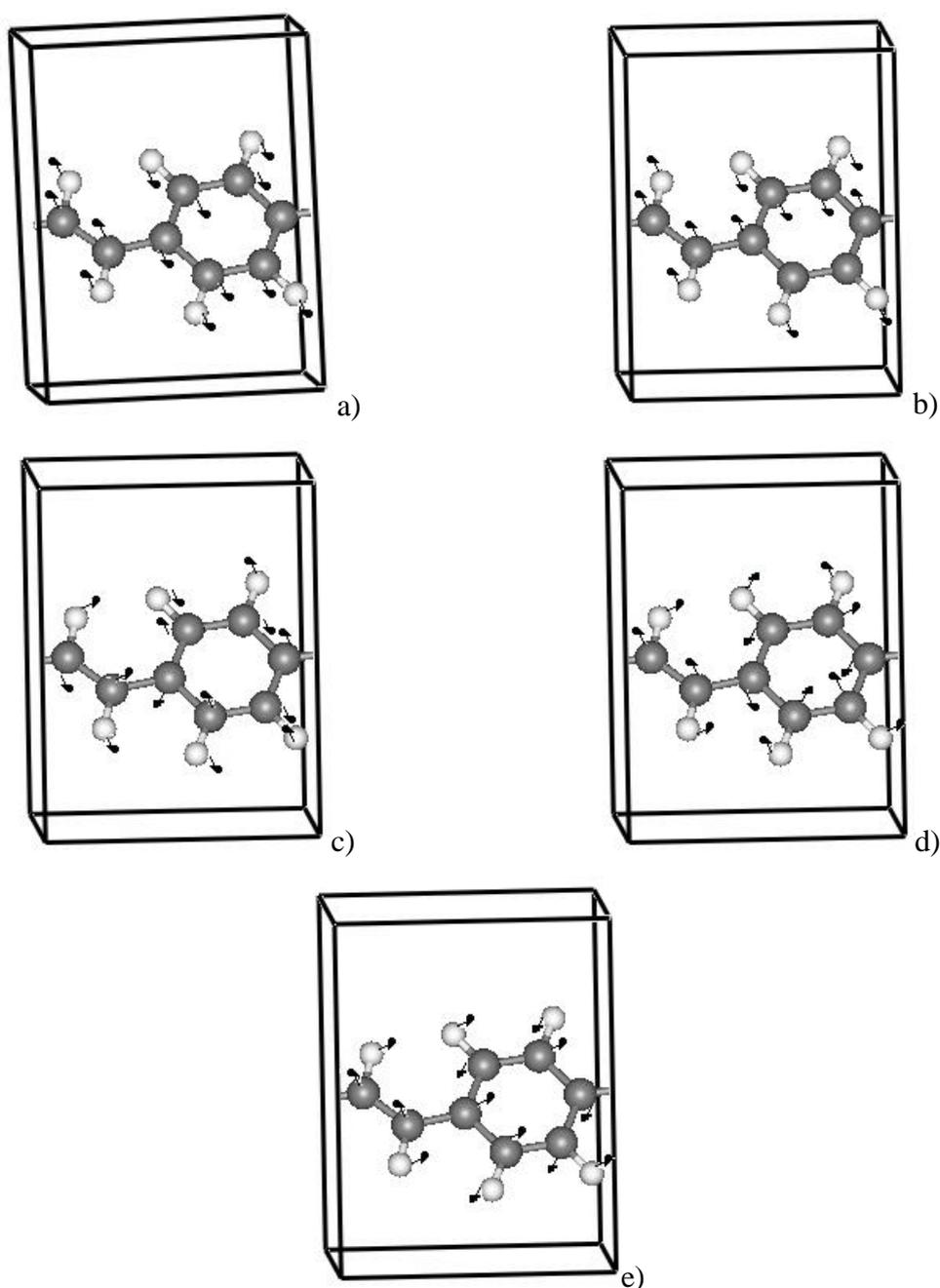
Simetria	Cadeia Isolada	Expt. [89]	Expt. [30, 31]	Expt. [90]	Teoria [33]	Teoria [89]	Teoria [92]
A _g	800.9	-	-	-	785	-	-
B _u	803.7	784	-	784	799	787	-
B _u	829.8	837	-	838	818	-	-
A _g	875.1	-	-	-	853	-	-
A _g	893.4	887	-	963	899	896	-
A _u	937.4	-	-	-	930	-	-
B _u	954.0	966	-	966	978	-	-
B _g	957.7	966	-	966	978	-	968.2
A _u	997.1	1013	-	1014	1076	1026	1012.6
A _u	1093.5	1117	-	1107	1111	1107	-
A _g	1142.8	1170	1170	1180	1111	1163	1169.9
A _u	1201.5	1179	-	1172	1187	1181	1174.3
B _g	1213.1	1210	-	1211	1262	-	1205
A _g	1271.2	1271	-	1271	1268	1269	1269.3
A _g	1295.5	1301	-	1301	1274	1295	1303.5
B _u	1311.6	1327	1327	1329	1367	1329	1330.1
A _u	1386.9	1340	-	1340	1458	1333	1341.1
B _u	1472.8	1424	-	1424	1485	1436	-
A _g	1515.9	1518	-	1519	1493	1516	1528.4
A _u	1535.8	1546	1546	1547	1493	1538	-
B _g	1556.5	1582	1582	1582	1546	1587	1586.7
A _g	1646.7	1625	1625	1626	1635	1636	1629.2

Tabela 4.17: Frequências, em cm^{-1} , dos modos vibracionais das cadeias isoladas de PPP em \mathbf{G} comparadas com os resultados de espectroscopia Infravermelho, Raman e outros resultados teóricos.

Simetria	Cadeia Isolada	Expt. [89]	Expt. [30, 31]	Expt. [90]	Teoria [33]	Teoria [89]	Teoria [92]
A _u	3025.8	-	-	-	2951	-	3027.9
B _u	3036.8	-	-	-	2975	-	-
B _g	3061.8	-	-	-	3058	-	-
A _g	3063.7	-	-	-	3064	-	3065.9
A _g	3082.2	-	-	-	3116	-	-
B _g	3083.4	-	-	-	3125	-	-

Mostramos, nas figuras 4.11a), 4.11b), 4.11c), 4.11d) e 4.11e), cinco dos modos normais de vibração listados nas tabelas 4.15 e 4.16, que apresentam atividade no

Infravermelho. O modo normal em 4.11a), com frequência 430.5 cm^{-1} , de simetria B_u , apresenta um movimento de torção, para fora do plano molecular, do radical de vinil, sem o estiramento (“*stretching*”) da ligação $C = C$. A vibração mostrada em 4.11b), com frequência 803.7 cm^{-1} , de simetria B_u , mostra um movimento de átomos, no qual observamos “dobra” (“*bending*”) das ligações $C = C$, do radical de vinil e da ligação $C - C$, entre o radical de fenil e vinil, para fora do plano molecular, enquanto os átomos de carbono das posições “*orto*” e “*meta*” se deslocam em direções opostas. Para o modo apresentado em 4.11c), com frequência 954.0 cm^{-1} , de simetria B_u , notamos o “estiramento” (“*stretching*”) e “dobra” (“*bending*”) da ligação $C - C$ das posições “*orto*” e “*meta*”, em direções opostas, encurtando o comprimento da ligação entre os radicais de fenil e vinil e ainda um deslocamento dos átomos de carbono do radical de vinil, para fora do plano molecular, porém em direções opostas. O pico em 4.11d), com frequência 1311.6 cm^{-1} , de simetria B_u , é caracterizado pelo deslocamento dos átomos de carbono das posições “*orto*” e “*meta*”, em direções opostas e para fora do plano molecular, enquanto observamos um movimento, em direção oposta, dos átomos de carbono que formam a ligação da posição “*para*”. Finalmente, o modo em 4.11e), com frequência 1472.8 cm^{-1} , de simetria B_{1u} , apresenta um movimento dos átomos de carbono das posições “*orto*” e “*meta*” em direções opostas, provocando o “estiramento” e “arqueamento” destas ligações, enquanto o radical de vinil e os átomos de carbono da posição “*para*” exibem pequenos deslocamentos aplanares.

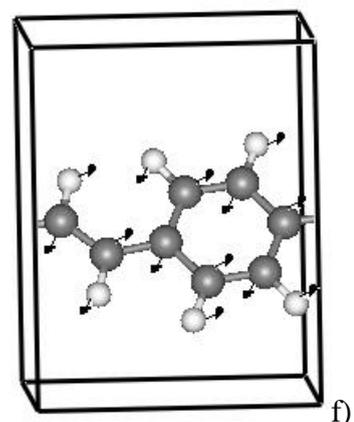
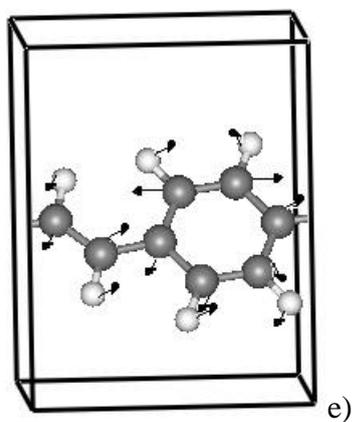
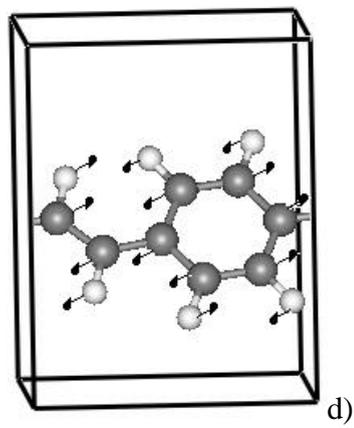
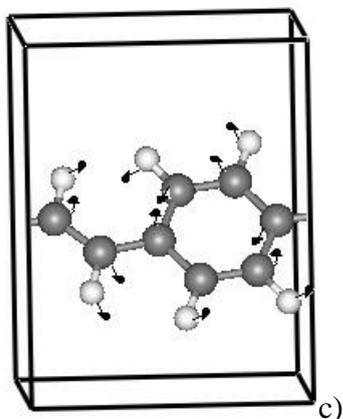
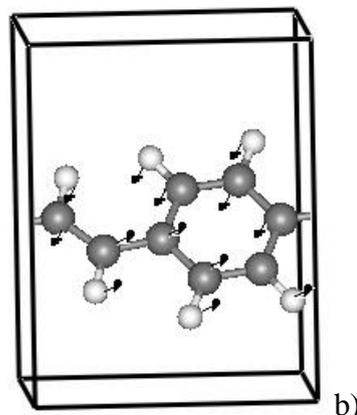
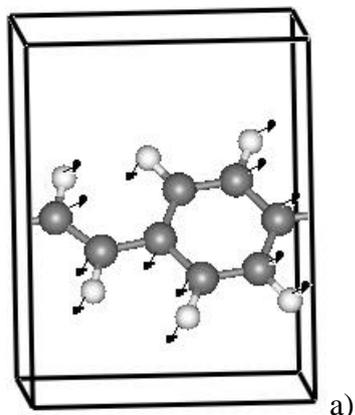


Figuras 4.11: Deslocamentos atômicos dos modos vibracionais com frequências a) 430.5 cm^{-1} (B_u); b) 803.7 cm^{-1} (B_u); c) 954.0 cm^{-1} (B_u), d) 1311.6 cm^{-1} (B_u) e e) 1472.80 cm^{-1} (B_u).

Observamos, através da investigação das frequências dos modos normais de vibração, mostrados nas figuras 4.11a) até 4.11e), em $\vec{k} = Z$ da ZB das cadeias isoladas de PPV, que para os modos vibracionais mostrados nas figuras 4.11b) – 4.11e), há uma pequena dispersão de frequência (abaixo de 3.5%), quando vamos de $\Gamma \rightarrow Z$, na ZB. Porém,

notamos que a vibração, cuja frequência é 430.5 cm^{-1} , apresentada na figura 4.11a), mostra uma dispersão de 76.2%, quando nos deslocamos de $\Gamma \rightarrow Z$, na ZB.

Selecionamos, nas tabelas 4.15 e 4.16, alguns modos normais de vibração que apresentam atividade no Raman e que mostramos, nas figuras 4.12a), 4.12b), 4.12c), 4.12d), 4.12e), 4.12f) e 4.12g). O modo normal em 4.12a), com frequência 322.3 cm^{-1} , pertencente à simetria A_g , para o qual observamos um movimento dos átomos de carbono, das ligações C – C; nas posições “*orto*”, “*para*” e “*meta*” em direções opostas e para fora do plano molecular, provocando “dobra” das ligações C – C, da posição “*para*”. Para o modo apresentado em 4.12b), com frequência 657.5 cm^{-1} , de simetria A_g , apresenta um movimento das ligações C – C da posição “*orto*” e “*meta*” dos radicais de fenil, em direções opostas, enquanto este mesmo movimento é observado na ligação C – C da posição “*para*”, provocando “estiramento” (“*stretching*”) e “dobra” (“*bending*”) da ligação C = C. O modo normal de vibração mostrado em 4.12c), de frequência 1142.8 cm^{-1} , de simetria A_g , apresenta movimento dos átomos de carbono da posição “*para*” do radical de fenil, para fora do plano das cadeias isoladas de PPV, provocando dobra (“*bending*”) das ligações C = C, do radical de fenil. Para o modo apresentado em 4.12d), com frequência 1271.2 cm^{-1} , de simetria A_g , temos um modo normal de vibração, em que se observa o deslocamento das ligações C – C das posições “*orto*”, “*para*” e “*meta*”, em direções opostas à do radical de fenil e também, das ligações C = C, do radical de vinil. O modo mostrado em 4.12e), de frequência 1295.5 cm^{-1} , de simetria A_g , no qual observamos uma vibração caracterizada por “aproximação” e “afastamento” dos átomos de carbono, das posições “*orto*” e “*meta*”, enquanto os átomos de carbono, que formam a ligação C – C da posição “*para*”, entre os radicais de fenil e vinil, se movem para fora do plano desta ligação, em um movimento de “estiramento” (“*stretch*”) e dobra (“*bending*”). O modo normal de vibração mostrado em 4.12f), com frequência 1556.5 cm^{-1} , de simetria B_g , no qual a principal característica é o movimento, em direções não-planares e opostas, de “dilatação” e “contração” da ligação C – C, tanto no radical de fenil, quanto no radical de vinil. Finalmente, o modo em 4.12g), de frequência 1646.7 cm^{-1} , de simetria A_g , que apresenta grande variação no comprimento e no ângulo da ligação C = C, do radical de vinil, e de “estiramento” (“*stretch*”) e “dobra” (“*bending*”) das ligações C – C, no radical de fenil.



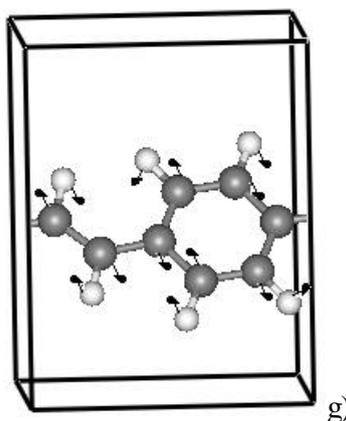


Figura 4.12: Deslocamentos atômicos dos modos a) 322.3 cm^{-1} (A_g); b) 657.5 cm^{-1} (A_g); c) 1142.8 cm^{-1} (A_g), d) 1271.2 cm^{-1} (A_g), e) 11295.5 cm^{-1} (A_g), f) 1556.5 cm^{-1} (B_g) e g) 1646.7 cm^{-1} (A_g).

Para os modos vibracionais mostrados nas figuras 4.12a), 4.12b), 4.12c), 4.12d), 4.12e), 4.12f) e 4.12g), no ponto Γ , verificamos quais as suas frequências vibracionais, no ponto Z, da ZB. Foi possível observar que, para os modos vibracionais, cujos os deslocamentos atômicos foram mostrados nas figuras 4.11c) a 4.11g), há uma pequena dispersão de frequência (abaixo de 2.9%), quando nos deslocamos de $\Gamma \rightarrow Z$, na ZB. Porém, notamos que os modos com frequência 322.3 cm^{-1} e 657.5 cm^{-1} , mostradas nas figuras 4.12a) e 4.12b), apresentam dispersões de, respectivamente, 16.2% e 30.1%, quando nos deslocamos de $\Gamma \rightarrow Z$, na ZB.

4.2-b.1) Efeito do Aumento do Tamanho de Conjugação nos Modos Vibracionais: Cadeias Isoladas de PPV

Nesta seção, discutiremos alguns aspectos referentes à eficiência dos modelos molecular e unidimensional, na previsão das propriedades dinâmicas dos filmes poliméricos de PPV. Ou, dito de outra forma, faremos comparações entre os nossos resultados para modos normais de vibração das cadeias isoladas de PPV com os resultados obtidos para os oligômeros destas estruturas. Assim, poderemos averiguar inclusive, a validade dos resultados para as propriedades dinâmicas obtidas com o modelo de

oligômeros em função do tamanho de conjugação finito, e os obtidos nos cálculos realizados para as cadeias isoladas de PPV em função do comprimento de conjugação infinito, para descrever as propriedades vibracionais dos sistemas tridimensionais.

No capítulo anterior, mostramos que, por intermédio dos resultados apresentados nas figuras 3.22 e 3.24 e na tabela 3.19, era possível, através da extrapolação de alguns modos vibracionais localizados, identificados no P_1V_2 , P_2V_1 , P_3V_2 e P_4V_3 , obtermos alguns resultados que apresentavam boa concordância, tanto com os dados experimentais, para estruturas poliméricas tridimensionais (diferenças da ordem de 24%), quanto teóricos, calculados para o PPV (diferenças da ordem de 13.1%). Identificamos ainda, através da comparação entre os esboços para os espectros de Infravermelho e Raman (mostrados nas figuras 3.16a), 3.17), 3.18a), 3.19), 3.20a), 3.20b), 3.21a) e 3.21b), no capítulo três) e as tabelas 4.15 – 4.17, que há uma grande semelhança entre as frequências atribuídas aos modos vibracionais das cadeias isoladas de PPV e aos seus oligômeros (a saber, P_1V_2 , P_2V_1 , P_3V_2 e P_4V_3). Identificamos também que, o “*gap*” de frequência localizado no intervalo entre $1640 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ é comum para ambas os modelos de aproximação para a estrutura tridimensional do PPV. Averiguamos ainda que as vibrações das ligações C – H, se situam em frequências acima de 3000 cm^{-1} , tanto para os oligômeros, quanto para as cadeias isoladas de PPV.

Semelhante ao que discutimos, na seção 4.2-a.1) para a cadeia isolada e os oligômeros de PPP, vamos, então, analisar, se as semelhanças entre as propriedades dinâmicas, tanto dos oligômeros, quanto das cadeias isoladas, são encontradas também nos modos normais de vibração. Ou seja, queremos verificar se a extrapolação dos modos vibracionais localizados do P_1V_2 , P_2V_1 , P_3V_2 e P_4V_3 são tão eficientes quanto o modelo de cadeias isoladas de PPV na descrição das propriedades vibracionais dos sistemas poliméricos tridimensionais. Assim, comparamos, na tabela 4.19, os modos normais de vibração das cadeias isoladas de PPV, no ponto Γ , com os resultados da extrapolação polinomial, dos cálculos HF, para os modos vibracionais localizados, identificados no $P_1V_2 - P_4V_3$, como descrito para a tabela 3.19, mostrada no capítulo três. Inserimos, na primeira e segunda colunas da tabela 4.19, a frequência em que os modos vibracionais localizados ocorrem no P_1V_2 e no P_4V_3 .

Tabela 4.19: Comparação entre os modos vibracionais das cadeias isoladas de PPV (cm^{-1}) com os modos normais de vibração localizados, identificados no $P_1V_2 - P_4V_3$, e os respectivos valores da extrapolação dos resultados HF.

P_1V_2	P_4V_3	Freq. Após extrapolação	Cadeia isolada
259.0	302.0	349.3	322.3
410.2	412.2	398.7	402.8
467.4	435.9	406.2	430.5
453.7	539.9	408.7	539.3
653.6	634.1	643.3	629.4
653.6	665.4	676.3	657.5
887.6	873.2	870.3	800.9
980.4	912.6	867.9	803.7
980.1	936.5	1089.9	937.4
865.7	968.1	986.1	957.7
1209.0	1214.0	1224.6	1213.1
1209.0	1279.4	1108.6	1271.2
1309.1	1295.0	1384.8	1295.5
1309.1	1310.2	1318.3	1311.6
1392.7	1402.2	1283.6	1386.9
1536.4	1528.5	1417.7	1515.9
1536.4	1577.1	1583.6	1556.5
1643.9	1648.6	1649.4	1646.7
127.4	245.2	282.7	342.5
285.3	263.6	406.1	430.5
790.4	804.4	813.2	893.4
1153.4	1155.3	1282.9	1295.5
1536.4	1536.8	1581.5	1556.5
1587.3	1577.1	1607.1	1535.8
174.3	435.9	453.2	218.3
285.3	263.6	248.8	342.5
1200.4	1190.2	1187.3	1142.8
1536.4	1536.8	1606.8	1556.5
259.0	107.0	0.0	159.5
1643.9	1648.6	1666.1	1646.7
320.6	189.4	< 0	159.5
127.4	63.9	58.9	342.5

Notamos, após analisarmos o comportamento dos modos vibracionais listados na tabela 4.19, que 16 dos 32 modos normais de vibração, apresentam diferenças abaixo de 6.0%, com relação às frequências nas quais foram identificados

nas cadeias isoladas de PPV. Porém, observamos que, dos 16 modos vibracionais restantes, oito apresentam, após extrapolação dos resultados dos cálculos HF, diferenças que variam entre 13% e 7%, com relação aos modos vibracionais nas cadeias isoladas de PPV. E ainda, notamos que dos oito modos remanescentes, sete apresentam, dispersões significativas de frequências (próximas a, respectivamente, 100%, 82%, 27%, 24% e 17%), quando comparamos o resultado da extrapolação polinomial das frequências HF, com o modo normal de vibração correspondente nas cadeias isoladas de PPV. Nós observamos este comportamento para os modos situados, nas cadeias isoladas de PPV, em:

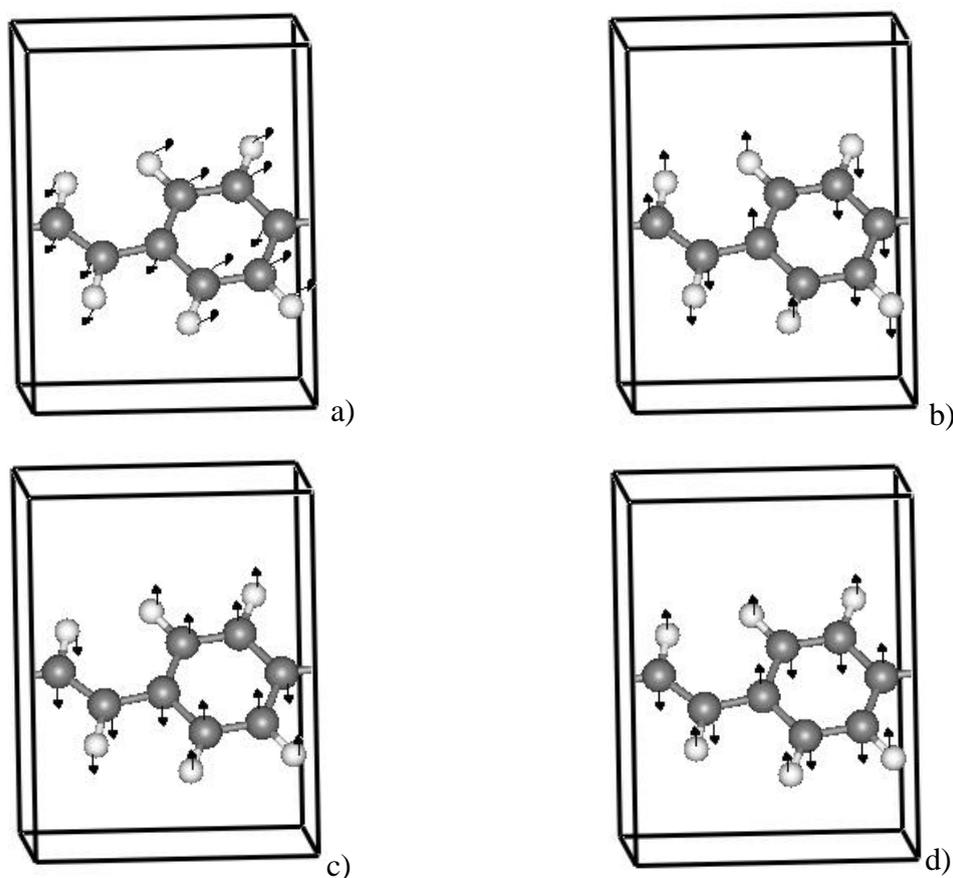
- i) 218.3 cm^{-1} , cuja a frequência correspondente, após extrapolação, nos oligômeros é 453.2 cm^{-1} ;
- ii) 159.5 cm^{-1} , que converge para 0.0 cm^{-1} , após extrapolação dos resultados HF para os oligômeros de PPV;
- iii) 342.5 cm^{-1} , cujas as frequências correspondentes, após extrapolação, nos oligômeros são 58.9 cm^{-1} , 282.7 cm^{-1} e 248.8 cm^{-1} ;
- iv) 539.3 cm^{-1} , que converge para 408.7 cm^{-1} , após extrapolação dos resultados HF para os oligômeros de PPV, e
- v) 937.4 cm^{-1} , cujo valor do resultado da extrapolação das frequências obtidas para o P_1V_2 , P_2V_1 , P_3V_2 e P_4V_3 é 1089.9 cm^{-1} .

Finalmente, identificamos, também, dentre 32 modos vibracionais, listados na tabela 4.19, um modo normal de vibração localizado, que converge, após extrapolação dos resultados HF, para frequência < 0 , diferindo de 214.2% da frequência na qual ocorre nas cadeias isoladas de PPV.

Como afirmamos anteriormente, a principal diferença entre o modelo molecular e o unidimensional é o grau de polimerização. Para o primeiro, o comprimento de conjugação é interrompido abruptamente. No entanto, na aproximação de cadeias isoladas, ou modelo unidimensional, não há interrupção do segmento conjugado, uma vez que os cálculos são realizados em condições periódicas de contorno. Sabemos também que as propriedades optoeletrônicas dos polímeros conjugados têm relação estreita com o comprimento do caminho de conjugação. Assim, é possível, que os deslocamentos dos modos vibracionais

citados anteriormente tenham relação com o aumento significativo do comprimento de conjugação, nas cadeias isoladas de PPV.

Apresentamos, nas figuras 4.13a), 4.13b), 4.13c) e 4.13d) os modos normais de vibração, de frequências 218.3 cm^{-1} , 342.5 cm^{-1} , 539.3 cm^{-1} , e 937.4 cm^{-1} , para as cadeias isoladas de PPV. Estes modos vibracionais foram identificados, na tabela 4.19, como modos para os quais observamos valores significativos de dispersão de frequência entre o modelo unidimensional e o modelo molecular.

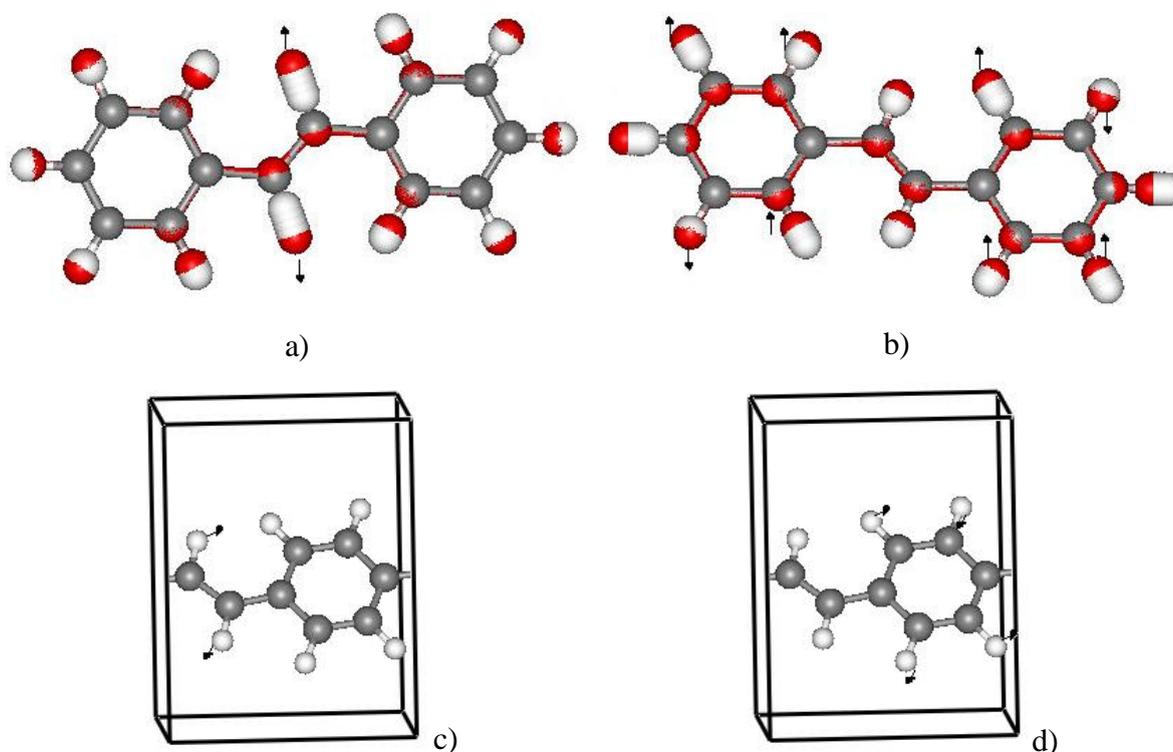


Figuras 4.13: Modos normais de vibração de frequências: a) 218.3 cm^{-1} ; b) 342.5 cm^{-1} , c) 539.3 cm^{-1} e d) 937.4 cm^{-1} .

Como já comentamos no início desta seção, averiguamos, de forma semelhante ao observado nas cadeias isoladas de PPP, que os modos normais de vibração situados, nas cadeias isoladas de PPV, no intervalo de $3025 - 3083\text{ cm}^{-1}$ e próximo a $2966 - 3017\text{ cm}^{-1}$, nos seus oligômeros, apresentam, predominantemente, vibrações das ligações C – H,

contudo, não foi possível encontrar correspondência, neste intervalo de frequência, entre os modos vibracionais nas cadeias isoladas e nos oligômeros. Notamos que, nas cadeias isoladas de PPV, as vibrações C – H, tanto do radical de fenil, quanto do radical de vinil, apresentam movimento de “estiramento”, ou “*stretch*”, e “dobra”, ou “*bending*”, ao passo que, no P₁V₂, P₂V₁, P₃V₂ e P₄V₃, nós identificamos somente vibrações de “estiramento”, ou “*stretch*”, das ligações C – H dos radicais de fenil e vinil. Mas, constatamos que, tanto nos oligômeros, quanto nas cadeias isoladas de PPV, as vibrações das ligações C – H do radical de vinil ocorrem em frequências menores que as vibrações das ligações C – H, no radical de fenil.

Mostramos, nas figuras 4.14a), 4.14b), 4.14c) e 4.14d), respectivamente, os modos vibracionais de frequências 2968.0 cm⁻¹ e 3008.3 cm⁻¹, para o P₂V₁, e os modos vibracionais de frequências 3025.8 cm⁻¹ e 3063.7 cm⁻¹, para a cadeia isolada de PPV. Lembramos que, todos os modos vibracionais situados no intervalo de 2966 – 3017 cm⁻¹, nos oligômeros de PPV, apresentam o padrão vibracional apresentado nas figuras 4.14a) e 4.14b).



Figuras 4.14: Modos normais de vibração de frequências: a) 2968.0 cm⁻¹; b) 3008.3 cm⁻¹, c) 3025.8 cm⁻¹ e d) 3063.7 cm⁻¹.

Análogo ao que concluímos para o PPP, podemos afirmar que, tendo por base as discussões realizadas nesta seção, conseguir, através da extrapolação de alguns modos localizados dos oligômeros de PPV, listados na tabela 4.19, descrever as propriedades dinâmicas para os sistemas poliméricos tridimensionais e para as cadeias isoladas de PPV, é fortuito. Observamos que a aproximação de cadeias isoladas constitui um modelo mais eficiente que o modelo de oligômeros, para descrição das propriedades vibracionais do PPV, em sua forma cristalina [30, 31, 89, 90]. O cálculo molecular é útil apenas para providenciar uma visão superficial das propriedades vibracionais dos sistemas unidimensionais.

Capítulo 5

PPP e PPV: Propriedades Estruturais e Vibracionais.

Nos últimos anos, as propriedades ópticas e eletrônicas dos polímeros conjugados têm atraído a atenção da comunidade acadêmica. Todavia, estudos sobre as propriedades vibracionais são raros: encontram-se alguns dados experimentais, mas nenhum trabalho teórico completo. O único estudo teórico sobre as propriedades dinâmicas destes materiais foi realizado utilizando a aproximação de cadeias isoladas, através da diagonalização da matriz de constantes de força, usando técnicas de diferenças finitas [32, 33]. Neste modelo, como as estimativas da mobilidade e do transporte de cargas, bem como das excitações, não são influenciadas pelas interações entre as cadeias vizinhas existentes nas estruturas tridimensionais, estas foram desprezadas.

Porém, há evidências experimentais de que os filmes poliméricos, tanto de PPP quanto de PPV, apresentam cadeias alinhadas e altamente anisotrópicas [28, 29]. Isto mostra que um modelo que despreza as interações entre cadeias, pode conduzir à valores aproximados ou incorretos para estas propriedades. A fim de elucidar a extensão desta interação entre cadeias vizinhas no PPP e no PPV, mostraremos, neste capítulo, os nossos resultados teóricos calculados “*ab initio*” para as propriedades estruturais e vibracionais do

PPP, nas simetrias P_{bam} e P_{nnm} (mostradas nas figuras 2.7)), e do PPV na estrutura cristalina de simetria $P_{2_1/c}$ (mostradas nas figuras 2.9)). As propriedades eletrônicas tanto do PPP, quanto do PPV, em suas formas poliméricas, estão descritas no Apêndice D, por completeza.

5.1-a) Propriedades Estruturais – PPP:

Embora as propriedades estruturais do PPP tenham sido extensivamente estudadas, o seu grupo espacial e os seus parâmetros estruturais, em sua forma cristalina ainda são pouco conhecidos. À altas temperaturas, é possível identificar uma fase $P_{2_1/a}$, que é um arranjo espacial frequentemente observado para moléculas orgânicas planares. No entanto, a configuração planar parece ser somente uma média de um arranjo espacial contendo anéis torcidos. À baixas temperaturas, são identificados arranjos cristalinos em estrutura não-planar [28]. O ângulo de torção entre anéis de fenil adjacentes depende do comprimento de conjugação da cadeia e da estrutura cristalina. Dados de difração de raios X [94, 96, 97], prevêem este ângulo entre 20° e 27° , para cadeias poliméricas tridimensionais de PPP. Geralmente, as cadeias longas de PPP estão arranjadas em uma estrutura ortorrômbica, contendo duas cadeias moleculares formadas por dois monômeros, por célula unitária. Experimentos recentes de difração de raios X [98], realizados para o PPP cristalino, têm sido interpretados em termos do grupo espacial monoclinico $P_{2_1/n}$. Porém, as distorções monoclinicas parecem ser pequenas, ou nulas.

Neste trabalho, nós utilizaremos, para simular a estrutura cristalina do PPP, uma célula unitária ortorrômbica contendo quatro radicais de fenil, com um ângulo de torção θ entre eles. A direção de crescimento das cadeias é o parâmetro de rede \bar{c} da célula unitária.

Uma questão, ainda em discussão, se refere à orientação relativa das cadeias vizinhas de PPP na célula unitária. Para tal, duas simetrias são possíveis: P_{bam} e P_{nnm} . Na simetria P_{nnm} , o anel de fenil situado em uma das cadeias poliméricas, na célula unitária, é equivalente ao anel de fenil, que se encontra deslocado de $c/2$, na cadeia polimérica vizinha. Todavia, para a simetria P_{bam} , o anel de fenil, situado em uma das cadeias

poliméricas, é equivalente ao anel de fenil localizado, na cadeia vizinha. Na figura 5.1, mostramos a projeção esquemática da célula unitária do PPP, no plano a - c , em ambas as simetrias. As regiões do anel de fenil em negrito, na figura 5.1, representam as equivalências entre os radicais situados em cadeias poliméricas adjacentes.

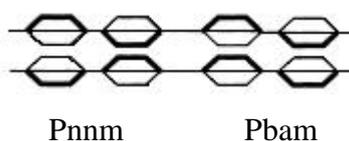


Figura 5.1: Projeção, no plano a - c , da célula unitária do PPP cristalino com simetria $Pnnm$ à esquerda e $Pbam$, à direita.

Otimizamos os parâmetros de rede e os parâmetros estruturais internos, para o PPP, utilizando a célula unitária mostrada na figura 2.7, do capítulo dois, nas simetrias $Pbam$ e $Pnnm$, usando a metodologia descrita na seção 2.5, também do capítulo dois. Para testarmos a convergência numérica das propriedades estruturais em função do número de ondas planas utilizadas na expansão das funções de onda, realizamos cálculos de otimização dos parâmetros estruturais do PPP, na simetria $Pbam$, variando a energia de corte de 10 H (20 Ry) até 35 H (70 Ry). Na figura 5.2, apresentamos os nossos resultados para este teste de convergência.

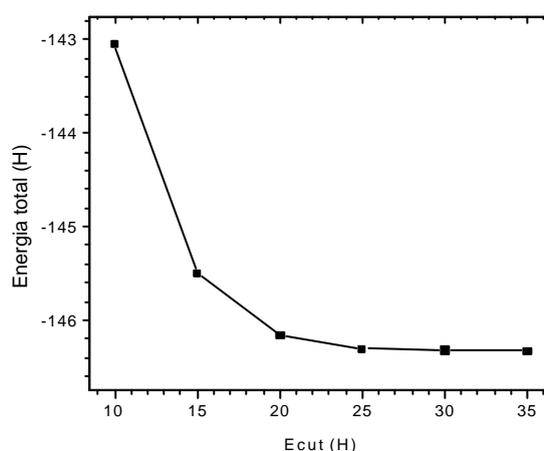


Figura 5.2: Variação da energia total do PPP, na simetria $Pbam$, em função da energia de corte das ondas planas.

Da figura 5.2, observamos que a diferença na energia total, quando a energia de corte varia de 25 H (50 Ry) para 30 H (60 Ry), é de aproximadamente 0.012%. E de 0.0029% quando a energia de corte varia de 30H (60Ry) para 35H (70Ry). Assim sendo, consideramos que para a energia de corte de 35H (70Ry), o número de ondas planas é suficiente para fornecer um valor para a energia total que descreve o sistema com 2.91 meV/átomo de “precisão” relativa ao tamanho da base utilizada na expansão da função de onda do sistema.

Na tabela 5.1, apresentamos os resultados para os parâmetros de rede do PPP, nas simetrias Pbam e Pnnm, resultantes de um cálculo com dois pontos \vec{k} , obtidos através de uma rede de Monkhorst-Pack (2,3,2) [72], usada para amostragem da zona de Brillouin. Foram utilizadas 31909 ondas planas em cada um destes pontos \vec{k} , em ambas as simetrias estudadas. Não comparamos os nossos resultados com os obtidos de outros cálculos *ab initio* [28], pois os autores destes não otimizaram os parâmetros de rede, ou seja, eles realizaram cálculos nos pontos experimentais. Nossos resultados comparam-se bem com os dados experimentais (com diferenças abaixo 3.6%).

Tabela 5.1: Parâmetros de rede para o PPP, em Pbam e Pnnm, comparados com os dados experimentais. E_{cut} é a energia de corte das ondas planas e o número de pontos \vec{k} foram obtidos com uma rede de Monkhorst-Pack (2,3,2) para amostragem da zona de Brillouin.

	E_{cut} (H)	Número de Pontos k	a (Å)	b (Å)	c (Å)
PPP (Pbam)	35 (70 Ry)	2	7.71	5.72	8.55
PPP (Pnnm)	35 (70 Ry)	2	7.71	5.72	8.56
Expt. [93]	-	-	7.78	5.52	8.54

A energia total para a estrutura Pnnm é 0.54 meV menor do que a energia total da estrutura Pbam e está dentro do nosso erro estimado para a otimização das geometrias. Logo, podemos inferir que é possível que ambas as estruturas possam coexistir em filmes poliméricos de PPP, uma vez que não podemos distinguir qual das estrutura é a mais estável.

