



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**INVESTIGAÇÃO DA TRANSIÇÃO ISOLANTE-METAL DO
CDM VIA ALGORITMOS COMPUTACIONAIS E ESTUDO
DE NANO-DISPOSITIVOS ORGÂNICOS**

JÁRLESSON GAMA AMAZONAS

BELÉM – PARÁ
2007

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**INVESTIGAÇÃO DA TRANSIÇÃO ISOLANTE-METAL DO
CDM VIA ALGORITMOS COMPUTACIONAIS E ESTUDO
DE NANO-DISPOSITIVOS ORGÂNICOS**

Járlesson Gama Amazonas

Orientador: Jordan Del Nero

Dissertação apresentada a Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Pará como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Física.

BELÉM – PARÁ
2007

*Ao meu filho Júnior que soube ser
paciente nos momentos de minha
ausência.*

AGRADECIMENTOS

A minha família, pelo incentivo, apoio, dedicação, força e encorajamento.

As pessoas mais importantes de minha vida, minha amada esposa Elcineide e ao meu querido filho Júnior, por estarem sempre junto comigo. Amo vocês.

A CAPES, pelo apoio financeiro.

Ao Prof. Dr. Jordan Del Nero, pela orientação e confiança depositada para realização desse estudo.

Ao Prof. Dr. Bernardo Laks, pela contribuição significativa.

Aos amigos de Santarém Lúcio, Leandro, Fabio e Susan.

Aos colegas de grupo que participaram ativamente desta dissertação: Jeconias, Marcos Allan e Denille.

A todos que de forma direta e indireta contribuíram significativamente para concretização desse estudo. Meu muito obrigado.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Estrutura de polímeros conjugados. Em (a) Trans- e em (b) Cis -Poliacetileno	2
Figura 1.2: Esquema representado uma ligação dupla entre átomos de carbonos	4
Figura 1.3: Esquema de níveis para o Trans-poliacetileno não dopado (a) e com defeitos pólarons (b), sólitons (c) e bandas de sólitons (d).	5
Figura 1.4: Formas Quinóide (a) e Aromática (b) para o Politiofeno	5
Figura 1.5: Defeitos de carga positiva: Em (A) pólaron e em (B) bipólaron.	6
Figura 1.6: Esquema de níveis para polímeros com estado fundamental não degenerado	6
Figura 1.7: Esquema representativo do monômero de CDM	7
Figura 1.8: Espectro UV-visível de (a) monômero CDM numa solução de CH_2Cl_2 e CH_3CN , (b) um filme PCDM eletrodepositado.	8
Figura 1.9: Curva IxV de diodo baseado em PCDM	8
Figura 2.1: Visualização de um sistema conjugado segundo Teoria de Hückel	20
Figura 2.2: Representação do Ciclo de Auto-Consistência para resolução das equações de Kohn-Sham (KS).	27
Figura 3.1: Bandas de Energia para semicondutores do tipo <i>n</i> em (a) e do tipo <i>p</i> em (b).	31
Figura 3.2: Bandas de Energia para durante a formação de um diodo <i>pn</i> e após a camada de depleção estar formada	31
Figura 3.3: Em (a) temos um diodo não polarizado, em (b) polarizado inversamente e em (c) diretamente. Pelas figuras vemos que na polarização direta (inversa) a camada de depleção diminui (aumenta).	32
Figura 3.4: Curva característica de um diodo nas regiões Reversa e Direta	33
Figura 3.5: Transistor <i>npn</i>	34
Figura 3.6: Em (a) temos a representação de um MOSFET de Enriquecimento e em (b) o surgimento do canal entre o dreno e a fonte.	35
Figura 3.7: Curvas características para um transistor nMOS.	35
Figura 3.8: MOSFET de depleção canal N. Um canal de mesma dopagem do dreno e da fonte permite a passagem de corrente mesmo para $V_{GS}=0$.	36

Figura 3.9: MOSFET depleção canal N. Para $V_{GS} < 0$ surge uma camada de depleção que aumenta resistência do canal. (a). Para $V_{GS} > 0$ a camada de depleção diminui com a presença de elétrons diminuindo a resistência do canal, possibilitando a passagem de corrente.

Figura 3.10: Curvas de Dreno em (a) e em (b) curva de Transferência 37

Figura 3.11: Display flexível baseado em polímero conjugado. 38

Figura 3.12: diodo molecular 38

Figura 3.13: Transistor Transparente e Flexível feito de Nanotubo de Carbono 38

Figura 3.14: Concepção artística de um Transistor por Efeito de Interferência Quântica (QuIET). 38

Figura 3.15: Transistor baseado em um único átomo de arsênio 38

Figura 3.16: Transistor por tunelamento de um único elétron. 38

Figura 4.1: Representação esquemática do monômero de CDM 40

Figura 4.2: As figuras (a) e (b) mostram as duas únicas configurações possíveis (anti-paralela e paralela) para o dímero de CDM 40

Figura 4.3. Conformações antiparalelas em (a) e (b) e paralela em (c) para o trímero. 40

Figura 4.4. Em (a) uma configuração antiparalela possível para o tetrâmero de CDM e em (b) o tetrâmero de conformação paralela. 41

Figura 4.5. O pentâmero de CDM antiparalelo em (a) e em (b) a configuração paralela 41

Figura 4.6: Hexâmero de CDM de forma paralela em (a) e antiparalela em (b) 42

Figura 4.7: Espectro de Absorção Teórico para o CDM neutro, com oligômeros de até seis unidades, otimizados pelo método AM1. O gráfico mostra o monômero (1), conformação paralela e antiparalela para o dímero (2a e 2b), trímero (3a, 3b e 3c), tetrâmero (4a, 4b, 4c, 4d, 4e e 4f), pentâmero (5a e 5b) e o hexâmero (6a e 6b). 43

Figura 4.8: Espectro de Absorção Teórico para o CDM neutro de configuração antiparalela alternada, com oligômeros de até seis unidades, otimizadas pelo método AM1. O gráfico mostra o monômero (1), dímero (2), trímero (3), tetrâmero (4), pentâmero (5) e o hexâmero (6). A tabela ao lado, mostra a redução do gap com o aumento do oligômero 46

Figura 4.9: Espectro de Absorção para o CDM com carga -2, com oligômeros de até seis unidades, otimizadas pelo método AM1. O gráfico mostra o em monômero (1), e oligômeros antiparalelos alternados (do tipo *cbc*) para o dímero em (2), o trímero (3), tetrâmero (4), pentâmero (5) e o hexâmero (6). A tabela mostra a evolução do gap. 47

Figura 4.10: Espectro de Absorção para o CDM com carga +2, com oligômeros de até seis unidades, otimizadas pelo método AM1. O gráfico mostra o monômero (1), dímero (2), trímero (3), tetrâmero (4), pentâmero (5) e o hexâmero (6). A tabela mostra a redução significativa do gap. 51

Figura 4.11: Espectro de Absorção Teórico para o CDM neutro, com oligômeros de até seis unidades, otimizados pelo método PM3. O gráfico mostra o monômero (1), conformação paralela e antiparalela para o dímero (2a e 2b), trímero (3a, 3b e 3c), tetrâmero (4a, 4b, 4c, 4d, 4e e 4f), pentâmero (5a e 5b) e o hexâmero (6a e 6b).	53
Figura 4.12: Espectro de Absorção para o CDM com carga nula, com oligômeros de até seis unidades, otimizados pelo método PM3. O gráfico mostra o monômero (1), dímero (2), trímero (3), tetrâmero (4), pentâmero (5) e o hexâmero (6). A tabela mostra a redução significativa do gap com o aumento da cadeia do oligômero.	56
Figura 4.13: Espectro de Absorção para o CDM com carga -2, com oligômeros de até seis unidades, otimizados pelo método PM3. O gráfico mostra o monômero (1), dímero (2), trímero (3), tetrâmero (4), pentâmero (5) e o hexâmero (6). A tabela mostra a redução do gap até o tetrâmero	57
Figura 4.14: Espectro de Absorção para o CDM com carga +2, com oligômeros de até seis unidades, otimizados pelo método PM3. O gráfico mostra o monômero (1), dímero (2), trímero (3), tetrâmero (4), pentâmero (5) e o hexâmero (6). A tabela mostra a evolução do band gap.	63
Figura 4.15: A primeira coluna indica a numeração do átomo na molécula, a segunda especifica o tipo de átomo e outras três representam as coordenadas x, y e z de cada átomo. Para o CDM temos 18 átomos que descrevem o monômero + 1 átomo do monômero vizinho representando a conexão	64
Figura 4.16: Defeito bipólaron positivo no pentâmero de CDM. O defeito abrange os três monômeros centrais. Podemos visualizar ainda o caráter aromático (extremidades) e quinóide (três monômeros centrais) do CDM ocasionados pela presença do defeito	65
Figura 4.17: Estrutura de Bandas para o PCDM com carga nula. O orbital HOMO está indicado com a seta fica em torno de -10.12 eV e o gap é aproximadamente de 1.25 eV.	66
Figura 4.18: Em (a), (c), (e), (g) e (i) temos a estrutura de bandas para o PCDM altamente carregado com 10%, 16%, 20%, 25% e 33% de dopagem do tipo <i>n</i> . Nesta situação as bandas mostram-se deslocadas “para cima” em comparação a estrutura de bandas do polímero descarregado mostrada nas figuras (b), (d), (f), (h) e (j). Os níveis que surgiram na região onde antes era o gap de energia formam as bandas de bipólarons	68
Figura 4.19: Em (a), (c), (e), (g) e (i) temos a estrutura de bandas para o PCDM altamente carregado com 10%, 16%, 20%, 25% e 33% de dopagem do tipo <i>p</i> . Nesta situação temos um “afundamento” das bandas em comparação à estrutura de bandas do polímero neutro mostrada nas figuras (b), (d), (f), (h) e (j).	70
Figura 4.20: Densidade de Estados para o PCDM de carga nula. A energia de gap é de aproximadamente 1.25eV. A seta indica o orbital de fronteira HOMO.	72
Figura 4.21: Quadrado dos coeficientes da função de onda para o orbital HOMO do sistema sem carga. O orbital HOMO está estendido sobre todo o sistema.	72
Figura 4.22: Densidade de Estados para o PCDM sem carga e com 1%, 2% e 3% de dopagem <i>p</i> . A seta indica o orbital de fronteira HOMO.	73