Na tabela 5.2, apresentamos os nossos resultados para os parâmetros estruturais do PPP, nas simetrias Pbam e Pnnm, calculados com energia de corte de 35 H, conforme definidos na figura 5.3. O ângulo entre dois anéis de fenil adjacentes é denominado de θ . Comparamos os nossos resultados tanto com os resultados experimentais de difração de

raios X para oligômeros de PPP, em estado sólido [94] e com os resultados dos cálculos teóricos obtidos por C. Ambrosch-Draxl *et al* [28] e por Capaz e Caldas [33].

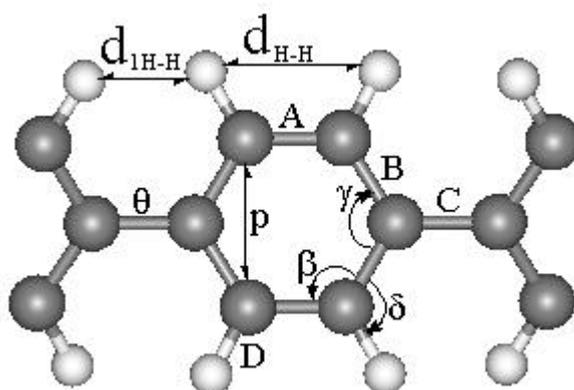


Figura 5.3: Parâmetros estruturais do PPP, listados na tabela 5.2.

Tabela 5.2: Comparação entre os resultados obtidos para os parâmetros estruturais internos do PPP (Pbam e Pnnm) com os dados experimentais e teóricos.

Parâmetro	PPP (Pbam)	PPP(Pnnm)	Expt.[94]	Teórico [28]	Teórico [33]
A (Å)	1.373	1.373	1.356-1.409	1.375	1.389
B (Å)	1.396	1.397	1.371-1.425	1.398	1.405
C (Å)	1.451	1.452	1.469-1.505	1.450	1.469
D (Å)	1.092	1.092	0.960-1.129	1.100	1.103
p (Å)	2.384	2.384	2.342-2.405	2.394	-
β(graus)	120.2	121.4	-	-	121.1
γ(graus)	117.5	117.2	-	-	117.8
δ(graus)	120.2	120.3	116 - 128	120.5	119.2
θ(graus)	19.4	18.2	20 - 27	17.3	27.2
d _{HH}	2.417	2.410	-	-	-
d _{1HH}	2.018	2.010	-	-	-

Observamos, na tabela 5.2, que os nossos cálculos para os parâmetros estruturais do PPP, nas simetrias Pbam e Pnnm, apresentam boa concordância tanto com os resultados experimentais (diferenças da ordem de 3.6%), quanto com os resultados teóricos (diferenças da ordem de 10%). Podemos verificar também, da tabela 5.2, que a maior diferença entre os parâmetros estruturais das duas simetrias encontra-se no ângulo de torção entre os radicais de fenil, θ . Para a estrutura na simetria Pnnm, o valor de θ é 1.24° menor que o da estrutura Pbam. Isto se reflete na distância entre os átomos de hidrogênio da

posição “*orto*”, dos radicais de fenil ser menor na estrutura Pnm, que na estrutura Pbam. Averiguamos ainda, que o PPP, em sua forma cristalina, bem como seus oligômeros e as cadeias isoladas, como discutimos nas seções 3.1-a) e 4.1-a) dos capítulos anteriores, apresentam caráter aromático ou benzenóide, ou seja, as ligações C – C (parâmetros *A* e *B*) são menores que as ligações entre os radicais de fenil, na posição “*para*” (parâmetro *C*), favorecendo uma estrutura aplanar, uma vez que não contribui para um maior afastamento entre as nuvens eletrônicas dos átomos de hidrogênio da posição “*orto*”, nos radicais de fenil, como geralmente se verifica nas estruturas com caráter quinóide.

A principal diferença entre estes resultados e os obtidos tanto para os oligômeros de PPP (tabelas 3.1 - 3.4, no Capítulo 3), quanto para as cadeias isoladas de PPP (tabela 4.2, no Capítulo 4), ainda está no ângulo de torção, θ , entre os anéis de fenil adjacentes. Este parâmetro sofre redução de, aproximadamente, 25.3% quando comparamos as cadeias isoladas e as formas cristalina do PPP. Ao confrontarmos este mesmo parâmetro com os valores obtidos para os oligômeros, observamos uma diminuição de, aproximadamente, 56.9%. Julgamos que esta redução notória do ângulo de torção entre os radicais de fenil seja consequência:

- i) do aumento significativo do comprimento de conjugação da cadeia, que tende a formar estruturas planares;
- ii) do empacotamento cristalino, que conduz a estruturas menos volumosas e portanto, com menores valores para θ , e
- iii) da força de repulsão entre os pares de átomos de hidrogênio, conectados aos radicais de fenil, na posição “*orto*”, que provocam torção entre os anéis, para minimizar a interação entre eles.

Como discutimos no capítulo anterior, na seção 4.1a), consideramos que os átomos de H do radical de fenil estão a uma distância tal que as suas interações repulsivas foi minimizada (que denominamos de d_{H-H} , na tabela 5.2). Mas esta distância é maior que a distância de separação entre os átomos de hidrogênio dos radicais de fenil adjacentes, denominada d_{IH-H} . Se houver uma redução no valor do ângulo de torção entre os radicais de fenil adjacentes, haverá uma diminuição no valor do parâmetro d_{IH-H} . Conseqüentemente, observaremos um aumento significativo das forças repulsivas entre os átomos de hidrogênio, resultando em uma instabilidade estrutural. Parece-nos plausível concluir,

baseados na comparação dos resultados obtidos aqui e nos capítulos 3 e 4, que a minimização das interações repulsivas encerra uma dependência entre os três fatores descritos anteriormente.

5.1-b) Propriedades Estruturais – PPV:

Para este material, os dados de difração de raios - X [79] prevêm que suas cadeias poliméricas tridimensionais estão arranjadas em uma célula unitária monoclínica que tem, portanto, duas unidades monoméricas. Desta forma, cada célula unitária tem duas estruturas formadas por um anel de fenil conectado a radical de vinil. Otimizamos os parâmetros de rede e os parâmetros estruturais internos, para o PPV, utilizando a célula unitária mostrada na figura 2.9a), do capítulo dois, para o grupo espacial $P2_1/c$, segundo a metodologia descrita na seção 2.5, do capítulo dois. Análogo ao que foi feito para o PPP, no item anterior, checamos a convergência numérica das propriedades estruturais em função do número de ondas planas utilizadas na expansão das funções de onda variando a energia de corte de 10 H (20 Ry) até 35 H (70 Ry). Apresentamos o nosso resultado para este teste de convergência na figura 5.4.

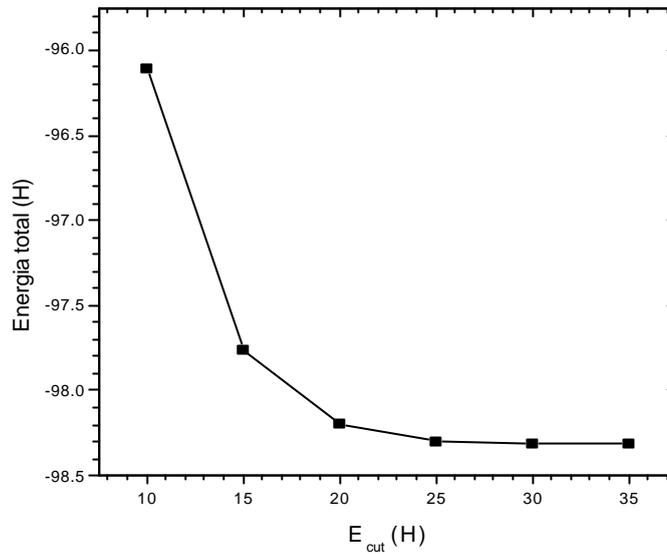


Figura 5.4: Variação da energia total do PPV, na simetria $P2_1/c$, em função da energia de corte das ondas planas.

Verificamos na figura 5.4, que a diferença na energia total, quando a energia de corte varia de 25 H (50 Ry) para 30 H (60 Ry), é próxima a 0.013%. E de 0.00296%, quando a energia de corte varia de 30 H (60 Ry) para 35 H (70 Ry). Assim sendo, consideramos que, para $E_{\text{cut}} = 35$ H (70 Ry), o número de ondas planas é suficiente para fornecer um valor para a energia total que descreve o sistema com 2.83 meV/átomo de “precisão” (relativa ao tamanho da base utilizada na expansão da função de onda do sistema.).

Os resultados obtidos para os parâmetros de rede do PPV, na simetria $P2_1/c$, resultantes de um cálculo realizado com quatro pontos \vec{k} , obtidos através de uma rede de Monkhorst-Pack (2,3,2) [72], usada para amostragem da zona de Brillouin são mostrados na tabela 5.3. Para cada um dos quatro pontos \vec{k} utilizadas para amostragem da zona de Brillouin do PPV, foram usadas 20618 ondas planas. O ângulo entre os lados \vec{a} e \vec{c} da célula unitária, para a simetria $P2_1/c$ é 123° , como evidenciamos na figura 5.5. Pelo mesmo motivo descrito no item interior para o PPP, não comparamos os nossos resultados com os de outros cálculos teóricos. Da tabela 5.4, vemos que os nossos resultados estão em boa concordância com os dados experimentais disponíveis.

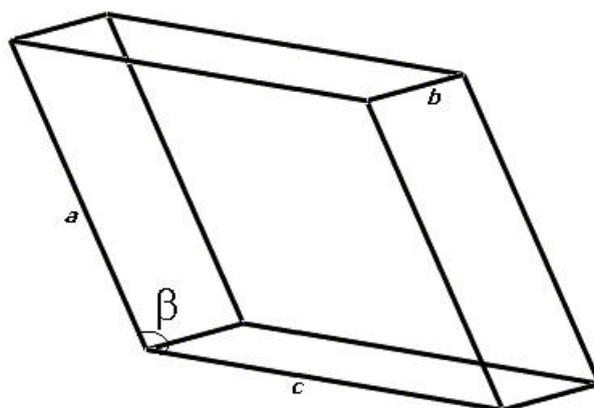


Figura 5.5: célula unitária do PPV, em simetria $P2_1/c$, mostrando o ângulo de 123° entre os lados \vec{a} e \vec{c} .

Tabela 5.3: Resultados para os parâmetros de rede para o PPV ($P2_1/c$) comparados com os dados experimentais. E_{cut} é a energia de corte das ondas planas e o número de pontos k foram obtidos com uma rede de Monkhorst-Pack (2,3,2) para amostragem da zona de Brillouin.

	E_{cut} (H)	Número de Pontos k	a (Å)	B (Å)	c (Å)
PPV ($P2_1/c$)	35 (70Ry)	4	6.54	8.07	6.05
Expt. [79]	-	-	6.54	8.07	6.05

Dados recentes de difração de raios X, mostram que, entre os radicais de fenil e vinil, há um ângulo de torção que varia entre 7° e 10° graus, como foi mencionado no capítulo 3. Esta torção é resultante da interação repulsiva entre os átomos de hidrogênio de ambos os radicais, e aumenta com a temperatura [29, 33, 34, 78, 79]. Usando o mesmo procedimento adotado para os oligômeros e para as cadeias únicas de PPV, construímos nossa célula unitária com ângulo de torção nulo entre os radicais de fenil e vinil. Baseados em seus resultados teóricos de primeiros princípios, P. G. da Costa *et al* [29] afirmam que as estruturas planares e as não-planares, tem resultados bastante semelhantes. Além disto, Capaz e Caldas [33], provaram que, para as cadeias isoladas deste polímero, o mínimo de energia para a formação estrutural ocorre para o ângulo de torção nulo entre os radicais de fenil e vinil, como discutimos no capítulo 4. Na figura 5.6, definimos os parâmetros estruturais internos do PPV, na simetria $P2_1/c$. Na tabela 5.4, apresentamos os nossos resultados para os cálculos destes parâmetros estruturais obtidos com energia de corte de 35 H. Comparamos os nossos resultados, tanto com os resultados experimentais de difração de raios X para o PPV, em sua forma cristalina [99], como com os dados de difração de raios

X para cristais moleculares de estilbeno [77]. Inserimos também, na tabela 5.4, os parâmetros estruturais calculados por Capaz e Caldas [33], para cadeias isoladas de PPV.

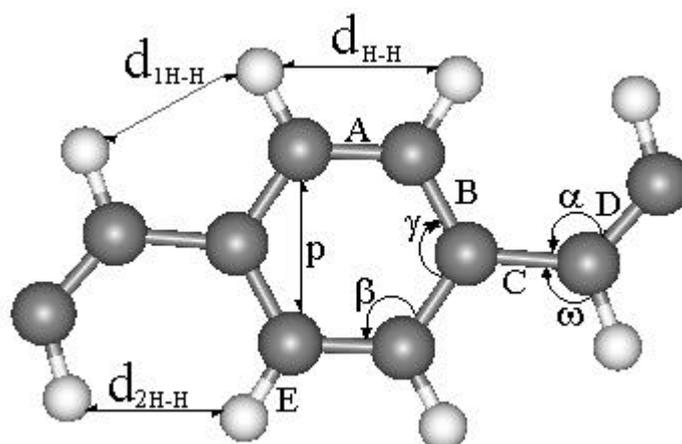


Figura 5.6: Parâmetros estruturais do PPV, listados na tabela 5.4.

Consideramos que os nossos cálculos para os parâmetros estruturais internos do PPV ($P2_1/c$), estão em boa concordância, tanto com os resultados experimentais (diferenças da ordem de 3.7%), quanto com os resultados teóricos (diferenças da ordem de 1.3%).

Tabela 5.4: Comparação entre os parâmetros estruturais do PPV ($P2_1/c$) com os dados experimentais e teóricos.

Parâmetro	PPV ($P2_1/c$)	Expt.[99]	Teórico [77]	Teórico [33]
A (Å)	1.365	1.39	1.387	1.38
B (Å)	1.404	1.39	1.397	1.41
C (Å)	1.415	1.44	1.469	1.44
D (Å)	1.353	1.33	1.318	1.36
E (Å)	1.093	1.09	1.09	1.10
p (Å)	2.406	-	-	-
ω (graus)	115.41	116	116.1	115.00
α (graus)	125.66	128	126.7	126.30
γ (graus)	117.84	120	117.8	117.30
β (graus)	120.56	120	120.6	121.60
d_{HH}	2.44	-	-	-
d_{1HH}	2.293	-	-	-
d_{2HH}	2.02	-	-	-

Observando os resultados obtidos para os parâmetros internos denominados de A , B e C , mostrados na tabela 5.4, identificamos um maior caráter quinóide, associado ao PPV, se comparado ao PPP (na tabela 5.2). Também, averiguamos este mesmo comportamento, tanto nos oligômeros (como discutimos no capítulo 3 e ilustrado na figura 3.2), quanto nas cadeias de PPV (conforme as discussões no capítulo 4). Este fato, juntamente com

- i) a diminuição das interações repulsivas entre os átomos de hidrogênio dos radicais de fenil, visto que há apenas dois destes átomos, que interagem, e não quatro como no caso do PPP e
- ii) a abertura de um ângulo de zig-zag formado pelos radicais vinil, que apresentam ângulos de ligação, α , de, aproximadamente, 126° , permitindo uma diminuição das forças intermoleculares de repulsão, convergindo para uma estrutura planar,

conforme as observações realizadas no capítulo anterior, para as cadeias isoladas de PPV. Como discutido na seção 4.2-b), o ângulo α é maior que o valor esperado para as cadeias carbônicas com hibridação tipo sp^2 , identificada no radical de vinil [79]. O valor superestimado de α (próximo a 126°) é necessário para que esta estrutura apresente ângulo de torção nulo. Visto que, uma diminuição em α implicaria em menores valores para d_{1H-H} e d_{2H-H} , resultando em um aumento das forças de repulsão entre os átomos de H. Como consequência haverá uma diminuição da estabilidade estrutural que só terminará com a não-planaridade entre os radicais de fenil e vinil.

5.2-a) Propriedades Vibracionais – PPP (Pbam)

Após determinarmos a configuração de equilíbrio estático do PPP (que são os seus aspectos estruturais), na simetria Pbam, usamos a Teoria da Perturbação Adiabática do Funcional Densidade (DFPT) [41], para obtermos as suas propriedades dinâmicas, como descrito no capítulo dois. A matriz dinâmica fornece, quando diagonalizada, para cada ponto \vec{k} da zona de Brillouin, $3N$ modos normais de vibração, sendo N o número de átomos na célula unitária. Como nossa célula unitária é formada 24 átomos de carbono e 16

átomos de hidrogênio, temos 120 modos normais de vibração para cada vetor de onda da rede. Deste total, 117 são ópticos e apenas três são acústicos que, para $\vec{k} = 0$, tornam-se movimentos de translação da rede cristalina. Segundo a Teoria de Grupos, o grupo espacial P_{6mm} , é reduzido ao grupo de ponto D_{2h} , no ponto Γ . A tabela de caracteres deste grupo de pontos está mostrada na tabela B.1 do Apêndice B. Os 120 modos vibracionais são classificados, então, como descrito, na tabela 5.5. Identificamos sete modos vibracionais degenerados que são classificados como uma superposição de modos de simetria A_u , B_{1u} , B_{2u} , B_{3u} , A_g , B_{3g} e B_{1g} .

Tabela 5.5: Classificação dos modos vibracionais para o PPP (P_{6mm}), no ponto Γ de acordo com a representação irredutível do grupo D_{2h} , cuja tabela de caracteres é mostrada no Apêndice B.

Simetria dos Modos	Número de Modos
A_g	13
B_{1g}	13
B_{2g}	16
B_{3g}	15
A_u	13
B_{1u}	13
B_{2u}	15
B_{3u}	15
$A_g \oplus B_{1g}$	2
$A_u \oplus B_{3g}$	2
$B_{1u} \oplus B_{2u} \oplus B_{3u}$	3

Pela quantidade de modos vibracionais exibidos por esta estrutura, mostramos, na tabela 5.6, apenas as frequências dos modos vibracionais de força de oscilador diferente de zero, no ponto Γ .

Baseados nas discussões sobre força de oscilador e sobre as condições necessárias para que um modo normal de vibração apresente atividade no Raman e/ou no Infravermelho, descritas nas seções 4.2-a) e 4.2-b) do capítulo anterior, concluímos que os modos normais de vibração, que têm força de oscilador não nula, serão ativos no Infravermelho. Através da tabela B.1, do Apêndice B, notamos que estes modos apresentam simetria “ímpar”, como mostramos na tabela 5.6.

Tabela 5.6: Frequência (ν), em cm^{-1} , para o PPP (Pbam) dos modos de força de oscilador diferentes de “zero” (oscillator strength) em $\bar{k} = 0$.

Modos	ν	Modos	ν
B _{3u}	68.4	B _{3u}	1092.5
B _{2u}	81.7	B _{3u}	1137.6
B _{3u}	135.1	B _{2u}	1142.0
B _{2u}	148.1	B _{2u}	1286.8
B _{1u}	398.1	B _{3u}	1291.9
B _{1u}	407.3	B _{2u}	1439.8
B _{2u}	452.5	B _{3u}	1444.9
B _{3u}	459.5	B _{2u}	1447.5
B _{2u}	555.1	B _{3u}	1450.9
B _{3u}	562.5	B _{1u}	1466.9
B _{2u}	793.7	B _{1u}	1548.3
B _{3u}	798.6	B _{1u}	3054.3
B _{2u}	861.2	B _{1u}	3063.3
B _{3u}	866.4	B _{3u}	3065.5
B _{1u}	967.3	B _{2u}	3065.9
B _{1u}	986.4	B _{2u}	3073.6
B _{1u}	1031.2	B _{3u}	3074.6

Na figura 5.7, apresentamos o espectro experimental de Infravermelho obtido por Schacklette *et al* [86] para filmes poliméricos de PPP. Os picos em preto foram identificados por Schacklette e estão em boa concordância (com diferenças da ordem de 3.4%) com os nossos resultados, mostrados em vermelho e entre parêntesis. Além disto, observamos, em nossos cálculos das propriedades dinâmicas do PPP (Pbam), a presença de alguns picos que não foram relatados por Schacklette *et al*, mas identificados por nós, através da comparação entre os modos normais de vibração de força de oscilador não nula, em Γ , e o espectro mostrado na figura 5.7. Evidenciamos que os nossos resultados para os picos de maior força de oscilador, listados na tabela 5.6, estão em boa concordância com os picos mais intensos, medidos por Schacklette *et al*.

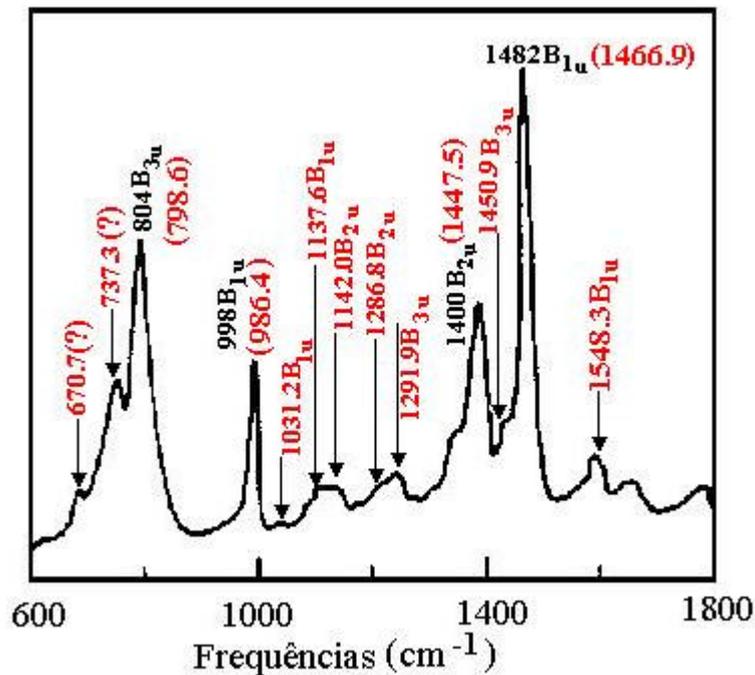


Figura 5.7: Espectro experimental de Infravermelho obtido para o PPP. Os picos em vermelho foram identificados por nós, através de comparação com os modos normais listados na tabela 5.6.

Além disso, identificamos, no espectro de Infravermelho, mostrado na figura 5.7, dois picos com frequências 670.7 cm^{-1} , de simetria B_{3g} , e 737.3 cm^{-1} , de simetria B_{2g} . Entretanto, em nossos cálculos, não há nenhum modo normal de vibração, nesta região, que apresente simetria “ímpar”, ou dito de outra forma, que seja ativo no Infravermelho. Analisando o resultado de nossos cálculos para os modos vibracionais do PPP (Pbam), no ponto Γ , observamos que no intervalo de frequências que contém estes modos normais de vibração, há somente modos ativos no Raman, que apresentam simetria “par”. Acreditamos que estes modos tenham sido ativados por defeitos da amostra de PPP utilizada para obter o espectro no Infravermelho.

Apresentamos, na figura 5.8, o espectro experimental de Raman para o PPP, obtido por Furukawa *et al* [85]. Identificamos, neste espectro, a presença de alguns picos de baixa intensidade que são mostrados (através de zoom) na parte superior da figura 5.8. Análogo ao que foi feito para o espectro de Infravermelho, os picos em preto foram identificados por Furukawa *et al*, e estão em boa concordância (com diferenças da ordem de 3.3%) com os nossos resultados para os modos normais de vibração, de simetria “par”, mostrados em vermelho e entre parêntesis. Além disto, identificamos, em nossos cálculos, através da

comparação entre o espectro de Raman, mostrado na figura 5.8 e os nossos resultados, alguns picos que não foram identificados por Furukawa *et al.*

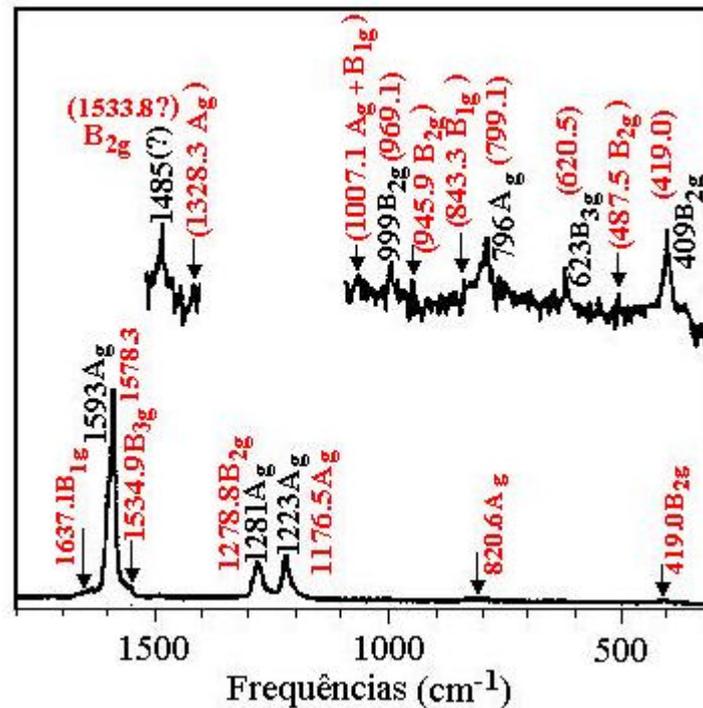


Figura 5.8: Espectro experimental de Raman [85] obtido para o PPP. Os picos em vermelho foram identificados por nós, através de comparação com os nossos resultados para os modos normais de simetria “par”, em \mathbf{G}

Nas figuras 5.10 e 5.11, mostramos a relação de dispersão dos fônons para o PPP, na simetria Pbam, juntamente com a sua densidade de estados vibracionais (D. E. V.) em duas regiões distintas da zona de Brillouin deste material. Enquanto, na figura 5.10 a relação de dispersão está relacionada com a região sombreada na zona de Brillouin do PPP, mostrada na figura 5.9a), passando pelos seguintes pontos: $\Gamma \rightarrow Z \rightarrow T \rightarrow Y \rightarrow S \rightarrow X \rightarrow \Gamma$, e que contém a direção de crescimento da cadeia polimérica $\Gamma \rightarrow X$; a dispersão de fônons mostrada na figura 5.11, refere-se à região mostrada na figura 5.9b) e que passa pelos seguintes pontos da zona de Brillouin: $\Gamma \rightarrow S \rightarrow R \rightarrow Z \rightarrow U \rightarrow \Gamma$.



Figuras 5.9: Região da zona de Brillouin do PPP, usada para obtenção da dispersão de fônons a) da figura 5.10 e b) da figura 5.11.

É interessante notar que as dispersões de fônons, mostradas nas figuras 5.10 e 5.11, apresentam modos vibracionais localizados, situados no intervalo de $3054 - 3077 \text{ cm}^{-1}$, que são caracterizados por vibrações das ligações C – H, que também foi observado no resultados para as cadeias isoladas de PPP. Verificamos que o efeito das interações entre as cadeias poliméricas provoca dispersão de, aproximadamente, 13 cm^{-1} para estes modos vibracionais, quando comparamos os resultados dos cálculos realizados para as cadeias isoladas e para as cadeias poliméricas de PPP. Para os oligômeros de PPP, descritos no capítulo três, verificamos que as vibrações das ligações C – H, ocorrem no intervalo de $2981 - 3013 \text{ cm}^{-1}$. Deste modo, o aumento do comprimento de conjugação e a interação entre cadeias poliméricas, provoca uma dispersão de, aproximadamente, 72 cm^{-1} , para estes modos vibracionais, quando comparamos os resultados dos cálculos realizados para os oligômeros e para as cadeias poliméricas de PPP.

Uma característica expressiva nas estrutura de fônons, mostradas nas figuras 5.10 e 5.11, são os “gaps” de frequências que ocorrem em várias regiões da dispersão de fônons. Estes “gaps” são observados nos intervalos de $1642 - 3054 \text{ cm}^{-1}$, $1373 - 1445 \text{ cm}^{-1}$, $1180 - 1279 \text{ cm}^{-1}$, $1035 - 1098 \text{ cm}^{-1}$, $866 - 947 \text{ cm}^{-1}$, $652 - 727 \text{ cm}^{-1}$, $567 - 610 \text{ cm}^{-1}$, $321 - 398 \text{ cm}^{-1}$ e $233 - 321 \text{ cm}^{-1}$. Não observamos a ocorrência destes “gaps” de frequência para o intervalo de frequência situado entre $3054 - 3077 \text{ cm}^{-1}$, como observado para as cadeias isoladas de PPP, descritas no capítulo anterior.

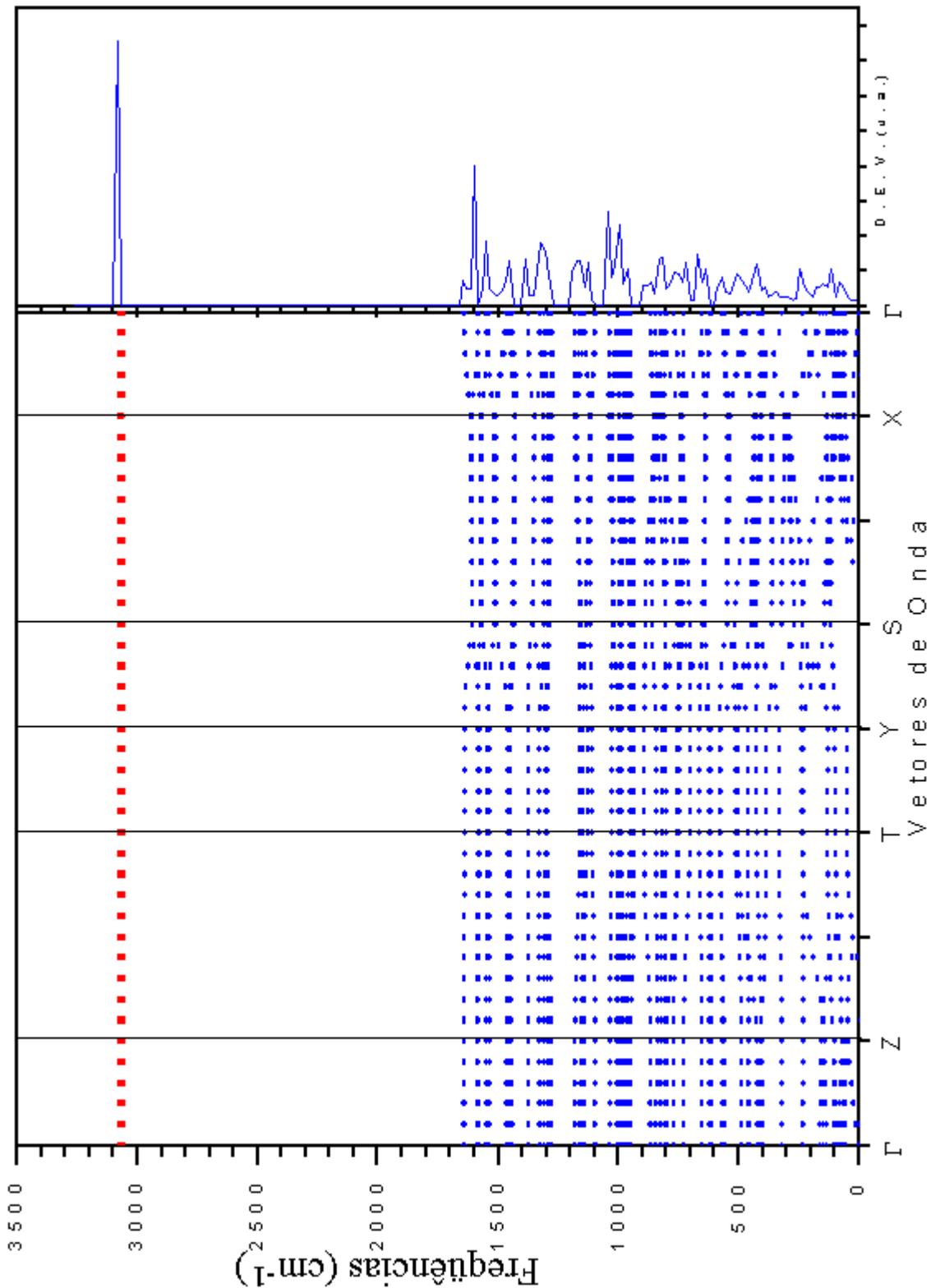


Figura 5.10: Relação de dispersão para PPP, obtida nos seguintes pontos da zona de Brillouin:

$$\Gamma Z \text{ @ } T \text{ @ } Y \text{ @ } S \text{ @ } X \text{ @ } \Gamma$$

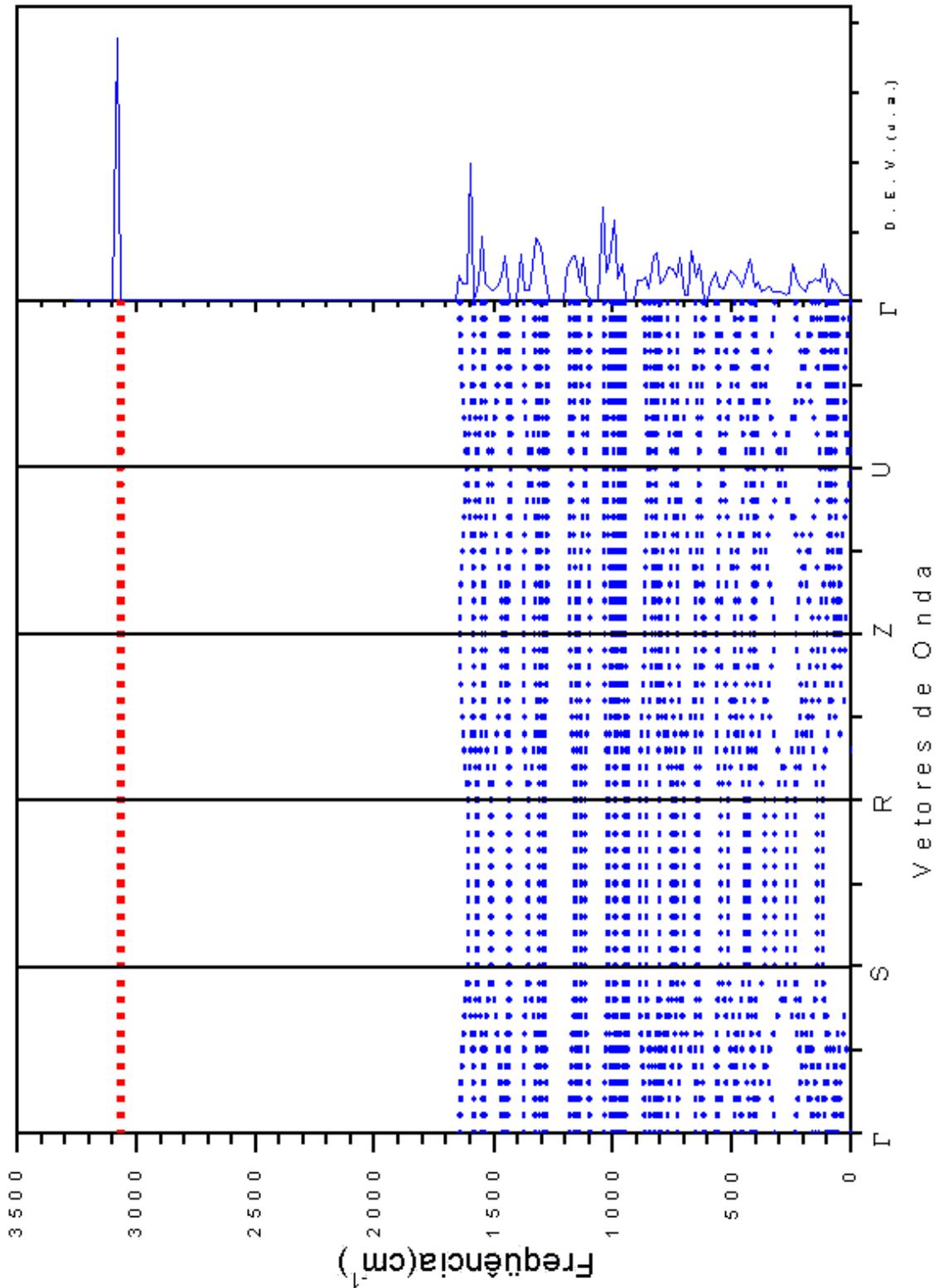


Figura 5.11: Relação de dispersão para PPP, obtida nos seguintes pontos da zona de Brillouin:

Γ R S Z U Γ

Verificamos também, que a lacuna de frequência observada entre 1642 cm^{-1} e 3054 cm^{-1} , parece-nos ser um comportamento característico das estruturas formadas pelos segmentos de radicais de fenilenos. Identificamos esta referida lacuna nos oligômeros de PPP, cujos resultados expusemos no capítulo 3, na seção 3.3, e também, no espectro de fônons obtidos por DFT/LDA para as cadeias isoladas de PPP (Capítulo 4). Observamos que o efeito das interações entre as cadeias poliméricas provoca deslocamento de, aproximadamente, 10 cm^{-1} neste “*gap*” de frequência, quando comparamos os resultados dos cálculos realizados para as cadeias isoladas e para as cadeias poliméricas de PPP. Para os oligômeros de PPP verificamos que o aumento do comprimento de conjugação e a interação entre cadeias poliméricas, provoca uma dispersão de, aproximadamente, 19 cm^{-1} , para “*gap*” de frequência. Esta característica também foi observada em outros cálculos semiempíricos [33].

Analisando os modos normais de vibração associados às frequências calculadas, verificamos que os deslocamentos dos átomos atribuídos a estes modos vibracionais, no ponto Γ , para as frequências entre 0 e 700 cm^{-1} se referem, predominantemente, às deformações do plano do radical de fenil (tipo “*bending*”). Todavia, os modos de frequência localizadas no intervalo de $726 - 980\text{ cm}^{-1}$, apresentam movimento atômico de estiramento (tipo “*stretching*”) das ligações C – C, ou seja, apresentam vibrações aproximadamente planares. Entretanto, para as vibrações, cujas frequências estão situadas entre 987 cm^{-1} e 1643 cm^{-1} , observa-se um movimento composto por deformações planares e aplanares. Evidenciamos que esta tendência geral no comportamentos dos modos normais de vibração, observado em Γ , é semelhante ao comportamento que identificamos nos outros pontos da zona de Brillouin do PPP (Pbam).

A densidade de estados vibracionais (D.E.V), mostrada nas figuras 5.10 e 5.11, foi obtida pelo método do tetraedro, que descreve a zona de Brillouin, por tetraedros em cada um dos pontos \vec{k} , selecionados por simetria [100]. Para a D.E.V., mostrada nas figuras 5.10) e 5.11), foram utilizados 24000 tetraedros em 4851 pontos \vec{k} . Na tabela 5.7, apresentamos as frequências vibracionais dos picos da D.E.V., comparadas com os modos normais de vibração e suas respectivas simetrias, no ponto Γ .

Tabela 5.7: Picos da densidade de estados vibracionais (D.E.V.) mostrada nas figuras 5.10) e 5.11).

Picos (D. E. V.) (cm^{-1})	Modos em Γ (cm^{-1})	Simetria
81.6	81.7	B _{2u}
114.2	104.4	B _{1g}
244.8	232.7	B _{2g}
391.7	398.2	B _{1u}
424.3	423.0	B _{3g}
505.9	487.5	B _{2g}
571.2	566.8	B _{1u}
636.5	650.8	B _{2g}
669.1	652.4	B _{3g}
718.1	725.3	B _{3g}
832.3	826.2	B _{1g}
865.0	866.4	B _{3u}
962.9	963.0	A _u
995.5	1001.2	B _{1u}
1044.5	1034.7	B _{1u}
1126.1	1137.6	B _{3u}
1175.0	1176.5	A _g
1321.9	1324.5	B _{1g}
1387.2	1372.9	B _{3u}
1452.5	1450.9	B _{3u}
1550.4	1548.3	B _{1u}
1599.4	1584.2	B _{3g}
3084.5	3076.0	A _g

Lembramos que, na tabela 5.7, os picos relatados para a D.E.V., que, no ponto Γ , estão relacionados com os modos normais de vibração de simetria “*ímpar*” (ou “*ungerade*”), coincidem com os modos vibracionais associados aos de maior valor para a força de oscilador, (que estão mostrados na tabela 5.6).

Apresentamos, nas tabelas 5.8 a 5.10, as frequências vibracionais associadas a alguns dos modos normais de vibração do PPP (Pbam), em Γ , comparadas com os resultados experimentais de Infravermelho de Schacklette *et al* [86], de Raman de Pelous *et al* [87] e Furukawa *et al* [85], com resultados de cálculos realizados por Capaz e Caldas [33], de Buisson *et al* [81] e de Cuff *et al* [32]. Na tabela 5.8, mostramos os modos vibracionais associados com movimentos de torção das cadeias poliméricas de PPP. Já para

a tabela 5.9, apresentamos as frequências vibracionais dos modos normais de vibração que induzem a deformações planares. As frequências vibracionais referentes a movimentos mistos de variações tanto dos ângulos, quanto dos comprimentos de ligação, são mostradas na tabela 5.10, juntamente com algumas frequências associadas às vibrações das ligações C – H.