Figura 4.23: Densidade de Estados para o PCDM sem carga e com 1%, 2%, 3%, 4%, 5% e 6% de dopagem <i>p</i> . A seta indica o orbital de fronteira HOMO.	74
Figura 4.24: Quadrado dos coeficientes da função de onda para o orbital HOMO do sistema com carga positiva. O orbital HOMO está estendido sobre todo o sistema.	74
Figura 4.25: Densidade de Estados para o PCDM sem carga e com 1%, 2% e 3% de dopagem <i>n</i> . A partir de 1% já percebemos o deslocamento do orbital HOMO fechando o gap do sistema, que passa de -10.2 eV (caso neutro) para -9.3eV. As dopagens com 2% e 3% reforçam isto.	75
Figura 4.26: Densidade de Estados para o PCDM sem carga e com 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6% e 10% de dopagem <i>n</i> . O aumento de dopagem do sistema confirma o fechamento de gap	75
Figura 4.27: Quadrado dos coeficientes da função de onda para o orbital HOMO do sistema com carga negativa. O orbital HOMO está estendido sobre todo o sistema	76
Figura 4.28: Comparativo entre Estrutura de Bandas e Densidade de Estados para sistemas neutros.	76
Figura 4.29 Espectro de Absorção Teórico para o estado fundamental do monômero (1), dímero (2), trímero (3), tetrâmero (4), pentâmero (5) do tipo <i>cbcb</i> .	79
Figura 5.1: Em (a) molécula doadora de elétrons e (b) molécula aceitadora de elétrons. Na figura (c) um esquema representativo do nanodispositivo.	81
Figura 5.2. Regiões de operação do transistor FET CDM. Existem dois pontos <i>cutoff</i> para chegar à região de saturação (I_D cte.)	83
Figura 5.3: Espectro de Absorção Teórico para o nanodispositivo de carga nula. Em verde temos o espectro do sistema sob ação do potencial de +3.43 V, em preto o potencial nulo e em vermelho um potencial de -2.7 V. Para potencial nulo a transição H→L fica em torno de 528.8nm	86
Figura 5.4: Regiões de operação do transistor FET CDM com carga positiva. Apresenta características de um transistor nMOS tipo depleção com tensão limiar (V_T) de aproximadamente - 0,89 V sob polarização direta.	86
Figura 5.5: Espectro de Absorção Teórico para o nanodispositivo de carga positiva. Em preto temos o espectro do sistema sob ação de potencial zero e em vermelho um potencial de +2.2 V. Para potencial nulo a transição H→L fica em torno	87
Figura 5.6. Características de transporte de carga do transistor FET CDM carregado negativamente.	89
Figura 5.7: Espectro de Absorção Teórico para o nanodispositivo de carga negativa. Em azul temos o espectro do sistema sob potencial de -4.48 V, em vermelho um potencial de -1.2 V e em preto potencial nulo. Para potencial nulo a transição H→L fica em torno de 1436.6 nm.	90

LISTA DE TABELAS

- Tabela 4.1:** Momento de Dipolo e Calor de Formação para oligômeros de CDM com várias configurações otimizados pela metodologia AM1. **44**
- Tabela 4.2:** Energia de Excitação, Força de Oscilador e principais coeficientes da expansão CI para a geometria CDM de conformação antiparalela alternada (*cbcb*) com carga nula totalmente otimizada por AM1. Estes são os estados excitados para as primeiras transições oticamente ativas. Aqui $|_{H-i \rightarrow L+j}\rangle$ representa a excitação do orbital ocupado $H-i$ para desocupado $L+j$. **44**
- Tabela 4.3:** Energia de Excitação, Força de Oscilador e principais coeficientes da expansão CI para a geometria de oligômeros de CDM de conformação antiparalela alternada (*cbcb*) com carga negativa totalmente otimizada por AM1. Estes são os estados excitados para as primeiras transições oticamente ativas. Aqui o símbolo $|_{H-i \rightarrow L+j}\rangle$ representa a excitação do orbital ocupado $H-i$ para desocupado $L+j$. **48**
- Tabela 4.4:** Energia de Excitação, Força de Oscilador e principais coeficientes da expansão CI para a geometria de oligômeros de CDM de conformação antiparalela alternada (*cbcb*) com carga positiva totalmente otimizada por AM1. Estes são os estados excitados para as primeiras transições oticamente ativas. Aqui $|_{H-i \rightarrow L+j}\rangle$ representa a excitação do orbital ocupado $H-i$ para desocupado $L+j$. **50**
- Tabela 4.5:** Momento de Dipolo e Calor de Formação para oligômeros de CDM com carga nula otimizados pela metodologia PM3 **54**
- Tabela 4.6:** Energia de Excitação, força de oscilador e principais coeficientes da expansão CI para a geometria CDM de configuração antiparalela alternada (*cbcb*) com carga nula totalmente otimizada por PM3. Estes são os estados excitados para as primeiras transições oticamente ativas. Aqui $|_{H-i \rightarrow L+j}\rangle$ representa a excitação do orbital ocupado $H-i$ para desocupado $L+j$. **55**
- Tabela 4.7:** Principais coeficientes da expansão CI para a geometria CDM de configuração antiparalela alternada (*cbcb*) com carga negativa (-2) totalmente otimizada por PM3. Estes são os estados excitados para as primeiras transições oticamente ativas. Aqui $|_{H-i \rightarrow L+j}\rangle$ representa a excitação do orbital ocupado $H-i$ para desocupado $L+j$. **58**
- Tabela 4.8:** Energia de Excitação, Força de Oscilador e Principais coeficientes da expansão CI para a geometria CDM c de configuração antiparalela alternada (*cbcb*) com carga positiva (+2) totalmente otimizada por PM3. Estes são os estados excitados para as primeiras transições oticamente ativas. Aqui $|_{H-i \rightarrow L+j}\rangle$ representa a excitação do orbital ocupado $H-i$ para desocupado $L+j$. **61**

Tabela 4.9: Tabela 4.5: Momento de Dipolo e Energia Eletrônica para oligômeros de CDM com carga nula otimizados pela metodologia DFT. **80**

Tabela 5.1: Energia de Excitação, Força de Oscilador e principais coeficientes da expansão CI para o nanodispositivo baseado em tetrâmero CDM com carga nula sob ação de potencial zero e de saturação de corrente (-2,7 V, 3.43 V). Estes são os estados excitados para as primeiras transições óticamente ativas. Aqui $|H-i \rightarrow L+j\rangle$ representa a excitação do orbital ocupado $H-i$ para desocupado $L+j$. **84**

Tabela 5.2: Energia de Excitação, Força de Oscilador e principais coeficientes da expansão CI para o nanodispositivo baseado em tetrâmero CDM com carga positiva sob ação de potencial zero e de saturação de corrente (+2.2 V). Estes são os estados excitados para as primeiras transições óticamente ativas. Aqui $|H-i \rightarrow L+j\rangle$ representa a excitação do orbital ocupado $H-i$ para desocupado $L+j$. **88**

Tabela 5.3: Energia de Excitação, Força de Oscilador e principais coeficientes da expansão CI para o nanodispositivo baseado em tetrâmero CDM com carga negativa sob ação de potencial nulo e de saturação de corrente (-1.2 V, -4.48 V). Estes são os estados excitados para as primeiras transições óticamente ativas. Aqui $|H-i \rightarrow L+j\rangle$ representa a excitação do orbital ocupado $H-i$ para desocupado $L+j$. **90**

LISTA DE SIGLAS

AM1 - Austin Method 1.

CDM - 4-dicianometileno-4,4-ciclopenta [2,1-b: 3,4b']ditiofeno

CGF - Contracted Gaussian Functions.

CI - Interação de Configuração.

CNDO - Complete Neglect Differential Overlap.

DFT – Density Functional Theory.

DOS – Density of States.

GGA - Generalized Gradient Aproximation

HF – Hartree-Fock.

HOMO - Highest Occupied Molecular Orbital.

INDO - Intermediate Neglect of Differential Overlap.

LCAO - Linear Combination Atomic Orbitals.

LDA - Density Local Aproximation.

LUMO - Lowest Unoccupied Molecular Orbital.

MINDO - Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap

MOSFET - Metal Oxide Semiconductor Field Transistor.

NDDO - Neglect of Diatomic Differential Overlap.

NFC - Negative Factor Counting.

o.s. – Força de Oscilador.

PM3 - Parametric Method 3

SCF - Self Consistent Field.

STO - Slater-Type Atomic Orbital.

ZDO - Zero Differential Overlap.

RESUMO

Apresentamos neste trabalho um estudo teórico sobre polímeros orgânicos conjugados. É conhecido que estes sistemas, em geral semicondutores ou isolantes, sob dopagem química podem vir a adquirir propriedades elétricas de material condutor. E ainda, sob ação de campo elétrico, pequenos oligômeros podem apresentar comportamento equivalente ao de dispositivos usuais, mas com inúmeras vantagens como, por exemplo, tamanho extremamente reduzido (alguns nanômetros).

Dessa forma no primeiro capítulo faremos uma breve introdução sobre polímeros orgânicos conjugados mostrando alguns resultados experimentais obtidos para o polímero 4-dicianometileno-4,4-ciclopenta [2,1-b: 3,4b']ditiofeno – CDM, que é o objeto central de estudo desta dissertação.

O capítulo 2 trata dos métodos quânticos utilizados. Citaremos a Teoria de Hartree-Fock (HF) e suas derivações semi-empíricas. A técnica de Interação de configuração (CI) e a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) também serão tratadas neste capítulo.

O capítulo 3 é dedicado a descrever as características de alguns dispositivos usuais como diodos e transistores. Aqui o fundamental é entender a composição, o funcionamento e principalmente, como se comportam suas curvas características corrente versus voltagem ($I \times V$). Citaremos ainda alguns dispositivos eletrônicos extremamente pequenos.

No capítulo 4 começa nossos resultados e discussões referentes a análise da transição isolante-metal em CDM sob ação de dopagem. Primeiramente a nível semi-empírico, obtivemos a caracterização ótica de oligômeros de CDM neutro e na presença de defeitos conformacionais do tipo bipólarons negativo e positivo. Partindo de geometrias otimizadas via métodos AM1 e PM3 obtivemos o espectro de absorção para sistemas com e sem carga. A nível Hartree-Fock calculamos a Estrutura de Bandas e a Densidade de Estados (DOS) para o PCDM no estado neutro e dopado. O cálculo da DOS e da Dispersão foram realizados através de programas computacionais desenvolvidos aqui no Grupo de Física de Materiais da Amazônia (GFMA). Apresentamos ainda neste capítulo o espectro de absorção teórico para oligômeros de CDM com diversas configurações com geometrias totalmente otimizadas pelo DFT.

No capítulo 5 temos os resultados relativos à análise de nanodispositivos baseados em tetrâmeros de CDM com e sem carga. As curvas do deslocamento de carga versus voltagem apresentam características de curvas de dispositivos usuais. Analisamos também o espectro de absorção teórico dos nanodispositivos para valores de tensão nula e em pontos de saturação de corrente nas regiões direta e reversa.

ABSTRACT

We present in this work a theoretical study on conjugated organic polymers. These systems, in general semiconductors or insulators, when doped, show an increase in electrical conductivity. Under action of electric field, small oligomers can present a similar behavior to of usual devices, but with innumerable advantages as, for example, size extremely reduced (some nanometers).

In the first chapter we will make a brief introduction on organic polymers conjugated showing some experimental results for 4-dicianometileno-4,4-ciclopenta polymer [2,1-b: 3,4b'] ditiofeno - **CDM**, that is the central object of study. Chapter 2 deals with the used quantum methods. We will cite the Hartre-Fock (HF) approximation and its semiempirical derivations. The Configuration Interaction (CI) method and the Density Functional Theory (DFT) also will be treated in this chapter. Chapter 3 is dedicated to describe the characteristics of some usual devices as diodes and transistors. We will still cite some extremely small electronic devices. Chapter 4 describes our results and quarrels about the possibility the of the transistion insulator-metal in CDM when doped. We got the characterization optics of oligomers of CDM with null charge and in the presence of defects of the type bipolaron. From the Hartree-Fock level we calculate the Structure of Bands and the Density of States (DOS) for the PCDM in the neutral and doped state. The calculation of the DOS and the Dispersion had been carried through computational programs developed here in the Group GFMA. We still present in this chapter the theoretical absorption spectra for oligomers of CDM with geometry fully optimized by DFT. In chapter 5 we have the relative results to the analysis of nanodevice based on tetramers of CDM with and without charge. The curves of the charge displacement versus voltage present characteristics of curves of usual devices. We also analyze the theoretical absorption spectra of the nanodevice for values of null tension and in points of current saturation.

SUMÁRIO

1. Introdução	1
2. Métodos Quânticos	10
2.1. Equações de Hartree-Fock	10
2.2. Equações de Roothan-Hall	12
2.3. Análise Populacional	13
2.4. Funções de Base	14
2.5. Métodos Semi-Empíricos	17
2.5.1. Método de Hückel	19
2.6. Interação de Configuração (CI)	21
2.7. Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	23
2.7.1. Interpretação de Slater para o Termo de Troca	23
2.7.2. Equações de Kohn-Sham (KS)	25
2.7.3. Aproximações para o Funcional $E_{xc}[\rho(r)]$	28
3. Dispositivos Eletrônicos	30
3.1. Semicondutores	30
3.2. Diodos	31
3.3. Transistores	34
3.4 Dispositivos de tamanho reduzido	37
4. Resultados	39
4.1. Estruturas Analisadas	39
4.2. Metodologias Semi-Empíricas	42

4.2.1. Resultados e Discussões segundo a Metodologia AM1	42
4.2.1.1. Oligômeros Neutros	42
4.2.1.2. Dopagem n	47
4.2.1.3. Dopagem p	49
4.2.1.4. Conclusões	52
4.2.2. Resultados e Discussões segundo a Metodologia PM3	52
4.2.2.1. Oligômeros Neutros	52
4.2.2.2. Dopagem n	57
4.2.2.3. Dopagem p	60
4.2.2.4. Conclusões	62
4.3. Resultados e Discussões segundo a Metodologia Hartree-Fock	63
4.3.1. Estrutura de Bandas	63
4.3.1.1. Defeitos	65
4.3.1.2. Sistema Neutro	66
4.3.1.3. Dopagem n	66
4.3.1.4. Dopagem p	69
4.3.2. Densidade de Estados	71
4.3.2.1. Sistema Neutro	71
4.3.2.2. Dopagem p	73
4.3.2.3. Dopagem n	74
4.3.3. Comparativo entre Estrutura de Bandas e DOS	76
4.3.3.1. Conclusões	78
4.4. Resultados e Discussões segundo a Metodologia DFT	78
4.4.1. Oligômeros Neutros	79
4.4.2. Conclusões	80

5. Nanodispositivos Baseados em CDM	81
5.1. Metodologia	81
5.1.1. Modelagem do nanodispositivo baseado em tetrâmero de CDM com carga zero como um Transistor de Efeito Campo <i>np</i>MOS tipo enriquecimento.	82
5.1.1.1. Espectro de Absorção do dispositivo de carga nula	84
5.1.2. Modelagem do nanodispositivo baseado em tetrâmero de CDM com carga positiva como um Transistor de Efeito Campo <i>n</i>MOS tipo depleção.	86
5.1.2.1. Espectro de Absorção do dispositivo de carga positiva	87
5.1.3. Modelagem do nanodispositivo baseado em tetrâmero de CDM com carga negativa como um Transistor de Efeito Campo <i>p</i>MOS tipo depleção.	89
5.1.3.1. Espectro de Absorção do dispositivo de carga negativa	89
Referências	92
Apêndice A	101
Apêndice B	105
Apêndice C	107
Apêndice D	110
Apêndice E	114

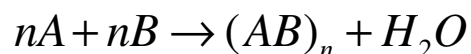
CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O termo polímero foi criado por Berzelius, no ano de 1832 [1] para denominar substâncias formadas pela repetição de vários grupos ou unidades moleculares [2]. Estas unidades básicas que formam os polímeros são chamadas de monômeros. De forma geral, um polímero que deriva de um mesmo tipo de monômero é chamado de homopolímero, e quando duas ou mais unidades monoméricas distintas unem-se, temos como resultado a formação dos chamados copolímeros [1], que podem apresentar propriedades de cada um dos monômeros formadores e/ou ainda propriedades extras ou intermediárias.

Substâncias naturais como a celulose, o amido, o mel, ou industrializadas como o plástico, o náilon, o PVC, o poliéster, dentre muitas outras, são exemplos de sistemas poliméricos [3].

O conhecimento experimental para obtenção de polímeros teve grandes avanços a partir dos anos 60. Das muitas técnicas experimentais existentes, destacam-se a técnica de polimerização de condensação, onde dois ou mais monômeros distintos constituem a unidade repetida que forma o polímero, com eliminação de um produto inorgânico (como a água, por exemplo). Genericamente, temos:



Onde **A** e **B** são monômeros distintos e **n** representa a quantidade de monômeros considerados [4].

A síntese química é outro processo de polimerização em que o polímero é obtido com auxílio de catalisadores como o sal de níquel ou o ácido clorídrico. O

polímero também pode ser obtido via oxidação dos monômeros formadores, o que caracteriza um processo de polimerização eletroquímica [1].

Outra contribuição ao estudo dos polímeros se dá a nível teórico. São inúmeros os métodos que ajudam a descrever estes sistemas, seja de forma mais precisa como o método mecânico-quântico *Ab Initio* ou a partir de métodos totalmente clássicos como no caso da *Mecânica Molecular*. Podemos citar também os métodos *Semi-Empíricos* em que os cálculos são facilitados por meio de aproximações, ou ainda o método de *Interação de Configuração (CI)* que corrige os valores para energia total do sistema obtido pelo método *Hartree-Fock/Self Consistent Field (HF/SCF)* [5].

Os polímeros, em geral, manifestam algumas características comuns como, por exemplo, o fato de apresentarem propriedades elétricas intrínsecas que variam de material isolante a semicondutor. Dessa forma os estudos relacionados a estes compostos e suas aplicações sempre enfatizavam suas propriedades contrárias a condução elétrica.

A partir dos anos 70, verificou-se que sob determinadas condições, estes compostos adquiriam novas características, viabilizando novas linhas de pesquisa com grande interesse nos dias atuais.

Como marco histórico de grande importância, podemos citar a descoberta de Walatka, Labes e Perlstein [6] que verificaram propriedades de material condutor num polímero composto por enxofre e nitrogênio, o polinitreto de enxofre $(SN)_x$. Em 1975, novos estudos comprovaram que este polímero inorgânico, a baixas temperaturas, podia vir apresentar propriedades supercondutoras [7].