Tabela 5.8: Comparação das frequências do PPP(Pbam) em **G** e os resultados de espectroscopia Infravermelho e Raman e com dados teóricos.

Simetria	PPP(Pbam)	Expt. [86]	Expt. [87]	Expt. [85]	Teoria [33]	Teoria [81]	Teoria [32]
B _{2u}	148.1	-	-	-	144	-	-
B _{3g}	159.4	-	-	-	168	-	-
B _{2g}	232.7	-	-	-	230	-	-
B _{3u}	319.9	-	-	-	285	-	-
B _{2g}	419.0	-	-	409	374	410	410
B _{1u}	398.2	-	-	-	475	-	367
B _{3u}	459.5	-	-	-	495	-	457
B _{2g}	487.5	-	-	-	501	418	488
B _{1u}	566.8	-	-	-	578	-	-
B _{1g}	609.3	-	-	-	593	-	-
B _{3g}	620.5	-	-	623	653	616	625
B _{2g}	650.8	-	-	-	652	-	-
B _{3g}	652.4	-	-	-	674	-	-

Tabela 5.9: Comparação das frequências do PPP(Pbam) em **G** e os resultados de espectroscopia Infravermelho e Raman e com dados teóricos

Simetria	PPP(Pbam)	Expt. [86]	Expt. [87]	Expt. [85]	Teoria [33]	Teoria [81]	Teoria [32]
B _{3g}	725.3	-	-	-	702	-	-
B _{3g}	768.8	-	-	-	770	-	754
B _{3u}	798.6	804	-	-	873	-	797
A _g	799.1	-	805	796	809	-	792
B _{1g}	826.2	-	-	-	859	-	823
B _{2u}	861.2	-	-	-	860	-	-
B _{1u}	960.6	-	-	-	882	-	951
B _{2g}	969.1	-	-	-	901	-	968

Podemos verificar, das tabelas 5.8 – 5.10, que os nossos resultados estão em boa concordância, tanto com os resultados experimentais (diferenças da ordem de 3.8%),

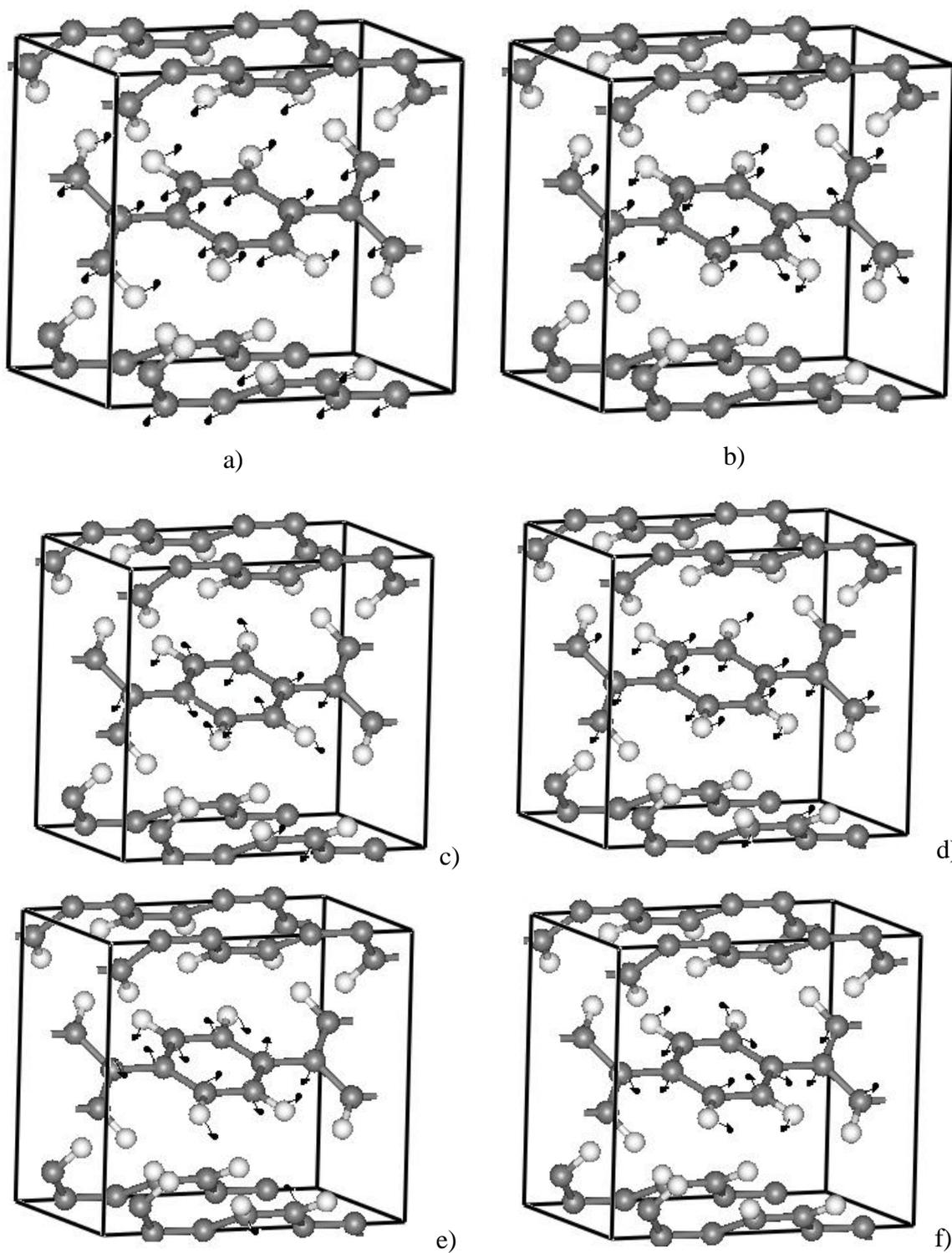
quanto com os resultados teóricos de Buisson *et al* [81] e de Cuff *et al* [32] (diferenças da ordem de 16.6%).

Tabela 5.10: Comparação das frequências do PPP(Pbam) em **G** e os resultados de espectroscopia Infravermelho e Raman e com dados teóricos

Simetria	PPP(Pbam)	Expt. [86]	Expt. [87]	Expt. [85]	Teoria [33]	Teoria [81]	Teoria [32]
B _{1u}	986.4	998	-	-	979	1004	984
A _g ⊕ B _{1g}	1007.1	-	-	999	901	-	968
B _{1u}	1001.2	998	-	-	979	1004	984
A _u	988.7	-	-	-	986	-	-
A _u	1034.7	-	-	-	1045	1044	1045
B _{3u}	1092.5	-	-	-	1094	-	-
B _{3u}	1137.6	-	-	-	1094	1118	1162
B _{2u}	1097.7	-	-	-	1112	-	-
B _{1g}	1145.6	-	-	-	1146	-	-
A _g	1176.5	-	1220	1223	1123	-	1233
B _{1g}	1180.0	-	1220	1223	1123	-	1233
B _{3g}	1274.2	-	-	-	1235	-	-
B _{2g}	1274.6	-	1280	1281	1319	1290	1282
B _{3g}	1276.6	-	1280	1281	1319	1290	1282
B _{2g}	1278.8	-	1280	1281	1319	1290	1282
B _{2u}	1286.8	-	-	-	1296	-	1275
B _{1g}	1324.5	-	-	-	1270	1343	1325
B _{2u}	1371.9	-	-	-	1369	-	-
B _{3u}	1372.9	1400	-	-	1453	1412	1399
B _{2u}	1439.8	1400	-	-	1453	1412	1399
A _u	1458.7	1482	-	-	1445	1490	1487
B _{1u}	1466.9	1482	-	-	1462	-	-
B _{2g}	1533.8	-	-	-	1506	-	-
B _{3g}	1534.9	-	-	-	1522	-	-
B _{1g}	1581.8	-	1595	1593	1568	1652	1601
B _{2g}	1583.7	-	1595	1593	1568	1652	1601
B _{3g}	1584.2	-	1595	1593	1568	1652	1601
B _{1g}	1637.1	-	-	-	1641	-	-
A _g	1642.4	-	-	-	1641	-	-
B _{1u}	3054.3	-	-	-	3051	-	-
B _{3g}	3054.6	-	-	-	3054	-	-

Os cálculos realizados por Capaz e Caldas [33] apresentam diferenças de até 16.2% com os nossos resultados. Como discutimos na seção 4.2-a), acreditamos que estas diferenças entre os nossos resultados e os cálculos realizados por Capaz e Caldas estejam relacionadas com os métodos teóricos empregados para obtenção dos resultados.

Mostramos, nas figuras 5.12a), 5. 12b), 5. 12c), 5.12d), 5.12e) e 5.12f), os modos normais de vibração que apresentam atividade no Infravermelho, segundo a figura 5.7. O modo normal em 5.12a), com frequência 798.6 cm^{-1} , de simetria B_{3u} , mostra o “estiramento” e “dobra” das ligações C – C das posições “*orto*” e “*meta*”, em direção oposta à que se desloca os átomos de carbono da posição “*para*”; o modo normal em 5.12b), com frequência 1001.2 cm^{-1} , de simetria B_{1u} , mostra outro modo vibracional, no qual observamos o “estiramento” e “dobra” das ligações C – C, das posições “*orto*” e “*meta*”, ao passo que a ligação C – C da posição “*para*”, apresentam somente “estiramento”. Para o modo apresentado em 5.12c), com frequência 1372.9 cm^{-1} , de simetria B_{3u} , notamos o “afastamento” e “aproximação” entre os átomos de carbono, que formam a ligação C – C da posição “*para*”, e, como consequência, os átomos de carbono das posições “*orto*” e “*meta*” deslocam-se em direções não-planares opostas. O modo normal da figura 5.12d), com frequência 1439.8 cm^{-1} , de simetria B_{2u} , apresenta o deslocamento, em planos opostos, dos radicais de fenil, dos átomos de carbono das posições “*orto*”, “*para*” e “*meta*”; o modo normal mostrado em 5.12e), com frequência 1458.7 cm^{-1} , de simetria A_u , mostra o “afastamento” e “aproximação” dos átomos de carbono das posições “*orto*” e “*meta*”, em um movimento não-planar, enquanto os átomos de carbono da posição “*para*”, deslocam-se em direção oposta, mas executando o mesmo movimento dos átomos das posições “*orto*” e “*meta*”. Finalmente, o modo em 5.12f), com frequência 1466.9 cm^{-1} , de simetria B_{1u} , apresenta movimento de “estiramento” da ligação C – C da posição “*para*”, ao passo que as ligações C – C, das posições “*meta*”, e “*orto*”, “estiram” e “contraem”, respectivamente.



Figuras 5.12: Deslocamentos atômicos associados dos modos vibracionais ativos no Infravermelho: a) 798.6 cm^{-1} (B_{3u}); b) 1001.2 cm^{-1} (B_{1u}); c) 1372.9 cm^{-1} (B_{3u}) d) 1439.8 cm^{-1} (B_{2u}), e) 1458.7 cm^{-1} (A_u) e f) 1466.9 cm^{-1} (B_{1u}).

Verificamos, também, nos outros pontos \vec{k} da zona de Brillouin do PPP (Pbam), quais os valores das frequências associadas aos picos de Infravermelho são descritos pelos modos normais de vibração mostrados nas figuras 5.12a), 5.12b), 5.12c), 5.12d), 5.12e) e 5.12f). Apresentamos, na tabela 5.11, as frequências para estes modos vibracionais em Γ (0,0,0), X (0,0,0.5); Z (0.5,0,0); U (0.5,0,0.5); T (0.5,0.5,0); Y (0,0.5,0); S (0,0.5,0.5); R (0.5,0.5,0.5). Evidenciamos que a direção de crescimento das cadeias poliméricas é $\Gamma \rightarrow X$ e que as direções $\Gamma \rightarrow Z$ e $\Gamma \rightarrow U$ são perpendiculares à esta direção.

Tabela 5.11: Frequências, em cm^{-1} , dos modos normais de vibração, mostrados nas figuras 5.12a) – 5.12f), nos pontos X, Z, U, T, Y, S e R, comparados com os valores em \mathbf{G}

| Frequência |
|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Γ | X | Z | U | T | Y | S | R |
| 798.6 | 840.7 | 796.3 | 840.9 | 801.5 | 802.0 | 750.4 | 750.5 |
| 1001.2 | 995.4 | 1003.4 | 994.4 | 994.1 | 994.1 | 1020.3 | 1020.4 |
| 1372.9 | 1345.6 | 1372.4 | 1346.5 | 1372.4 | 1372.4 | 1355.2 | 1355.2 |
| 1439.8 | 1429.7 | 1443.0 | 1428.4 | 1448.3 | 1448.4 | 1437.8 | 1437.8 |
| 1458.7 | 1430.5 | 1462.8 | 1517.2 | 1456.3 | 1456.4 | 1513.0 | 1512.9 |
| 1466.9 | 1430.5 | 1462.8 | 1517.2 | 1456.3 | 1456.4 | 1513.0 | 1512.9 |

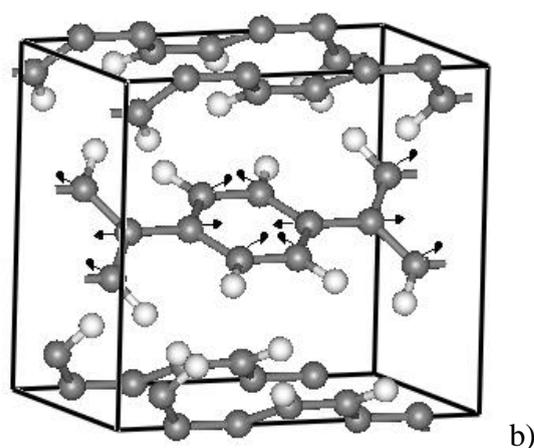
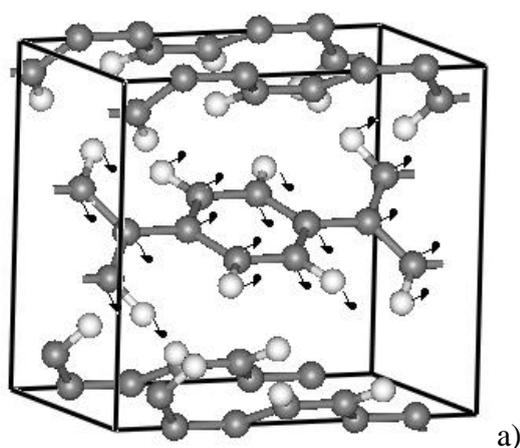
É possível observar que, para os modos vibracionais mostrados nas figuras 5.12b) – 5.12g), há uma pequena dispersão de frequência, abaixo de 3.7%, quando vamos de $\Gamma \rightarrow X$, de $\Gamma \rightarrow Z$, de $\Gamma \rightarrow U$, de $\Gamma \rightarrow T$, de $\Gamma \rightarrow Y$, de $\Gamma \rightarrow S$ e de $\Gamma \rightarrow R$, na ZB do PPP(Pbam). Porém, notamos que o modo vibracional de frequência 798.6 cm^{-1} , mostrado na figura 5.14a), apresenta uma dispersão, de aproximadamente, 6%, quando nos deslocamos de $\Gamma \rightarrow X$, de $\Gamma \rightarrow U$, de $\Gamma \rightarrow S$ e de $\Gamma \rightarrow R$, na ZB. Averiguamos também, que as frequências dos modos vibracionais situados em $\vec{k} = Z, Y, T$ apresentam comportamento semelhante ao observado no ponto Γ . Porém, o comportamento vibracional atribuído aos pontos $\vec{k} = U, S, R$ são similares aos observados em X (direção de crescimento de nossa cadeia polimérica). Assim, observamos que o aumento do comprimento de conjugação, neste caso, afeta o comportamento dos modos vibracionais nos pontos X, U, S e R. Entretanto, a interação entre cadeias, quando seguimos as direções $\Gamma \rightarrow Z$, $\Gamma \rightarrow T$ e $\Gamma \rightarrow Y$ da zona de Brillouin,

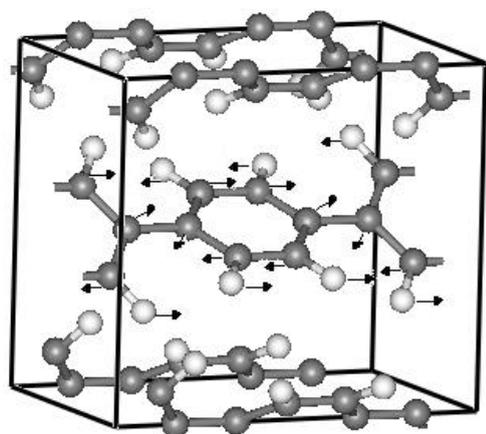
interferem menos nos modos vibracionais se comparado com as direções $\Gamma \rightarrow X$, $\Gamma \rightarrow S$ e $\Gamma \rightarrow R$.

Nas figuras 5.13a), 5.13b), 5.13c), 5.13d), 5.13e), 5.13f), 5.13g), 5.13h), 5.13i) e 5.13j), apresentamos os modos normais de vibração que são ativos no Raman e estão mostrados na figura 5.8, do mesmo modo que foi feito para o Infravermelho. Lefrant *et al* [32] observaram, experimentalmente, que a razão das intensidades dos picos situados em 1280 cm^{-1} e 1220 cm^{-1} , estava relacionada diretamente com o tamanho de conjugação das cadeias poliméricas de PPP. Acreditamos que esta dependência com o aumento do tamanho de conjugação tenha relação direta com o deslocamento atômico associados aos átomos de carbono da posição “*para*”, como constatamos através da observação dos modos vibracionais mostrados nas figuras 5.13e) e 5.13f). Baseados em relatos da literatura, vários modelos VFF tentaram, mas falharam, na reprodução destes modos. Entretanto, nossos cálculos em cadeias poliméricas de PPP, na simetria P_{6h} , reproduzem ambos os modos com boa concordância com os resultados experimentais e teóricos [32, 81].

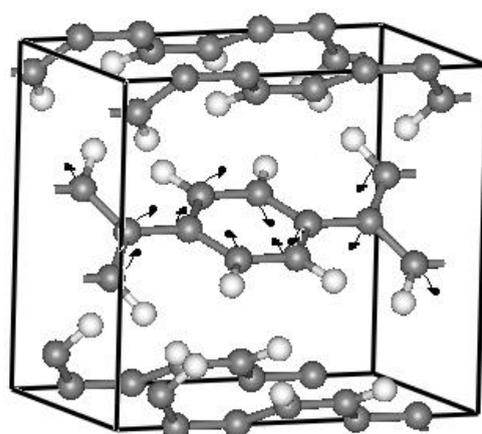
O modo normal em 5.13a), com frequência 419.0 cm^{-1} , de simetria B_{2g} , mostra o “estiramento” e “dobra” das ligações C – C das posições “*orto*”, “*meta*” e “*para*” em direções opostas à do plano definido pelos radicais de fenil; o modo normal mostrada em 5.13b), com frequência 620.5 cm^{-1} , de simetria B_{3g} , mostra um movimento tipo respiração, no qual observamos o estiramento das ligações C – C, das posições “*orto*”, “*para*” e “*meta*”, do radical de fenil. Para o modo normal apresentado em 5.13c), com frequência 799.1 cm^{-1} , de simetria A_g , notamos o deslocamento das ligações C – C das posições “*orto*” e “*meta*”, em direções opostas à do plano definido pelos radicais de fenil, sendo acompanhadas pelas ligações C- C das posições “*para*”. O modo normal em 5.13d), com frequência 1007.1 cm^{-1} , de simetria $A_g \oplus B_{1g}$, apresenta um movimento, para fora do plano dos radicais de fenil, da ligação C – C, da posição “*para*”, resultando no deslocamento das ligações C – C das posições “*orto*” e “*meta*”, em direções opostas à do plano definido pelos radicais de fenil; o modo normal de vibração mostrado em 5.13e), com frequência 1176.5 cm^{-1} , de simetria A_g , apresenta um deslocamento dos átomos de carbono, que formam a ligação C – C, da posição “*para*”, em direções não-planares opostas, provocando um deslocamento das ligações C – C, das posições “*orto*” e “*meta*”, para fora do plano definido pelos radicais de fenil. O modo normal em 5.13f), com frequência 1274.6 cm^{-1} , de simetria

B_{2g} , mostra o “estiramento” e “aproximação” entre os átomos de carbono que formam a ligação C – C, da posição “*para*”, provocando o mesmo movimento nas ligações das posições “*orto*” e “*meta*”; o modo vibracional mostrado em 5.13g), com frequência 1276.6 cm^{-1} , de simetria B_{2g} , apresenta movimento longitudinal da ligação C – C entre os radicais de fenil, que tendem a provocar o deslocamento aplanar dos átomos de carbono das posições “*orto*” e “*meta*” deste radical. Para o modo apresentado em 5.13h), com frequência 1278.8 cm^{-1} , de simetria B_{2g} , notamos o mesmo deslocamento das ligações C – C da posição “*para*”, que descrevemos para o modo 1276.6 cm^{-1} , mas não exibe deslocamento significativo das ligações C – C das posições “*orto*” e “*meta*”. O modo normal em 5.13i), com frequência 1581.8 cm^{-1} , de simetria B_{1g} , apresenta o movimento assinalado pelo estiramento e dobra das ligações C – C das posições “*orto*”, “*para*” e “*meta*”, provocando o deslocamento, em direções opostas ao plano definido pelo radical de fenil, das ligações C – C. Finalmente, o modo normal de vibração em 5.13j), com frequência 1583.7 cm^{-1} , de simetria B_{2g} , apresenta movimento de “dilatação” e “contração” das ligações C – C, das posições “*meta*” e “*orto*”, enquanto a ligação C – C da posição “*para*”, apresenta estiramento.

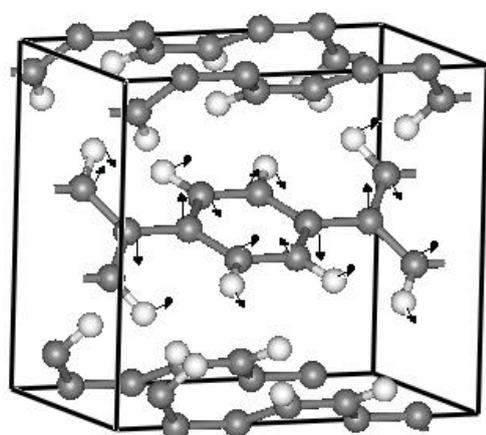




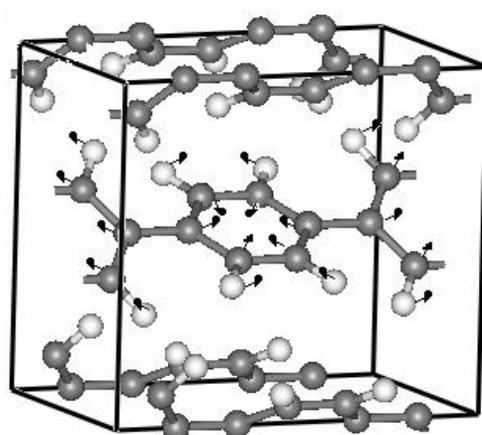
c)



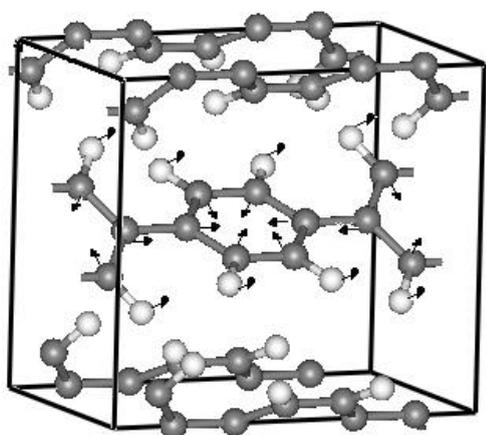
d)



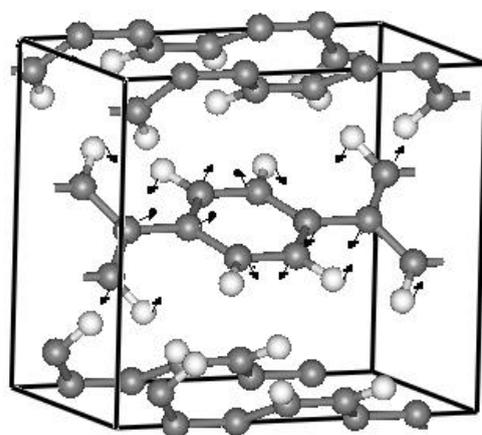
e)



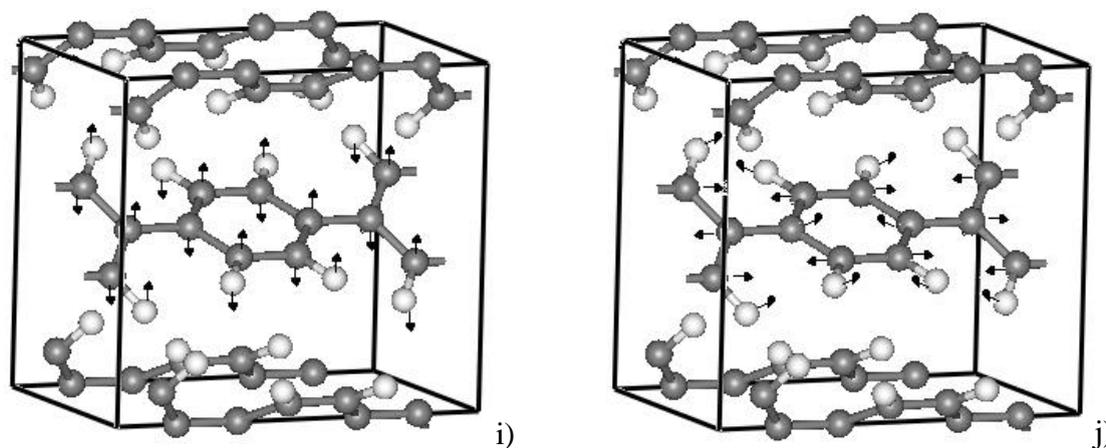
f)



g)



h)



Figuras 5.13: a) 419.0 cm^{-1} (B_{2g}); b) 620.5 cm^{-1} (B_{3g}); c) 799.1 cm^{-1} (A_g); d) 1007.1 cm^{-1} (modo de simetria degenerada $A_g + B_{1g}$); e) 1176.5 cm^{-1} (A_g); f) 1274.6 cm^{-1} (B_{2g}) g) 1276.6 cm^{-1} (B_{2g}); h) 1278.8 cm^{-1} (B_{2g}); i) 1581.8 cm^{-1} (B_{1g}) e j) 1583.7 cm^{-1} (B_{2g}).

Semelhante ao que fizemos para os picos de Infravermelho, averiguamos quais os valores das frequências associadas aos picos de Raman, cujo o deslocamento dos átomos foi mostrado nas figuras 5.13a), 5.13b), 5.13c), 5.13d), 5.13e), 5.13f), 5.13g), 5.13h), 5.13i) e 5.13j), nos outros pontos \vec{k} da zona de Brillouin do PPP ($Pbam$). Os nossos resultados estão resumidos na tabela 5.12, onde apresentamos as frequências para estes modos vibracionais em Γ (0,0,0), X (0,0,0.5); Z (0.5,0,0); U (0.5,0,0.5); T (0.5,0.5,0); Y (0,0.5,0); S (0,0.5,0.5); R (0.5,0.5,0.5). Lembramos que a direção de crescimento das cadeias poliméricas é $\Gamma \rightarrow X$ e que as direções $\Gamma \rightarrow Z$ e $\Gamma \rightarrow U$ são perpendiculares à esta direção.

Para os modos vibracionais mostrados nas figuras 5.13b), 5.13d), 5.13e), 5.13f), 5.13g), 5.13h), 5.13i) e 5.13j), há uma pequena dispersão de frequência, abaixo de 4.5%, quando vamos de $\Gamma \rightarrow X$, de $\Gamma \rightarrow Z$, de $\Gamma \rightarrow U$, de $\Gamma \rightarrow T$, de $\Gamma \rightarrow Y$, de $\Gamma \rightarrow S$ e de $\Gamma \rightarrow R$, na ZB do PPP($Pbam$). Porém, notamos que o

- i) modo vibracional, cuja frequência é 419.0 cm^{-1} , mostrado na figura 5.15a), apresenta uma dispersão, de aproximadamente, 8.4%, quando nos deslocamos de $\Gamma \rightarrow T$ e de $\Gamma \rightarrow Y$, na ZB e que
- ii) modo vibracional de frequência 799.1 cm^{-1} , mostrado na figura 5.15c), apresenta uma dispersão, de aproximadamente, 6.1%, quando nos deslocamos de $\Gamma \rightarrow S$ e de $\Gamma \rightarrow R$, na ZB.

Tabela 5.12: Frequências, em cm^{-1} , dos modos normais de vibração, mostrados nas figuras 5.13a) – 5.13j), nos pontos X, Z, U, T, Y, S e R, comparados com os valores em **G**

| Frequência |
|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Γ | X | Z | U | T | Y | S | R |
| 419.0 | 427.1 | 421.2 | 427.9 | 383.9 | 383.9 | 431.0 | 431.0 |
| 620.5 | 635.9 | 620.2 | 635.6 | 622.7 | 622.7 | 649.3 | 649.3 |
| 799.1 | 823.7 | 796.3 | 820.1 | 801.5 | 802.0 | 750.4 | 750.5 |
| 1007.1 | 1039.5 | 1007.0 | 1037.8 | 998.9 | 998.9 | 1017.1 | 1017.1 |
| 1176.5 | 1177.6 | 1178.2 | 1173.7 | 1158.6 | 1158.4 | 1157.5 | 1157.7 |
| 1274.6 | 1274.3 | 1274.4 | 1273.3 | 1294.0 | 1294.0 | 1294.0 | 1293.9 |
| 1276.6 | 1275.7 | 1277.7 | 1274.3 | 1301.7 | 1301.8 | 1292.1 | 1292.1 |
| 1278.8 | 1272.9 | 1289.9 | 1273.3 | 1299.8 | 1299.7 | 1292.1 | 1292.1 |
| 1581.8 | 1610.8 | 1580.1 | 1510.1 | 1576.8 | 1576.8 | 1607.2 | 1607.3 |
| 1583.7 | 1565.5 | 1584.0 | 1565.8 | 1583.5 | 1583.5 | 1564.5 | 1564.5 |

Verificamos que o comportamento dos modos vibracionais mostrados nas figuras 5.13a) - 5.13j), nos pontos \vec{k} da zona de Brillouin do PPP, é semelhante ao observado para os modos ativos no Infravermelho. Ou seja, notamos que o aumento do comprimento de conjugação afeta o comportamento dos modos vibracionais nos pontos X, U, S e R. Entretanto a interação entre cadeias, quando seguimos as direções $\Gamma \rightarrow Z$, $\Gamma \rightarrow T$ e $\Gamma \rightarrow Y$ da zona de Brillouin, interfere menos nos modos vibracionais se comparado com as direções $\Gamma \rightarrow X$, $\Gamma \rightarrow S$ e $\Gamma \rightarrow R$. Assim, podemos afirmar que, de modo geral, as frequências dos modos vibracionais situados em $\vec{k} = Z, Y, T$ apresentam comportamento semelhante ao observado no ponto Γ . Ao passo que o comportamento vibracional atribuído aos pontos $\vec{k} = U, S, R$ são similares aos observados em X (direção de crescimento de nossa cadeia polimérica).

5.2-a.1) Efeito do Aumento do Comprimento de Conjugação e da Interação entre Cadeias nos Modos Vibracionais: PPP (simetria Pbam)

Discutiremos, agora, qual é o efeito da interação entre cadeias sobre os modos normais de vibração das cadeias isoladas de PPP. Não há registros na literatura, de trabalhos que descrevam a relação de dispersão de fônons para cadeias poliméricas tridimensionais de PPP. Os dados experimentais disponíveis limitam-se a espectroscopia no Infravermelho e de ressonância Raman, que detectam frequências de vibração no ponto Γ da ZB. Os cálculos teóricos descritos na literatura só foram realizados para cadeias isoladas de PPP. Mas, as propriedades vibracionais do material tridimensional são bem descritas por modelos unidimensionais, ou não? Para elucidar tal questão, comparamos os modos vibracionais calculados para as cadeias poliméricas tridimensionais e para as cadeias isoladas de PPP, no ponto Γ , no ponto X (para o PPP em sua forma polimérica) e no ponto Z (cadeias isoladas de PPP). Reunimos, na tabela 5.13, a comparação entre as frequências que estão associadas aos mesmos modos normais de vibração no ponto Γ , calculadas para as cadeias tridimensionais (simetria Pbam) e para as cadeias isoladas de PPP. Incluímos também, a simetria destes modos vibracionais, no ponto Γ .

Da tabela 5.13, observamos que as frequências em Γ , associadas às cadeias isoladas de PPP, descrevem satisfatoriamente os modos normais de vibração no polímero. As maiores diferenças são de, respectivamente, 9.4% para o modo de simetria B_{3g} , cuja frequência, no polímero, é 228.6 cm^{-1} e, aproximadamente 6% para o modo de simetria B_{3u} , cuja frequência, no polímero, situa-se em 135.2 cm^{-1} . Para os outros modos vibracionais, as diferenças estão abaixo de 3%.

Porém, ao compararmos as frequências de vibração no ponto Z (0,0,0.5) das cadeias isoladas de PPP com as frequências dos modos normais de vibração na direção de crescimento das cadeias poliméricas, ou seja, na direção $\Gamma \rightarrow X$, observamos que a diferença é da ordem de 24%, para o modo normal de vibração de frequência 55.2 cm^{-1} do polímero. Na tabela 5.14, onde comparamos os modos vibracionais do polímero (em X) com os da

cadeias isoladas (em Z), observamos que, para os demais modos vibracionais, as diferenças não ultrapassam 6.1%.

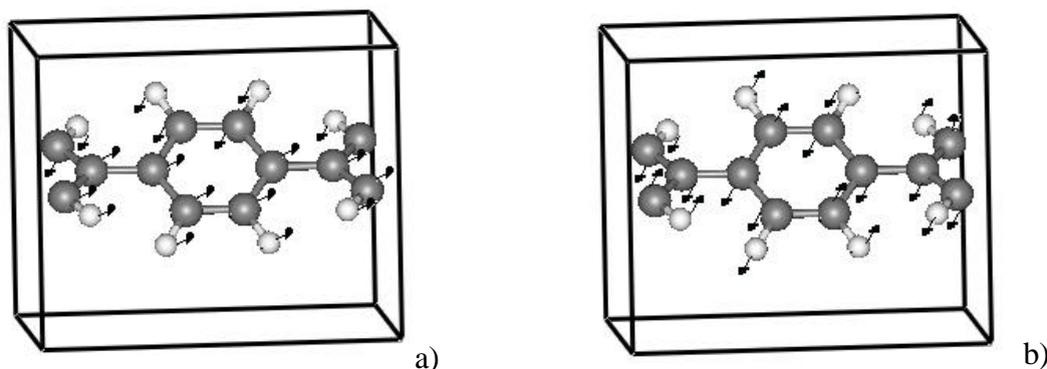
Tabela 5.13: Comparação entre as frequências calculadas para os mesmos modos normais de vibração no PPP (simetria P_{bam}) e as cadeias isoladas de PPP no ponto G

Simetria	PPP (Pbam)	Cadeia isolada	Simetria	PPP (Pbam)	Cadeia isolada
A_g	96.3	95.5	$A_g \oplus B_{1g}$	1007.2	1012.0
B_{3u}	135.1	143.7	A_u	1034.7	1037.6
B_{2g}	147.6	143.9	B_{3u}	1092.5	1095.8
B_{3g}	228.6	209.0	B_{2u}	1097.7	1121.4
B_{3u}	319.9	309.6	A_g	1158.5	1155.2
A_u	406.7	404.4	A_g	1176.5	1168.7
B_{1u}	407.3	415.4	B_{3g}	1274.2	1274.0
B_{2g}	423.0	426.2	B_{2g}	1278.8	1278.6
B_{3u}	459.5	462.8	B_{3u}	1291.9	1295.3
B_{3g}	485.9	490.0	B_{1u}	1305.5	1297.2
A_u	563.8	555.9	B_{1g}	1324.5	1326.8
B_{3u}	562.5	565.3	B_{3u}	1372.9	1375.4
B_{1g}	609.3	610.1	B_{3u}	1444.9	1441.6
B_{3g}	620.5	622.4	B_{2u}	1447.5	1443.0
B_{2g}	650.8	650.6	B_{1u}	1466.9	1468.4
B_{3g}	725.3	731.3	A_u	1545.4	1540.0
B_{2g}	770.4	772.9	B_{1u}	1548.3	1547.6
B_{2u}	793.7	794.6	B_{3g}	1584.2	1591.2
A_g	799.1	802.8	B_{1g}	1637.1	1591.5
A_g	818.4	819.6	A_g	1642.4	1642.8
A_g	820.6	820.5	$A_u \oplus B_{3g}$	3064.2	3065.0
B_{2u}	861.2	864.9	A_g	3067.9	3067.4
B_{2g}	945.9	945.3	B_{2u}	3065.9	3073.9
B_{3g}	958.7	958.3	B_{3u}	3074.6	3075.3
B_{1u}	960.6	958.8	B_{2u}	3073.6	3081.1
A_u	963.0	961.2	B_{1g}	3067.6	3081.7
A_u	988.7	992.7	B_{3u}	3065.5	3087.3
A_u	1005.4	1010.2	B_{1g}	3076.7	3089.7

Tabela 5.14: Comparação entre as frequências calculadas para os mesmos modos normais de vibração no PPP (simetria Pbam) e as cadeias isoladas de PPP para a direção de crescimento das cadeias.

PPP (Pbam)	Cadeia isolada	PPP (Pbam)	Cadeia isolada	PPP (Pbam)	Cadeia isolada
55.2	42.0	816.9	814.0	1307.6	1306.2
70.2	65.9	807.9	814.7	1347.6	1349.7
105.5	99.6	842.4	841.6	1347.5	1350.7
293.5	291.1	840.7	843.5	1425.6	1426.0
290.5	295.3	956.5	950.7	1427.1	1426.5
308.3	312.8	946.4	950.7	1513.7	1512.7
357.7	343.6	946.4	959.0	1518.8	1520.4
409.1	410.6	963.6	960.3	1569.7	1573.2
408.6	412.2	995.4	1000.9	1566.0	1573.5
427.1	426.9	997.0	1002.7	1610.4	1617.0
430.9	429.7	1021.0	1027.6	1612.9	1617.3
535.7	539.4	1039.5	1040.2	3060.1	3066.1
535.4	540.6	1111.8	1105.9	3069.2	3068.5
635.2	636.8	1112.9	1108.5	3073.4	3072.8
635.9	637.3	1118.7	1116.6	3070.9	3073.5
737.4	737.0	1169.9	1167.6	3072.8	3082.3
737.8	738.2	1272.9	1270.9	3072.7	3082.8
739.9	738.4	1272.0	1272.9	3074.5	3087.0
739.9	742.3	1289.7	1291.7	3074.6	3089.2

Verificamos ainda, que não há, no ponto X, para as cadeias poliméricas modos vibracionais cujos deslocamentos dos átomos sejam semelhantes aos modos localizados em 57.2 cm^{-1} e 86.7 cm^{-1} para as cadeias isoladas, cujos os modos normais de vibração estão mostrados nas figuras 5.14a) e 5.14b).



Figuras 5.14): Modos normais de vibração de frequências: a) 57.2 cm^{-1} e b) 86.7 cm^{-1} para as cadeias isoladas de PPP, no ponto Z.

Baseados nas discussões realizadas nas seções 4.2a) e 5.2a), concluímos que as relações de dispersão obtidas, tanto para as cadeias isoladas, quanto para o PPP (Pbam), são caracterizados por “*gaps*” de frequências. Tendo por objetivo analisar se estes “*gaps*” sofrem alterações, em tamanho e localização, quando a interação entre as cadeias de PPP é introduzida no cálculo, mostramos na figura 5.15, a superposição da relação de dispersão das cadeias isoladas de PPP (linhas pontilhadas azuis) com a curva de dispersão de fônons do polímero na simetria Pbam (linhas sólidas em vermelho) para a direção de crescimento das cadeias poliméricas, $\Gamma \rightarrow X$ e $\Gamma \rightarrow Z$, nas cadeias isoladas. Nós excluímos, desta relação de dispersão os modos referentes às vibrações C – H, situados entre, aproximadamente 3054 cm^{-1} e 3090 cm^{-1} , a fim de mostrarmos alguns detalhes do espectro de fônons de ambas as estruturas localizadas abaixo de 1645 cm^{-1} .