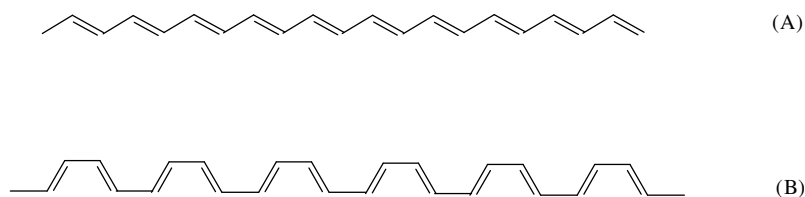


Fig.1.1: Estrutura de polímeros conjugados. Em (a) Trans- e em (b) Cis-Poliacetileno

Dois anos mais tarde, Shirakawa analisou o hidrocarboneto poliacetileno (figura 1.1) sob ação de agentes oxidantes e obteve um material brilhante de cor prateada. Posteriormente, Heeger e MacDiarmid, comprovaram que o Trans-

poliacetileno (fig. 1.1a), nessas condições, se comportava como um material com características condutoras [8,9].

Desde então, inúmeros trabalhos vêm sendo divulgados com relatos sobre as mudanças das características elétricas, ópticas e magnéticas destes materiais, de início sintetizando e caracterizando [10, 11, 12, 13, 14] e posteriormente dopando estes sistemas [15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24].

Em se tratando de condução elétrica, um dos principais fatores que contribuem para uma possível transição de isolante para metal em um dado polímero é a alternância entre ligações duplas e simples ao longo da cadeia carbônica, acarretando numa delocalização dos elétrons- π sobre toda cadeia carbônica [25]. Sistemas poliméricos que apresentam essa alternância em sua estrutura são chamados de polímeros conjugados [26].

Considerando os orbitais de camada mais externa, o átomo de carbono apresenta orbitais do tipo **2s**, **2px**, **2py** e **2pz** podemos explicar a dupla ligação entre os átomos de carbono através da hibridização dos orbitais **s** e **p**. Neste caso, o orbital **2s** mistura-se com dois orbitais **2p** (de forma conveniente, convencionaremos que sejam os orbitais **2px** e **2py**), dando origem a três orbitais híbridos **sp²** dispostos num mesmo plano (neste caso, o plano **xy**), mas separados um do outro por um ângulo de 120° [27] e preservando o orbital restante **p** (**2pz**) puro [28] perpendicular ao plano da molécula [25]. Dois elétrons de orbitais **sp²** formam ligações *simples* (no plano **xy**) com elétrons de carbonos vizinhos, e uma terceira ligação *simples* pode ser feita com elétrons de átomos como o hidrogênio [28]. Este tipo de ligação localiza intensamente a densidade de carga entre os átomos participantes [29], resultando numa ligação forte e direcional denominada ligação do tipo sigma (σ) [30].

A outra ligação correspondente do orbital puro **p** (**2pz**) é sempre perpendicular ao plano de híbridos, o que acarreta uma separação de estados eletrônicos. [31]. Estas ligações são menos intensas, não localizadas, apresentam menor energia de ligação e são chamadas ligações do tipo pi (π). Justamente por serem fracas, mais fáceis de se romper, as novas propriedades esperadas (ópticas, elétricas, magnéticas,...) num sistema conjugado são quase que exclusivamente de responsabilidade das ligações pi (π) [30].

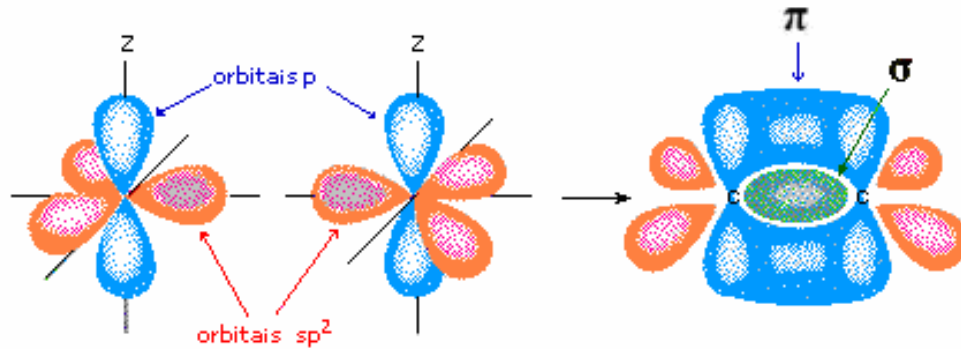


Figura 1.2: Esquema representado uma ligação dupla entre átomos de carbonos: A primeira ligação ocorre no plano xy é a forte interação σ e a dupla ligação formada pelos orbitais puros é chamada de ligação π . A dupla ligação entre carbonos é explicada pela hibridização sp^2 .

O Trans-poliacetileno, mencionado anteriormente, apresenta um band gap de Peierls em torno de 1,6eV (Figura 1.3a), valor típico de material semiconductor e, a partir da figura 1.1a, vê-se também que é um exemplo de polímero conjugado, com um elétron π por sítio [32]. O que se percebe então, é que para se conseguir a condução elétrica neste sistema a alternância de ligações não é suficiente. O composto deve sofrer reações de óxido-redução, e em decorrência disso, apresentar uma carga resultante não nula. De modo semelhante ao convencional nos semicondutores inorgânicos, o processo de interação entre polímeros e agentes oxidantes ou redutores foi chamado de dopagem. Em sistemas conjugados, porém, a dopagem não assume característica definitiva (como ocorre nos semicondutores inorgânicos) [33], ou seja, as alterações ocasionadas no sistema são na maioria dos casos, obtidas a partir de processos reversíveis [34]. As alterações a que nos referimos são comumente chamadas de defeitos conformacionais, que podem se apresentar em formas de *sólitons*, *pólarons* e *bipólarons* [35,36].

O estado fundamental das formas geométricas cis e trans do poliacetileno apresentam a mesma energia, o que favorece o surgimento de sólitons no polímero. Estes defeitos podem ser positivos, negativos e ainda apresentar spin se o sóliton em questão não possuir carga.

Um esquema de níveis energéticos é mostrado na figura 1.3 para o poliacetileno dopado apresentando defeitos do tipo pólarons (b), sólitons (c) e banda de sólitons (d). No caso dos sólitons a região de gap é “invadida” por um estado de energia

e para defeitos do tipo pólaron dois estados surgem no gap, sendo que um deles é sempre semipreenchido [35,36].

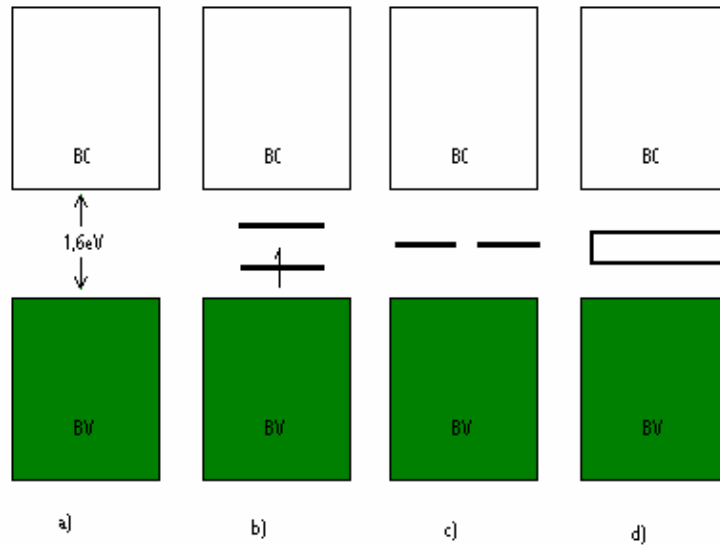


Fig. 1.3: Esquema de níveis para o Trans-poliacetileno não dopado (a) e com defeitos pólaron (b), sólitons (c) e bandas de sólitons (d).

Entretanto, dopando um polímero de estado fundamental não degenerado surgem defeitos do tipo pólaron e bipólaron. Esta é a situação geralmente encontrada nos chamados polímeros (heterocíclicos), cujas formas aromática e quinóide, no estado fundamental, possuem diferentes valores para energia.

Tomemos o exemplo particular do politiofeno, um sistema conjugado Poli(heterocíclico), que possui um átomo de enxofre num dos vértices de seus anéis pentagonais. Uma forma de obtenção do politiofeno se dá por meio de eletropolimerização utilizando o ditiofeno como unidade básica.

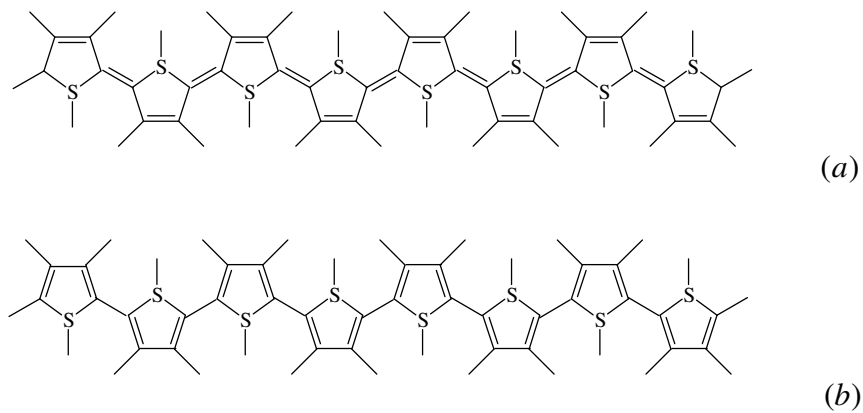


Figura 1.4: Formas Quinóide (a) e Aromática (b) para o Politiofeno

No processo de dopagem, os defeitos do tipo pólarons surgem em sistemas que possuem excesso ou falta de um elétron (dopagem **n** e **p**, respectivamente). Na figura 1.5 temos a representação do defeito do tipo pólaron positivo em (a) e bipólaron positivo em (b) na estrutura do polifenileno.

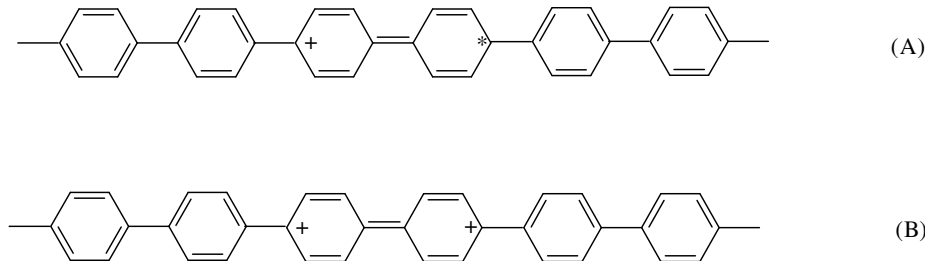


Figura 1.5: Defeitos de carga positiva: Em (A) pólaron e em (B) bipólaron.

Uma representação energética para os polímeros com estado fundamental não degenerado pode ser vista na figura 1.6 com situações: a) em que o polímero está neutro; b) apresenta defeito pólaron; c) defeito bipólaron e d) bandas de bipólaron [37].

Os defeitos bipólarons surgem em sistemas que possuem excesso ou falta de pares de elétrons. Como nos pólarons, dois estados surgem entre as bandas de valência e de condução, mas no caso de bipólarons os estados são sempre preenchidos aos pares.

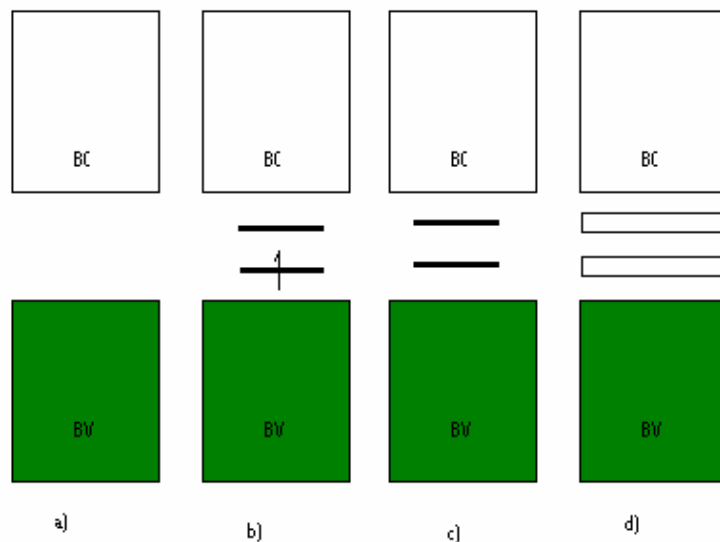


Figura 1.6: Esquema de níveis para polímeros com estado fundamental não degenerado. Em (a) o polímero neutro, (b) com defeito pólaron, (c) bipólaron e (d) bandas de bipólarons [37].

É importante ressaltar que o surgimento de estados na zona de gap reduz a diferença entre as bandas de valência e de condução contribuindo, dessa forma, para a uma possível condução nesses sistemas.

Sabe-se que um polímero com baixo valor para o band gap apresenta a possibilidade de (sob dopagem) adquirir um regime de condutividade intrínseca [38]. Por isso, de modo semelhante ao tratamento adotado para os casos do Trans-poliacetileno e politiofeno, este trabalho tem como objetivo analisar outro composto orgânico conjugado que apresenta um baixo valor para energia de gap e saber se sob simulação de dopagem o polímero pode sofrer modificações que o tornem eletricamente ativo. O polímero 4-dicianometileno-4,4-ciclopenta [2,1-b: 3,4b']ditiofeno – **CDM**, cujo monômero é mostrado na figura 1.7, é baseado em monômeros de ditienil com pontes de carbono foi preparado através de polimerização eletroquímica conforme descrito em [11,39].

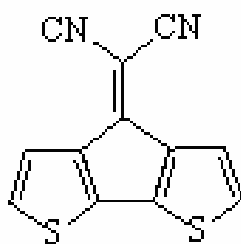


Figura 1.7: Esquema representativo do monômero de CDM

Valores experimentais para o espectro de absorção do monômero de CDM e para o polímero de CDM (PCDM) estão indicados na figura (1.8). Em (1.8a) vemos uma banda de transferência de carga em torno de 600nm relacionado ao dipolo $CN \rightarrow S$ do monômero. Na figura (1.8b) o PCDM apresenta uma banda de absorção centrada em 900nm (1.37 eV) [34] correspondente ao gap do polímero (transição $H \rightarrow L$). Outro valor próximo (950nm – 1,3ev) deste para o gap do polímero é encontrado na referência [38]. Nossos resultados teóricos [40] mostram excelente concordância com os valores experimentais.

Seguindo outra linha de pesquisa discutiremos ainda uma possível aplicação prática para o tetrâmero de CDM. Sistemas poliméricos têm sido explorados em dispositivos eletrônicos, devido suas excelentes propriedades eletrônicas, fácil processamento e grande variedade. O seu tamanho extremamente pequeno também tem contribuído para um caminho promissor: o desenvolvimento de dispositivos nano-

eletrônicos. Considerando a produção de dispositivos orgânicos baseados em polímeros temos: Polímeros eletroluminescentes, polímeros fotoluminescentes [41], células solares [42], [43], Fototransistores baseados em sistemas dopados [44], transistores orgânicos [45, 46], sensores moleculares [47], OLEDs [48], dentre outros.

Devido as suas propriedades promissoras, o CDM tem sido usado para construção de diodos Schottky [39, 34, 49]. A figura 1.9 mostra as curvas corrente versus voltagem para um diodo baseado em CDM – AL/Polímero/ITO – apresentando dois estados distintos de condução. Uma alta condutância é obtida quando a voltagem varia de +5 para -5 V e uma baixa condutância para o sentido oposto. Percebe-se ainda que as correntes estão deslocadas, ou seja, não passam pela origem em nenhum dos dois estados de condutância [49].

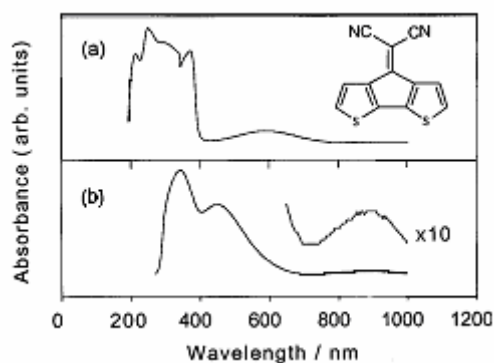


Figura 1.8: Espectro UV-visível de (a) monômero CDM numa solução de CH_2Cl_2 e CH_3CN , (b) um filme PCDM eletrodepositado.

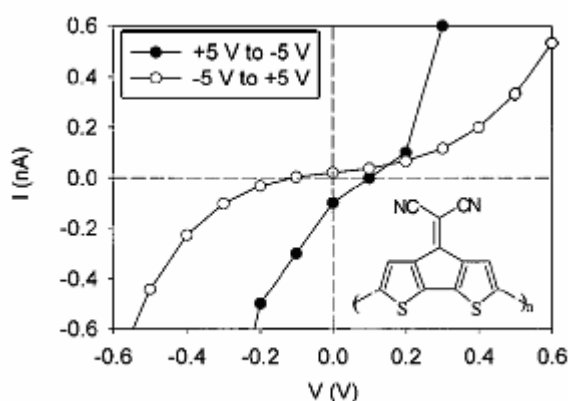


Figura 1.9: Curva IxV de diodo baseado em PCDM. As curvas não passam pela origem nos dois estados de condução. A maior condução foi obtida varrendo a voltagem de +5 para -5 V. Um valor mais baixo para condução é achado no sentido oposto.

Neste sentido, nossa proposta de trabalho analisa um tetrâmero de CDM com carga nula, e com defeitos (carga +2 e -2) com acréscimo de moléculas doadoras e

aceitadoras de elétrons em suas extremidades. Para este sistema, traçamos as curvas do *indicativo* de corrente versus a tensão aplicada (IxV). A análise destas curvas pode nos dar informações a respeito da produção de dispositivos eletrônicos. O objetivo é comparar as curvas IxV e obtidas para os sistemas propostos com curvas já conhecidas de alguns dispositivos eletrônicos usuais para então propor uma possível aplicação prática.

Este trabalho é totalmente teórico, quaisquer resultados e conseqüentemente suas conclusões foram obtidos via simulação computacional, ou seja, são previsões teóricas que podem servir de base para futuros trabalhos experimentais.

A construção, otimização de geometria e simulação de dopagem nas moléculas – oligômeros de até 6 unidades – seguem os padrões dos métodos semi-empíricos *Austin Method 1* (AM1) e *Parametric Method 3* (PM3) além de otimizações a nível Hartree-Fock e DFT (Density Functional Theory). O passo seguinte é a obtenção do espectro de absorção através do método *Intermediate Neglect of Differential Overlap/Spectroscopy – Configuration Interaction* (INDO/S-CI) com possíveis comparações aos resultados experimentais já obtidos para estas moléculas.

No capítulo 2 discutiremos alguns métodos de Química Quântica abrangendo a metodologia de Hartree-Fock (HF), mostraremos as equações matriciais de Roothaan, alguns conjuntos de funções de base, Métodos semi-Empíricos, falaremos sobre a Técnica de Configuração de Interação (CI) além de abordar a Teoria do Funcional da Densidade (DFT).

O capítulo 3 será destinado a uma abordagem teórica de alguns dispositivos eletrônicos usuais como diodos, transistores. Discutiremos brevemente a composição, o funcionamento e suas curvas características além de citar alguns dispositivos de escala reduzida.

No capítulo 4 mostraremos os resultados e conclusões que abrangem o estudo de oligômeros de CDM com diferentes configurações. Analisaremos os espectros de absorção UV-visível, a densidade de estados (DOS) e a estrutura de bandas (dispersão) de sistemas neutros e carregados.

Em seguida, serão apresentados no capítulo 5 resultados e conclusões referentes às nossas propostas de nanodispositivos eletrônicos.