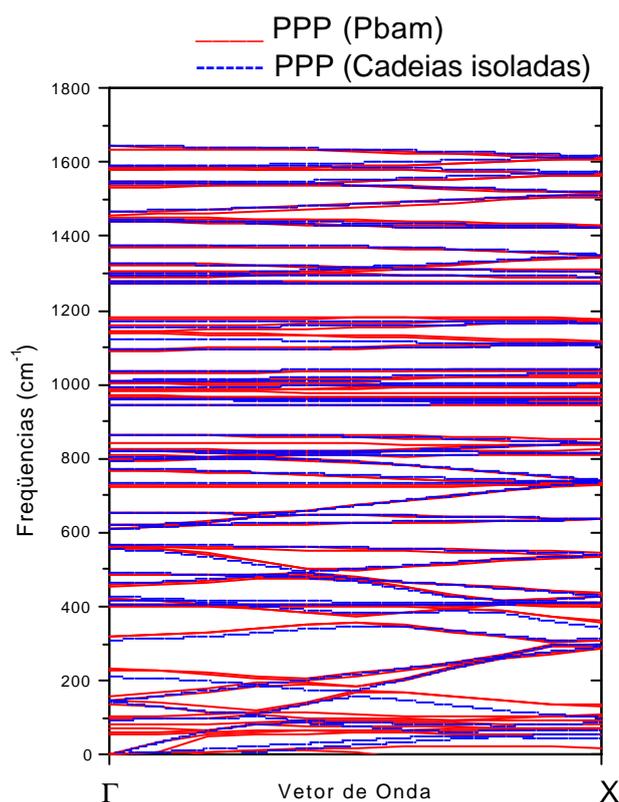


Figura 5.15: Relação de dispersão para PPP sobreposta às cadeias isoladas, para a direção $\Gamma \rightarrow X$ (polímero) e $\Gamma \rightarrow Z$ (cadeia isolada).

Da figura 5.15, notamos que a aproximação das cadeias isoladas descreve convenientemente as propriedades vibracionais do PPP, tanto para a direção de crescimento das cadeias, como também para o ponto Γ [101]. Observamos, inclusive, que este modelo é capaz de descrever, com eficiência, os “*gaps*” de frequências que aparecem na direção $\Gamma \rightarrow X$, que é constatado através da comparação entre as linhas sólidas em vermelho (representando a dispersão de fônons para o polímero) e as linhas tracejadas em azul (representando a relação de dispersão de fônons para as cadeias isoladas).

5.2-b) Propriedades Vibracionais – PPV ($P2_1/c$)

Analogamente ao caso dos modos vibracionais do PPP, após determinarmos a configuração de equilíbrio estático (ou seja, os seus aspectos estruturais) do PPV, na simetria $P2_1/c$, usamos a Teoria da Perturbação Adiabática do Funcional Densidade (DFPT) [40, 41], segundo a metodologia descrita no capítulo dois, para determinarmos suas propriedades dinâmicas. Neste caso, como nossa célula unitária é formada por 16 átomos de carbono e 12 átomos de hidrogênio, temos 84 modos normais de vibração para cada vetor de onda. Destes, 81 são ópticos e três são acústicos, que, em Γ , se tornam movimentos de translação. Segundo a Teoria de Grupos, o grupo espacial $P2_1/c$, apresenta, no ponto Γ , a simetria C_{2h} , cuja a tabela está mostrada no Apêndice B. Assim, os 84 modos vibracionais em Γ são classificados de acordo como mostrado na tabela 5.15. Identificamos também sete modos vibracionais degenerados que são classificados como uma superposição dos modos de simetrias A_g , A_u , B_g e B_u .

Semelhante ao que discutimos para o PPP, pela quantidade de modos vibracionais exibidos por esta estrutura, mostramos, na tabela 5.16, apenas as frequências dos modos vibracionais com força de oscilador não nula, no ponto Γ . Lembramos que estes modos são ativos no Infravermelho, conforme as regras de seleção descritas no Apêndice B e baseados nas discussões sobre força de oscilador realizadas nas seções 4.2-a), 4.2-b) e 5.2-a).

Tabela 5.15: Classificação dos modos vibracionais para o PPV ($P2_1/c$), no ponto \mathbf{G} de acordo com a representação irredutível do grupo C_{2h} , cuja tábua de caracteres é mostrada no Apêndice B.

Simetria dos Modos	Número de Modos
A_g	20
B_g	20
A_u	19
B_u	18
$A_g \oplus B_g$	2
$A_u \oplus B_u$	2
$2B_u \oplus 1A_u$	3

Tabela 5.16: Frequência (ν), em cm^{-1} , para o PPV ($P2_1/c$) dos modos de força de oscilador não nula (oscillator strenght) em $\vec{k} = 0$.

Modos	ν	Modos	ν
A_u	46.4	A_u	1098.7
B_u	61.7	B_u	1100.3
A_u	220.6	A_u	1206.8
A_u	397.6	B_u	1208.1
B_u	431.3	B_u	1315.2
A_u	432.4	A_u	1316.9
B_u	540.1	B_u	1389.9
A_u	542.8	A_u	1390.6
B_u	807.9	B_u	1471.0
B_u	830.4	A_u	1474.6
A_u	832.5	B_u	1535.7
A_u	936.7	B_u	3021.3
B_u	939.2	B_u	3021.7
B_u	957.8	$A_u \oplus B_u$	3039.8
B_u	992.5	B_u	3053.7
A_u	993.1	A_u	3055.3

Conforme descrito na seção 5.2-a) para o PPP (Pbam), apresentamos, nas figuras 5.16 e 5.17, os espectros experimentais de Infravermelho obtido por A. Sakamoto *et al* [90] e I. Orion *et al* [89] para filmes poliméricos de PPV, comparados com os resultados de picos que têm força de oscilador não nula, no ponto Γ , obtidos em nossos cálculos. Lembramos que a figura 5.17 o espectro de Infravermelho é polarizado e foi obtido a 300 K. Em a) para a luz com polarização paralela e em b) para a polarização perpendicular à direções de "stretching", respectivamente. Lembramos que semelhante ao que descrevemos

na seção anterior, também aqui, os picos em preto foram identificados por A. Sakamoto *et al.*, e por I. Orion *et al.*, e estão em boa concordância (diferenças abaixo de 3.6%) com os nossos resultados, que mostrados em vermelho e entre parêntesis. Os picos em azul se referem a modos vibracionais que identificamos, em nossos cálculos, como ativos no Raman e não no Infravermelho, contrário ao encontrado por A. Sakamoto *et al.* Provavelmente estes modos vibracionais foram ativados por defeitos nos filmes poliméricos de PPV, utilizados na obtenção destes espectros. Além disto, identificamos, em nossos cálculos, alguns picos que não foram identificados por I. Orion *et al.*, através da comparação entre os modos normais de vibração de simetria “ímpar”, em Γ , e o espectro mostrado na figura 5.17, de maneira análoga ao que foi feito para o PPP. Evidenciamos ainda que os nossos resultados para os picos de maior força de oscilador, listados na tabela 5.16, estão em boa concordância com os picos mais intensos, medidos por A. Sakamoto *et al.* e I. Orion *et al.*

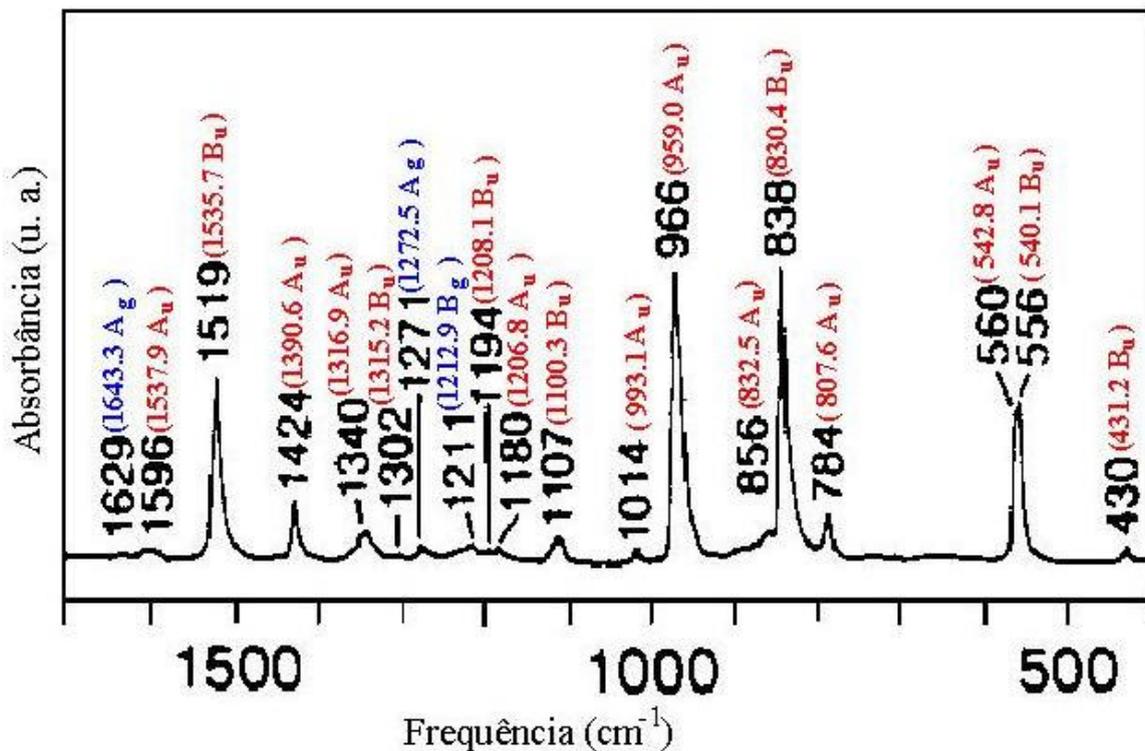


Figura 5.16: Espectro experimental de Infravermelho obtido para o PPV. Os picos em vermelho foram identificados por nós, através de comparação com os modos normais listados na tabela 5.16. Os picos em azul referem-se a modos vibracionais que identificamos como sendo ativos no Raman.

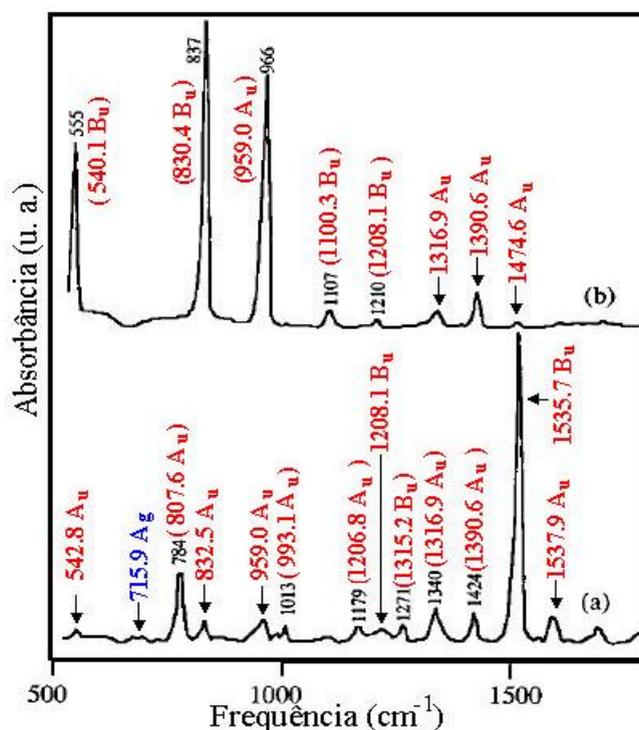


Figura 5.17: Espectro experimental de Infravermelho polarizado, obtido para o PPV. Para a polarização paralela (a) e para a polarização perpendicular (b) à direção de "stretching". Os picos em vermelho foram identificados por nós, através de comparação com os modos normais listados na tabela 5.16. Os picos em azul referem-se a modos vibracionais que identificamos como sendo ativos no Raman.

Semelhante ao que fizemos para o espectro de Infravermelho, nas figuras 5.18, 5.19, e 5.20, apresentamos os espectros experimentais de Raman para o PPV, obtidos por A. Sakamoto *et al*, por I. Orion *et al*, e por E. Mulazzi e colaboradores [30]. Os picos em preto foram identificados por A. Sakamoto *et al*, por I. Orion *et al* e por E. Mulazzi e colaboradores e estão em boa concordância (diferenças abaixo de 7%) com os nossos resultados para os modos normais de vibração, de simetria "par", que identificamos em Γ , também mostrados em vermelho e entre parêntesis. Identificamos também, em nossos cálculos das propriedades dinâmicas do PPV ($P2_1/c$), alguns picos que não foram identificados por I. Orion *et al* e por E. Mulazzi e colaboradores, através da comparação entre o espectro de Raman, mostrado nas figuras 5.19 e 5.20 e os nossos resultados para os modos normais de vibração do PPV.

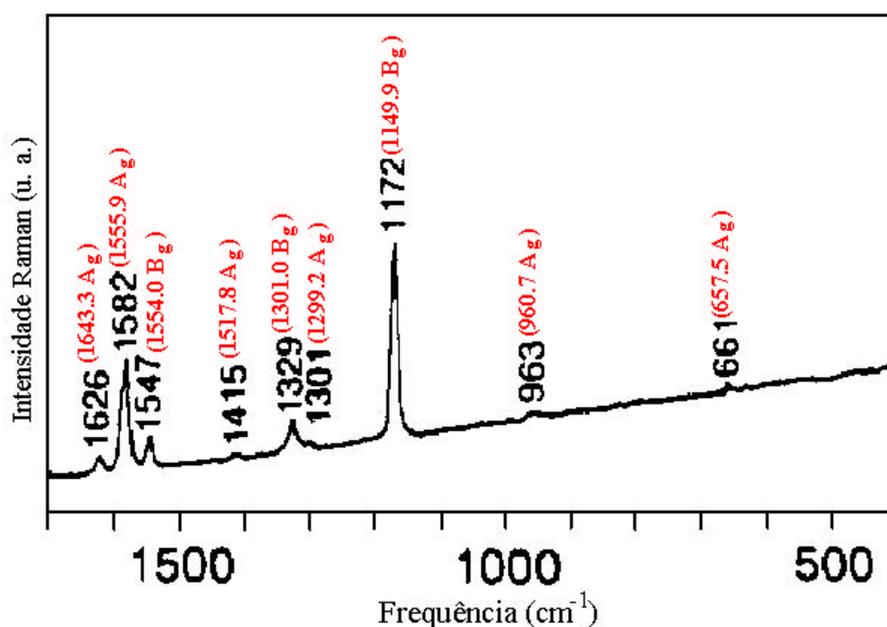


Figura 5.18: Espectro experimental Raman, obtido para o PPV. Os picos em vermelho foram identificados em nossos cálculos e os picos em preto foram relatados por A. Sakamoto et al.

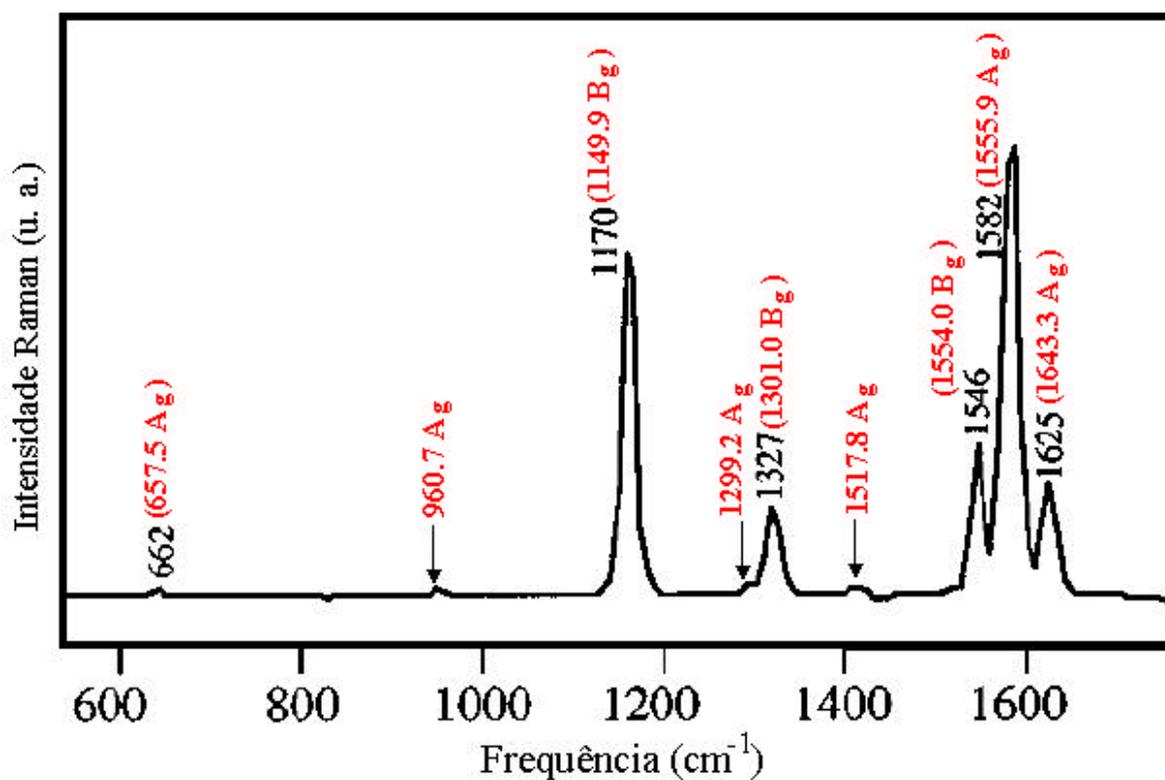


Figura 5.19: Espectro experimental Raman, obtido para o PPV. Os picos em vermelho foram identificados em nossos cálculos e os picos em preto foram relatados por I. Orion et al.

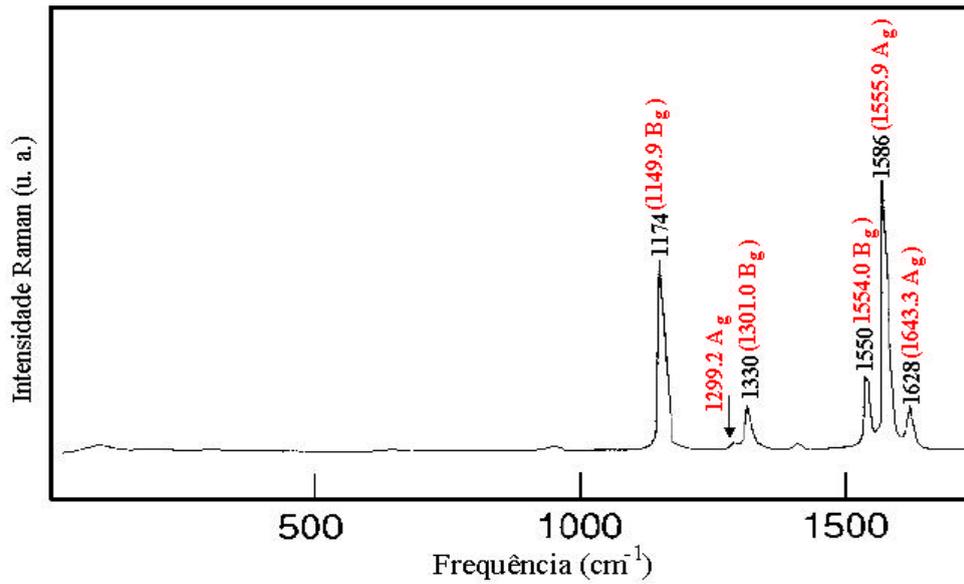


Figura 5.20: Espectro experimental Raman, obtido para o PPV. Os picos em vermelho foram identificados em nossos cálculos e os picos em preto foram relatados por E. Mulazzi et al.

As relações de dispersão dos fônons e a densidade de estados vibracionais (D.E.V.) para o PPV, na simetria $P2_1/c$, em duas regiões distintas da zona de Brillouin deste material são apresentadas nas figuras 5.21 e 5.22. Na figura 5.21, a relação de dispersão está relacionada com a região sombreada na zona de Brillouin do PPV, mostrada na figura 5.23a), passando pelos seguintes pontos: $\Gamma \rightarrow P \rightarrow Q \rightarrow X \rightarrow E \rightarrow A \rightarrow \Gamma$, e que contém a direção de crescimento da cadeia polimérica $\Gamma \rightarrow P$. Na figura 5.22, apresentamos a dispersão de fônons que se refere à região sombreada na zona de Brillouin do PPV, mostrada na figura 5.23b) e que passa pelos seguintes pontos: $P \rightarrow \Gamma \rightarrow B \rightarrow D \rightarrow X \rightarrow C \rightarrow Y \rightarrow \Gamma$.

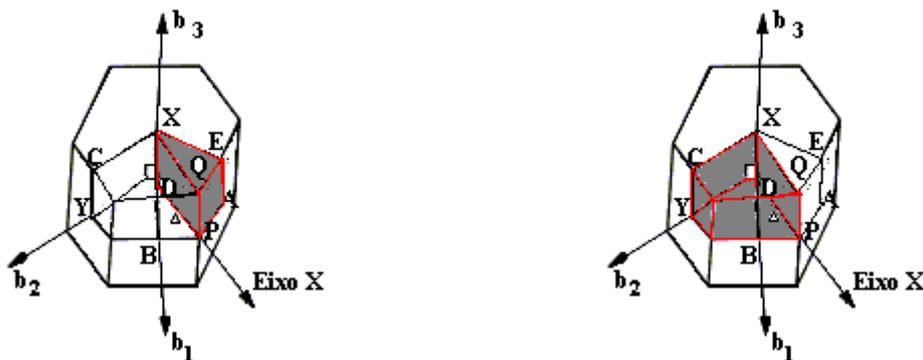


Figura 5.23: Região da zona de Brillouin do PPV, usada para obtenção da dispersão de fônons a) da figura 5.23 e b) da figura 5.24.

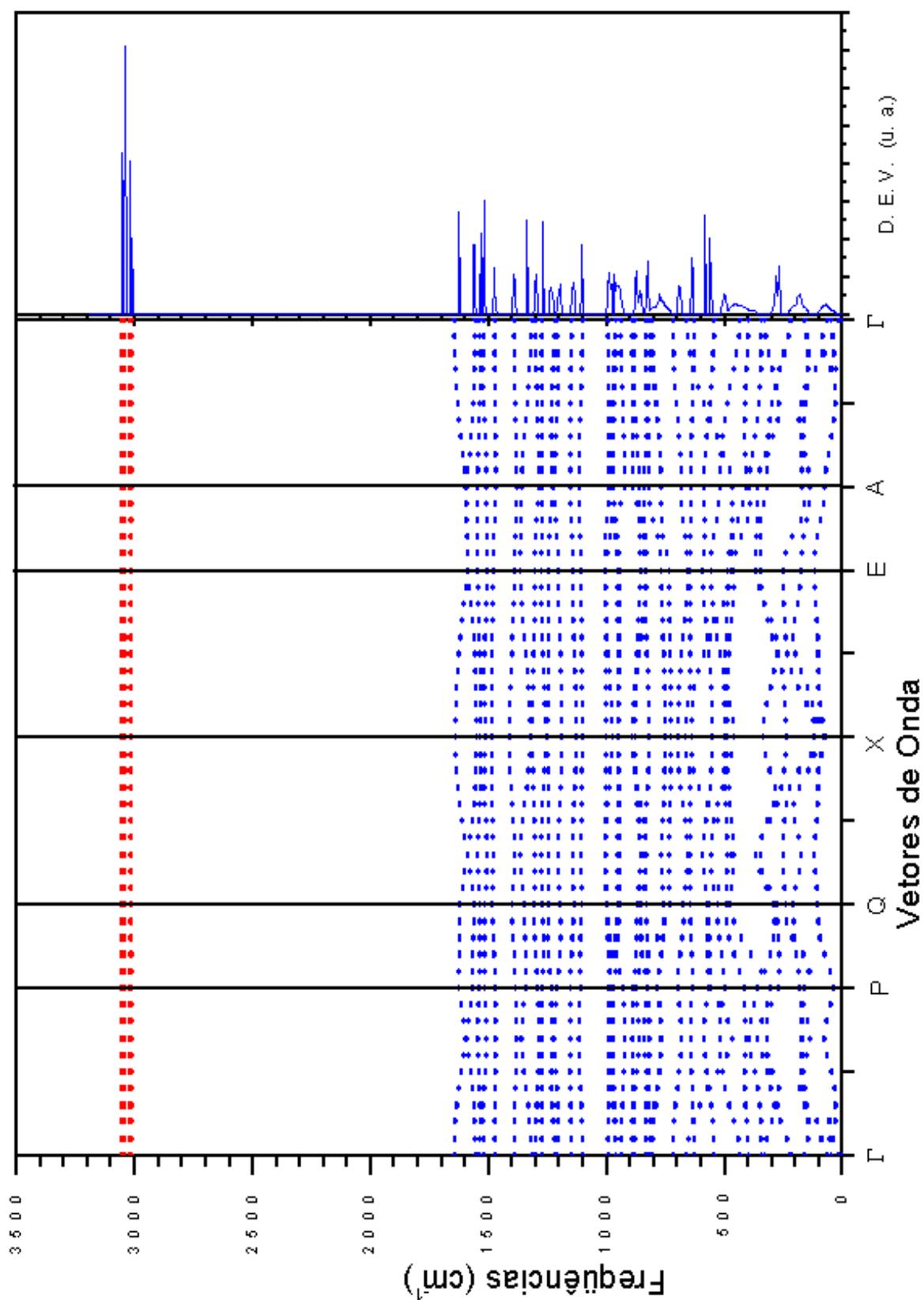


Figura 5.21: Relação de dispersão para PPV, obtida nos seguintes pontos: Γ P Q X E A Γ

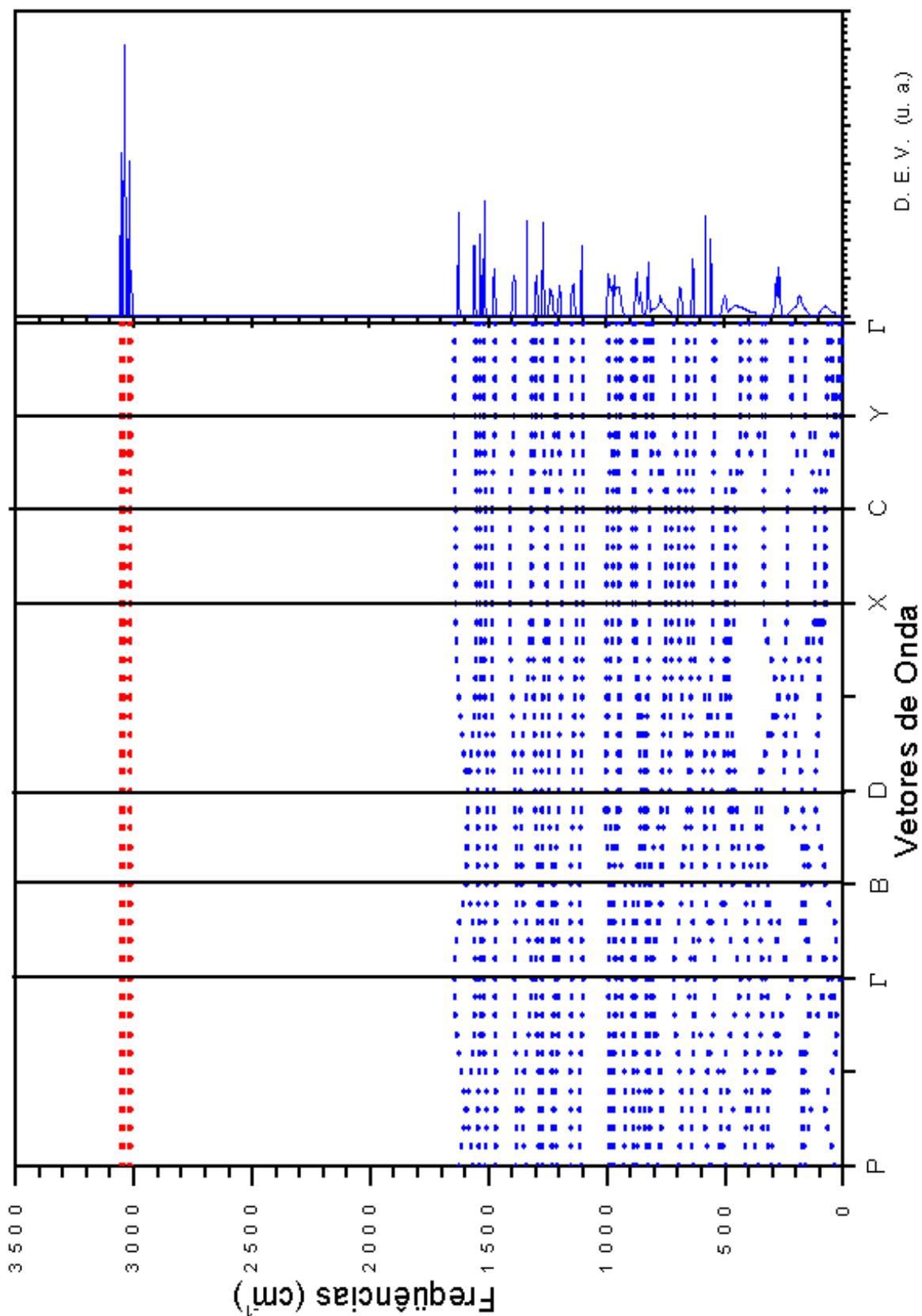
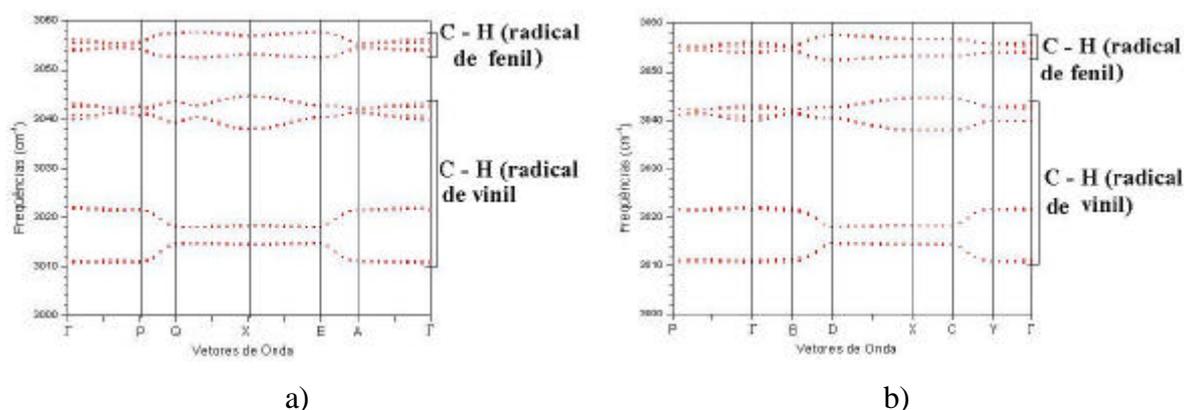


Figura 5.22: Relação de dispersão para PPV, obtida nos seguintes pontos: P @G@B @D @X @C @Y @G

Observamos que, as dispersões de fônons mostradas nas figuras 5.21 e 5.22, também apresentam modos vibracionais localizados, situados no intervalo de 3010 – 3056 cm^{-1} , que são caracterizados por vibrações das ligações C – H. As vibrações das ligações C – H, no radical de vinil, ocorrem em frequências situadas entre 3010 – 3042 cm^{-1} , enquanto que os modos vibracionais com frequências localizadas no intervalo de 3043 – 3056 cm^{-1} , se referem as vibrações das ligações C – H do radical de fenil. Além disto, também verificamos esta mesma característica para as cadeias isoladas de PPV. No PPP, observamos que estas vibrações ocorrem no intervalo de 3054 – 3077 cm^{-1} . Ou seja, averiguamos que a presença do radical de vinil reduz de, aproximadamente, 1.4% ou 44 cm^{-1} os valores das frequências associadas aos modos vibracionais próximos a 3000 cm^{-1} . Notamos ainda que, no PPV, as vibrações das ligações C – H do radical de fenil ocorrem 11 cm^{-1} / 21 cm^{-1} (ou 0.4% / 0.7%) abaixo do valor observado no PPP, para estas vibrações. Nas figuras 5.24a) e 5.24b), apresentamos os detalhes da relação de dispersão de fônons, mostradas nas figuras 5.21) e 5.22), para as frequências dos modos normais de vibração situados entre 3000 – 3060 cm^{-1} .



Figuras 5.24: Relação de dispersão de fônons para o PPV ($P2/c$), apresentadas nas figuras a) 5.21 e b) 5.22, porém, mostrando os detalhes dos modos normais de vibração situados entre 3010 – 3056 cm^{-1} .

Para as cadeias isoladas de PPV, identificamos que os modos vibracionais situados no intervalo de 3026 – 3083 cm^{-1} apresentam, predominantemente, vibrações das ligações C – H. Observamos que o efeito das interações entre as cadeias poliméricas provoca dispersão de, aproximadamente, 27 cm^{-1} para estes modos vibracionais, quando comparamos os resultados dos cálculos realizados para as cadeias isoladas e para as cadeias

poliméricas de PPV. Para os oligômeros de PPV, verificamos que as vibrações das ligações C – H, ocorrem no intervalo de 2960 – 3017 cm^{-1} . Deste modo, o aumento do comprimento de conjugação e a interação entre cadeias poliméricas, provoca uma dispersão de, aproximadamente, 50 cm^{-1} , para estes modos vibracionais, quando comparamos os resultados dos cálculos realizados para os oligômeros e para as cadeias poliméricas de PPV.

As relações de dispersão de fônons, mostradas nas figuras 5.21 e 5.22, apresentam vários “*gaps*” de frequências, em várias regiões da dispersão de fônons. Estes “*gaps*” são observados nos intervalos de 1645 – 3010 cm^{-1} , 1390 – 1474 cm^{-1} , 1150 – 1208 cm^{-1} , 993 – 1100 cm^{-1} e 718 – 807 cm^{-1} . Em contraste com o observado para o PPP (Pbam), nós identificamos a ocorrência destes “*gaps*” na relações de dispersão de fônons, no intervalo de frequência situado entre 3010 – 3056 cm^{-1} . Podemos observar, nas figuras 5.24a) e 5.24b), que estes “*gaps*” de frequências ocorrem em 3022 – 3040 cm^{-1} e 3043 – 3054 cm^{-1} .

Análogo ao observado no PPP, notamos que a lacuna de frequência observada entre 1645 cm^{-1} e 3010 cm^{-1} , parece-nos ser um comportamento característico destes materiais. Identificamos esta referida lacuna nos oligômeros de PPV, cujos resultados expusemos no capítulo 3, na seção 3.3, e também, no espectro de fônons obtidos por DFT/LDA para as cadeias isoladas de PPV (Capítulo 4). Observamos que o efeito das interações entre as cadeias poliméricas provoca dispersão de, aproximadamente, 16 cm^{-1} neste “*gap*” de frequência, quando comparamos os resultados dos cálculos realizados para as cadeias isoladas e para as cadeias poliméricas de PPP. Para os oligômeros de PPP, verificamos que o aumento do comprimento de conjugação e a interação entre cadeias poliméricas, provoca uma dispersão de, aproximadamente, 50 cm^{-1} , para “*gap*” de frequência.

Também averiguamos, nas figuras 5.21 e 5.22, que os modos normais de vibração, nas cadeias poliméricas de PPV, apresentam uma tendência geral em seus comportamentos. Verificamos que as vibrações relacionados com deformações planares, tipo “*stretching*”, apresentam frequências vibracionais mais altas que as vibrações que exibem variações de ângulos e comprimentos de ligação, tipo “*bending*”. Assim, notamos que os modos normais de vibração, cujas as frequências situam-se até, aproximadamente, 718 cm^{-1} , são modos de torções dos radicais de fenil e vinil. Porém, os modos cuja frequência vibracionais situam-se no intervalo de 804 cm^{-1} a 1645 cm^{-1} , se caracterizam por uma combinação de estiramento (“*stretching*”) e dobra dos ângulos (“*bending*”) das ligações. Os modos

vibracionais descritos por movimentos de estiramento (“*stretching*”) dos átomos do radical de vinil, estão localizados no intervalo de frequência de $1520 - 1645 \text{ cm}^{-1}$, enquanto que os modos vibracionais relacionados com deformações não-planares (“*bending*”), deste radical, apresentam frequências abaixo de 1520 cm^{-1} . Evidenciamos ainda que esta tendência geral no comportamentos dos modos normais de vibração, observado em Γ , é semelhante ao comportamento que identificamos nos outros pontos da zona de Brillouin do PPV ($P2_1/c$).

Analogamente ao PPP, utilizamos o método dos tetraedros [100] para obtermos a densidade de estados vibracionais (D.E.V), que está mostrada nas figuras 5.21 e 5.22. Neste caso, foram usados 490 pontos \vec{k} para amostragem da zona de Brillouin do PPV. Na tabela 5.17, apresentamos as frequências vibracionais dos picos da D.E.V., comparadas com os modos normais de vibração e suas respectivas simetrias, no ponto Γ .

Os picos relatados para a D.E.V., na tabela 5.17 que, no ponto Γ , estão relacionados com os modos normais de vibração de simetria “*ímpar*” (ou “*ungerade*”), coincidem com os modos vibracionais que apresentam valores não nulos para a força de oscilador, (que estão descritos na tabela 5.16).

Comparamos, nas tabelas 5.18 e 5.19, as frequências vibracionais associadas a alguns dos modos normais de vibração do PPV ($P2_1/c$), em Γ , com os resultados experimentais tanto de Infravermelho, como de ressonância Raman obtidos por I. Orion *et al* [89], por A. Sakamoto *et al* [90] e por E. Mulazzi *et al* [30], como também com os resultados de cálculos realizados por Capaz e Caldas [33], por I. Orion *et al* [89] e por B. Tian *et al* [92]. Na tabela 5.18, mostramos os modos vibracionais associados com movimentos de torção nas cadeias poliméricas de PPV. As frequências vibracionais referentes a movimentos mistos de variações tanto dos ângulos, quanto dos comprimentos de ligação, são mostradas na tabela 5.19, juntamente com algumas frequências associadas às vibrações das ligações C – H.

Tabela 5.17: Picos da densidade de estados vibracionais (D.E.V.) mostrada nas figuras 5.21 e 5.22.

Picos (D. E. V.) (cm^{-1})	Modos em (cm^{-1})	Simetria
64.06	64.84	A_g
185.79	161.11	A_g
281.88	328.46	B_g
448.45	432.35	A_u
499.70	540.10	B_u
553.18	542.81	A_u
640.64	627.71	$1A_g \oplus 1B_g$
682.28	658.87	B_{3u}
775.17	803.98	B_{2u}
826.43	830.44	B_u
877.68	877.70	A_g
948.15	957.77	B_u
992.99	992.48	B_u
1104.28	1100.32	B_u
1137.14	1146.33	A_g
1194.80	1206.82	A_u
1233.23	1218.12	A_g
1271.67	1272.51	A_g
1303.71	1300.99	B_g
1390.19	1390.60	A_u
1486.93	1474.58	A_u
1516.04	1517.84	A_g
1576.35	1555.94	A_g
1624.18	1643.33	A_g
3030.01	3039.79	$1A_u \oplus 1B_u$

Podemos verificar, das tabelas 5.18 e 5.19, que os nossos resultados estão em boa concordância com os resultados experimentais (diferenças da ordem de 7.5%), enquanto que, para os resultados teóricos de I. Orion *et al* e de B. Tian *et al* a diferença é da ordem de 6.9%.

Tabela 5.18: Comparação das frequências vibracionais, em cm^{-1} , do PPP($P2_1/c$) em **G** e os resultados de espectroscopia Infravermelho e Raman e com dados teóricos.

Simetria	PPV ($P2_1/c$)	Expt. [89]	Expt. [30]	Expt. [90]	Teoria [33]	Teoria [89]	Teoria [92]
B_g	156.7	-	-	-	147	-	-
A_u	220.6	-	-	-	220	-	-
B_g	328.5	327	-	-	310	311	328.1
A_g	329.3	327	-	-	310	311	-
B_u	396.6	-	-	-	390	-	-
A_u	397.6	-	-	-	390	-	-
B_u	431.2	428	-	430	430	425	431.2
A_u	432.4	428	-	430	430	425	431.2
A_u	542.8	-	-	556	532	-	-
$A_g \oplus B_g$	627.7	634	-	-	622	603	619.9
A_g	657.5	662	662	-	659	660	692.3
B_g	658.9	662	662	-	659	-	692.3
B_g	718.1	-	-	-	696	-	771.5

Os cálculos realizados por Capaz e Caldas apresentam diferença de até 6.9% com os nossos resultados. Porém, lembramos que utilizamos, para obtermos os modos normais de vibração, para as cadeias poliméricas de PPV, a Teoria da Perturbação Adiabática do Funcional Densidade e calculamos a Resposta Linear Eletrônica, ao passo que Capaz e Caldas fizeram uso da parametrização DFT/LDA para avaliar diretamente a matriz de constante de força, empregando a técnica da diferença finita.