CAPÍTULO 2

MÉTODOS QUÂNTICOS

Neste capítulo descreveremos de forma breve alguns métodos de Química Quântica. Iniciamos abordando a aproximação de Hartree-Fock, a partir da qual chegamos às equações matriciais de Roothaan-Hall, mostraremos os conjuntos de funções de base mais utilizados, trataremos de alguns Métodos Semi-Empíricos além de descrever a Técnica de Configuração de Interação (CI). A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) também será discutida aqui.

2.1. Equações de Hartree-Fock

Segundo a Aproximação de Born-Oppenheimer, num sistema composto por elétrons e íons podemos desprezar o movimento nuclear, cuja massa é considerada extremamente grande quando comparada à massa dos elétrons. Para núcleos fixos podemos analisar somente o Hamiltoniano Eletrônico (H_{el}) do sistema. A Energia Eletrônica do sistema é então obtida a partir da equação de Schrödinger Independente do Tempo, e a Energia Total é simplesmente a soma das Energias Eletrônica e Potencial entre núcleos [50].

$$H_{el} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.1)$$

Partindo do Hamiltoniano Eletrônico (2.1), com uma função de onda total descrita pelo determinante de Slater (que satisfaz a Condição Forte do Princípio de Exclusão de Pauli), determinamos o mínimo de energia usando o método variacional e

assim podemos derivar as equações de Hartree-Fock (eq. 2.2). Podemos dizer então que a aproximação Hartree-Fock consiste basicamente em descrever o estado fundamental de um sistema eletrônico (numa molécula, por exemplo) através de um único determinante de Slater.

$$f(i)\psi_i = \mathcal{E}\psi_i \quad (2.2)$$

Onde $f(i)$ é chamado de Operador de Fock e \mathcal{E} é o autovalor associado ao orbital de spin ótimo ψ_i .

$$f(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + v^{HF}(i) \quad (2.3)$$

Para o operador de Fock na equação (2.3) o primeiro termo representa a energia cinética mono-eletrônica, o segundo termo representa o potencial atrativo elétron-núcleo e o terceiro é o Campo Médio experimentado pelo elétron i devido à presença dos demais elétrons [50, 25]. O último termo pode ser dividido em duas partes associadas às integrais de dois corpos, uma representando a repulsão Coulombiana entre elétrons - Operador de Coulomb, $J_b(1)$ - e a outra de origem puramente quântica (relacionada ao fato de considerarmos a propriedade anti-simétrica da função de onda total) chamado Termo de Troca (Exchange) $K_b(1)$.

$$v^{HF}(i) = \sum_b J_b(i) - K_b(i) \quad (2.4)$$

Os operadores de coulomb e Troca apresentam a seguinte propriedade:

$$J_b(1)\psi_a(1) = \left[\int dx_2 \psi_2^*(2) r_{12}^{-1} \psi_b(2) \right] \psi_a(1) \quad (2.5)$$

$$K_b(1)\psi_a(1) = \left[\int dx_2 \psi_2^*(2) r_{12}^{-1} \psi_a(2) \right] \psi_b(1) \quad (2.6)$$

Com base nas equações anteriores podemos reescrever a matriz de Fock como segue:

$$f(1) = h(1) + \sum_a^{N/2} 2J_a(1) - K_a(1) \quad (2.7)$$

E ainda na base $\{\phi_\mu\}$, com $F_{\mu\nu} = \int dr_1 \phi_\mu^*(1) f(1) \phi_\nu(1)$, a matriz assume:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_a^{N/2} 2(\mu\nu|aa) - (\mu a|a\nu) \quad (2.8)$$

Onde $H_{\mu\nu}$ relaciona integrais envolvendo operadores mono-eletrônicos e é definido como segue:

$$H_{\mu\nu} = \int dr_1 \phi_{\mu}^*(1) h(1) \phi_{\nu}(1)$$

E $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ define de forma simplificada as integrais de dois corpos:

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \int dr_1 dr_2 \phi_{\mu}^*(1) \phi_{\nu}(1) r_{12}^{-1} \phi_{\lambda}^*(2) \phi_{\sigma}(2)$$

Devido à grande quantidade de interações elétron-elétron a maior dificuldade da aproximação Hartree-Fock é justamente calcular as integrais de dois corpos (Coulomb e Troca). Assim uma das alternativas que surgem para tentar diminuir este problema é substituir estas integrais por parâmetros como veremos nos métodos Semi-Empíricos, descritos posteriormente [51].

2.2. Equações de Roothan-Hall

Para um sistema de camada fechada, os orbitais moleculares são duplamente ocupados, ou seja, a cada orbital espacial podemos associar uma coordenada de spin *up* e outra de spin *down*. Assim podemos eliminar a contribuição de spin e a equação de Hartree-Fock torna-se uma equação que depende somente do orbital espacial. A grande maioria dos cálculos de estrutura eletrônica é baseada na Teoria dos Orbitais Moleculares em que os ψ 's são escritos como uma combinação linear de funções de Base conhecidas. Roothaan [52] sugeriu que o orbital espacial seja expandido como uma Combinação Linear de Orbitais Atômicos (Linear Combination Atomic Orbitals - LCAO).

$$\varphi_i = \sum_p C_{pi} \chi_p \quad (2.9)$$

Onde φ_i representa o orbital espacial, C_{pi} os coeficientes da expansão e χ_p representa o *p*-ésimo orbital atômico normalizado que pode ser classificado como *s*, *p*, *d*, *f*,... , conforme condição de simetria angular. É interessante notar que se tratarmos os elétrons mais internos (caroço) como parte do núcleo atômico, precisaremos de funções de base somente para os elétrons de valência [53].

Usando a expansão (2.9) na equação de Hartree-Fock chegamos as equações matriciais de Roothaan-Hall (2.10) que apresentam a facilidade de serem resolvidas por técnicas de álgebra Linear.

$$FC = SC\varepsilon \quad (2.10)$$

Em que F é a matriz de Fock, C a matriz coluna formada pelos coeficientes da expansão, S representa a matriz sobreposição (Overlap) entre os orbitais atômicos da expansão e ε a matriz diagonal dos autovalores de energia [50,52], todas com dimensão dependente da quantidade de bases escolhidas.

2.3. Análise Populacional

Retornemos à expressão para a matriz de Fock (eq.2.8). Se expandirmos os orbitais espaciais segundo o procedimento LCAO de Roothaan os termos de dois elétrons ficam modificados de forma que a matriz de Fock passa a depender da matriz densidade P , assumindo a forma seguinte:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu|\sigma\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\sigma\nu) \right]$$

Com:

$$P = 2 \sum_a^{N/2} C_{\mu a} C_{\nu a}^*$$

A maior dificuldade do cálculo Hartree-Fock é justamente calcular as integrais de dois elétrons $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ devido a grande quantidade de interações. Como a matriz de Fock depende de P , e conseqüentemente dos coeficientes da expansão C , a solução das equações de HF são obtidas de forma iterativa ou Auto-consistente (Self-Consistent Field – SCF).

Após o procedimento Auto-consistente podemos analisar as funções de onda segundo a proposta de Mulliken (Análise Populacional).

Desde que:

$$N = 2 \sum_a^{N/2} \int dr |\psi_a(r)|^2$$

É o número total de elétrons considerando que existam dois elétrons em cada em cada orbital molecular ocupado. Usando a expansão do método LCAO, temos [54]:

$$N = \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} = \sum_{\mu} (PS)_{\mu\mu} = \text{tr}PS$$

Aqui $(PS)_{\mu\mu}$ representa o número de elétrons associados ao orbital atômico ϕ_{μ} . Se assumirmos funções de base centradas sobre o núcleo atômico, podemos associar a quantidade de elétrons a um dado átomo:

$$q_A = Z_A - \sum_{\mu \in A} (PS)_{\mu\mu}$$

Dessa forma q_A representa a quantidade de carga do átomo **A** e a soma se dá somente sobre as funções centradas sobre **A**.

2.4. Funções de Base

Para solução da equação de Roothaan-Hall deve-se, de forma conveniente, levar em conta a dimensão da base bem como sua forma funcional, com a finalidade de se obter uma boa representação dos orbitais moleculares considerando a menor quantidade de termos possível. Funções de onda como as do átomo de Hidrogênio não costumam ser usadas geralmente porque conduzem a complicações matemáticas com alto custo computacional [55]. Aqui citaremos os conjuntos de Funções de Base mais utilizados, enfatizando aquelas que usamos no decorrer deste trabalho.

Os Orbitais Atômicos do Tipo Slater (Slater-Type Atomic Orbital – STO) e as funções Atômicas Gaussianas estão dentre as mais empregadas em cálculos de Química Quântica.

Os orbitais do tipo Slater (STO) tem sua parte angular representada por Harmônicos Esféricos e sua parte radial por exponenciais decrescentes. Como exemplo, a parte radial de um orbital 1s do tipo Slater é representada abaixo [56,57]:

$$\phi_{1s} = \left(\frac{\zeta_1^3}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \exp(-\zeta_1 r)$$

Na expressão acima, os coeficientes de Slater ζ representam constantes que dependem da extensão radial do orbital. As funções STO conseguem manter a simetria angular do orbital, apresentando, porém limitações relacionadas ao cálculo dos termos de dois corpos.

Já as Funções Atômicas Gaussianas tem a seguinte forma geral [58]:

$$g_{ijk} = Cx^i y^j z^k \exp(-\alpha r^2)$$

Aqui C é uma constante de normalização, α é o expoente gaussiano que depende da extensão do orbital, i, j e k são números inteiros positivos que combinados determinam o tipo de orbital (*s, p, d, f,...*). As funções gaussianas não têm uma representação orbital tão boa quanto os orbitais STO, mas proporcionam uma resolução mais eficiente para as integrais de dois corpos ($\mu\nu|\lambda\sigma$). Outra grande diferença entre as duas funções (STO e Gaussiana) ocorre para $r = 0$ e para r muito grande.

Em $r = 0$ as funções Gaussianas apresentam inclinação nula:

$$\left[\frac{d}{dr} e^{-\alpha r^2} \right]_{r=0} = 0$$

Enquanto os orbitais do tipo Slater apresentam derivada diferente de zero:

$$\left[\frac{d}{dr} e^{-\zeta r} \right]_{r=0} \neq 0$$

E para r muito grande, as Funções Gaussianas decaem muito mais rápido do que as funções de Slater [50].

Todos os orbitais mono-eletrônicos podem ser construídos como combinações de funções gaussianas (gaussianas primitivas) que se aproximam do comportamento de STO. O resultado é chamado de função gaussiana contraída (Contracted Gaussian Functions – CGF) [55]. A equação abaixo nos mostra a forma geral destas funções:

$$\phi_\mu = \sum_p d_{\mu p} g_p(\alpha_{p\mu}) \quad (2.11)$$

Neste caso g_p representa as funções gaussianas primitivas e os coeficientes da expansão $d_{\mu p}$ e os expoentes $\alpha_{p\mu}$ são pré-determinados.

Temos ainda que escolher o menor conjunto de funções de base $\{\phi_\nu\}$ para representar os orbitais ocupados de cada átomo que constitui o sistema. Por exemplo, para átomos de hidrogênio ou hélio podemos representar os orbitais usando somente funções do tipo s. A escolha da base mínima é então representada por STO-KG, onde K representa a quantidade de funções gaussianas primitivas em que cada elemento da base é expandido.

$$\phi_{nl}^{FGC}(\zeta = 1, \vec{r}) = \sum_{i=1}^k d_{nl,i} g_{nl}(\alpha_{n,i}, \vec{r})$$

Onde n e l representam os números quânticos principal e de momento angular, respectivamente. As funções contraídas ϕ_{nl}^{FGC} são expandidas apenas em funções gaussianas de mesma simetria (mesmo valor de l). Assim, funções que possuem o mesmo número quântico n apresentam o mesmo valor para α e os coeficientes $d_{nl,i}$ e $\alpha_{n,i}$ da função contraída são obtidos através de minimização, para que assim a expansão possa se ajustar de modo a representar a respectiva função de Slater.

O conjunto de base Mínimo apresenta limitações relacionadas à extensão radial dos orbitais atômicos. Como o coeficiente Gaussiano é fixo, não conseguimos, com este conjunto de base, uma boa descrição de sistema cuja distribuição de carga não tenha simetria esférica. Uma das alternativas é dobrar o tamanho da base mínima fazendo com que cada orbital atômico seja representado por *duas* funções gaussianas contraídas (em vez de uma como anteriormente). A este novo tipo de base cuja quantidade de elementos do conjunto é dobrada é chamada base *double zeta*. Na situação em que a influência dos elétrons de caroço é desprezada temos a base chamada de *split-valence*.

Como conseqüência, surgem as bases 3-21G, 6-21G, 4-31G e 6-31G. A notação 3-21G significa que as funções de base relacionadas ao orbital do caroço é expandida em 3 gaussianas primitivas, as funções associadas aos orbitais de valência internos e externos possuem 2 e 1 elementos na expansão (2.11), respectivamente. Neste caso os coeficientes $d_{nl,i}$ e os expoentes α são obtidos de forma Auto-Consistente para átomos isolados.

Nas situações discutidas até aqui consideramos apenas os casos em que os orbitais estão centrados em seus respectivos átomos. Entretanto, para sistemas polares a distribuição de carga deve ser levemente deslocada da região central, permitindo uma possível polarização do orbital atômico. Assim, vamos levar em conta novamente a expansão (2.11) adicionando gaussianas originais com valores maiores de l .

Como exemplo, no caso do hidrogênio necessitávamos de orbitais s (centrados no átomo) somente e agora incluímos também gaussianas primitivas do tipo **p**, ou seja, a solução pode ser considerada de forma que tenhamos um orbital híbrido [50]. O conjunto de base formado neste caso é chamado de Base de Polarização indicado por 6-31G**.

Para átomos pesados adicionam-se gaussianas primitivas do tipo **d** aos elementos da base 6-31G resultando num conjunto polarizado 6-31G*. A base 6-31G** difere da base 6-31G* pela adição de um grupo de gaussianas primitivas do tipo p para cada hidrogênio [50].

2.5. Métodos Semi-Empíricos

A solução das equações de Hartree-Fock apresentam um alto custo computacional quando os sistemas analisados apresentam um tamanho considerável, isto porque o tempo de resolução destas equações cresce com a quarta potência do número de funções de base empregadas (51). O grande número de integrais de dois corpos, a se considerar num sistema multieletrônico, também contribui para o consumo de tempo elevado na aproximação de HF-Roothaan.

Assim surgem os Métodos Semi-Empíricos que de modo geral, introduzem parâmetros para resolver dificuldades relacionadas ao cálculo das integrais de interação elétron-elétron, sem abandonar o formalismo Auto-Consistente.

Podemos citar a aproximação ZDO (*Zero Differential Overlap*) que consiste basicamente em impor que os orbitais atômicos formam um conjunto ortonormal, ou seja, a integral de sobreposição (Overlap) assume:

$$S_{pq} = \int \chi_p^*(r_\mu) \chi_q(r_\mu) d\vartheta = \delta_{pq}$$

Dessa forma os elementos da matriz de Fock ficam:

$$F_{pp} = h_{pp} - \frac{1}{2} P_{pp} \langle pp | pp \rangle + \sum_q P_{pq} \langle pq | pq \rangle$$

$$F_{pq} = h_{pq} - \frac{1}{2} P_{pp} \langle pq | pq \rangle, \quad p \neq q$$

Baseado na aproximação ZDO temos o método CNDO (*Complete Neglect Differential Overlap*) em que todas as integrais do tipo $\langle pq | rs \rangle$ são diferentes de zero somente se p=r e q=s.

$$\langle pq | rs \rangle = \langle pq | pq \rangle = \gamma_{pq} = \gamma_{AB}$$

Para todo orbital atômico χ_p pertencente a um átomo **A** e todo χ_q pertencente a um átomo **B** os elementos da matriz de caroço h tem a forma geral:

$$h_{qq} = U_{qr} - \sum_{B \neq A} V_{AB} \quad (2.12)$$

Com:

$$U_{qr} = \int \chi_q^*(\mu) [-\nabla - V_A] \chi_q(\mu) d\vartheta^\mu \quad (2.13)$$

$$V_{AB} = \int \chi_q^*(\mu) V_B \chi_q(\mu) d\vartheta^\mu \quad (2.14)$$

Para termos diagonais temos $q=r$ e para elementos não diagonais envolvendo orbitais do mesmo átomo temos que $q \neq r$ nas equações anteriores 2.13, 2.14 e 2.14.

Para elementos não diagonais que relacionam orbitais de diferentes átomos **A** e **B**, temos:

$$h_{qr} = \int \chi_q^*(\mu) [-\nabla - V_A - V_B] \chi_r(\mu) d\vartheta^\mu - \sum_{C \neq A, B} \int \chi_q^*(\mu) V_C \chi_r(\mu) d\vartheta^\mu \quad (2.15)$$

Usando a aproximação ZDO o último termo torna-se nulo e o primeiro é chamado de integral de Ressonância β_{qr} que pode ser dado em função da integral de sobreposição S_{qr} .

$$\beta_{qr} = -\beta_{qr}^0 S_{qr}$$

Em que β_{qr}^0 é um parâmetro que depende da natureza dos átomos A e B. Dessa forma os elementos da matriz de Fock ficam:

$$F_{pp} = U_{qq} + \left(P_{AA} - \frac{1}{2} P_{qq} \right) \gamma_{AA} + \sum_{B \neq A} (P_{pq} \gamma_{AA} - V_{AB})$$

$$F_{qr} = -\beta_{qr}^0 S_{qr} - \frac{1}{2} P_{pq} \gamma_{AA}, q \neq r$$

O Método NDDO (*Neglect of Diatomic Differential Overlap*) é outra aproximação Semi-empírica baseada nas duas anteriores (ZDO e CNDO). Aqui o Overlap entre diferentes orbitais atômicos é considerado apenas para integrais de um centro. Assim para orbitais χ_q centrados num átomo A, a matriz de Fock é dada por:

$$F_{qq} = U_{qq} + \sum_{rs}^A [P_{rs} \langle qr | sq \rangle - \frac{1}{2} P_{rs} \langle qq | sr \rangle] + \sum_{A \neq B} (P_{BB} - Z_B) \gamma_{AB}$$

Se tivermos orbitais χ_q, χ_n centrados no mesmo átomo A (com $\chi_n \neq \chi_q$), a matriz de Fock fica:

$$F_{nq} = U_{nq} + \sum_{rs}^A [P_{rs} \langle nr | sq \rangle - \frac{1}{2} P_{rs} \langle nq | sr \rangle]$$

E ainda para χ_n centrado no átomo A e χ_q centrado no átomo B, temos:

$$F_{nq} = -\beta_{AB}^0 S_{nq} - \frac{1}{2} P_{nq} \gamma_{AB}$$

Podemos citar vários outros Métodos Semi-Empíricos como INDO (*Intermediate Neglect Differential Overlap*), CNDO/2, MINDO (*Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap*). Dentre os mais usados destacamos o AM1 (*Austin Model 1*) e o PM3 (*Parametric Model number 3*) ambos baseados na aproximação NDDO. Nestes métodos a parametrização é feita de forma que as energias calculadas são expressas como calor de formação em vez da energia total [59].

As principais diferenças entre AM1 e o PM3 são [60]:

A - PM3 usa duas funções gaussianas para o termo repulsivo de caroço enquanto o AM1 usa entre um e quatro Gaussianas por elemento.

B - A quantidade de parâmetros além da metodologia usada durante a parametrização é diferente. Enquanto o AM1 usa alguns parâmetros obtidos de medidas espectroscópicas o PM3 faz seus ajustes considerando os parâmetros como valores otimizáveis [60,61].