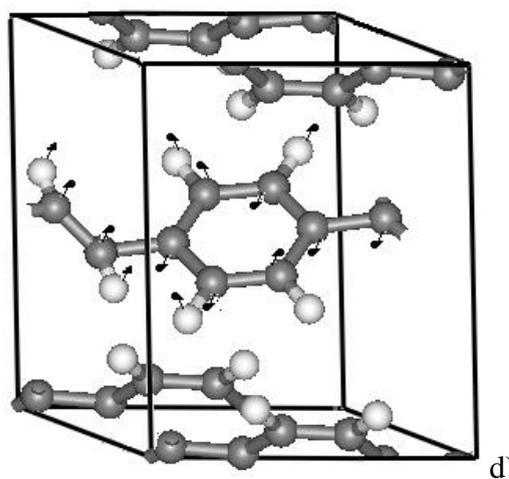
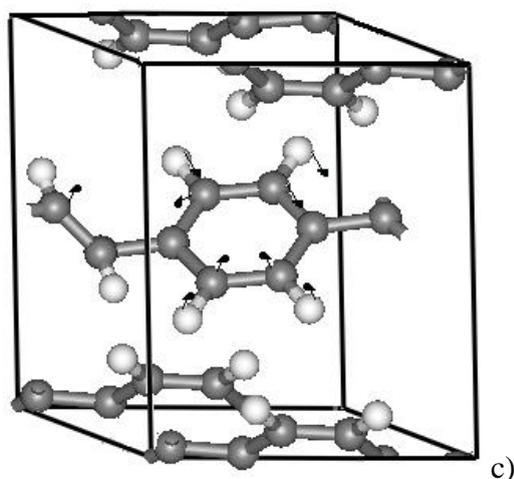
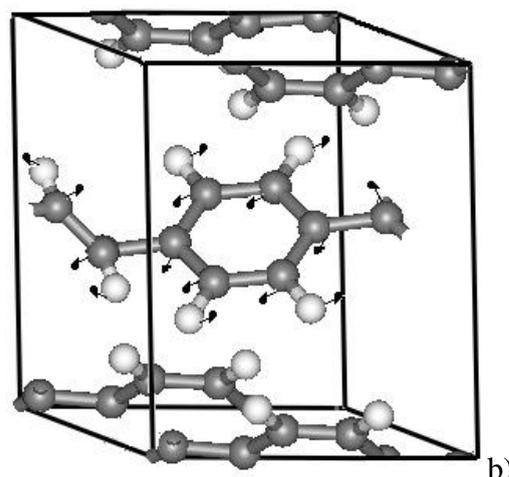
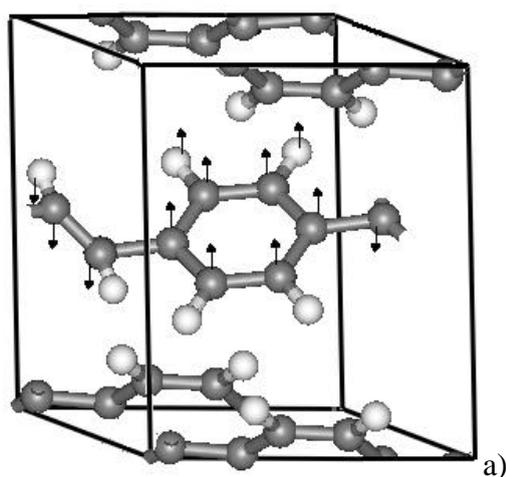
C. A. M. Borges *et al* [21] realizaram um estudo das propriedades ópticas do PPV, como já discutimos nos capítulos três e quatro. Eles afirmaram, baseados em uma análise de Franck – Condon, que a progressão vibrônica deste material (obtida por SSL) pode ser bem descrita pela superposição de três modos, cujas frequências são: 330 cm^{-1} , 1160 cm^{-1} e 1550 cm^{-1} . Observando as tabelas 5.18 e 5.19, localizamos estes modos $329.3 \text{ cm}^{-1} (A_g)$ / $341.0 \text{ cm}^{-1} (A_g)$, $1149.9 \text{ cm}^{-1} (B_g)$ e $1555.9 \text{ cm}^{-1} (A_g)$, que diferem, respectivamente, de 0.2% / 3%, 0.87% e 0.38% dos dados de C. A. M. Borges *et al*. O resultado que obtivemos para o PPV ($P2_1/c$) está em melhor acordo com os resultados de C. A. M. Borges *et al* que o obtido para as cadeias isoladas de PPV.

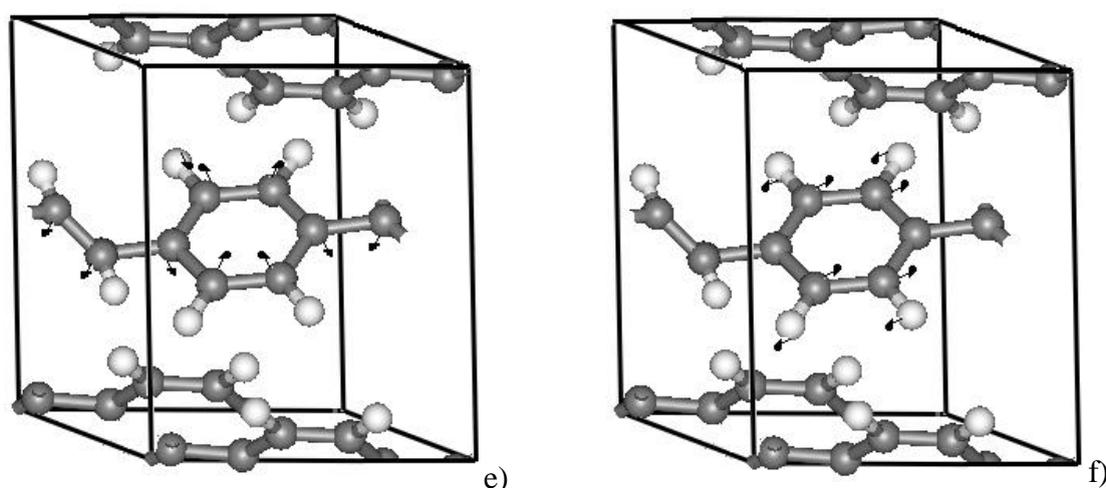
Tabela 5.19: Comparação das frequências vibracionais, em cm^{-1} , do PPP($P2_1/c$) em **Ge** e os resultados de espectroscopia Infravermelho e Raman e com dados teóricos.

Simetria	PPV ($P2_1/c$)	Expt. [89]	Expt. [30]	Expt. [90]	Teoria [33]	Teoria [89]	Teoria [92]
A_g	804.0	-	-	-	785	-	-
A_u	807.6	784	-	784	799	787	-
A_u	832.5	837	-	838	818	-	-
A_g	877.7	-	-	-	853	-	-
A_g	890.5	887	-	963	899	896	-
A_u	936.7	-	-	966	930	-	-
A_u	993.1	1013	-	1014	978	1026	1012.6
B_u	1100.3	1107	-	1107	1076	1117	-
B_g	1149.9	1170	1170	1172	1111	1163	1174.3
B_u	1208.1	1179	-	1194	1187	1181	1174.3
A_u	1206.8	1210	-	1211	1187	1181	1205
A_g	1299.2	1301	-	1301	1262	1295	1303.5
A_g	1272.5	1271	-	1271	1268	1269	1269.3
B_g	1301.0	1329	1327	1329	1274	1330	1330.1
B_u	1316.9	1340	-	1340	1367	1333	1341.1
B_u	1390.6	1424	-	1424	1458	1436	1416.7
A_u	1474.6	1518	-	1519	1485	1516	1528.4
B_g	1554.0	1546	1546	1547	1493	1538	-
A_g	1555.9	1582	1582	1582	1546	1587	1586.7
A_g	1644.9	1625	1625	1626	1635	1636	1629.2
B_g	3056.0	-	-	-	3058	-	3027.9

Apresentamos, nas figuras 5.25a), 5.25b), 5.25c), 5.25d), 5.25e) e 5.25f), os deslocamentos dos átomos associados aos modos normais de vibração ativos no Infravermelho, mostrados nas figuras 5.18 e 5.19. O modo normal em 5.25a), com frequência 431.2 cm^{-1} , de simetria B_u , mostra movimento vibracional caracterizados pelo deslocamento, para fora do plano molecular, do radical de vinil (sem estiramento da ligação $C = C$) e fenil, em direções opostas; a vibração mostrada em 5.25b), com frequência 832.5 cm^{-1} , de simetria A_u , mostra um modo vibracional, no qual observamos o “estiramento” da ligação $C - C$ da posição “*para*”, provocando o deslocamento planar, em direção oposta das ligações $C - C$ das posições “*orto*” e “*meta*”, arrastando o radical vinil, que se move em direção oposta aos átomos de carbono da posição “*para*” do radical fenil. Para o modo apresentado em 5.25c), com frequência 993.1 cm^{-1} , de simetria A_u , notamos o “afastamento” e “aproximação” dos átomos de carbono das posições “*orto*” e “*meta*”, para

fora do plano das cadeias e em direções opostas, enquanto o radical de vinil não apresenta vibração. O modo normal em 5.25d), com frequência 1315.2 cm^{-1} , de simetria B_u , apresenta vibração dos átomos de carbono das posições “*orto*” e “*meta*”, para fora do plano molecular, em direção oposta aos átomos de carbono da posição “*para*”, acompanhados pelo radical de vinil; a vibração mostrada em 5.25e), com frequência 1389.9 cm^{-1} , de simetria B_u , mostra um modo vibracional, no qual observamos o “estiramento” e “dobra”, principalmente da ligação C – C entre os radicais de fenil e vinil, enquanto os átomos de carbono das ligações das posições “*orto*” e “*meta*” se “afastam” e se “aproximam”, em uma vibração não-planar. Finalmente, o modo em 5.25f), com frequência 1474.6 cm^{-1} , de simetria A_u , observamos o deslocamento, para fora do plano das cadeias poliméricas, da ligação C – C das posições “*orto*” e “*meta*” do radical fenil, ao passo que os átomos de carbono da posição “*para*” e o radical de vinil não vibram.





Figuras 5.25: Modos vibracionais de frequências: a) 431.2cm^{-1} (B_u); b) 832.5cm^{-1} (A_u); c) 993.1cm^{-1} (A_u), d) 1315.2cm^{-1} (B_u), e) 11389.9cm^{-1} (B_u) e f) 1474.6cm^{-1} (A_u).

Repetindo o mesmo procedimento usado para o PPP, verificamos, também, nos outros pontos \vec{k} da zona de Brillouin do PPV ($P2_1/c$), quais os valores de frequências atribuídas aos picos de Infravermelho, que são descritos pelos modos normais de vibração mostrados nas figuras 5.25a), 5.25b), 5.25c), 5.25d), 5.25e) e 5.25f). Apresentamos, na tabela 5.20, as frequências para estes modos vibracionais em Γ (0,0,0), P (0.707,-0.355,0); Q (0.707,-0.355,0.5); X (0,0,0.5); E (0.5,-0.5,0.5); A (0.5,-0.5,0); B (0.5,0,0); C (0,0.5,0.5); D (0.5,0,0.5) e Y (0,0.5,0). Evidenciamos que a direção de crescimento das cadeias poliméricas de PPV é a $\Gamma \rightarrow P$ e que as direções $\Gamma \rightarrow X$ e $\Gamma \rightarrow Q$ são perpendiculares à esta direção.

Tabela 5.20: Frequências, em cm^{-1} , dos modos normais de vibração, mostrados nas figuras 5.25a) – 5.25f), nos pontos X, Z, U, T, Y, S e R, comparados com os valores em \mathbf{G}

Freq.	Freq.	Freq.	Freq.	Freq.	Freq.	Freq.	Freq.	Freq.	Freq.
Γ	P	Q	X	E	A	B	C	D	Y
431.2	496.4	475.5	459.8	458.1	404.7	466.9	459.9	458.0	431.8
832.5	826.5	852.6	889.6	943.4	922.9	859.1	816.8	837.4	835.0
993.1	991.2	994.9	973.6	1000.6	990.9	991.8	989.8	1000.4	992.8
1315.2	1291.6	1306.2	1316.1	1303.1	1286.2	1287.5	1316.2	1303.1	1316.1
1389.9	1384.4	1397.6	1411.0	1387.6	1379.7	1380.7	1411.0	1387.6	1390.3
1474.6	1471.2	1482.1	1485.0	1479.5	1468.8	1470.2	1485.0	1479.5	1472.9

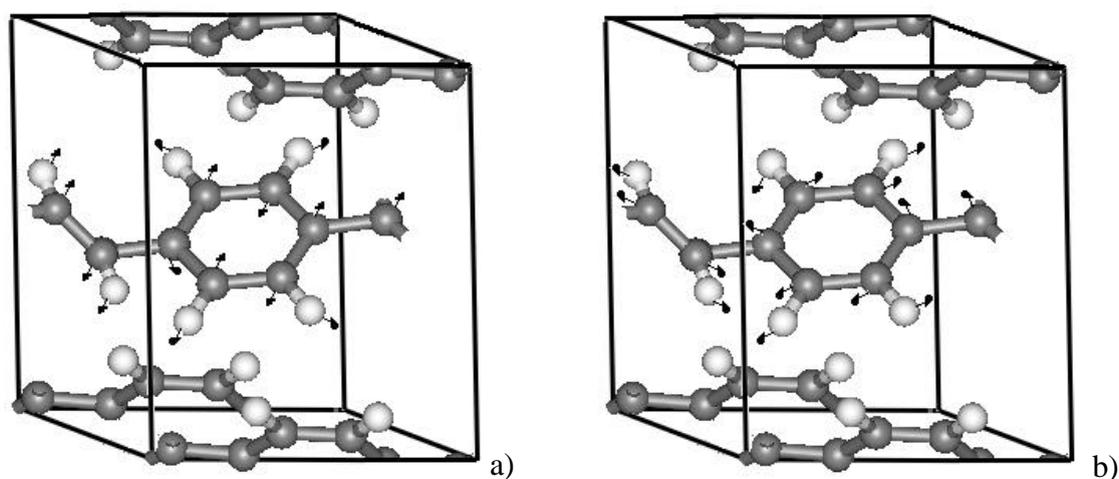
Verificamos que, para os modos vibracionais mostrados nas figuras 5.25c) – 5.25f), há uma pequena dispersão de frequência, abaixo de 3.2%, quando vamos de $\Gamma \rightarrow P$, de $\Gamma \rightarrow Q$, de $\Gamma \rightarrow X$, de $\Gamma \rightarrow E$, de $\Gamma \rightarrow A$, de $\Gamma \rightarrow B$, de $\Gamma \rightarrow C$, de $\Gamma \rightarrow D$ e de $\Gamma \rightarrow Y$, na ZB do PPV($P2_1/c$). Porém, notamos que o

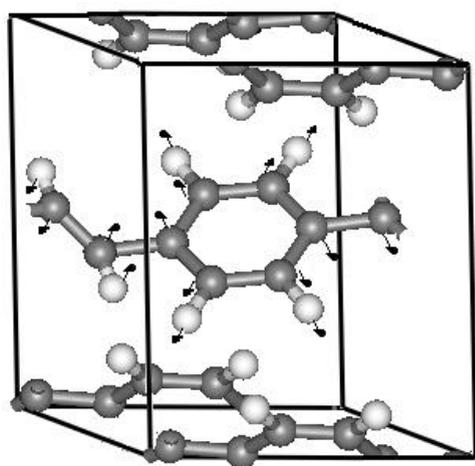
- i) modo vibracional, cuja frequência é 431.2 cm^{-1} , mostrado na figura 5.25a), apresenta uma dispersão situada no intervalo de 15.1% - 6.2%, quando nos deslocamos de $\Gamma \rightarrow P$, de $\Gamma \rightarrow E$, $\Gamma \rightarrow A$, de $\Gamma \rightarrow Q$, de $\Gamma \rightarrow B$, $\Gamma \rightarrow X$, de $\Gamma \rightarrow C$, e de $\Gamma \rightarrow D$ na ZB e que
- ii) o modo vibracional de frequência 832.5 cm^{-1} , mostrado na figura 5.25b), apresenta uma dispersão situada no intervalo de 6.9% - 6.2%, quando nos deslocamos de $\Gamma \rightarrow X$, de $\Gamma \rightarrow E$ e de $\Gamma \rightarrow A$, na ZB.

Averiguamos também, que, de modo geral, os modos normais de vibração situados no ponto Y, da ZB do PPV, se comportam de forma semelhante ao ponto Γ , mas difere consideravelmente do comportamento dos picos de Infravermelho no ponto P (direção de crescimento das cadeias poliméricas de PPV).

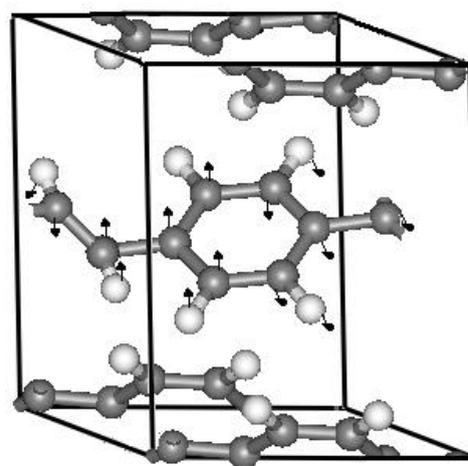
Semelhante ao picos ativos no Infravermelho, apresentaremos, nas figuras 5.26a), 5.26b), 5.26c), 5.26d), 5.26e), 5.26f), 5.26g), 5.26h), 5.26i) e 5.26j) alguns dos modos normais de vibração que mostramos, nas figuras 5.20, 5.21 e 5.22, como ativos no Raman. O modo normal em 5.26a), com frequência 329.3 cm^{-1} , de simetria A_g , mostra uma vibração caracterizada pelo “estiramento” e “dobra”, para fora do plano molecular, das ligações C – C, do radical fenil, das posições “*orto*”, “*para*” e “*meta*”, provocando variações nos ângulos e nas distâncias das ligações C – C entre os radicais fenil e vinil, provocando vibração não-planar da ligação C = C; a vibração mostrada em 5.26b), com frequência 344.1 cm^{-1} , de simetria A_g , mostra um modo vibracional que consiste do deslocamento, em direções opostas dos átomos de carbono do radical de vinil e da ligação C – C, da posição “*para*”, para fora do plano das cadeias poliméricas, culminando com o deslocamento das ligações C – C das posições *orto*” e “*meta*” do radical fenil para o plano oposto Para o modo apresentado em 5.26c), com frequência 658.9 cm^{-1} , de simetria B_g , notamos um modo tipo “respiração” do radical de fenil, provocando o “afastamento” e “aproximação” dos átomos de carbono do radical fenil, culminando no “estiramento” da ligação C = C. O modo normal em 5.26d), com frequência 890.5 cm^{-1} , de simetria A_g ,

apresenta deslocamento dos átomos de carbono, das posições “*orto*”, “*para*” e “*meta*”, do radical fenil, e também da ligação C = C, do radical de vinil, para fora do plano das cadeias poliméricas, provocando “estiramento” e “dobra” de todas as ligações entre os átomos de carbono; a vibração mostrada em 5.26e), com frequência 960.7 cm^{-1} , de simetria A_g , no qual a principal característica é o “afastamento” e “aproximação” dos átomos de carbono das posições “*orto*” e “*meta*” do radical de fenil, enquanto a ligação C = C, do radical de vinil, varia de comprimento. O modo normal em 5.26f), com frequência 1149.9 cm^{-1} , de B_g , é assinalado pelo “afastamento” e “aproximação” dos átomos de carbono, das posições “*orto*” e “*meta*”, do radical fenil, enquanto o mesmo movimento é observado para a ligação C = C, do radical de vinil e para a ligação entre o radical de fenil e vinil; a vibração mostrada em 5.26g), com frequência 1272.5 cm^{-1} , de simetria A_g , apresenta “estiramento” e “dobra” da ligação C = C do radical vinil, provocando pequenas vibrações no anel de fenil. Para o modo apresentado em 5.26h), com frequência 1301.0 cm^{-1} , de B_g , no qual identificamos o deslocamento dos átomos de carbono das posições “*orto*”, “*para*” e “*meta*”, do radical fenil em direções opostas à do radical vinil, provocando a dobra das ligações C – C da posição “*para*”. O modo normal em 5.26i), com frequência 1555.9 cm^{-1} , de simetria A_g , assinalado pelo “afastamento” e “aproximação” entre os átomos de carbono das posições “*orto*”, “*para*” e “*meta*”, do radical de fenil, alterando os comprimentos e ângulos de ligação do radical de vinil. Finalmente, o modo em 5.26j), com frequência 1644.9 cm^{-1} , de simetria A_g , apresenta grande variação no comprimento da ligação C = C, do radical vinil, enquanto os átomos de carbono das posições “*orto*”, “*para*” e “*meta*”, do radical de fenil, se deslocam para direções não-planares e longitudinais opostas.

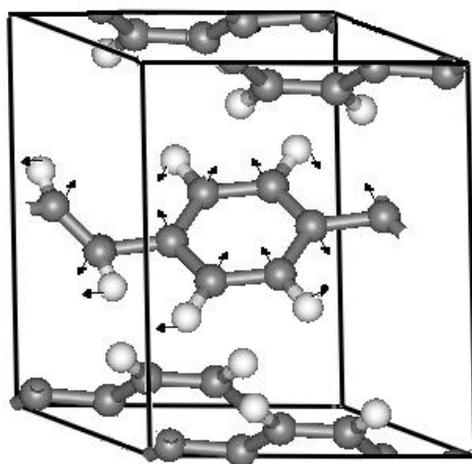




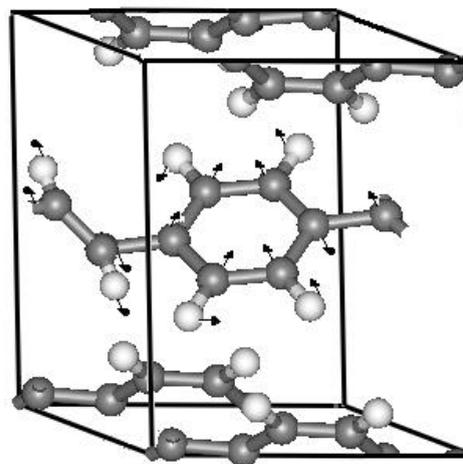
c)



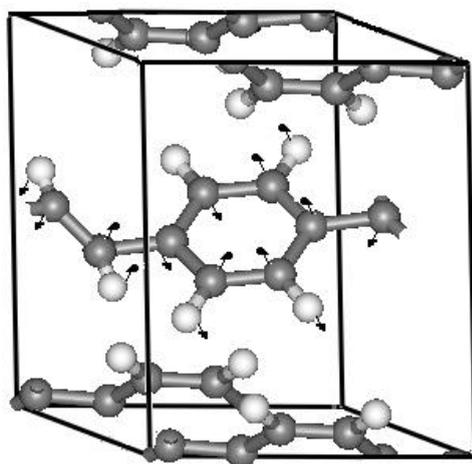
d)



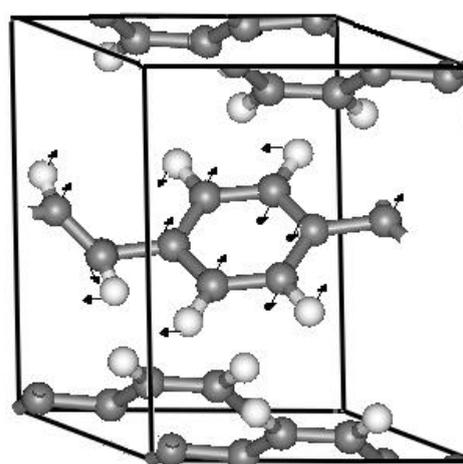
e)



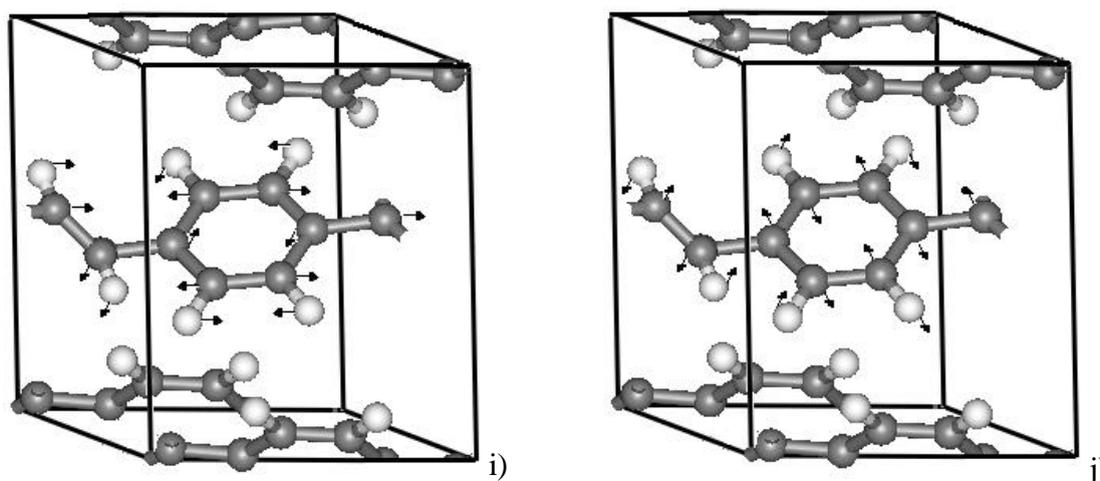
f)



g)



h)



Figuras 5.26: a) 329.3cm^{-1} (A_g); b) 344.1cm^{-1} (A_g); c) 658.9cm^{-1} (B_g); d) 890.5cm^{-1} (A_g); e) 960.7cm^{-1} (A_g); f) 1149.9cm^{-1} (B_g); g) 1272.5cm^{-1} (A_g); h) 1301.0cm^{-1} (B_g); i) 1555.9cm^{-1} (A_g) e j) 1644.9cm^{-1} (A_g).

Para averiguar se há dispersão dos modos vibracionais mostrados anteriormente, identificamos, nos outros pontos \vec{k} da zona de Brillouin do PPV ($P2_1/c$), quais os valores de frequências associadas aos picos de Raman, descritos pelos modos normais de vibração mostrados nas figuras 5.26a), 5.26b), 5.26c), 5.26d), 5.26e), 5.26f), 5.26g), 5.26h), 5.26i) e 5.26j), análogo ao que fizemos para os modos ativos no Infravermelho. Apresentamos, na tabela 5.21, as frequências para estes modos vibracionais em Γ (0,0,0), P (0.707,-0.355,0); Q (0.707,-0.355,0.5); X (0,0,0.5); E (0.5,-0.5,0.5); A (0.5,-0.5,0); B (0.5,0,0); C (0,0.5,0.5); D (0.5,0,0.5) e Y (0,0.5,0). Lembramos novamente que a direção de crescimento das cadeias poliméricas é $\Gamma \rightarrow P$ e que as direções $\Gamma \rightarrow X$ e $\Gamma \rightarrow Q$ são perpendiculares à esta direção.

Tabela 5.21: Freqüências, em cm^{-1} , dos modos normais de vibração, mostrados nas figuras 5.26a) – 5.26j), nos pontos X, Z, U, T, Y, S e R, comparados com os valores em **G**

Freq. Γ	Freq. P	Freq. Q	Freq. X	Freq. E	Freq. A	Freq. B	Freq. C	Freq. D	Freq. Y
329.3	306.4	289.7	335.3	346.2	317.1	357.1	335.3	346.0	328.9
344.1	358.7	475.5	335.3	346.2	358.3	318.9	459.9	364.9	342.5
658.9	635.3	643.2	665.0	645.0	640.5	641.2	665.0	645.1	658.2
890.5	886.3	867.8	889.6	855.3	859.3	859.7	878.5	837.4	891.4
960.7	967.7	951.3	950.6	952.4	971.8	970.8	973.6	952.3	960.6
1149.9	1153.0	1137.3	1126.8	1139.5	1152.9	1153.1	1126.9	1139.5	1148.2
1272.5	1271.4	1271.3	1253.6	1274.9	1272.0	1273.3	1253.6	1274.9	1273.9
1301.0	1315.2	1306.2	1316.1	1303.1	1286.2	1287.5	1316.2	1316.2	1300.1
1555.9	1567.3	1559.7	1549.7	1544.3	1544.4	1544.9	1549.7	1544.3	1545.0
1644.9	1624.8	1619.5	1639.5	1587.6	1596.5	1596.7	1639.5	1588.5	1644.1

Notamos que, para os modos vibracionais mostrados nas figuras 5.26c), 5.26e) – 5.26j), há uma pequena dispersão de freqüência, abaixo de 3.6%, quando vamos de $\Gamma \rightarrow P$, de $\Gamma \rightarrow Q$, de $\Gamma \rightarrow X$, de $\Gamma \rightarrow E$, de $\Gamma \rightarrow A$, de $\Gamma \rightarrow B$, de $\Gamma \rightarrow C$, de $\Gamma \rightarrow D$ e de $\Gamma \rightarrow Y$, na ZB do PPV($P2_1/c$). Porém, identificamos que o

- i) modo vibracional, cuja freqüência é 329.3 cm^{-1} , mostrado na figura 5.26a), apresenta uma dispersão situada no intervalo de 12.0% - 5.1%, quando nos deslocamos de $\Gamma \rightarrow Q$, de $\Gamma \rightarrow B$, de $\Gamma \rightarrow P$, de $\Gamma \rightarrow E$ e de $\Gamma \rightarrow D$ na ZB;
- ii) o modo vibracional de freqüência 344.1 cm^{-1} , mostrado na figura 5.26b), apresenta uma dispersão situada no intervalo de 38.2% - 4.1%, quando nos deslocamos de $\Gamma \rightarrow Q$, de $\Gamma \rightarrow C$, de $\Gamma \rightarrow B$, de $\Gamma \rightarrow D$, de $\Gamma \rightarrow P$ e de $\Gamma \rightarrow A$, na ZB e, finalmente,
- iii) o modo vibracional de freqüência 890.5 cm^{-1} , mostrado na figura 5.26d), apresenta uma dispersão de 6.0%, quando nos deslocamos de $\Gamma \rightarrow D$, na ZB.

Todavia, verificamos que os modos normais de vibração situados nos pontos Y e X, da ZB do PPV, se comportam de maneira semelhante ao ponto Γ . Entretanto, observando os modos normais de vibração mostrados nas figuras 5.26a) – 5.26j), só podemos concluir que o ponto Y, da ZB do PPV, tem comportamento similar ao ponto Γ , como já havíamos observado anteriormente.

5.2-b.1) Efeito do Aumento do Comprimento de Conjugação e da Interação entre Cadeias nos Modos Vibracionais: PPV (simetria $P2_1/c$)

Analogamente ao descrito para o PPP, nos perguntamos qual seria o efeito da introdução da interação entre cadeias nos modos normais de vibração do PPV (simetria $P2_1/c$). Como no PPP, também não há registros na literatura, de trabalhos que descrevam a relação de dispersão de fônons para cadeias poliméricas tridimensionais de PPV. Mas, as propriedades vibracionais do material tridimensional também são bem descritas por modelos unidimensionais, ou não? Também neste caso, comparamos os modos vibracionais calculados para as cadeias poliméricas tridimensionais e para as cadeias isoladas de PPV, no ponto Γ , no ponto P (para o PPV em sua forma polimérica) e no ponto Z (cadeias isoladas de PPV). Reunimos, na tabela 5.22, a comparação entre as frequências que estão associadas aos mesmos modos normais de vibração no ponto Γ , calculadas para as cadeias tridimensionais (simetria $P2_1/c$) e para as cadeias isoladas de PPV. Incluímos também, a representação irredutível associada a estes modos vibracionais, no ponto Γ . Observamos que as frequências em Γ , associadas às cadeias isoladas de PPV, descrevem satisfatoriamente os modos normais de vibração no polímero. As maiores diferenças entre as frequências vibracionais, são de, respectivamente, 5.8% para o modo de simetria A_g e de a frequência 341.0 cm^{-1} , na cadeia polimérica e, aproximadamente 4.1% para o modo de simetria B_g , no polímero, e de frequência 328.5 cm^{-1} . Para os outros modos normais de vibração, as diferenças não ultrapassam 1.1%. Porém, ao compararmos as frequências dos modos normais de vibração no ponto Z (0,0,0.5) das cadeias isoladas de PPV com as frequências vibracionais do polímero, na direção de crescimento da cadeia polimérica, ou seja, na direção $\Gamma \rightarrow P$, identificamos que as maiores diferenças são de 20.2%, 9.4% e 7.7%, respectivamente, para os modos de frequências 413.6 cm^{-1} , 304.5 cm^{-1} , 698.0 cm^{-1} e 496.4 cm^{-1} , do polímero. Na tabela 5.23, onde comparamos os modos vibracionais do polímero (em P) e sua cadeia isolada em Z, constatamos que, para os demais modos vibracionais, as diferenças nas frequências não ultrapassam 6.8%. Inclusive evidenciamos que, se

comparados aos resultados obtidos para as cadeias isoladas de PPP, o modelo unidimensional aplicado ao PPV é mais eficiente na descrição dos modos vibracionais das cadeias poliméricas no ponto Γ , ao passo que, para a direção de crescimento das cadeias poliméricas, o modelo para o PPP tem melhores resultados se compararmos com os resultados deste modelo para as cadeias isoladas de PPV.

Tabela 5.22: Comparação entre as frequências calculadas para os mesmos modos normais de vibração no PPV (simetria $2_1/c$) e as cadeias isoladas de PPV no ponto G

Simetria	PPV ($P2_1/c$)	Cadeia Isolada	Simetria	PPV ($P2_1/c$)	Cadeia Isolada
A_g	161.1	159.5	A_u	1098.8	1093.5
A_u	220.6	218.3	A_g	1146.3	1142.8
B_g	328.5	342.5	A_u	1206.8	1201.5
A_g	341.0	322.3	B_g	1212.9	1213.1
A_u	397.6	402.8	A_g	1272.5	1271.2
B_u	431.3	430.5	A_g	1299.2	1295.5
B_u	540.1	539.3	B_u	1315.2	1311.6
$A_g \oplus B_g$	627.7	629.4	A_u	1390.6	1386.9
A_g	657.5	657.5	B_u	1471.0	1472.8
A_g	715.9	716.5	A_g	1517.8	1515.9
A_g	804.0	800.9	A_u	1537.9	1535.8
B_u	807.9	803.7	B_g	1554.0	1556.5
B_u	830.4	829.8	A_g	1643.3	1646.7
A_g	877.7	875.1	A_u	3021.7	3025.8
A_g	890.5	893.4	B_u	3021.3	3036.8
A_u	936.7	937.4	B_u	3053.7	3061.8
B_u	957.8	954.0	A_g	3042.4	3063.7
A_u	959.0	957.7	A_u	3054.1	3082.2
A_u	993.1	997.1	B_g	3056.0	3083.4

Tabela 5.23: Comparação entre as frequências calculadas para os mesmos modos normais de vibração no PPV (simetria $2_1/c$) e suas cadeias isoladas, para a direção de crescimento das cadeias.

PPV($P2_1/c$)	Cadeia Isolada	PPV($P2_1/c$)	Cadeia Isolada
159.7	151.5	1109.4	1108.6
304.5	275.9	1152.7	1144.1
306.4	327.2	1208.2	1217.8
358.7	374.4	1232.2	1236.4
412.7	408.4	1271.4	1270.8
496.4	459.8	1290.5	1295.5
413.6	497.1	1341.0	1357.3
496.2	511.3	1341.3	1364.4
635.0	638.4	1469.9	1467.4
698.0	751.5	1516.4	1497.3
783.5	792.2	1537.6	1548.0
824.1	800.1	1538.3	1590.2
825.0	837.6	1624.3	1599.5
876.7	867.2	3021.6	3025.8
886.3	887.2	3011.0	3037.2
927.1	927.1	3042.6	3063.0
966.9	960.0	3042.4	3064.5
967.7	962.5	3054.2	3081.9
991.9	995.3	3055.6	3083.3

Baseados nas discussões realizadas nas seções 4.2b) e 5.2b) e alguns de nossos trabalhos anteriores [84, 101], concluímos que as relações de dispersão obtidas, tanto para as cadeias isoladas, quanto para o PPV ($P2_1/c$), são especialmente dominadas por “*gaps*” de frequências. Tendo por objetivo analisar se estes “*gaps*” sofrem alterações, em tamanho e localização, devido à introdução de interações entre as cadeias de PPV, plotamos, na figura 5.27), a sobreposição da relação de dispersão das cadeias isoladas de PPV (linhas pontilhadas azuis) com a curva de dispersão de fônons do polímero, na simetria $P2_1/c$, (linhas sólidas em vermelho) para a direção de crescimento das cadeias poliméricas, $\Gamma \rightarrow P$ e $\Gamma \rightarrow Z$, nas cadeias isoladas. Nós excluimos, desta relação de dispersão de fônons, os modos referentes às vibrações C – H, situados entre, aproximadamente 3010 cm^{-1} e 3083 cm^{-1} , a fim de mostrarmos alguns detalhes do espectro de fônons de ambas as estruturas localizadas abaixo de 1645 cm^{-1} .

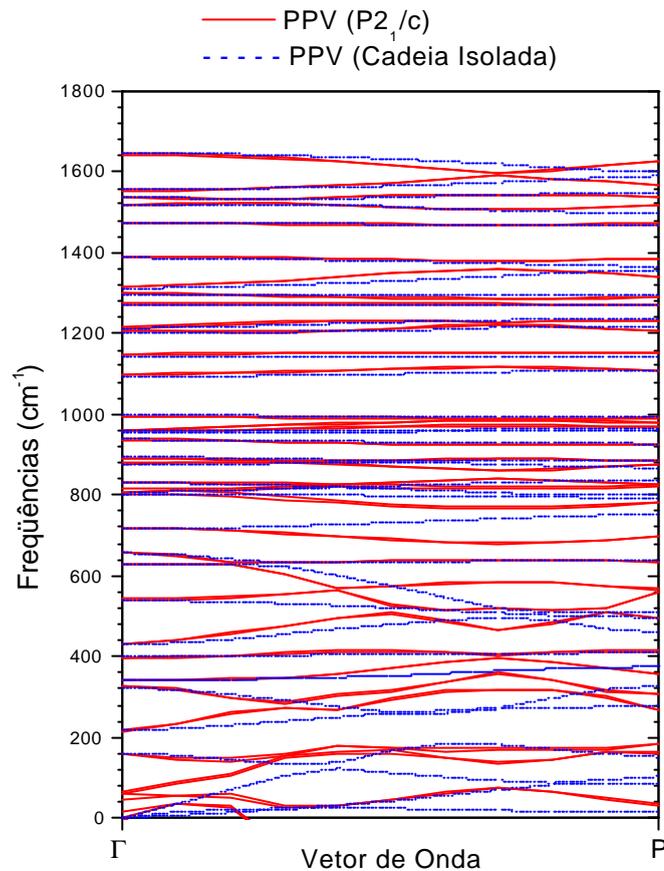


Figura 5.27: Relação de dispersão para PPV sobreposta às cadeias isoladas, para a direção $\mathbf{G}\mathbf{R}\mathbf{P}$ (polímero) e $\mathbf{G}\mathbf{R}\mathbf{Z}$ (cadeia isolada).

Observando a figura 5.27), notamos que o modelo unidimensional é útil para prevermos as propriedades vibracionais do polímero, no ponto Γ . Entretanto, este modelo não descreve, satisfatoriamente, as propriedades dinâmicas para o ponto P e para a direção de crescimento das cadeias poliméricas, ou seja, a direção $\Gamma \rightarrow P$. O que pode ser constatado através da comparação entre as linhas sólidas em vermelho (representando a dispersão de fônons para o polímero) e as linhas tracejadas em azul (representando a relação de dispersão de fônons para as cadeias isoladas). Como já discutimos anteriormente, se comparados aos resultados obtidos para as cadeias isoladas de PPP, o modelo unidimensional aplicado ao PPV é mais eficiente na descrição dos modos vibracionais das cadeias poliméricas no ponto Γ , ao passo que, para a direção de crescimento das cadeias poliméricas, o modelo para o PPP tem

melhores resultados se compararmos com os resultados deste modelo para as cadeias isoladas de PPV.

Capítulo 6

Conclusões e Considerações Finais

Neste trabalho tivemos como objetivo o estudo detalhado das propriedades de equilíbrio e dinâmicas dos oligômeros, das cadeias isoladas e dos filmes poliméricos tridimensionais de PPP e PPV. Checamos a eficiência dos modelos moleculares e unidimensionais para a descrição das propriedades vibracionais do polímero. A principal motivação encontrada para a realização deste estudo foi a escassez de dados sobre as propriedades dinâmicas (fônons) e sua influência nas propriedades eletrônicas destes materiais, que tem fundamental importância nos processos de luminescência.

Usamos dois métodos de primeiros princípios. Um baseado no Método de Hartree-Fock (HF) e o outro na Teoria do Funcional Densidade (DFT). No primeiro caso, determinamos a geometria de equilíbrio e as propriedades vibracionais dos oligômeros do PPP e do PPV. Empregamos a DFT, na aproximação da Densidade Local (LDA) para obter a geometria de equilíbrio e as propriedades vibracionais de cadeias isoladas e das estruturas poliméricas tridimensionais de PPP e PPV.

Tanto para os oligômeros de PPP, quanto para os oligômeros de PPV, os resultados usando o Método HF, na teoria do Orbital Molecular (MO), com diferentes conjuntos de

funções de base (STO-3G, 3-21G, 6-21G*, 6-31G* e 6-311G) reproduziram bem as propriedades estruturais destes materiais.

Os modos normais de vibração e suas respectivas frequências, obtidos com o método HF, dos oligômeros de PPP e PPV, estão em boa concordância com os resultados teóricos e experimentais relatados para estes compostos na literatura, inclusive à medida que aumentamos o comprimento do caminho conjugado. Todavia, distinguimos, nos cálculos realizados para estes oligômeros, que há vários modos normais localizados, ou seja, notamos que estes modos vibracionais não sofrem dispersão significativa com o aumento do comprimento de conjugação dos oligômeros tanto de PPP, quanto de PPV. Através do estudo do comportamento destes modos, para $L^{-1} \rightarrow 0$, foi possível observar que, somente para alguns modos localizados, as frequências vibracionais tendem para resultados teóricos e experimentais encontrados no modelo de cadeia simples e no modelo completo, em três dimensões. Contudo, demonstramos, que é fortuito conseguir, através da extrapolação destes modos vibracionais localizados, descrever as propriedades dinâmicas para os sistemas unidimensionais e tridimensionais destes polímeros conjugados.

Também calculamos as propriedades estruturais e vibracionais, usando a DFT/LDA, das cadeias isoladas de PPP e PPV. Os nossos resultados previram configuração planar para as cadeias isoladas de PPV e, no PPP, uma torção, de aproximadamente, 26° entre os anéis adjacentes de fenil. A dispersão de fônons foi obtida com a DFPT para as cadeias isoladas de PPP e PPV. No ponto Γ , as frequências vibracionais das cadeias isoladas destes polímeros se encontram em boa concordância com os dados experimentais e teóricos descritos na literatura. Uma característica observada nas relações de dispersão dos fônons calculadas, foram os “*gaps*” de frequências, que ocorrem tanto nas relações de dispersões de fônons cadeias isoladas de PPP, quanto de PPV.

Obtivemos as propriedades estruturais e eletrônicas do PPP, nos arranjos espaciais Pbam e Pnnm, e do PPV na simetria P2₁/c, através da aproximação DFT/LDA. A energia total para a estrutura Pnnm é 0.54 meV menor do que a energia total da estrutura Pbam e está dentro do nosso erro estimado para a otimização das geometrias. Logo, podemos inferir que é possível que ambas as estruturas possam coexistir em filmes poliméricos de PPP, uma vez que não podemos distinguir qual das estruturas é a mais estável. Para o PPV

(P2₁/c), nossos cálculos previram estrutura planar, assim como para suas cadeias isoladas e seus oligômeros. A planaridade destas estruturas têm relação direta com

- i) o fato de que identificamos um maior caráter quinóide, associado ao PPV, tanto na forma molecular, quanto cristalina, se comparado ao PPP;
- ii) a diminuição das interações repulsivas entre os átomos de hidrogênio dos radicais de fenil, visto que há apenas dois destes átomos, que interagem, e não quatro como no caso do PPP e
- iii) a abertura de um ângulo de zig-zag formado pelos radicais vinil, que apresentam ângulos de ligação, α , de, aproximadamente, 126°, permitindo uma diminuição das forças intermoleculares de repulsão, convergindo para uma estrutura planar,

Contudo, para o PPP (simetrias Pbam e Pnm), identificamos que o ângulo de torção entre os radicais de fenil adjacentes sofre redução de, aproximadamente, 25.3% quando comparamos as cadeias isoladas com as formas cristalinas do PPP. Ao confrontarmos este mesmo parâmetro com os valores obtidos para os oligômeros, observamos uma diminuição de, aproximadamente, 56.9%. Julgamos que esta redução notória do ângulo de torção entre os radicais de fenil seja conseqüência:

- i) do aumento significativo do comprimento de conjugação da cadeia, que tende a formar estruturas planares;
- ii) do empacotamento cristalino, que conduz a estruturas menos volumosas e portanto, com menores valores para θ ;
- iii) da força de repulsão entre os pares de átomos de hidrogênio, conectados aos radicais de fenil, na posição “*orto*”, que provocam torção entre os anéis, para minimizar a interação entre eles e, finalmente
- iv) do maior caráter benzenóide associado aos oligômeros, às cadeias isoladas e ao PPP cristalino.

As relações de dispersão de fônons foram calculadas em todos os pontos \vec{k} da zona de Brillouin, de ambos os polímeros. Semelhante ao observado para as cadeias isoladas de PPP e PPV, constatamos também, a existência de várias “*gaps*” de frequência na relação de dispersão de fônons destes materiais. Averiguamos que os modos normais de vibração dos átomos, no PPP (Pbam), no PPV (P2₁/c) e também em suas cadeias isoladas, apresentam uma tendência geral em seus comportamentos. Os modos normais de vibração relacionados

com deformações no plano (especialmente das ligações π), tipo “*stretching*”, apresentam frequências vibracionais mais altas que os modos vibracionais referentes a variações de ângulos e comprimentos de ligação (que afetam a estrutura do polímero), tipo “*bending*”. Os modos vibracionais, cujas frequências se situam acima de 3000 cm^{-1} , correspondem a vibrações das ligações C – H. Entretanto, no PPV, os modos normais de vibração das ligações C – H do radical de vinil ocorrem em frequências mais baixas que as vibrações das ligações C – H no radical de fenil. Notamos que a presença do radical de vinil reduz de, aproximadamente, 1,4% ou 44 cm^{-1} os valores das frequências associadas aos modos vibracionais próximos a 3000 cm^{-1} , quando comparamos o PPP e o PPV. No PPV ($P2_1/c$) e em sua cadeia isolada, verificamos que os modos vibracionais associados com os movimentos de estiramento (“*stretching*”) dos átomos do radical de vinil, estão localizados no intervalo de frequência de $1520 - 1646\text{ cm}^{-1}$. Evidenciamos que este comportamento geral dos modos normais de vibração, foi observado, também, nos outros pontos \vec{k} das zonas de Brillouin, tanto do PPP (Pbam), quanto do PPV ($P2_1/c$). Notamos que a lacuna de frequência observada entre, aproximadamente, 1600 cm^{-1} e 3090 cm^{-1} , foi identificada para as dispersões de fônons nos polímeros, nas cadeias isoladas e também nos cálculos moleculares. Isto leva-nos a inferir que os “*gaps*” de frequências, nesta região, seja um comportamento característico destes materiais. O espectro de fônons, obtido por DFPT, para as cadeias tridimensionais de PPP e PPV, no ponto Γ , são concordantes com os resultados experimentais de espectroscopias Raman e Infravermelho.

Certificamos que a aproximação das cadeias isoladas descreve convenientemente as propriedades vibracionais contidas na relação de dispersão, para a direção de crescimento das cadeias e também, para o ponto Γ , das cadeias poliméricas tridimensionais de PPP. Mas, notamos que o modelo unidimensional só é útil para prevermos as propriedades vibracionais do PPV ($P2_1/c$), no ponto Γ , sendo que não descreve, satisfatoriamente, as propriedades dinâmicas para o ponto P e para a direção de crescimento das cadeias poliméricas, ou seja, a direção $\Gamma \rightarrow P$. Averiguamos que, o modelo unidimensional é mais eficiente na descrição dos modos vibracionais das cadeias poliméricas de PPP, se comparado ao PPV.

Investigamos, nos pontos Z, X, T, Y, U, R e S da zona de Brillouin do PPP (Pbam), a dispersão associada com alguns modos vibracionais do ponto Γ . Observamos que os

modos vibracionais localizadas nos pontos Z, Y e T apresentaram comportamento semelhante ao observado no ponto Γ . Porém, o comportamento vibracional atribuído aos pontos U, S e R são similares aos observados no ponto X (direção de crescimento de nossa cadeia polimérica). Concluimos que o aumento do comprimento de conjugação provoca maior dispersão dos modos vibracionais nos pontos X, U, S e R. Entretanto a interação entre cadeias, quando seguimos as direções $\Gamma \rightarrow Z$, $\Gamma \rightarrow T$ e $\Gamma \rightarrow Y$ da zona de Brillouin, interferem menos nos modos vibracionais se comparado com as direções $\Gamma \rightarrow X$, $\Gamma \rightarrow S$ e $\Gamma \rightarrow R$.

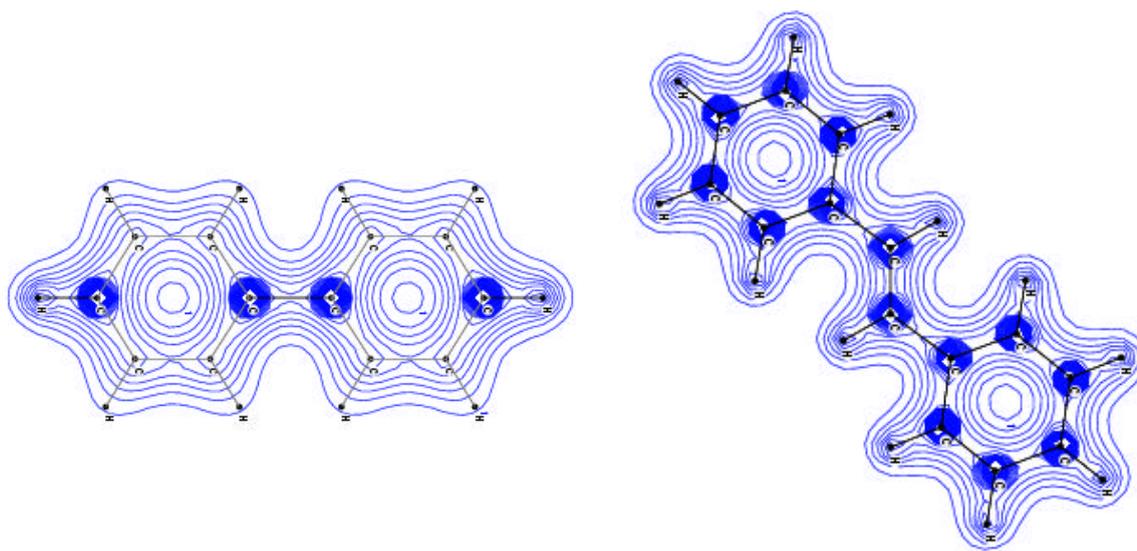
Seguindo o comportamento de alguns modos normais de vibração, no ponto Γ , através dos pontos P, Q, X, E, A, B, C, D e Y da zona de Brillouin do PPV ($P2_1/c$), averiguamos que os modos vibracionais no ponto Y, da ZB do PPV, apresentaram comportamento similar ao observado no ponto Γ . Verificamos, também, que os modos normais de vibração no ponto P apresentaram comportamento distinto ao observando no ponto Γ , ao passo que nos pontos Q, X, E, A, B, C, D, os modos vibracionais ora tinham comportamento semelhante ao observado no ponto Γ , ora se comportavam como o observado no ponto P.

Acreditamos que o nosso trabalho tenha contribuído para um melhor entendimento dos parâmetros envolvidos na descrição das propriedades estruturais e vibracionais do PPP e PPV. Assim, será possível, futuramente, relacionar os efeitos dinâmicos com as propriedades fotofísicas dos sistemas conjugados, o que consideramos ser um passo primordial na engenharia de construção de dispositivos mais eficientes.

Apêndice A

Densidades Eletrônicas: Oligômeros de PPP e PPV

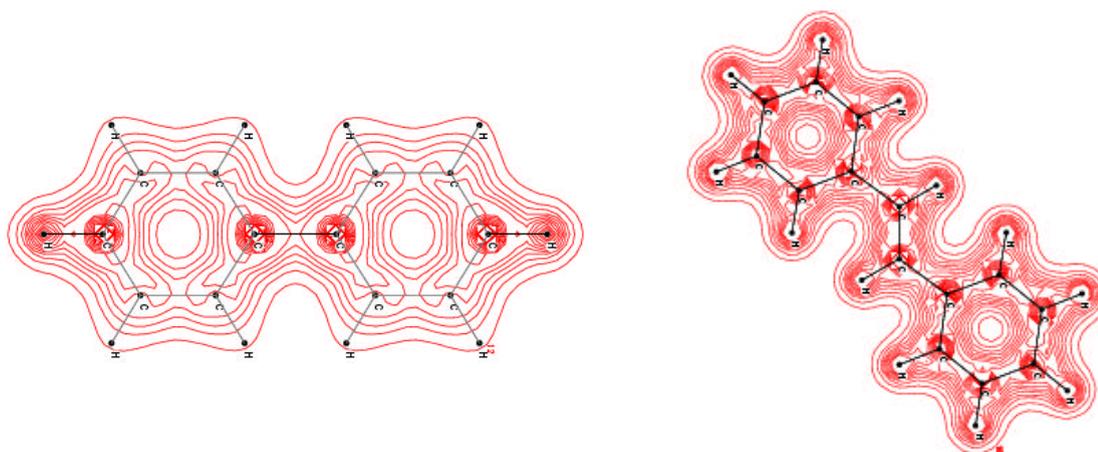
Nas figuras A.1 e A.2, mostramos a densidade total de cargas calculadas para o PP_2 (na simetria D_2) e o P_2V_1 (na simetria C_{2h}) obtidas para a geometria de equilíbrio previstas pelo método HF, na teoria MO, com a função de base STO-3G [36, 102].



Figuras A.1 e A.2: Densidade total de cargas para o PP_2 e para o P_2V_1 . Utilizamos a variação das linhas de contorno entre 0.04e e 0.05e, respectivamente.

Das figuras A.1 e A.2, o contorno circular na parte interna dos anéis de fenil está caracterizando a delocalização dos elétrons π dos seis átomos de carbono, resultante da superposição de seus seis orbitais p_z , como mencionado no capítulo 1. Observamos ainda uma forte concentração de cargas sobre os átomos de carbono, se comparados aos átomos de hidrogênio que, por sua vez, apresenta uma maior deformação da nuvem eletrônica para formação das ligações C – H. Para os átomos de carbono na posição “*orto*” do PP_2 , estas características não podem ser visualizadas com facilidade, devido ao ângulo de torção, θ , entre os radicais de fenil, uma vez que as linhas de contorno foram mapeadas no plano dos carbonos da posição “*para*”.

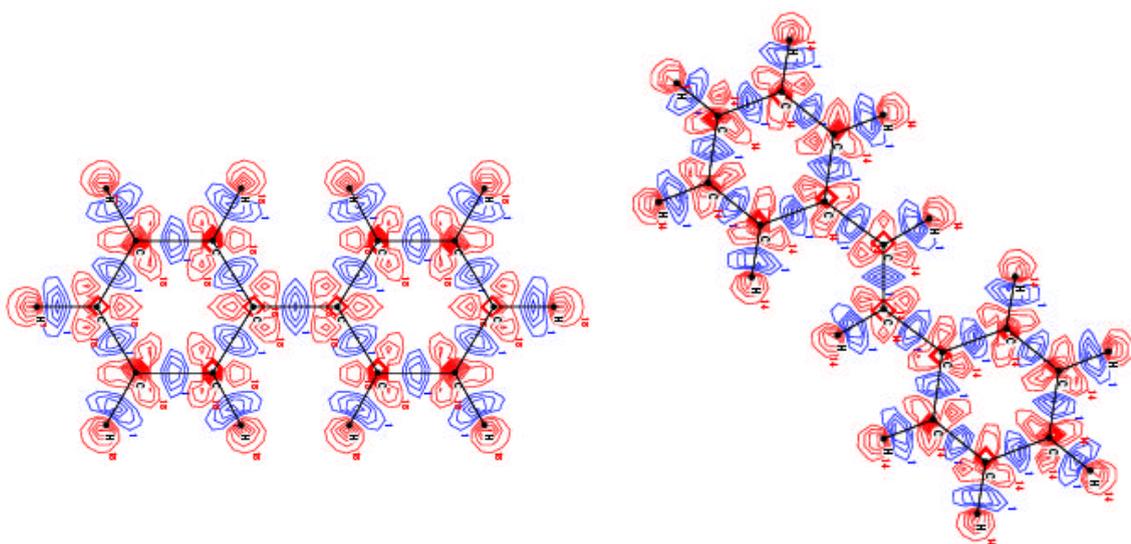
Nas figuras A.3 e A.4, mostramos as densidades atômicas para o PP_2 e para P_2V_1 . Elas são definidas como a densidade eletrônica dos átomos livres subtraída da densidade eletrônica molecular [102]. A densidade atômica apresenta valores predominantemente negativos (linhas de contorno em vermelho), visto que uma certa parte da densidade dos átomos encontra-se transferida para a densidade de *overlap* (ou superposição) atômico.



Figuras A.3 e A.4: Densidade Atômica para o PP_2 e o P_2V_1 . Utilizamos a variação das linhas de contorno entre $0.04e$ e $0.05e$, respectivamente. O contorno utilizado para desenhar as figuras apresenta espaçamento de $0.0125e$ e $0.01e$, respectivamente.

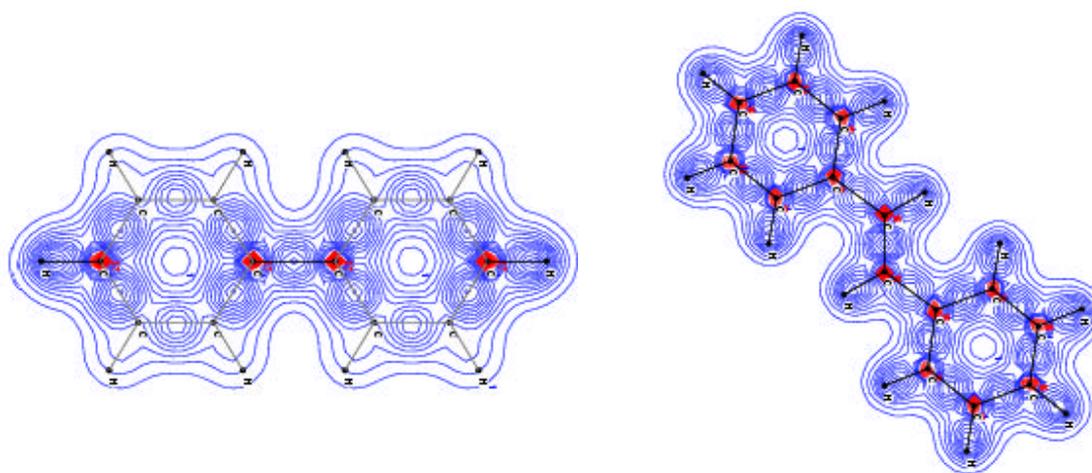
A densidade de ligação para o PP_2 e para o P_2V_1 está mostrada nas figuras A.5 e A.6, e é definida como a da subtração da densidade atômica (tomada como média esférica) pela densidade molecular. A figura resultante nos fornece informações sobre os elétrons na formação da ligação. Podemos observar que, entre um par de átomos, a densidade de

ligação é positiva (azul), enquanto que sobre os átomos, torna-se negativa (vermelha). Observamos que as ligações σ são mais fortes que as ligações π , sendo as primeiras representadas por uma maior concentração de linhas de contorno. Também podemos verificar que as ligações C – H se deformam de forma que os elétrons os átomos de hidrogênio vão para os átomos de carbono, tanto no oligômero de PPP, quanto no oligômero de PPV. Contudo, as ligações C – C para ambas as estruturas situam-se na distância média entre esses átomos.



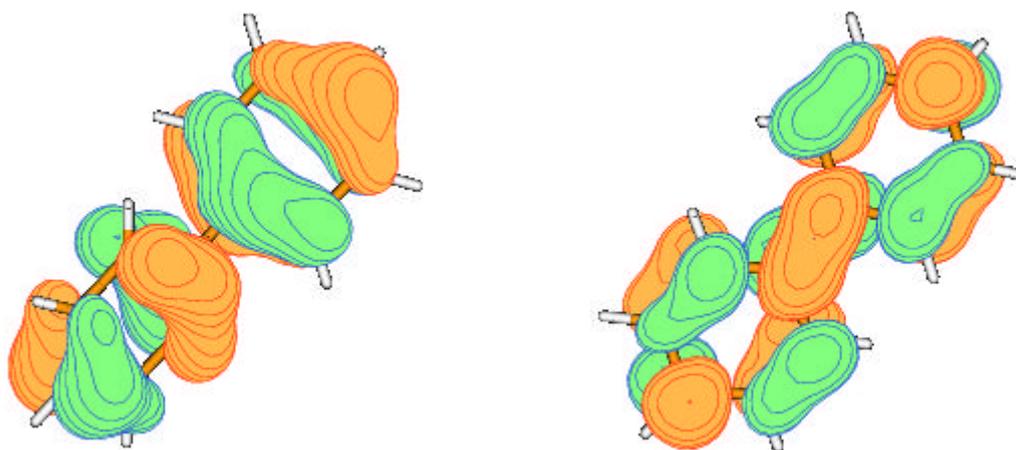
Figuras A.5 e A.6: Densidade de ligação para o PP_2 e o P_2V_1 . Utilizamos a variação das linhas de contorno entre $0.003e$ e $0.009e$, respectivamente.

A densidade de *overlap* (ou de superposição) entre os átomos é mostrada para o PP_2 e P_2V_1 nas figuras A.7 e A.8. As figuras foram obtidas zerando, na matriz de densidade molecular, a parte atômica. O resultado é uma representação predominantemente positiva (azul) entre os eixos das ligações [102].



Figuras A.7 e A.8: Densidade de overlap (ou superposição) para o a) PP_2 e o b) P_2V_1 . Utilizamos a variação das linhas de contorno entre $0.013e$ e $0.0125e$, respectivamente.

Nas figuras A9 e A10, apresentamos os orbitais moleculares: HOMO (“Highest Occupied Molecular Orbital” – Orbital Molecular mais alto ocupado, também denominado de nível de Fermi) e o LUMO (“Lowest Unoccupied Molecular Orbital” - Orbital Molecular mais baixo desocupado) para o PP_2 , na simetria D_2 .

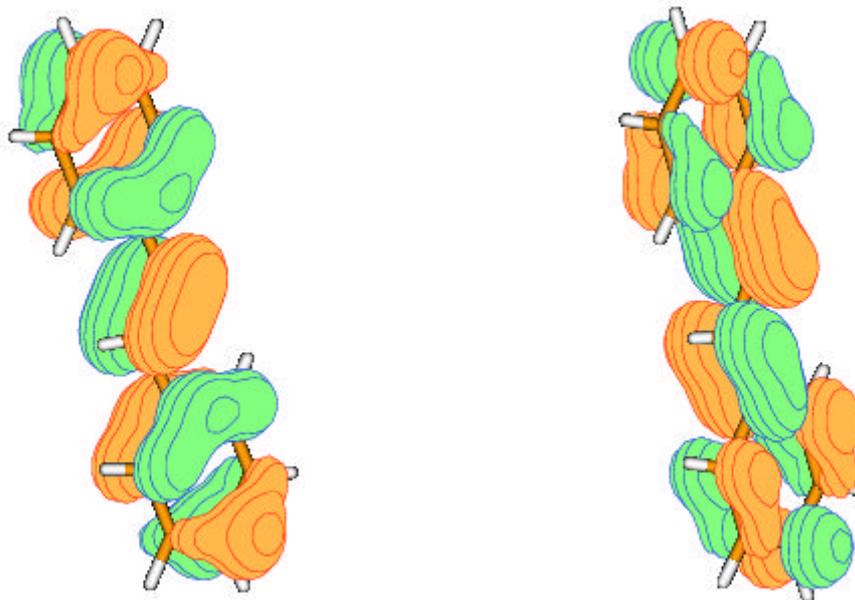


Figuras A9 e A10: HOMO e LUMO para o PP_2 . Utilizamos o contorno igual a $0.05e$ e $0.04e$, respectivamente, para traçar as funções de onda.

Com base na análise populacional de Mulliken, verificamos que o HOMO e o LUMO do PP_2 , sem ângulo de torção entre os radicais de fenil, na simetria D_{2h} , tem contribuição somente dos orbitais p_x dos átomos de carbono. Todavia, para a estrutura na

simetria D_2 ($\theta \neq 0$), o nível de Fermi e o primeiro orbital molecular desocupado são constituídos, predominantemente, pelos orbitais p_y e p_z . Porém, há uma pequena contribuição dos orbitais s , dos átomos de hidrogênio, conectados aos átomos de carbono da posição “*orto*” e “*meta*” nos radicais de fenil. O ângulo de torção diferente de zero ($\theta \neq 0$) entre os anéis de fenil, promove uma mistura dos orbitais s e p dos átomos de carbono e hidrogênio nestes orbitais. No HOMO, verificamos que a função de onda se espalha sobre os radicais de fenil, sendo, portanto, delocalizada por toda a estrutura do PP_2 . Nota-se ainda, que sua extensão espacial abrange os átomos de carbono das posições “*orto*”, “*para*” e “*meta*”, conferindo-lhe um caráter ligante. Em contrapartida, a função de onda do LUMO, encontra-se localizada sobre os pares de ligação C – C das posições “*orto*”, “*para*” e “*meta*” dos radicais de fenil, sendo, portanto, antiligante.

Nas figuras A.11 e A.12, apresentamos o contorno para o HOMO e LUMO do P_2V_1 . Para o P_2V_1 , a situação é um pouco diferente: tanto o HOMO quanto o LUMO são formados exclusivamente por orbitais p_z dos carbonos e não há nenhuma contribuição dos átomos de hidrogênio.



Figuras A11 e A12: HOMO e LUMO para o P_2V_1 . Utilizamos o contorno igual a $0.03e$ e $0.035e$, respectivamente, para traçar as funções de onda.

Análogo ao que foi feito para o PP_2 , verificamos que o HOMO e o LUMO do P_1V_2 , na simetria C_{2h} , tem contribuição somente dos orbitais p_z dos átomos de carbono. No HOMO, averiguamos que a função de onda se concentra sobre os radicais de fenil e vinil e apresenta caráter ligante. Entretanto, a função de onda do LUMO, se encontra localizada sobre os pares de ligação C – C das posições “*orto*” e “*meta*” dos radicais de fenil, e abrange a ligação C – C entre o radical de fenil e vinil, mas apresenta caráter antiligante. Se comparado ao PP_2 , observamos que o P_2V_1 não apresenta hibridização significativa entre as funções de onda π do fenil e vinil, na posição “*para*”.

Neste Apêndice, apresentamos somente os resultados referentes apenas aos “dímeros” de PPP e PPV, uma vez que, os demais oligômeros, tanto de PPP, quanto de PPV, apresentam os mesmos comportamentos que discutimos anteriormente.

Apêndice B

Tabelas de Caracteres dos grupos D_{2h} , D_2 e C_{2h} e Regras de Seleção para as atividades em Raman e Infravermelho

Apresentamos, nas tabelas B.1 e B.2, a tabela de caracteres dos grupos de simetria D_{2h} e D_2 , que foram utilizados para analisar os modos vibracionais dos oligômeros de PPP, e do grupo C_{2h} , na tabela B.3, para os oligômeros de PPV.

Tabela B.1: Tabela de caracteres do grupo de ponto D_{2h} .

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y xz
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x yz
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x

Tabela B.2: Tabela de caracteres do grupo de ponto D_2 .

D_2	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$		
A	1	1	1	1	x^2, y^2, z^2	
B_1	1	1	-1	-1	z, R_z	xy
B_2	1	-1	1	-1	y, R_y	xz
B_3	1	-1	-1	1	x, R_x	yz

Tabela B.3: Tabela de caracteres do grupo de ponto C_{2h} .

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h		
A_g	1	1	1	1	R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B_g	1	-1	1	-1	R_x, R_y	xz, yz
A_u	1	1	-1	-1	z	
B_u	1	-1	-1	1	x, y	

B.1- Regras de Seleção Baseadas em Teoria de Grupo

A probabilidade de ocorrência de fenômenos físicos, tais como transições eletrônicas, ópticas, entre outros, pode ser obtida dos valores esperados de alguma grandeza física, baseados em elementos de matriz do tipo $\langle i | \hat{\rho} | f \rangle$, onde:

$\langle i |$ é o estado inicial;

$| f \rangle$ é o estado final e

$\hat{\rho}$ é um operador que representa uma grandeza física.

Os elementos desta matriz que não se anulam na interação das moléculas ou sólidos com a radiação podem ser abordadas pela utilização da teoria de grupo.

1) Espectro de Infravermelho [103]

A absorção de radiação pela matéria, e a consequente transição entre níveis vibracionais, podem ser visualizadas na região correspondente ao infravermelho do espectro eletromagnético, como discutido no capítulo um. A vibração molecular induz uma oscilação no momento de dipolo elétrico, \mathbf{m} e, quando há ressonância entre esta oscilação e a radiação incidente, observamos a absorção desta [46]. A probabilidade de que a transição aconteça depende do estado vibracional inicial, \mathbf{y}_{vi} , do estado vibracional final, \mathbf{y}_{vf} , e do momento de dipolo elétrico, \mathbf{m} . Desta forma podemos escrever que: [103]

$$P_{i \rightarrow f} \propto \left| \int \mathbf{y}_{vi}^* \bar{\mathbf{m}} \mathbf{y}_{vf} dt \right|^2 \quad (\text{B.1})$$

Através das propriedades de simetria do sistema, podem ser estabelecidas as regras de seleção das transições para a formação do espectro no infravermelho. Essas regras são determinadas a partir dos valores das integrais das componentes de $\bar{\mathbf{m}}$:

$$\bar{\mathbf{m}} = \mathbf{m}_x + \mathbf{m}_y + \mathbf{m}_z \quad (\text{B.2})$$

que são proporcionais as componentes espaciais pela definição de momento de dipolo:

$$\mathbf{m}_x = \sum_{a=1}^N e_a x_a, \quad \mathbf{m}_y = \sum_{a=1}^N e_a y_a, \quad \mathbf{m}_z = \sum_{a=1}^N e_a z_a \quad (\text{B.3})$$

onde e_α é a carga efetiva do átomo α .

Uma operação de simetria R, aplicada em cada uma das integrais (B.3) alterará os eixos coordenados de tal forma que as componentes do momento de dipolo transformar-se-ão da mesma forma que x, y e z. Mas, as informações sobre estas transformações estão contidas nas tabelas de caracteres, uma vez que as integrais expressas pela (B.3) são proporcionais, respectivamente a:

$$\int \mathbf{y}_{vi}^* x \mathbf{y}_{vf} dt, \int \mathbf{y}_{vi}^* y \mathbf{y}_{vf} dt, \int \mathbf{y}_{vi}^* z \mathbf{y}_{vf} dt \quad (\text{B.4})$$

A transição de $\mathbf{y}_{vi} \rightarrow \mathbf{y}_{vf}$ ocorrerá se pelo menos uma das integrais anteriores forem diferentes de zero. Porém isto só será possível se os caracteres da representação de x, y ou z contiver o produto formado pelos caracteres da representação de \mathbf{y}_{vi} e \mathbf{y}_{vf} . Habitualmente, a absorção no infravermelho ocorre a partir do estado vibracional fundamental,

representado pela função de onda \mathbf{y}_{v_0} . Como \mathbf{y}_{v_0} sempre pertence a uma representação irreduzível totalmente simétrica, podemos afirmar que a absorção de radiação envolvendo estados vibracionais será ativa no infravermelho, se a \mathbf{y}_{vf} contiver uma ou mais representações irreduzíveis das coordenadas cartesianas:

$$\Gamma^{\mathbf{y}_{vf}} \supset \Gamma^{(x)}; \Gamma^{\mathbf{y}_{vf}} \supset \Gamma^{(y)}; \Gamma^{\mathbf{y}_{vf}} \supset \Gamma^{(z)} \quad (\text{B.5})$$

2) Espectro Raman [103]

Ao incidir sobre uma molécula ou sólido, o campo elétrico da radiação eletromagnética induz um momento \vec{M} na mesma, cuja as componentes são expressas por:

$$M_k = \sum_{j=1}^3 \alpha_{kj} E_j; k = 1, 2, 3 \quad (\text{B.6})$$

onde α_{kj} apresenta $k, j = 1, 2, 3$, que são as componentes do tensor de polarizabilidade da molécula ou sólido.

Como já discutido no capítulo um, o efeito Raman se refere ao espalhamento inelástico de luz e se deve a oscilação da polarizabilidade devido à vibração molecular [46]. A fim de que seja possível uma transição vibracional via espalhamento Raman, é necessário que pelo menos uma das integrais do tipo:

$$\int \mathbf{y}_{vi}^* \mathbf{a}_{kj} \mathbf{y}_{vf} dt, k = 1, 2, 3 \quad (\text{B.7})$$

seja diferente de zero. As componentes de \mathbf{a}_{kj} transformam-se por uma operação de simetria R, da mesma forma que x^2, y^2, z^2, xy, xz e yz ou suas combinações. Desta forma, para se observar atividade Raman uma condição equivalente à expressa pela equação (B.7) seria, baseado em teoria de grupo, dada por: [103]

$$\begin{aligned} \Gamma^{\mathbf{y}_{vf}} \supset \Gamma^{(x^2)}; \Gamma^{\mathbf{y}_{vf}} \supset \Gamma^{(y^2)}; \Gamma^{\mathbf{y}_{vf}} \supset \Gamma^{(z^2)}; \Gamma^{\mathbf{y}_{vf}} \supset \Gamma^{(xy)} \\ \Gamma^{\mathbf{y}_{vf}} \supset \Gamma^{(xz)}; \Gamma^{\mathbf{y}_{vf}} \supset \Gamma^{(yz)} \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

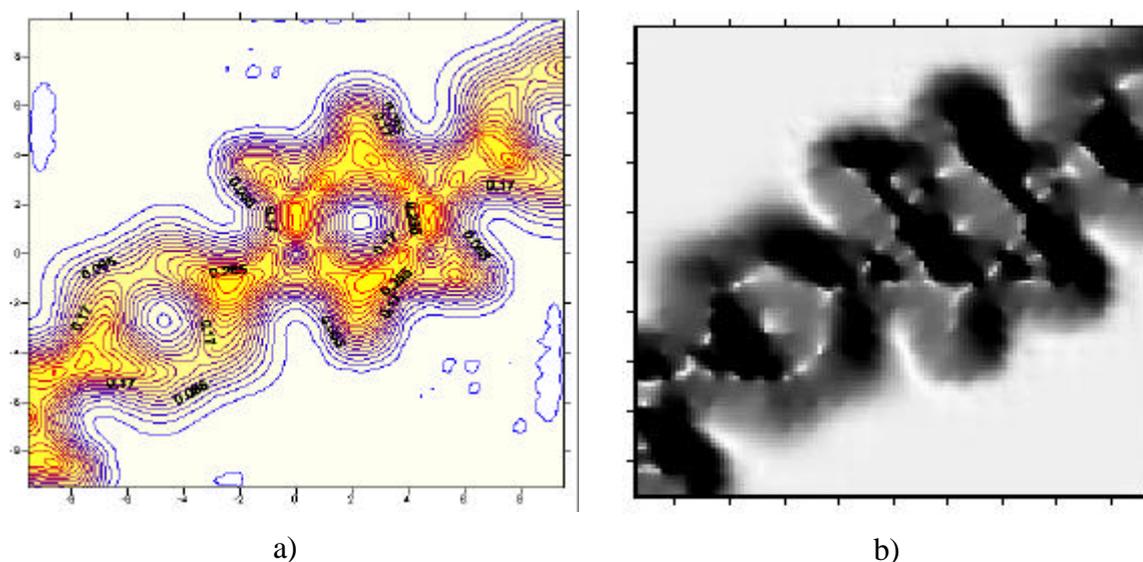
Lembrando que estamos supondo que \mathbf{y}_{vf} contém a mesma representação irreduzível de uma das componentes de α_{kj} .

Apêndice C

Densidades Eletrônicas: Cadeias Isoladas de PPP e PPV

C.1- Densidades Eletrônicas: Cadeias Isoladas de PPP

Na figura C.1a, mostramos a densidade de carga sobre os radicais de fenil, enquanto, na figura C.1b, apresentamos o mapa sombreado do relevo associado ao mapa de contorno da figura C.1a. Utilizamos, para a análise da densidade de cargas, o plano passando pelos átomos de carbono situados nas posições “*para*”, “*meta*” e “*orto*” do radical de fenil, como mostrado na figura C.2.



Figuras C.1a e C.1b: Mapa de contorno e de relevo sombreado para a densidade de carga de cadeias isoladas PPP.

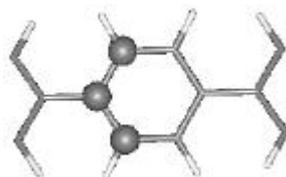


Figura C.2: Átomos de carbono utilizados para definir o plano usado para obter a densidade total de cargas nas figuras C.1a e C.1b.

As ligações σ entre os átomos de carbono e entre os átomos de carbono e hidrogênio, utilizando os orbitais p e s , são descritas pelas linhas vermelhas que surgem entre estes átomos. É possível, também, observar a superposição dos orbitais p_z , que é perpendicular à direção da cadeia, entre os seis átomos de carbono do radical de fenil, que formam a ligação ressonante π , no interior dos radicais de fenil representada pela formação de círculos em vermelho (com maior valor para a densidade de cargas) e em azul (com menor valor para a densidade de cargas). Como já esperado, há um decréscimo da densidade de carga sobre os átomos (representada pelo menor número de linhas vermelhas e maior número de linhas azuis). É possível observar na figura C.1a, uma diminuição gradual da densidade de carga e, em alguns locais, mais afastados da cadeia de PPP, nota-se ausência de cargas, que estão rodeadas por linhas azuis.

Na figura C.3 apresentamos a estrutura de bandas obtida para a cadeia isolada de PPP, que denominamos de CP, na seção 4.1-a), do capítulo 4.

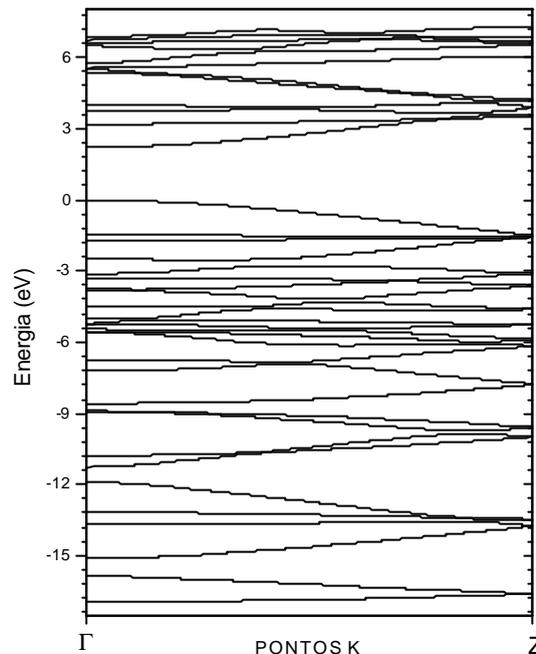


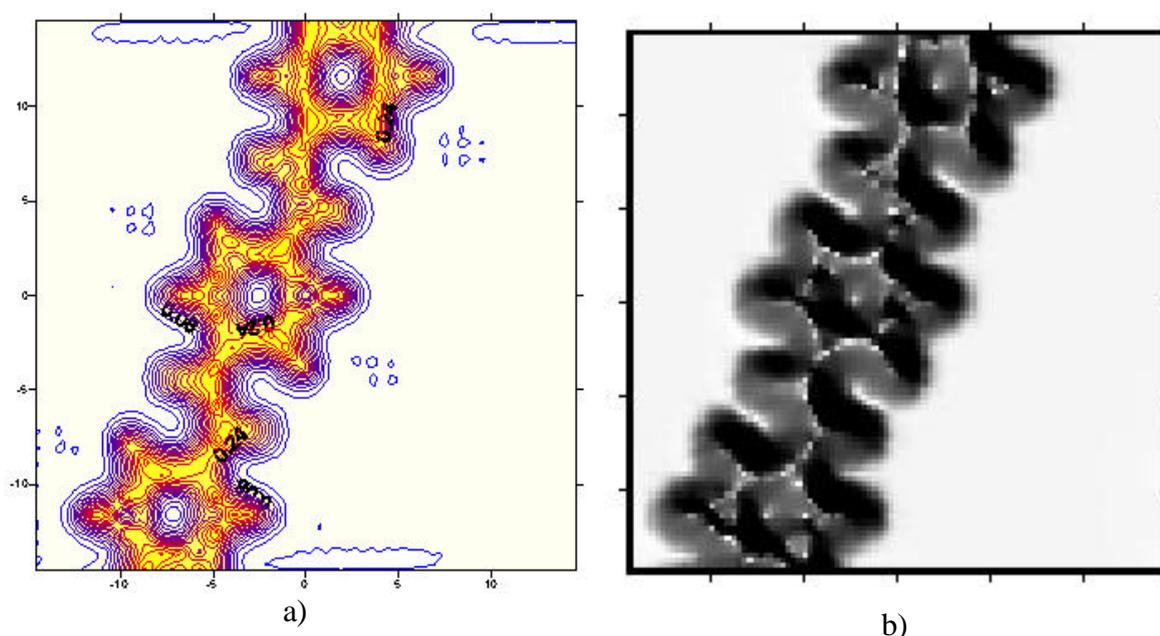
Figura C.3: Estrutura de Bandas para as cadeias isoladas de PPP.

A relação de dispersão foi obtida para a direção de crescimento da cadeia isolada de PPP, ou seja, na direção $\Gamma \rightarrow Z$. Nós escolhemos o nível de Fermi como sendo o zero da escala de energia. Os cinquenta e seis elétrons, pertencentes aos orbitais *s* e *p* dos átomos de carbono e hidrogênio, são acomodados em vinte e oito bandas de valência. Podemos observar, na figura C.3, que as cadeias isoladas de PPP apresentam *gap* direto de 2.19 eV, no ponto Γ da ZB. Experimentos de absorção óptica atribuem ao PPP, em estrutura tridimensional, *gap* de banda, de aproximadamente 3.0 eV [21, 104], que difere em torno de 27% do nosso valor para a transição HOMO – LUMO. Entretanto, nossos resultados referem-se à cálculos na aproximação Densidade Local (LDA), que é conhecida por fornecer valores menores para o *gap* em compostos semicondutores. Para obtermos resultados reais de nossas lacunas de banda, é necessário realizar correções nos autovalores de energia para a banda de condução, tais como cálculos com a Teoria do Funcional da Densidade Dependente do tempo,

conhecida como TDDFT [105], ou cálculos na aproximação GW [106, 37]. Não comparamos os nossos resultados obtidos para o *gap* das cadeias isoladas de PPP, com os outros resultados teóricos, uma vez que não há relatos de tais resultados na literatura.

C.2- Densidades Eletrônicas: Cadeias Isoladas de PPV

Semelhante ao que fizemos para as cadeias isoladas de PPP, na figura C.4a, mostramos a análise tridimensional, no espaço real, da densidade de carga sobre os radicais de fenil e vinil, enquanto, na figura C.4b, apresentamos o mapa sombreado do relevo associado ao mapa de contorno expresso na figura C.4a. O plano usado para a análise da densidade de cargas é o definido pelos átomos destacados na figura C.5, ou seja, o plano formado pelos átomos de carbono do radical de vinil e o átomo de carbono da posição “*para*” do radical de fenil.



Figuras C.4a e C.4b: Mapa de contorno e de relevo sombreado para a densidade de carga de cadeias isoladas PPV.

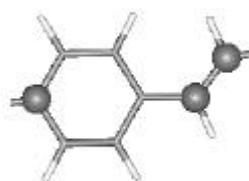


Figura C.5: Átomos de carbono utilizados para definir o plano usado para obter a densidade total de cargas nas figuras C.4a e C.4b.

Análogo ao discutido para as cadeias isoladas de PPP, nós identificamos as ligações σ entre os átomos de carbono e entre os átomos de carbono e hidrogênio (representada por linhas vermelhas), situadas entre cada par atômico ligante. A nuvem eletrônica dos átomos de hidrogênio tende para a direção dos átomos de carbono, nas ligações C – H. As regiões, no interior do radical de fenil, para as quais observamos círculos em vermelho (regiões onde há maior concentração de cargas) e em azul (regiões onde há menor concentração de cargas), representam a superposição dos orbitais p_z dos átomos de carbono, formando uma ligação π . Como já mencionado para as cadeias isoladas de PPP.

A estrutura de bandas para a cadeia isolada de PPV, que denominamos de CVP, na seção 4.1-b), no capítulo 4, é mostrada na figura C.6, para a direção $\Gamma \rightarrow Z$. O zero da escala de energia foi escolhido de forma a coincidir com o nível de Fermi. Os trinta e oito elétrons, provenientes dos orbitais s e p dos átomos de carbono e hidrogênio, estão distribuídos em dezenove bandas de valência.

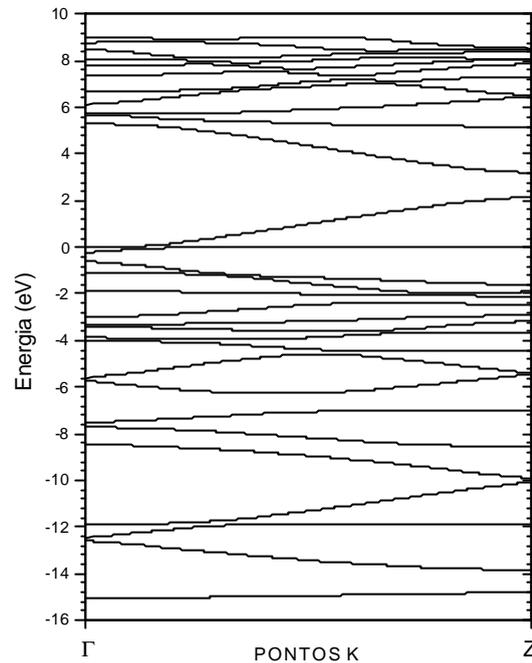


Figura C.6: Estrutura de Bandas para as cadeias isoladas de PPV.

Nós observamos, na figura C.6, que a cadeia isolada de PPV apresenta *gap* direto de 1.04 eV, no ponto Z da ZB. Cálculos de primeiros princípios [29] para absorção óptica apontam, para estruturas unidimensionais de PPV, *gap* de 6.5 eV, ao passo que medidas de absorção óptica relatam 6 eV [107]. Nosso resultado difere dos valores teóricos de, aproximadamente, 84% e em torno de 82% dos resultados experimentais. Porém, estes mesmos experimentos atribuem ao PPV, em estrutura tridimensional, *gap* de banda, de aproximadamente 2.4 eV [21, 108], cujo desacordo com o nosso resultado encontra-se próximo a 57%. Entretanto, lembramos que análogo ao que discutimos para as cadeias isoladas de PPP, nossos cálculos foram realizados na aproximação LDA, que fornece valores irreais de *gap* em semicondutores. Neste caso, também é necessário realizar correções nos autovalores de energia para a banda de condução [105, 106, 37].

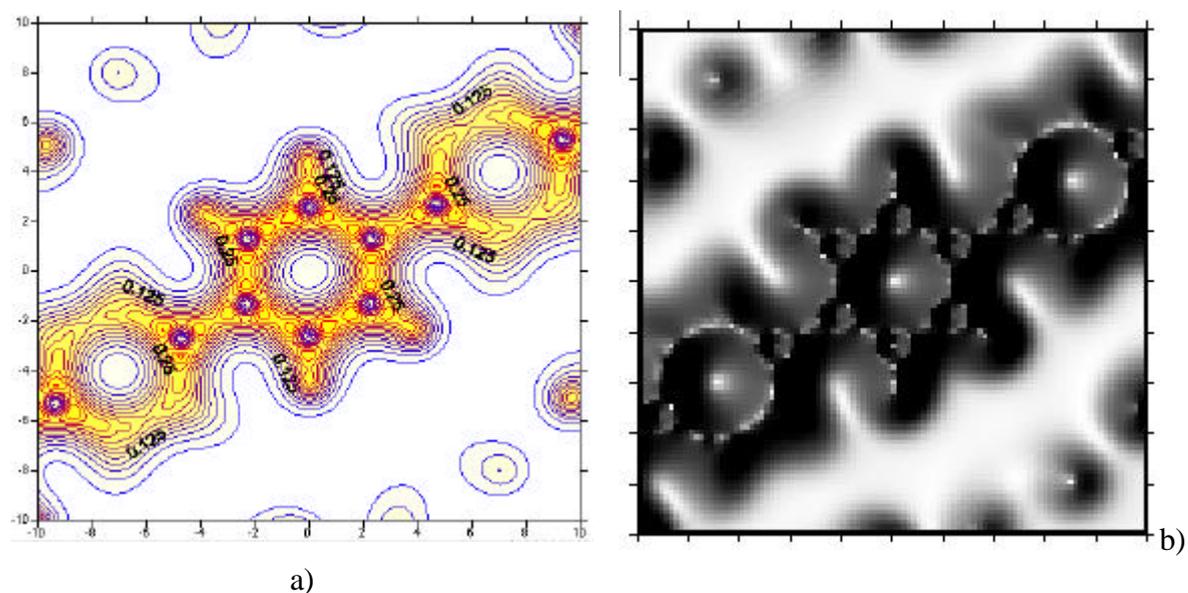
Apêndice D

Densidades Eletrônicas: PPP e PPV

D.1- Densidades Eletrônicas: PPP (Pbam)

Na figura D.1a, mostramos a densidade de carga sobre os radicais de fenil, enquanto, na figura D.1b, apresentamos o mapa sombreado do relevo associado ao mapa de contorno expresso na figura D.1a. Utilizamos, para a análise da densidade de cargas, o plano passando pelos átomos destacados na figura D.2, ou seja, o plano formado pelos átomos de carbono situados nas posições “*para*”, “*meta*” e “*orto*” do radical de fenil. Cada par de átomo, C – C e C – H, se liga através de uma ligação σ , utilizando orbitais s e p . Como esta ligação é forte, é possível observar uma maior concentração de cargas entre estes átomos, representada por aumento de linhas vermelhas. As demais ligações entre os átomos de carbono resultam da superposição dos orbitais p_z , perpendiculares ao plano da cadeia. Estas ligações são denominadas π e são mais fracas que as ligações tipo σ , devido a um nó extra na função de onda. A superposição dos seis orbitais p_z dos átomos de carbono, formando a ligação π , é o contorno circular no interior do radical de fenil, e demonstra a delocalização dos elétrons π , como observamos, no Apêndice A, para os oligômeros de PPP

e, no Apêndice C, para cadeias isoladas. Notamos, também, uma grande quantidade de linhas azuis (que descrevem as regiões onde há baixa concentração de cargas) sobre os átomos de carbono, nos radicais de fenil, indicando que estes “perdem” carga para a formação da ligação. Não nos ateremos, extensivamente, nas discussões dos resultados representados pelos mapas de contorno, das figuras D.1a e D.1b, visto que elas reproduzem características bastantes semelhantes às descritas no Apêndice C.



Figuras D.1a e D.1b: Mapa de contorno e de relevo sombreado para a densidade de carga do PPP.

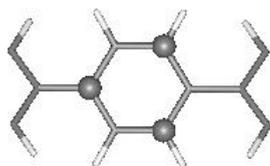
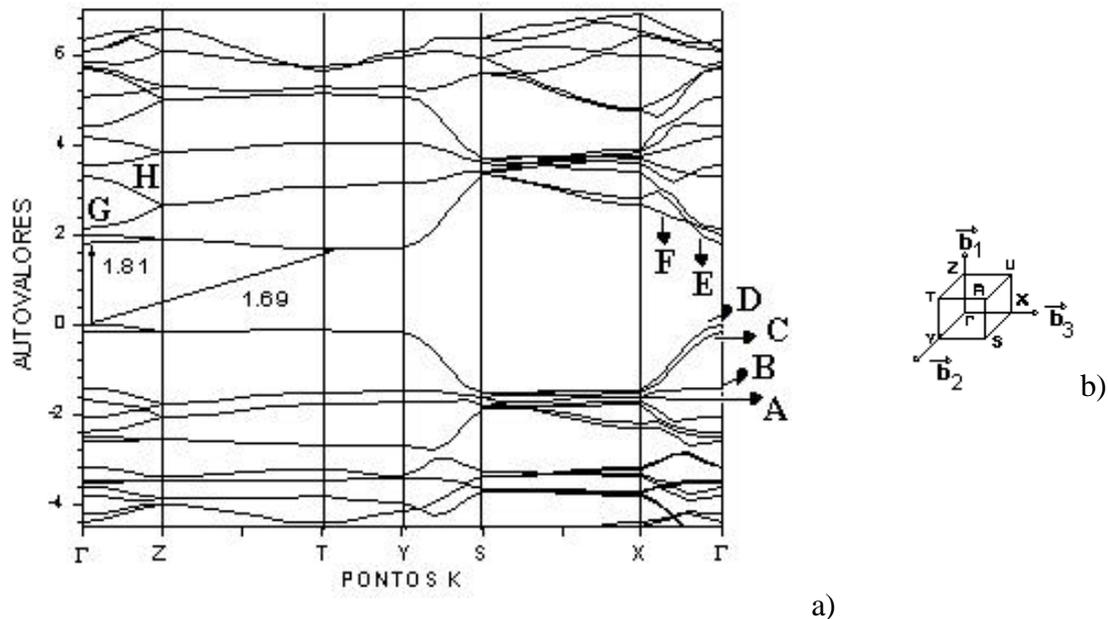


Figura D.2: Átomos de carbono utilizados para definir o plano usado para obter a densidade total de cargas nas figuras D.1a e D.1b.

Mostramos, na figura D.3.a, a estrutura de bandas para o PPP, na simetria P_{6m} para alguns pontos da ZB deste material, que está descrita na figura D.3b. Lembramos que a direção de crescimento da cadeia polimérica é a $\Gamma \rightarrow X$. E, escolhemos o nível de Fermi como sendo o zero da escala de energia. Há 56 bandas preenchidas, que acomodam 112

elétrons, provenientes dos orbitais s e p dos átomos de carbono e hidrogênio, da célula unitária.



Figuras D.3): a) Estrutura de Bandas para o PPP, com simetria $Pbam$. b) Primeira Zona de Brillouin do PPP. A direção de crescimento da cadeia é a linha $\Gamma \rightarrow X$. Em termos dos vetores da rede recíproca, $\mathbf{G}=(0,0,0)$; $X=(0, 0, 0.5)$; $Z=(0.5, 0, 0)$; $T=(0.5, 0.5, 0)$; $Y=(0, 0.5, 0)$ e $S=(0, 0.5, 0.5)$.

Uma característica marcante em nossa estrutura de bandas é a ocorrência de grande dispersão de energia nas direções $\Gamma \rightarrow X$ (direção de crescimento da cadeia) e $\Gamma \rightarrow Z$ (direção perpendicular ao crescimento da cadeia) da zona de Brillouin. Esta dispersão provoca uma cisão entre os pares de banda de valência e de condução, nestas direções. Visto que esta dispersão ocorre na direção de crescimento da cadeia e na direção perpendicular a esta, este fato indica-nos a existência de uma forte interação entre as cadeias adjacentes de PPP. Julgamos que esta interação surge devido ao acoplamento entre os orbitais s e p dos átomos de carbono em duas cadeias diferentes, porém vizinhas. E esta interação é mediada pelos orbitais dos átomos de hidrogênio [28, 29]. Este peculiar acoplamento, tem como consequência a cisão entre os pares de banda de valência e condução. Como os efeitos de interação entre cadeias são, praticamente, inexistentes nos cálculos de cadeias isoladas de PPP, esta interação não é observada na estrutura de bandas C.3. Deste modo, ao compararmos a estrutura de bandas obtidas para a cadeia isolada de PPP (figura C.3) e a estrutura de bandas para o PPP, para a simetria $Pbam$, mostrada na figura D.3.a,

averiguamos que as cadeias isoladas apresentam estado fundamental degenerado, enquanto que o polímero apresenta estado fundamental não-degenerado. Na tabela D.1, apresentamos as energias (em eV), do “*splitting*” entre os dois pares de bandas mais altos ocupados (bandas A, B, C e D) e os dois pares mais baixos desocupados (bandas E, F, G e H).

Tabela D.1: Energia, em eV, de cisão entre os dois pares (mais altos mais baixos) de banda de valência e de condução, respectivamente.

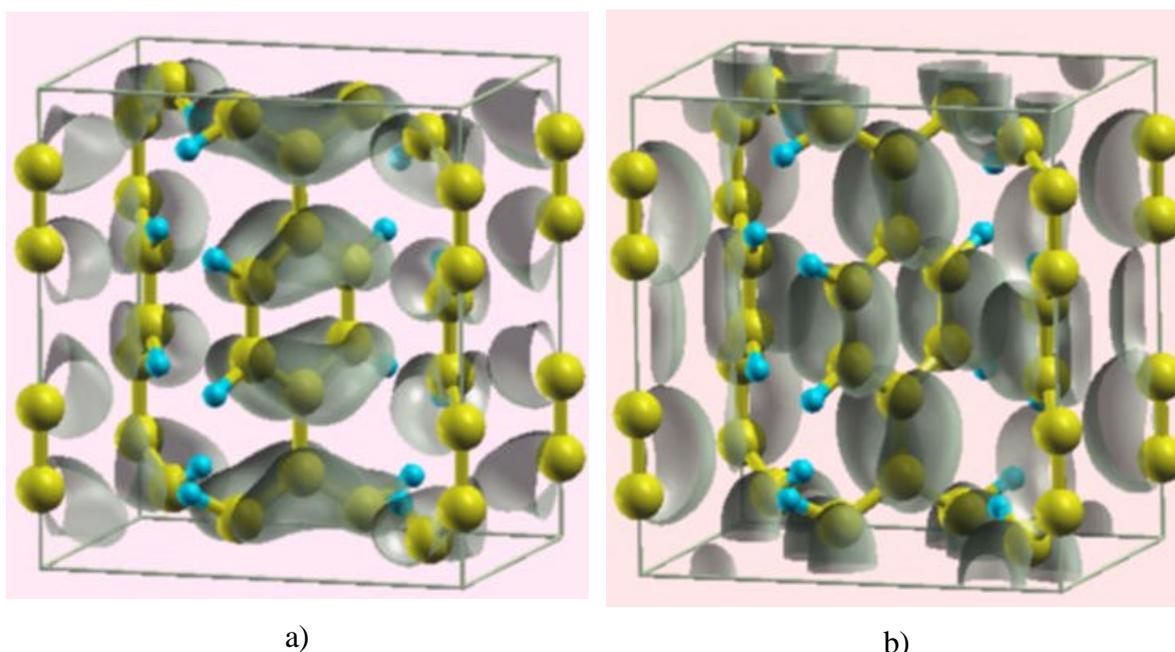
Direção	Bandas A - B	Bandas C - D	Bandas E - F	Bandas G - H
$\Gamma \rightarrow X$	0.32	0.17	0.18	1.12
$\Gamma \rightarrow Z$	0.27	0.17	0.18	1.13

Na figura D.3.a, observamos que o *gap* entre as bandas de valência e de condução, no ponto Γ , é de 1.81 eV. Porém, o *gap* de energia em $\vec{k} = Y$ é de 1.69 eV. Ou seja, o PPP apresentam *gap* ligeiramente indireta. Fato que não é observado para as cadeias isoladas de PPP, que apresentam *gap* de energia direto, no ponto Γ da zona de Brillouin. Acreditamos que este fato esteja correlacionado com anisotropia em k_x e k_y , devido ao fato de que o parâmetro de rede \vec{b} ser menor que o parâmetro \vec{a} , como pode ser verificado na tabela 5.1. O *gap* indireto reduz a eficiência da emissão radiativa, porque criam-se elétrons e buracos separados por um vetor de onda, \vec{k}_c , apreciável. Neste caso, para satisfazer a necessidade de conservação do vetor de onda, devem-se criar fônons que apresentem vetor de onda $-\vec{k}_c$. No entanto, lembramos que esta interação elétron-fônon é responsável pela luminescência.

O PPP apresenta emissão de luz na região azul do espectro eletromagnético. Medidas de absorção óptica atribuem-lhe *gap* variando entre 2.7 a 3.0 eV [21, 104, 28]. Os dados experimentais diferem de, aproximadamente, 37% a 43% do valor que encontramos para a lacuna de energia entre bandas do PPP. Entretanto, nossos resultados se referem à cálculos na aproximação Densidade Local (LDA), que produz valores irreais para o *gap* de banda em semicondutores. Para obtermos valores desta grandeza comparáveis com dados experimentais, devemos corrigi-lo através de cálculos TDDFT [105], ou cálculos na aproximação GW [106, 37].

Na estrutura de bandas da figura D.3.a, podemos observar que, entre os pontos rotulados de ZT e TY notamos uma pequena dispersão de energia. A estes pontos associam-se um grande valor para a massa efetiva (do elétron ou do buraco) e uma pequena interação entre as cadeias de PPP. Entretanto, nos pontos Γ Z, YS, SX e Γ X observamos maior variação da energia com o vetor de onda, implicando em pequenos valores para a massa efetiva, tanto do elétron quanto do buraco, e conseqüentemente, maior interação atravessando as cadeias de PPP.

Além da análise da densidade total de cargas para o PPP (simetria Pb_{2m}), nós exibimos, nas figuras D.4a. e D.5b as funções de onda associadas ao topo da banda de valência (função de onda do HOMO) e ao fundo da banda de condução (função de onda do LUMO), no ponto Γ .

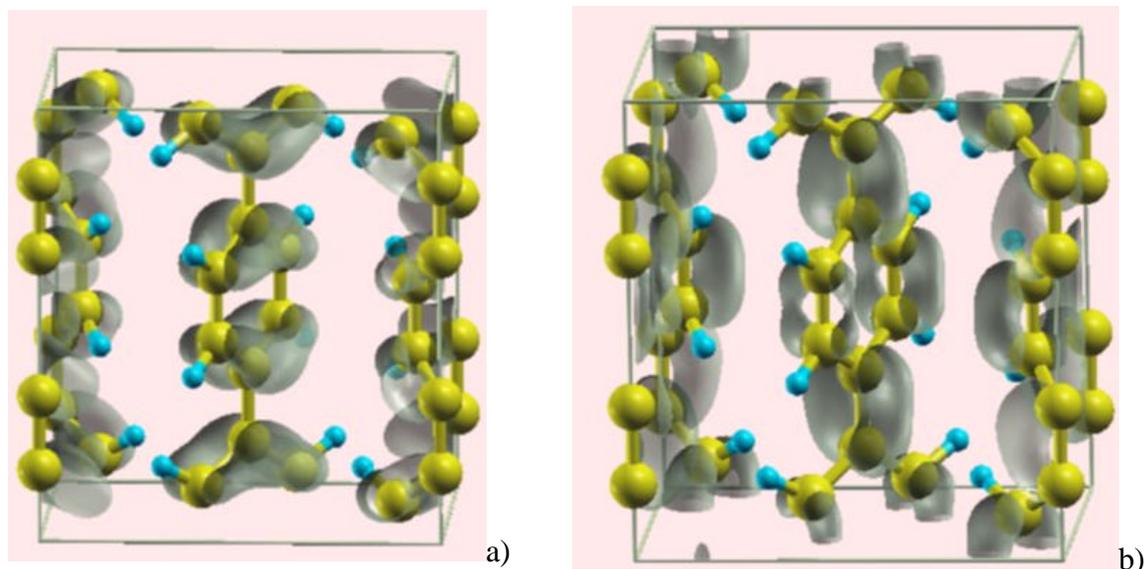


Figuras D.4: a) Função de onda associada ao HOMO e b) função de onda associada ao LUMO para o PPP, na simetria Pb_{2m} . Utilizamos o contorno igual a $2e$, para traçar as funções de onda.

Verificamos, tanto para o HOMO, quanto para o LUMO, que a função de onda tem caráter p e exibe contribuição majoritária dos átomos de carbono, mas se estende também, sobre a ligação com os átomos de hidrogênio. Identificamos também, que as cadeias localizadas no topo da célula unitária apresentam função de onda com caráter p . Ou seja, a

função de onda desaparece sobre o plano das cadeias e ainda se apresenta de forma análoga aos orbitais p . No HOMO, averiguamos que a função de onda espalha-se sobre o monômero de PPP (radical fenil), estando, por conseqüência, delocalizada por toda a estrutura polimérica, como já esperávamos. Nota-se ainda, que sua extensão espacial abrange os átomos de carbono das posições “*orto*”, “*para*” e “*meta*”, conferindo-lhe um caráter ligante. Em contraste, a função de onda do LUMO encontra-se localizada sobre os pares de ligação C – C das posições “*orto*”, “*para*” e “*meta*”, dos radicais de fenil, sendo, portanto, antiligante. Comparando as funções de onda das figuras D.4a e D.4b e as figuras A.9 e A.10, verificamos que os cálculos HF reproduzem boa parte dos resultados DFT/LDA para a função de onda. É notável a semelhança morfológica entre as funções de onda.

Nas discussões anteriores, concluímos que as cadeias poliméricas tridimensionais apresentam *gap* indireto em $\Gamma \rightarrow Y$. Tendo por objetivo analisar se há variações nas funções de onda associadas ao HOMO e ao LUMO, quando saímos do ponto Γ , exibimos, nas figuras D.5a e D.5b, Ψ para o HOMO e para o LUMO), em $\vec{k} = Y$.



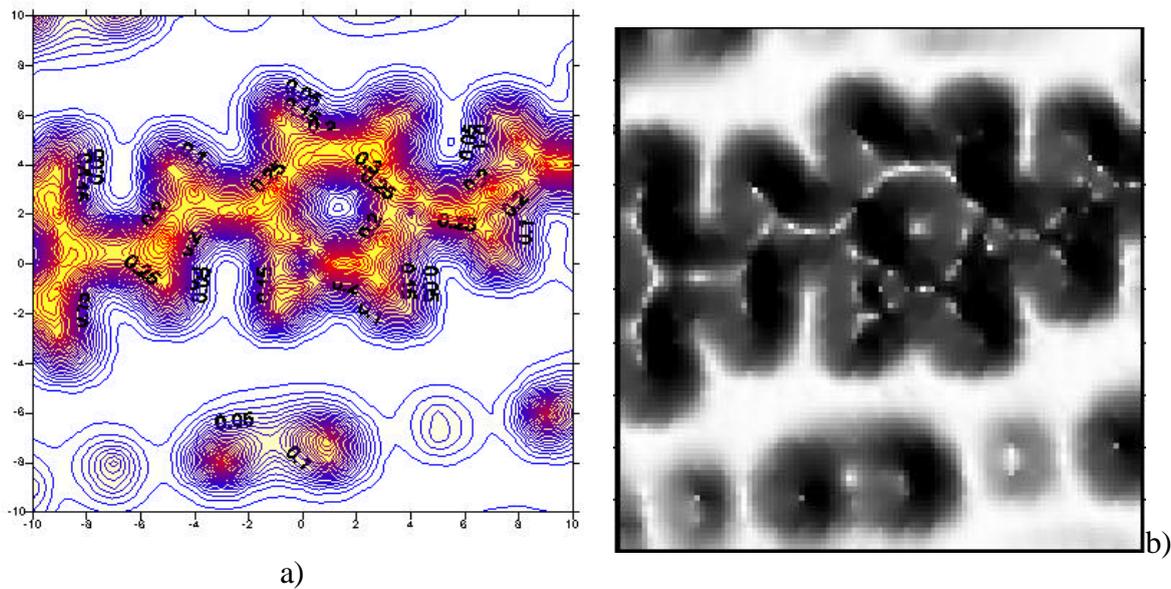
Figuras D.5: a) Função de onda associada ao HOMO e b) função de onda associada ao LUMO para o PPP, com simetria P_{6am} , no ponto Y . Utilizamos o contorno igual a $2e$, para traçar as funções de onda.

Notamos, ao compararmos Ψ , tanto em Γ quanto em Y , para o HOMO e LUMO, que as características associadas a estas funções de onda não se alteram neste dois pontos da zona de Brillouin das cadeias poliméricas tridimensionais de PPP.

Verificamos, nas figuras D.4a e D.5a, que a morfologia das funções de onda, associadas ao HOMO nos pontos Γ e Y , da zona de Brillouin do PPP (Pbam), sobre a ligação da posição “*para*” permite, efetivamente, a hibridação significativa dos estados π dos radicais de fenil.

D.2- Densidades Eletrônicas: PPV (P2₁/c)

Análogo ao que fizemos para o PPP (Pbam), mostramos para o PPV (P2₁/c), na figura D.6a, a densidade de carga sobre os sobre os radicais de fenil e vinil, enquanto, na figura D.6b, apresentamos o mapa sombreado de relevo correspondente à figura D.6a. Na figura D.7, destacamos os átomos que definem o plano utilizado para a análise da densidade de cargas, ou seja, o plano formado pelos átomos de carbono situados nas posições “*meta*” e “*orto*” do radical de fenil. Podemos observar, que cada par de átomos carbono, se liga através da sobreposição de seus orbitais híbridos tipo sp^2 , formando uma ligação tipo σ , representada pelas linhas vermelhas (maior concentração de cargas) entre eles. Paralelamente, os demais átomos de carbono se ligam através da sobreposição dos orbitais p_z , perpendiculares ao plano cadeia, formando ligações mais fracas, denominadas π . No interior do anel de fenil, esta superposição dá origem, na figura D.6a, aos desenhos circulares em vermelho (regiões com maior concentração de cargas) e azul (regiões com menor concentração de cargas).



Figuras D.6a) e D.6b): Mapa de contorno e de relevo sombreado para a densidade de carga do PPV.

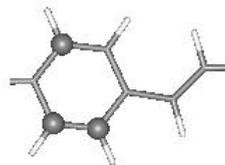
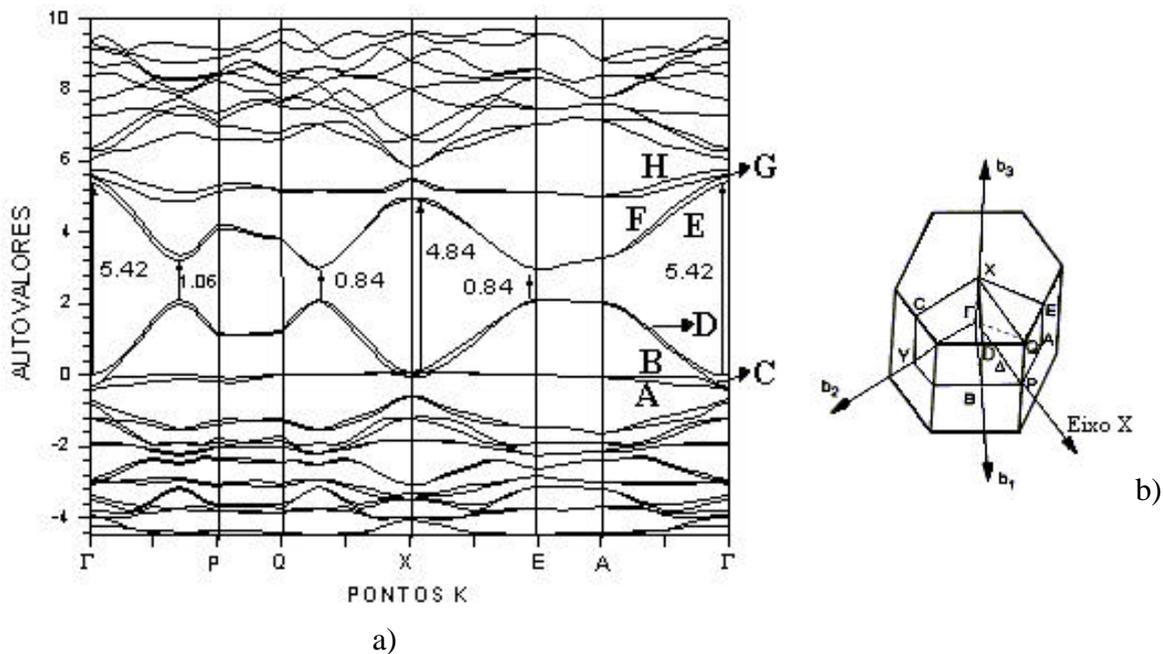


Figura D.7): Átomos de carbono utilizados para definir o plano usado para obter a densidade total de cargas nas figuras D.6a) e D.6b).

Na figura D.8a, apresentamos a estrutura de bandas para o PPV, na simetria $P2_1/c$, para alguns dos pontos que compõem sua ZB, que mostramos na figura D.8b. Como já mencionamos no capítulo 5, a direção de crescimento da cadeia polimérica é a $\Gamma \rightarrow P$. O zero de energia foi escolhido no nível de Fermi. Os 76 elétrons da célula unitária do PPV ($P2_1/c$), provenientes dos orbitais s e p dos átomos de carbono e hidrogênio, estão distribuídos em 38 bandas da célula unitária.



Figuras D.8): a) Estrutura de Bandas para o PPV, com simetria $P2_1/c$; b) Primeira Zona de Brillouin do PPV. Em termos dos vetores da rede recíproca, $\mathbf{G}=(0,0,0)$; $\mathbf{P}=(0.707,-0.355,0)$; $\mathbf{Q}=(0.707,-0.355,0.5)$; $\mathbf{X}=(0,0,0.5)$; $\mathbf{E}=(0.5,-0.5,0.5)$ e $\mathbf{A}=(0.5,-0.5,0)$.

Observamos a ocorrência de grande dispersão de energia nas direções $\Gamma \rightarrow \text{P}$ (direção de crescimento da cadeia) e X (direção perpendicular ao crescimento da cadeia) da zona de Brillouin, semelhante ao que identificamos para o PPP (Pbam). Esta dispersão provoca uma cisão entre os pares de banda de valência e de condução, nas direções mencionados anteriormente. Como a nossa célula unitária é constituída por cadeias poliméricas paralelas, acreditamos que esta interação e, conseqüentemente a dispersão, surge devido ao acoplamento entre os orbitais s e p dos átomos de carbono situados em cadeias diferentes, mas vizinhas. E esta interação é mediada pelos orbitais dos átomos de hidrogênio [28, 29], provocando a cisão entre os pares de banda de valência e condução. Comparando a estrutura de bandas do PPV ($P2_1/c$), mostrada na figura D.8a, com a estrutura de bandas para a cadeia isolada, apresentada na figura C.6, podemos notar que, para as estruturas unidimensionais, devido à ausência das interações entre cadeias vizinhas, não há cisão entre as bandas de valência ou condução, como verifica-se para as estruturas tridimensionais. Ou seja, averiguamos que as cadeias isoladas apresentam estado fundamental degenerado, enquanto que o polímero apresenta estado fundamental não-degenerado. As energias, em

eV, do “*splitting*” entre as bandas A, B, C, D, E, F, G, e H, as quais estão definidas na figura D.8, são mostradas na tabela D.2.

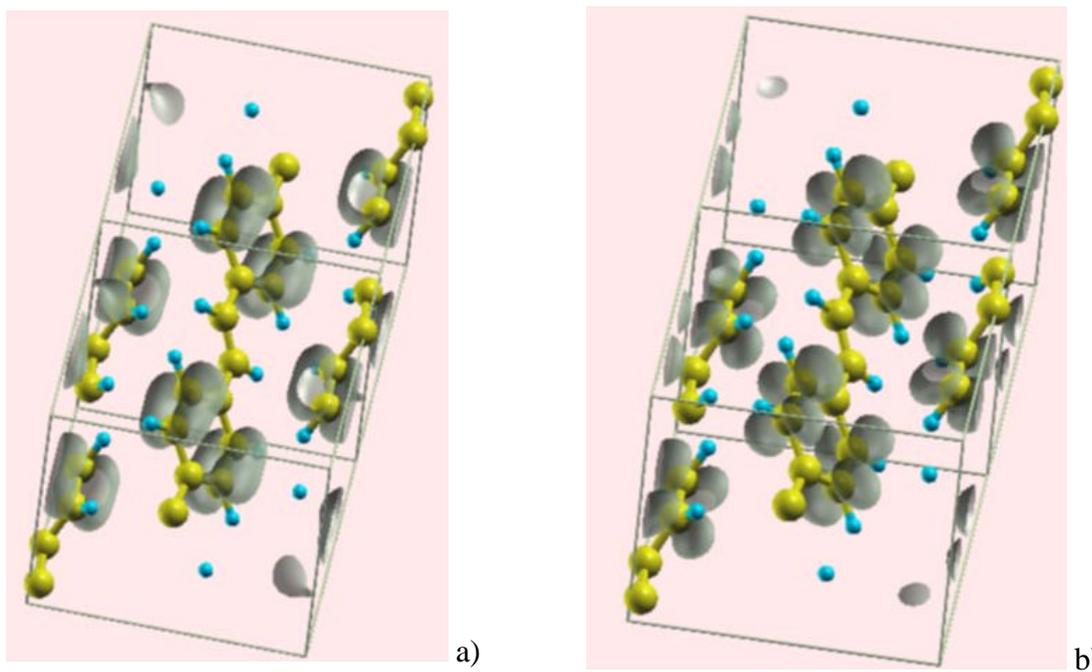
Tabela D.2: Energia, em eV, de cisão entre os dois pares (mais altos) de banda de valência e de condução.

Direção	Bandas A - B	Bandas C - D	Bandas E - F	Bandas G - H
$\Gamma \rightarrow P$	0.07	0.33	0.15	0.17
X	Não há cisão	0.22	0.08	0.07

Nós identificamos, na figura D.8a, que o PPV apresenta *gap* de banda direto, no ponto E, da zona de Brillouin, com energia de 0.84eV, em conformidade com as cadeias isoladas. Medidas de absorção óptica atribuem ao PPV, *gap* de 2.4 eV [21, 108]. Nosso resultado difere de, aproximadamente, 65% do valor experimental, uma vez que foram obtidos através da aproximação da Densidade Local (LDA), que subestima os valores de *gap* em semicondutores. Deste modo, para obtermos valores de *gap* comparáveis com os resultados experimentais, devemos corrigir os autovalores de energia para a banda de condução, através de cálculos na aproximação TDDFT [105], ou cálculos na aproximação GW [37, 106].

Nos pontos PQ e EA, da estrutura de bandas mostrada na figura D.8a, observamos uma pequena variação de energia com o vetor de onda. Concluimos que, nestes pontos há um grande valor da massa efetiva associada ao elétron ou ao buraco e interação negligenciáveis atravessando as cadeias de PPV. Mas, nos pontos ΓP , QX, e XE, nota-se maior dispersão de energia, que associa-se diretamente à uma forte interação atravessando as cadeias e a pequenos valores para a massa efetiva do elétron ou buraco, nos pontos mencionados.

Nas figuras D.9a e D.9b, nós mostramos as funções de onda associadas ao topo da banda de valência (função de onda do HOMO) e ao fundo da banda de condução (função de onda do LUMO), no ponto Γ .

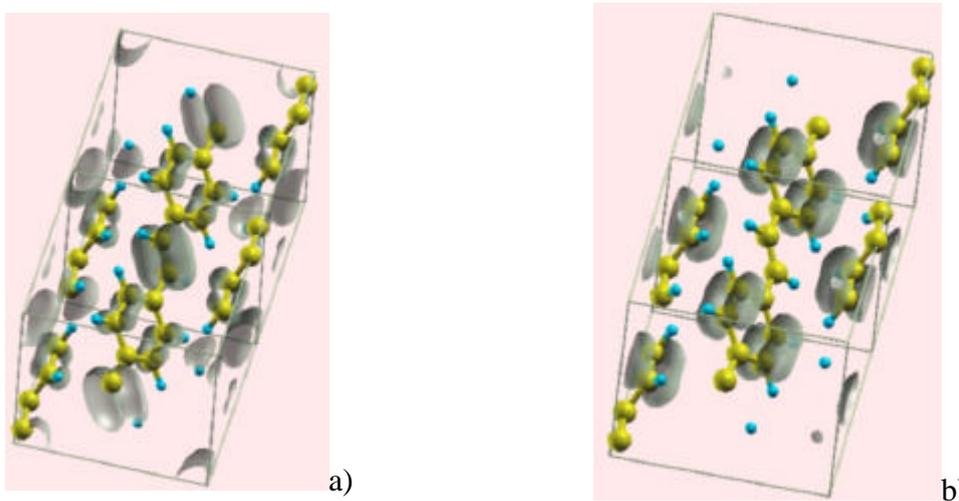


Figuras D.9: a) Função de onda associada ao HOMO e b) função de onda associada ao LUMO para o PPV, com simetria $P2_1/c$. Utilizamos o contorno igual a $3.2e$, para traçar as funções de onda.

Averiguamos que o PPV apresenta função de onda de caráter p , tanto para o HOMO, quanto para o LUMO, análogo ao que identificamos no PPP (Pbam). Mas, é possível observar que a função de onda também se estende sobre a ligação com os átomos de hidrogênio. Identificamos ainda que as cadeias localizadas no topo da célula unitária apresentam função de onda com caráter p . Ou seja, a função de onda desaparece sobre no plano das cadeias. A função de onda do HOMO se espalha sobre as ligações C – C das posições “*orto*” e “*meta*” do radical fenil. Porém, não abrange as ligações C – C da posição “*para*” e a ligação C = C do radical de vinil. Se comparada à função de onda do HOMO, mostrada na figura D.4a, para o PPP (Pbam), a função de onda associada ao PPV é mais localizada, mas ainda sim é ligante. Todavia, a Ψ , associada ao LUMO, se localiza próxima aos átomos de carbono das posições “*orto*” e “*meta*”, individualmente, o que lhe confere o caráter antiligante. Mais uma vez, não identificamos função de onda na ligação C – C, entre os radicais fenil e vinil, nem tão menos sobre o radical de vinil. Os resultados apresentados nas figuras D.9a e D.9b não são análogos aos obtidos para os oligômeros de PPV, na aproximação HF. Isto se torna claro quando observamos as figuras A.11 e A.12. Não

observamos, em nossos resultados, a presença de função de onda sobre o radical vinil e sobre as ligações C – C das posições “*orto*” e “*meta*” do fenil, como relatado por P. G. da Costa et al [29].

Observando a relação de dispersão de energia, mostrada na figura D.8a, para o PPV ($P2_1/c$), identificamos que as bandas B, C, e D são degeneradas em alguns pontos da zona de Brillouin. No ponto Γ , notamos que a banda C dista do HOMO apenas 0.325 eV e é degenerada com a banda B. Deste modo, investigamos o comportamento da função de onda atribuídas às bandas B e C. Os resultados estão mostrados nas figuras D.10a e D.10b, respectivamente.

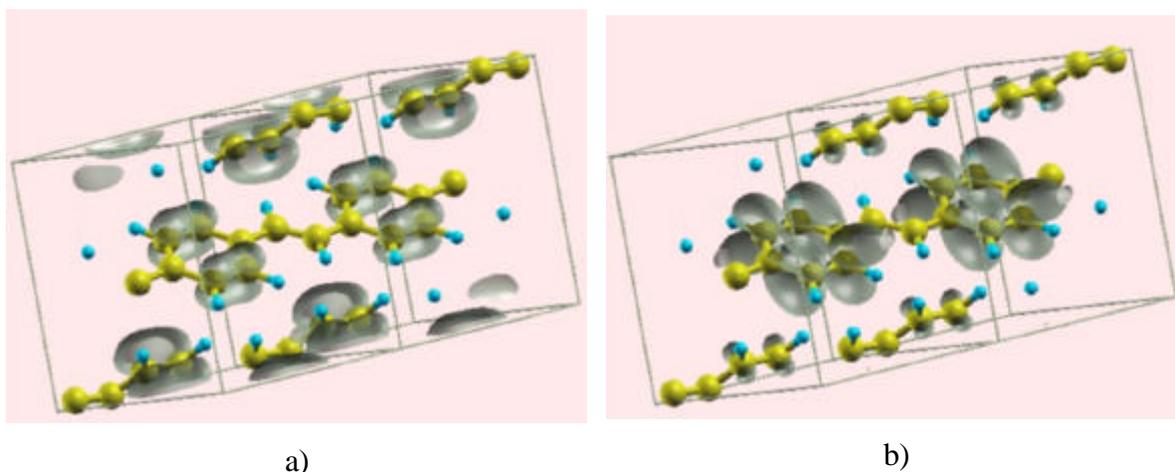


Figuras D.10: a) Função de onda associada a banda B e b) função de onda associada à banda C do PPV, com simetria $P2_1/c$. Utilizamos o contorno igual a 3.2e e 3.6e, respectivamente, para traçar as funções de onda.

Verificamos que a função de onda associada à banda C, mostrada na figura D.10b, apresenta características morfológicas idênticas às observadas para o HOMO. Entretanto, na banda B, apresentada na D.10a, observamos que a função de onda se encontra concentrada majoritariamente sobre o radical de vinil e fracamente sobre as ligações da posição “*orto*” e “*meta*” do fenil. Salientamos que este resultado corrobora com os obtidos nos cálculos HF para os oligômeros de PPV e, também, com os resultados obtidos por P. G. da Costa [29]. Atribuímos esta inversão de resultados, observada entre as bandas B e D, às

flutuações numéricas inerentes aos nossos cálculos, visto que as bandas B, C e D são quase degeneradas em alguns pontos da zona de Brillouin.

Nas figuras D.11a e D.11b, apresentamos Ψ para o HOMO e para o LUMO, no ponto E, da zona de Brillouin do PPV, ponto em que observamos o *gap* deste polímero. Assim poderemos comparar a função de neste ponto com a morfologia da função de onda no ponto Γ .



Figuras D.11: a) Função de onda associada ao HOMO e b) função de onda associada ao LUMO para o PPV, com simetria $P2_1/c$, no ponto E. Utilizamos o contorno igual a 3.2e, para traçar as funções de onda.

Verificamos na figura D.11a que o HOMO, no ponto E, apresenta características análogas às observadas no ponto Γ . No entanto, para a função de onda do LUMO, identificamos algumas diferenças com relação à mesma banda em Γ . Notamos que há concentração de uma pequena, mas significativa, porção de Ψ sobre as ligações C – C entre os radicais de fenil e vinil, reproduzindo, parcialmente os resultados HF expressos nas figuras A.11 e A.12.

Concluimos, da observação das funções de onda associadas ao HOMO nos pontos Γ e E, da zona de Brillouin do PPV, que a ausência de função de onda sobre a ligação da posição “*para*” não permite hibridação significativa dos estados π dos radicais de fenil e vinil.

Apêndice E

Pseudopotenciais de Troullier-Martins para o Carbono e o Hidrogênio

Apresentamos, neste apêndice, os pseudopotenciais suaves de Troullier-Martins [60] para os átomos de carbono e hidrogênio utilizados em nossos cálculos para as propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais do PPP e PPV e de suas cadeias isoladas, como descrito na seção 2.5, no capítulo dois. Lembramos que estes pseudopotenciais foram gerados no programa fhi98PP [71]. Como discutimos na seção 2.4.3, no capítulo 2, a aproximação do pseudopotencial nos permite trocar o potencial verdadeiro na região central do átomo (núcleo mais elétrons internos) por um potencial efetivo, o pseudopotencial, que fornece as mesmas funções de onda fora do núcleo central, induzidas pelo potencial verdadeiro [54]. Entretanto, há vários critérios que são utilizados para construir um pseudopotencial, uma vez que é necessário garantir a conservação da norma, a eficiência e a transferabilidade do pseudopotencial.

Resumidamente, os procedimentos envolvidos na construção de um pseudopotencial através do programa fhi98PP [71] são:

- i) Cálculo “all-elétron” dos átomos livres em uma dada configuração de referência (geralmente para o estado fundamental), utilizando a Teoria do Funcional Densidade (DFT) [52] e, em nosso caso, usando a aproximação LDA de Cerpeley-

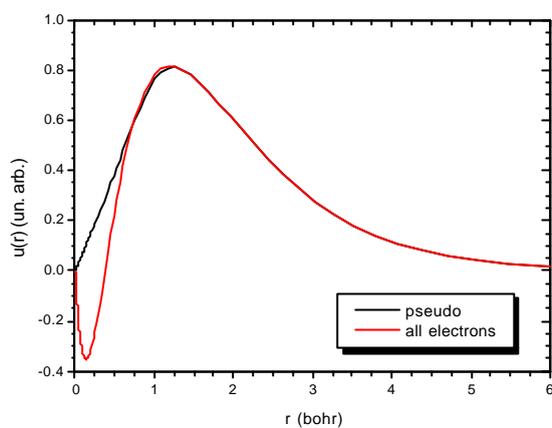
Alder [55], parametrizada por Perdew-Zunger [56] para a energia de “troca”-correlação;

- ii) construção das componentes dos pseudo-orbitais de valência e do pseudopotencial iônico (utilizando a equação 2.87), impondo que os mesmos apresentem conservação da norma;
- iii) remoção, no pseudopotencial iônico, das componentes das energias de “troca”-correlação e eletrostática devido aos elétrons de valência formando o pseudopotencial blindado (equação 2.88) e, finalmente,
- iv) verificação da transferabilidade do pseudopotencial, após uma transformação para uma forma não-local, utilizando o procedimento de Kleinman e Bylander [62], descrito na seção 2.4.3.1, e, posteriormente, a exclusão dos “ghost states”.

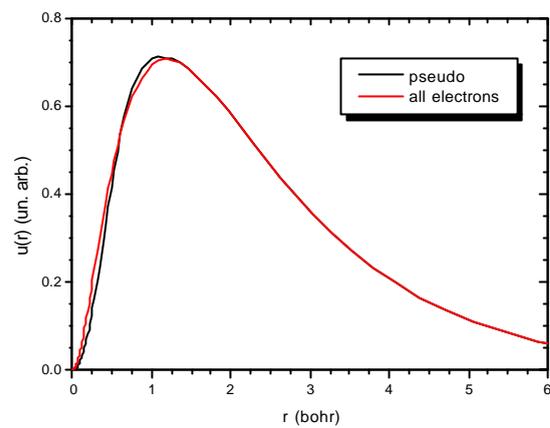
Usamos o sistema de unidades atômicas, como definido na seção 2.3.

E.1- Pseudopotencial para o átomo de Carbono

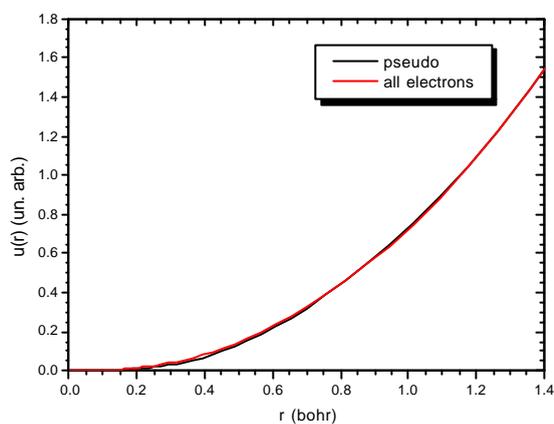
Utilizamos, para o átomo de carbono, a configuração atômica $1s^2, 2s^2$ e $2p^2$. O raio de "core" foi definido como 1.498 bohrs e o raio de "match", onde "casamos" a função de onda "all" com a "pseudo", foi 1.535 bohrs para todas as componentes do momento angular ($l = 0, 1$ e 2). Nas figuras E.1, E.2 e E.3, mostramos as pseudofunções de onda obtidas para as componentes de momento angular $l = 0, 1$ e 2 , respectivamente, para o átomo de carbono, comparadas com a função de onda do cálculo “all-eletron”.



1



2



3

Figuras E): Pseudofunções de onda (linha preta) obtidas para as componentes 1) $l = 0$, ou orbital $2s$, 2) $l = 1$, ou orbital $2p$, e 3) $l = 3$, ou orbital $2d$, do átomo de carbono, comparadas com a função de onda do cálculo “all-elétron” (linha vermelha).

Para obtermos o pseudopotencial iônico final, mostrado na figura E.4, realizamos o procedimento descrito anteriormente no item iii).

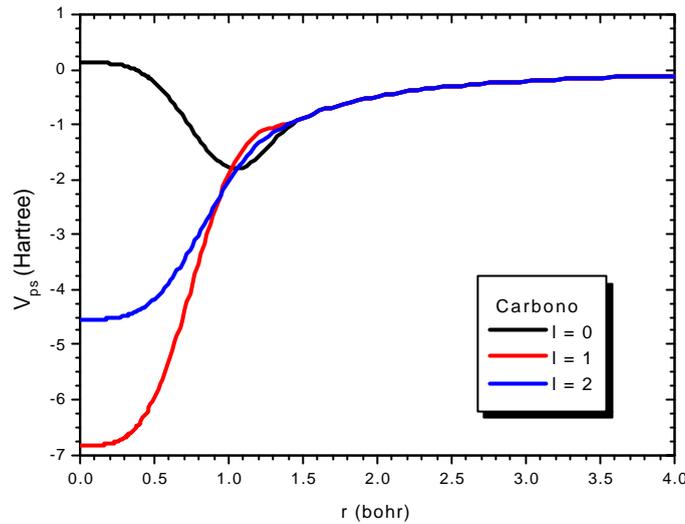
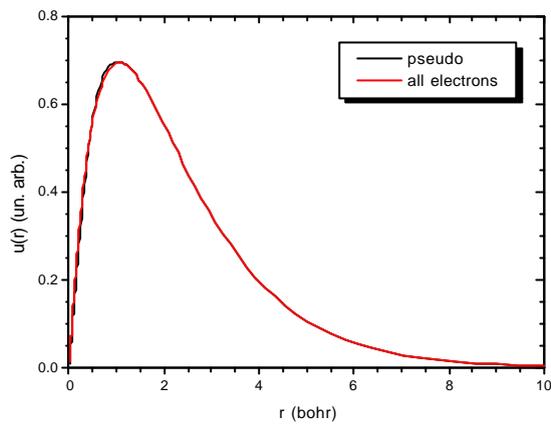


Figura E.4): Pseudopotencial blindado iônico obtido para as componentes 1) $l = 0$ (linha preta), 2) $l = 1$ (linha vermelha) e 3) $l = 2$ (linha azul) para o átomo de carbono.

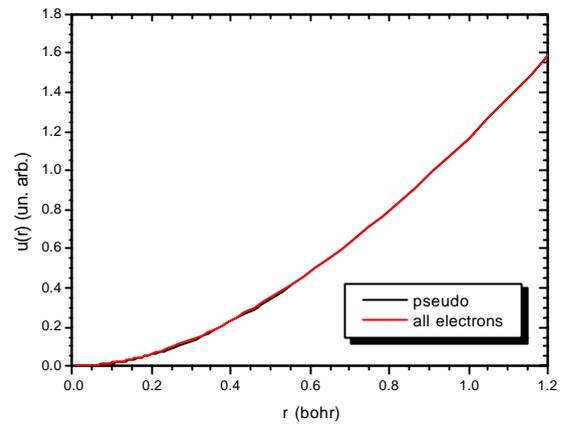
Notamos, através da análise de Kleinman-Bylander [61] para o pseudopotencial da figura E.4, que, se tomarmos a componente d do momento angular, não há "ghost-states" para as ondas planas tipo s e tipo p , devendo convergir, em um cálculo DFT cristalino, com uma energia de corte em 35H, se o canal for "s", ou 43 H, se o canal for "p".

E.2- Pseudopotencial para o átomo de Hidrogênio

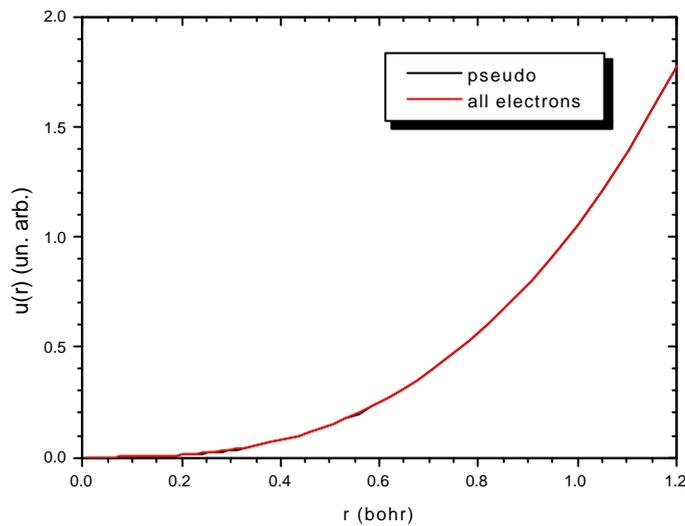
Analogamente, para o átomo de H, utilizamos a configuração atômica $1s^1$. O raio de "core" usado foi como 1.276 bohrs e o raio de "match", 1.308 bohrs, para todas as componentes do momento angular ($l = 0, 1$ e 2). Nas figuras E.5, E.6 e E.7, mostramos as pseudofunções de onda obtidas para as componentes de momento angular $l = 0, 1$ e 2 , do átomo de hidrogênio, também comparadas com a função de onda do cálculo "all-eletron".



1



2



3

Figuras E): Pseudofunções de onda (linha preta) obtidas para as componentes 1) $l = 0$, ou orbital $1s$, 2) $l = 1$, ou orbital $2p$, e 3) $l = 2$, ou orbital $2d$, do átomo de hidrogênio, comparadas com a função de onda do cálculo “all-elétron” (linha vermelha).

Na figura E.8, nós apresentamos o pseudopotencial iônico iônico para o átomo de hidrogênio, obtido como descrito anteriormente, no item iii).

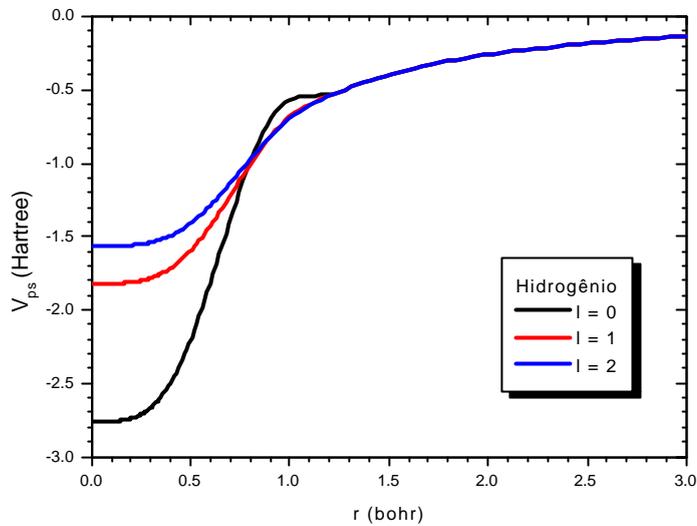


Figura E.8): Pseudopotencial iônico obtido para as componentes 1) $l = 0$ (linha preta), 2) $l = 1$ (linha vermelha) e 3) $l = 2$ (linha azul) para o átomo de hidrogênio.

Semelhante ao que discutimos para o átomo de carbono, a análise de Kleinman-Bylander para o pseudopotencial da figura E.8, mostrou que, se tomarmos a componente d do momento angular, não há "ghost-states" para as ondas planas tipo s e não há estados ligados para as ondas tipo p , devendo convergir, em um cálculo DFT cristalino, com uma energia de corte em 38 H, se o canal usado for "s" (uma vez que os estados p e d são estados excitados).

Referências Bibliográficas

- [1] FERREIRA, A. B. H., *Novo Dicionário de Língua Portuguesa*. 2^a ed., 36^a impressão, Rio de Janeiro, Editora Nova Fronteira, 1997.
- [2] GUITIÁN, R., *Evolução dos Conceitos de polímeros e de polimerização*, Plástico Moderno, n. 246, pp. 38 – 42. 1994.
- [3] MANO, E. B., *Introdução aos Polímeros*. São Paulo, Editora Edgard Blücher Ltda, 1985.
- [4] http://www.ucb.br/quimica/quimicacomputacional/Alunos/12201/Renata2%20ok/PAGE7-classificacao_dos_hidrocarboneto.htm
- [5] http://www.iqsc.usp.br/iqsc/ensino/graduacao/disc_online/licenciatura/quimica3/pag14.asp
- [6] SOLOMOS, T. W. G., *Química Orgânica*. v.1. Rio de Janeiro, LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora, 1982.
- [7] http://www.iqsc.usp.br/iqsc/ensino/graduacao/disc_online/licenciatura/quimica3/pag10.asp
- [8] LU, Y., *Solitons and Polarons in Conducting Polymers*. Singapura, World Scientific, 1987.
- [9] BLYTHE, A. R., *Electrical Properties of Polymers*. Oxford, The Aldem Press, 1979.
- [10] RAKOVIC, D., KOSTIC, R., GRIBOV, L. A. and DAVIDOVA, I. E. “Theoretical study of the vibrational spectra in poly(p-phenylene vinylene)”, *Physical Review B*, v. 41, n. 1, pp. 10744 – 10746, Maio, 1990.

- [11] CHANDROSS, M., MAZUMDAR, S., JEGLINSKI, S. *et al* “Excitons in poly (para-phenylenevinylene)”, *Physical Review B*, v. 50, n. 19, pp. 14702 – 14705, Nov. 1994.
- [12] KITTEL, C., *Introdução À Física do Estado Sólido*. 5 ed. Rio de Janeiro, Guanabara Dois S.A., 1978.
- [13] BURROUGHES, J. H., BRADLEY, A. R., BROWN, R. N. *et al* “Light-emitting diodes based on conjugated polymers”, *Nature*, v. 347, pp. 539 – 541, Out. 1990.
- [14] Cambridge Display Technology, <http://www.cdtltd.co.uk> (último acesso 2004).
- [15] TANG, C. W., VanSLYKE, S. A. and CHEN, C. H. “Electroluminescence of doped organic thin films”, *J. Appl. Phys.*, v. 85, n. 9, pp. 3610 – 3616, Maio, 1989.
- [16] AKCEBRUD, L., “Electroluminescent Polymers”, *Progress in Polymer Science*, v. 28, pp. 875 – 962, 2003.
- [17] BASESCU, N. *et al*, *Nature*, v. 327, pp. 403 – 405, 1987.
- [18] REES, I. D., ROBINSON, K. L., HOLMES, A. B. *et al* “recent Developments in Light-Emitting Polymers”, *MRS Bulletin*, v. 27, pp. 451 – 455, Jun. 2002.
- [19] WILSON, J. S., DHOOT, A. S., SEELEY, A. J. A. B. *et al* “Spin-dependent exciton formation in π -conjugated compounds”, *Nature*, v. 413, pp. 828 – 831, Out. 2001.
- [20] CORREIA, R. R. B., ALCANTARA, P. Jr., CUNHA, S. L. S. “Dye-induced spectral narrowing of stimulated scattering in CS₂”, *Chem. Phys. Lett.*, v. 313, pp. 553 – 558, Nov. 1999.
- [21] a) BORGES, C. A. M., *Processos Radiativos e Não Radiativos Em Polímeros Conjugados Emissores de Luz*, M.Sc., Instituto de Física de São Carlos, Departamento de Física e Ciências dos Materiais, USP, São Carlos, Brasil, 2001. b) BORGES, C. A. M. *et al* “Electron-phonon coupling in conjugated polymers: the role of thermal disorder”, *Brazilian Journal of Physics*, v. 2B, pp. 590 – 592, June. 2004.
- [22] T. Östergard *et al*, “Electrochemically prepared light-emitting diodes of Poly(para-Phenylene)”, *Thin Solid Films*, v. 311, pp. 58 – 61, Julho, 1997.
- [23] YU, J., HAYASHI, M., LIN, S. H. *et al* “Temperature effect on the electronic spectra of poly (p-phenylenevinylene)”, *Synthetic Metals*, v. 82, pp. 159 – 166, Jun. 1996.
- [24] SHUAI, Z. and BRÉDAS, J. L. “Relaxation, of the first B_u excited state in linear polyenes: From trans-butadiene to polyacetylene”, *J. Chem. Phys.*, v. 20, pp. 1367 – 1384, 1993.

- [25] van der HORST, J. W., BOBBERT, P. A., PASVEER, W. F. *et al* “Excitons in conjugated polymers from first principles”, *Computer Physics Communications*, v. 147, pp. 331 – 334, 2002.
- [26] BRÉDAS, J. L., CORNIL, J. and HEEGER, A. J., *Adv. Mat.*, v.8, pp. 447, 1996.
- [27] RUINI, A., CALDAS, M. J., BUSSI, G. and MOLINARI, E., “Solid State Effects on Exciton States and Optical Properties of PPV”, *Physical Review Letters*, v. 88, n. 20, pp. 206403-1 – 206403-4, Maio, 2002.
- [28] AMBROSCH-DRAXL, C., MAJEWSKI, J. A. and VOGL, P. “First-principles studies of the structural and optical properties of crystalline poly(para-phenylene)”, *Physical Review B*, v. 51, pp. 9668 – 9676, Abril, 1995.
- [29] da COSTA, P. G., DANDREA, R. G. and CONWELL, E. M. “First-principles calculation of the three-dimensional band structure of poly(phenylene vinylene)”, *Physical Review B*, v. 47, pp. 1800 – 1810, Jan.1993.
- [30] MULAZZI, E., RIPAMONTI, A., WERY, J., DULIEU, B. and LEFRANT, S., “Theoretical and experimental investigation of absorption and Raman spectra of poly(paraphenylene vinylene)”, *Physical Review B*, v. 60, n. 24, pp. 16519 - 16525, Dez. 1999.
- [31] MULAZZI, E., RIPAMONTI, A., WERY, J., DULIEU, B., FAULQUES, E. and LEFRANT, S., “Optical Properties of PPV and PPP Polymers”, *Synthetic Metals*, v. 101, pp. 196 - 197, 1999.
- [32] CUFF, L. and KERTESZ, M., “Ab Initio Oligomer Approach to Vibrational Spectra of Polymers: Comparison of Helical and Planar Poly(p-phenylene)”, *Macromolecules*, v. 27, pp. 762 – 770, Out. 1993.
- [33] CAPAZ, R. B., and CALDAS, M. J., “Ab initio calculations of structural and dynamical properties of poly(p-phenylene) and poly(p-phenylene vinylene)”, *Physical Review B*, v. 67, pp. 205205 - 205214, Maio,2003.
- [34] GIERSCHNER, J., MACK H.-G., LÜER, L. and OELKRUG, D., “Fluorescence and absorption spectra of oligophenylenevinylenes: Vibronic coupling, band shapes and solvatochromism”, *J. Chem. Phys.*, v. 116, n. 19, pp. 8596 – 8609.
- [35] MESSIAH, A., *Quantum Mechanics*, 4 ed., v.1, Amsterdam, North-Holland Publishing Company, 1970.

- [36] FRISCH, M. J., TRUCKS, G. W., SCHLEGEL, H. B. *et al*, *GAUSSIAN 94, Revision D.4*, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 1995.
- [37] GONZE, X., BEUKEN, J.-M., CARACAS, R. *et al*, “First-principles computation of material properties: the ABINIT software project”, *Computational Materials Science*, v. 25, pp. 478 – 492, 2002.
- [38] ASHCROFT, N. W., MERMIN, N. D., *Solid States Physics*, International ed., Orlando, Saunders College Publishing, 1976.
- [39] MARADUDIN, A. A., “Elements of the Theory of Lattice Dynamics” In: HORTON, G. K. and MARADUDIN, A. A. (eds), *Dynamical Properties of Solids*, Chapter 1, Irvine, North-Holland Publishing Company, 1974.
- [40] PAVONE, P., *Lattice Dynamics of Semiconductors from Density Functional Perturbation Theory*, D.Sc., Scuola Internazionale Superiore Di Studi Avanzati – SISSA, Trieste, Itália, 1991.
- [41] GIANNOZZI, P., GIRONCOLI, S., PAVONE, P. and BARONI, S., “Ab initio calculation of phonon dispersions in semiconductors”, *Physical Review B*, v. 43, n.9, pp. 7231 – 7242, Março, 1991.
- [42] BORN, M. and von KARMAN, TH., *Phys. Z.*, v.13, pp. 297.
- [43] ARFKEN, G. B. and WEBER, H. J., *Mathematical Methods for Physicists*, 4 ed., International Ed., San Diego, Academic Press, 1995.
- [44] HEHRE, W. J., RADON, L., SCHLEYER, P. v. R. and POPLE, J. A., *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, New York, a Wiley-Interscience Publication – uma divisão da John Wiley & Sons, 1986. E todas as referências constantes no livro.
- [45] PULAY, P. “Ab initio calculation of force constants na equilibrium geometries in polyatomic molecules. I. Theory”, *Molecular Physics*, v. 17, n.2, pp. 197 – 204, 1969.
- [46] SALA, O. “Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho”, 1.ed., UNESP, São Paulo, 1996.
- [47] FRISCH, M., HEAD-GORDON, M. and POPLE, J. “Direct Analytic Second Derivatives And Electric Field Properties”, *Chemical Physics*, v. 141, pp. 189 – 196, Outubro, 1989.

- [48] YAMAGUCHI, Y., FRISCH, M., GAW, J., SCHAEFER, H. F. and BINKLEY, J. S. “Analytic evaluation and basis set dependence of intensities of infrared spectra”, *J. Chem. Phys.*, v. 84, n.4, pp. 2262 – 2278, Outubro, 1985.
- [49] YAMAGUCHI, Y., FRISCH, M., GAW, J., SCHAEFER, H. F. and BINKLEY, J. S. “Analytic Raman intensities from molecular electronic wave functions”, *J. Chem. Phys.*, v. 84, n.1, pp. 531 – 532, Outubro, 1985.
- [50] KOHN, W. “Overview of Density Functional Theory”, In: GROSS, E. E. U. and DREIZLER, R. M., *Density Functional Theory*, NATO ASI series, series B: Physics, v. 337, pp. 3, New York, Plenum Press, 1995.
- [51] HOHENBERG, P. and KOHN, W., “Inhomogeneous Electron Gas”, *Physical Review B*, v. 136, n. 3B, pp. 864 – 871, Nov. 1964.
- [52] BARONI, S., GIRONCOLI, S., CORSO, A. D. *et al*, “Phonons and Related Crystal Properties from density-functional perturbation theory”, *Reviews of Modern Physics*, v. 73, pp. 515 – 562, Abril, 2001.
- [53] KOHN, W. and SHAM, L. J., *Physical Review A*, v. 140, n. 4A, pp. 1133 – 1138, Nov. 1965.
- [54] PAYNE, M. C., TETER, M. P., ALLAN, D. C. *et al*, “Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugated gradients”, *Reviews of Modern Physics*, v. 64, pp. 1045 – 1097, Out. 1992.
- [55] CERPELEY, D. M. and ALDER, B. J., “Ground state of the Electron Gas by a Stochastic Method”, *Physical Review Letters*, v. 45, n. 7, pp. 566 – 569, Ag. 1980.
- [56] PERDEW, J. P. and ZUNGER, A., “Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems”, *Physical Review B*, v. 23, n. 10, pp. 5048 – 5079, Maio de 1981.
- [57] BACHELET, G. B., HAMANN, D. R. and SCHLÜTER, M., “Pseudopotentials that work: From H to Pu”, *Physical Review B*, v. 26, n. 8, pp. 4199 - 4228, Out. 1982.
- [58] HAMANN, D. R., SCHLÜTER, M. and CHIANG, C., “Norm-Conserving Pseudopotentials”, *Physical Review Letters*, v. 43, n. 20, pp. 1494 - 1497, Nov. 1979.
- [59] BACHELET, G. B. and CHRISTENSEN, N. E., “Relativistic and core-relaxation effects on the energy bands of gallium arsenid na germanium”, *Physical Review B*, v. 31, n. 2, pp. 879 - 887, Jan. 1985.

- [60] TROULLIER, N. and MARTINS, J. L., “Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations”, *Physical Review B*, v. 43, n. 3, pp. 1993 – 2006, Jan. 1991.
- [61] KLEINMAN, L. and BYLANDER, D. M., “Efficacious Form for Model Pseudopotentials”, *Physical Review Letters*, v. 48, n. 20, pp. 1425 - 1428, Maio de 1982.
- [62] KERKER, G. P., *J. Phys. C*, v. 13, pp. L189, 1980.
- [63] HELLMANN, H., *Einführung in die Quantenchemie*, Deuticke, Leipzig, 1937.
- [64] FEYNMAN, R. P., “Forces in Molecules”, *Physical Review*, v. 56, pp. 340 – 343, Ag. 1939.
- [65] PICK, R., COHEN, M. H. and MARTIN, R. M., “Microscopic Theory of Force Constants in the Adiabatic Aproximation”, *Physical Review B*, v. 1, n. 2 , pp. 910 – 920, Jan. 1970.
- [66] GONZE, X., “Adiabatic density-functional perturbation theory”, *Physical Review A*, v. 52, n. 2 , pp. 1096 – 1114, Agosto, 1995.
- [67] GONZE, X., “First-principles of solids to atomic displacements and homogeneous electric fields: Implementation of conjugated-gradient algorithm”, *Physical Review B*, v. 55, n. 16 , pp. 10337 – 10354, Abril, 1997.
- [68] KENT, P. R. C., *Techniques na Applications of Quantum Monte Carlo*, D.Sc., Robinson College, University of Cambridge, Cambridge, 1999.
- [69] STERNHEIMER, R. M., “Electronic Polarizabilities of Ions from the Hartree-Fock Wave Functions”, *Physical Review*, v. 96, n. 4 , pp. 951 – 968, Agosto, 1954.
- [70] BROYDEN, C., *Math. Comput.*, v. 19, pp. 577, 1965.
- [71] FUCHS, M. and SCHEFFLER, M., “Ab initio pseudopotentials for eletronic for eletronic structure calculations of poly-atomic systems using density-functional theory”, *Computer Physics Communications*, v. 119, pp. 67 – 98, Agosto, 1998.
- [72] MONKHORST, H. J. and PACK, J. D., “Special points for Brillouin-zone integrations”, *Physical Review B*, v. 13, n. 12, pp. 5188 – 5192, Junho, 1976.
- [73] ALMENNINGEN, O., BASTIANSEN, L., FERNHOLT. B. N. et al, “Structure and Barrier of Internal Rotation of Biphenyl Derivatives in the Gaseous State. Part 1 - The Molecular Structure na Normal Coordinate Analisys of Normal Biphenyl na Perdeuterated Biphenyl”, *Journal of Molecular Structure*, v. 128, pp. 59 – 76, 1985.

- [74] BASTIANSEN, O. and SAMDAL, S., “Structure and Barrier of Internal Rotation of Biphenyl Derivatives in the Gaseous State. Prt 4 – Barrier of Internal Rotation in Biphenyl, Perdeuterated Biphenyl and Seven Non-ortho-substitued Halogen Derivatives”, *Journal of Molecular Structure*, v. 128, pp. 115 – 125, 1985.
- [75] BRÉDAS, J. L., THÉMAS, B., FRIPIAT, J. G. et al, “Highly Conducting Polyparaphenylene, Polypyrrole and Polythiophene Chains: An Ab initio Study of the Geometry and Electronic – Structure Modifications Upon Doping”, *Physical Review B*, v. 29, n. 12, pp. 6761 – 6773, Junho, 1984.
- [76] BRÉDAS, J. L., “Relationship Between Band Gap and Band Length Alternation in Organic Conjugated Polymers”, *Journal Chem. Phys.*, v. 82, pp. 3808 – 3811, Abril, 1985.
- [77] FINDER, C. J., NEWTON, M. G. and ALLINGER, N. L., *Acta Cryst. B*, v. 30, pp. 411, 1974.
- [78] CARVALHO, L. C., dos SANTOS, C. N., ALVES, H. W. L. and ALVES, J. L. A., “Theoretical studies of poly(para-phenylene vinylene) (PPV) and poly (para-phenylene) (PPP)” *Microelectron. J.*, v. 34, pp. 623 - 625, 2003.
- [79] CHENM D., WINOKUR, M. J., MASSE, M. A. and KARASZ, F. E., “a Structural Study of Poly(p-Phenylene Vinylene)”, *Polymer*, v. 33, n. 15, pp. 3116 – 3122, 1992.
- [80] PULAY, P., FORGARASI, G., BOGGS, J. E. and VARGHA, A., *Journal Am. Chem. Soc.*, v. 105, pp. 7037 – 7047, 1983.
- [81] BUISSON, J. P., KRICHÈNE, S. and LEFRANT, S., “Vibrational Studies of Poly(Paraphenylene): Comparison with Oligophenyls”, *Synthetic Metals*, v. 21, pp. 229 – 234, 1987.
- [82] <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- [83] BARRET, R. M. and STEEL, D., “Vibrational – Spectra and Dihedral Angles of Biphenyl and 4,4 - Dihalogenoligophenyls”, *Journal Mol. Struct.*, v. 11, pp. 105&, 1971.
- [84] SOUSA, R. L., ALVES, J. L. A. and ALVES, H. W. L., “Vibrational Properties of PPP and PPV”, *Materials Science & Engineering C*, v. 24, pp. 601 – 605, Outubro, 2004.

- [85] FURUKAWA, Y., OHTA, H., SAKAMOTO, A., FASUMI, M., “1064 – Nanometer – Excited Fourier – Transform Raman – Spectroscopy of Conducting Polymers”, *Spectrochimica Acta Part A – Molecular and Biomecular Spectroscopy*, v. 47, n. 9 – 10, pp. 1367 – 1373, 1991.
- [86] SHACKELETTE, L. W., CHANCE, R. R., IVARY, D. M. et al, “Electrical and Optical Properties of Highly Conducting Charge–Transfers Complexes of Poly(p-Phenylene)”, *Synthetic Metals*, v. 1, pp. 307 – 320, 1979.
- [87] PELOUS, Y., FROYER, G., HERALD, C. and LEFRANT, S., “Chemical Para Doping of PPP Thin Films – Optical Investigations”, *Synthetic Metals*, v. 29, n. E17 – E22, Março, 1989.
- [88] SYAGE, P. A., FELKER, P. M. and ZEWEIL, A. H., “Picosecond Dynamics and Photoisomerization of Stilbene in Supersonic Beams. I. Spectra and Mode Assignments”, *Journal Chem. Physics*, v. 81, n. 11, pp. 4685 – 4705, 1984.
- [89] ORION, I., BUISSON, J. P. and LEFRANT, S., “Spectroscopic Studies of Polaronic and Bipolaronic Species in N – Doped Poly(Paraphenylenevinylene)”, *Physical Review B*, v. 57, n. 12, pp. 7050 – 7065, Março, 1998.
- [90] SAKAMOTO, A., FURUKAWA, Y. and FASUMI, M., “Infrared and Raman Studies of Poly (p - phenylenevinylene) and Its Model Compounds”, *Journal Phys. Chem.*, v. 96, pp. 1490 – 1494, 1992.
- [91] CHOI, C. H. and KERTESZ, M., ‘Conformacional Information from Vibrational Spectra of Styrene, Trans – Stilbene and Cis - Stilbene’, *Journal Phys. Chem. A*, v. 101, pp. 3828 – 3831, 1997.
- [92] TIAN, B., ZERBI, G. and MÜLLEN, K., ‘Electronic and Structural Properties of Polyparaphenylenevinylene from the Vibrational Spectra’, *Journal Chem. Phys.*, v. 95, n. 5, pp. 3198 – 3207, Setembro, 1991.
- [93] KOVACIC, P., FELDMAN, M. B., KOVACIC, J. P., and LANDO, J. B., *Journal Appl. Polym. Sci.*, v. 12, pp. 1735, 1968.
- [94] RIETVELD, H. M., MASLEN, E. N. and CLEUS, C. J. B., *Acta Crystallogr. Cryst. Chem.*, v. 26, pp. 693, 1970.
- [95] MESSIAH, A., *Quantum Mechanics*, 4 ed., v.2, Amsterdam, North-Holland Publishing Company, 1970.

- [96] SASAKI, S., *J. Polymer. Sci. B*, v. 12, pp. 293, 1992.
- [97] BAUDOUR, J. L., GAILLEAU, H. and YELON, W. B., *Acta Crystallogr. Sec. B* v. 33, pp. 1773, 1977.
- [98] KAWAGUCHI, A. and PETERMANN, J., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, v. 133, pp. 189, 1986.
- [99] GRANIER, T., THOMAS, E. L., GAGNON, D. R. and KARASZ, F. E., *J. Polym. Sci, Polym. Phys.*, v. 24, pp. 2793, 1986.
- [100] BLÖCHL, P. E., JEPSEN, O. and ANDERSEN, O. K., ‘Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations’, *Physical Review. B*, v. 49, n. 23, pp. 16223 – 16233, June, 1994.
- [101] SOUSA, R. L. and ALVES, H. W. L., “Interchain Effects on the Vibrational Properties of PPP and PPV”, *Proceedings of 27th ICPS*, unpublished, Julho, 2004.
- [102] SCHAFTENAAR, G. and NOORDIK, J. H., ‘Molden: A pre – And – Post – Processing Program for Molecular and Electronic Structures’, *J. Comput. – Aided Mol. Design*, v. 14, pp. 123 – 134, 2000.
- [103] FAZZIO, A. e WATARI, K., *Introdução à Teoria de Grupo: com Aplicações em Moléculas e Sólidos*, Santa Maria, Ed. UFSM (Editora da Universidade Federal de Santa Maria), 1998.
- [104] WOHLGENANT, M., GRAUPNER, W., LEISING, G., and VARDENY, Z. V., “Photogeneration and Recombination Processes of Neutral and Charged excitations in Films of Ladder-type Poly(para-phenylene)”, *Phys. Rev. B* v. 60, n. 8, pp. 5321 – 5330, Agosto, 1999.
- [105] MARQUES, M. A. L., CASTRO, A., BERTSCH, G. F. and RUBIO, A., “Octopus: a first-principles tool for excited electron-ion dynamics”, <http://www.gnu.org/>.
- [106] ARUASETIWAN, F. and GUNNARSSON, O., “The GW method”, *Cond. Mat/9712013*, v. 1, December, 1997.
- [107] BRADLEY, D. D. C., *Journal Phys. D*, v. 20, pp. 1389, 1987.
- [108] KERSTING, R., MOLLAY, B., RUSCH, M., et al, ‘Femtosecond site-selective probing of energy relaxing excitons in poly(phenylenevinylene): Luminescence dynamics and lifetime spectra”, *J. Chem. Phys.*, v. 106, n. 7, pp. 2850 – 2864, Fevereiro, 1997.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)