Tanto a Metodologia AM1 quanto PM3 estão implementadas em diversos programas como o MOPAC, GAUSSIAN, GAMES, HyperChem, entre outros.

2.5.1. Método de Hückel

Moléculas conjugadas são sistemas orgânicos planos formados por alternância de ligações saturadas (ligações duplas ou triplas) e insaturadas (ligações simples). Neste caso, é possível haver uma separação entre os orbitais do plano de híbridos (ligações σ) [51, 62] e os orbitais de caráter π formados por orbitais **pz** perpendiculares ao plano da molécula [25]. Assumimos então uma estrutura em que os orbitais do “esqueleto- σ ” estão fortemente ligados e que por isso, com uma boa aproximação, podemos descrever

todo o sistema, através das fracas interações π . Tudo se passa como se o sistema (plano) a ser analisado dependesse somente dos orbitais \mathbf{pz} , ou seja, a extensão eletrônica de uma cadeia conjugada pode ser entendida através dos elétrons π somente [62, 25]. (ver figura 2.1).

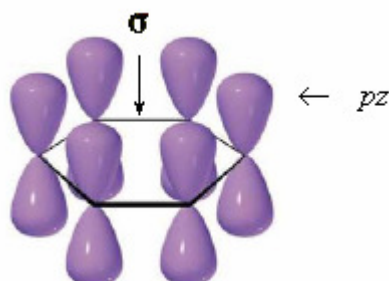


Figura 2.1: Visualização de um sistema conjugado segundo Teoria de Hückel. A forte interação σ serve de sustentação para que surja a ligação π entre os orbitais \mathbf{pz} .

Podemos usar novamente o procedimento LCAO. Neste caso, os orbitais moleculares são expandidos como combinações lineares dos orbitais $\mathbf{2pz}$ centrados individualmente sobre um átomo de carbono. Em geral, para um sistema plano de n átomos com um elétron $-\pi$ por sítio, temos:

$$\psi = \sum_{\mu=1}^n c_{\mu} \phi_{\mu}$$

E a energia do sistema pode mais uma vez ser calculada através da minimização da equação (2.16), que usa a expansão anterior e o Operador de Hückel (H_H).

$$\mathcal{E} = \frac{\langle \psi | H_H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (2.16)$$

O método de Hückel pode ser entendido através de algumas imposições:

A – Todos os orbitais atômicos $\mathbf{2pz}$ centradas no mesmo átomo são normalizadas, mas a sobreposição entre orbitais centradas em átomos diferentes é nula. Isto é equivalente ao método semi-empírico ZDO

$$S_{pq} = \int \chi_p^*(r_{\mu}) \chi_q(r_{\mu}) d\vartheta = \delta_{pq}$$

B – Os termos diagonais da matriz de Hückel $H_{\mu\mu}$ apresentam um valor característico que depende do átomo em que o orbital está centrado.

$$\int \chi_{\mu}^* H_H \chi_{\mu} d\vartheta = \langle \mu | H_H | \mu \rangle = H_{\mu\mu} = \alpha_{\mu}$$

Em que α_{μ} representa a energia de ionização do átomo relacionado ao orbital μ .

C – Os termos fora da diagonal $H_{\mu\nu}$ possuem um valor constante β se os orbitais μ e ν pertencem a átomos vizinhos (primeiros vizinhos), e torna-se nulo para átomos não ligados.

$$\int \chi_{\mu}^* H_H \chi_{\nu} d\vartheta = \langle \mu | H_H | \nu \rangle = H_{\mu\nu}$$

Com:

$$H_{\mu\nu} = \begin{cases} \beta_{\mu\nu}, & \text{if } \mu = \nu \pm 1 \\ 0, & \text{outro caso} \end{cases}$$

2.6. Interação de Configuração (CI)

Os efeitos da repulsão elétron-elétron tendem a ser superestimados pelos métodos de SCF, limitando a exatidão das Funções de Onda e das energias calculadas. As interações repulsivas podem ser minimizadas permitindo que os elétrons existam em mais lugares (isto é, mais orbitais). O método da Interação da Configuração (CI) dirige-se a este problema permitindo que as diferentes configurações do elétron sejam usadas para construir funções de onda moleculares [53].

O método CI está interessado em resolver este problema, calculando a energia de correlação (E_{corr}) definida com a diferença entre a energia não relativística do sistema (ε_0) e a energia de Hartree-Fock (E_0) obtida no limite em que o conjunto de base é completo.

$$E_{corr} = \varepsilon_0 - E_0$$

A idéia básica é representar a função de Onda exata do sistema através de uma combinação linear das funções de N elétrons e usar o método variacional. Neste caso, para uma base completa, consegue-se obter a energia do sistema para o estado fundamental e também para o estado excitado.

De início, para um sistema de camada fechada com N elétrons representado por um conjunto de n funções de base, o determinante de Slater para o estado fundamental do sistema é dado por:

$$|\Psi_0\rangle = |\psi_1\psi_2\dots\psi_N| \quad (2.17)$$

Onde $\{\psi_i\}$ representa um grupo de 2k orbitais de spin obtidos após resolvermos as equações de Roothaan. A partir destes 2k orbitais de spin podemos formar outros determinantes de Slater também de N elétrons, mas que diferem do primeiro ($|\Psi_0\rangle$) pela substituição de, por exemplo, um orbital ocupado ψ_a por um orbital vazio ψ_r , simbolizado por $|\Psi_a^r\rangle$ (determinante excitado), ou pela substituição de dois orbitais ocupados por dois orbitais desocupados $|\Psi_{ab}^{rs}\rangle$ (duplamente excitado),... Assim podemos expandir a função de onda multieletrônica exata em termos dos diferentes tipos de determinantes de Slater (diferentes excitações) da seguinte forma:

$$|\Psi\rangle = c_0|\Psi_0\rangle + \sum_{ar} c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \dots$$

Os coeficientes da expansão c_0, c_a^r, \dots são obtidos minimizando o valor esperado da energia do sistema. Assim recaímos num sistema de equações matriciais (equivalentes as de Roothaan):

$$HC = EC$$

Onde H é a matriz do operador Hamiltoniano, C a matriz dos coeficientes da expansão e E a matriz diagonal com os autovalores energia, cujo menor valor corresponde ao estado fundamental do sistema.

Devemos ainda determinar quais orbitais de spin ocupados e desocupados representarão as diferentes configurações. Na maioria dos casos as correções para energia de Hartree-Fock envolvem somente os elétrons de valência. Assim as configurações consideradas devem estar relacionadas aos orbitais ocupados de mais alta energia e aos orbitais desocupados de mais baixa energia, ou seja, obteremos os determinantes de Slater substituindo os orbitais ocupados mais próximos do HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) pelos orbitais desocupados mais próximos do LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*).

2.7. Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

Na Teoria Hartree-Fock (HF) o que se busca é transformar um problema de N corpos (sistema multi-eletrônico) em N problemas de um único corpo. Neste caso, a função de Onda que descreve o sistema é o principal objeto de estudo. Já na Teoria do Funcional da Densidade (**Density Functional Theory - DFT**) o objeto central de estudo é densidade de carga eletrônica total $\rho(r)$. Então, se antes (Hartree-Fock) tínhamos que resolver equações do tipo Schrödinger de N elétrons com uma função onda total que admitia $3N$ variáveis, agora com o **DFT**, não importa quão grande seja o sistema, podemos escrever equações do tipo Schrödinger com apenas três variáveis ($\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}$) [63].

O **DFT** surge em 1964 com artigo de Hohenberg e Kohn intitulado “Inhomogeneous Electron Gas” [64] - em que um Gás de elétrons tem sua densidade de carga eletrônica analisada sob efeitos de um potencial externo - e acaba sendo fortalecido um ano depois com o artigo de Kohn e Sham (Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects), que partindo da Teoria de Hohenberg-Kohn e levando em conta os efeitos de Troca e Correlação eletrônica, consegue chegar a equações Auto-Consistentes semelhantes às equações de HF chamadas de equações de Kohn e Sham [65].

2.7.1. Interpretação de Slater para o Termo de Troca

O artigo de Slater [66] de 1951 mostra como as equações de Hartree-Fock poderiam ser substituídas por equações do tipo Schrödinger para o movimento eletrônico, em que cada elétron move-se num campo ligeiramente diferente e corrigido pela remoção de um Termo Troca (Exchange). Esta correção é devido à remoção de parte da densidade de carga eletrônica em torno do elétron investigado, ou de outra forma, a interação de Exchange significa que um elétron de um dado spin será rodeado por uma região onde a densidade eletrônica com o mesmo spin é reduzida [67]. Esta ausência de carga em torno do elétron é conhecida como buraco de Fermi ou buraco de Exchange e descreve o fato de um elétron situado num ponto \mathbf{r} reduzir probabilidade de se achar um elétron em \mathbf{r}' [67]. A simplificação que Slater propõe em seu artigo é de usar um tipo de Buraco de Troca Médio para daí então simplificar as equações de HF.

Partindo das equações de Hartree-Fock:

$$\hat{h}\psi_i(q_1) + \left[\sum_{k=1}^n \int \psi_k^*(q_2)\psi_k(q_2) \frac{e^2}{r_{12}} dq_2 \right] \psi_i(q_1) - \sum_{k=1}^n \left[\int \psi_k^*(q_2)\psi_i(q_2) \frac{e^2}{r_{12}} dq_2 \right] \psi_k(q_1) = \varepsilon_i \psi_i(q_1)$$

Aqui o primeiro termo é o Hamiltoniano mono-eletrônico, o segundo é o operador Energia de Coulomb e o terceiro representa o operador de Troca que, como podemos notar, atua num orbital $\psi_k(q_1)$ distinto do orbital $\psi_i(q_1)$ que atuam os demais operadores.

Com o objetivo de transformar a equação de HF numa equação de operadores de um único elétron, podemos modificar o termo de Troca da seguinte forma:

$$\hat{h}\psi_i(q_1) + \left[\sum_{k=1}^n \int \psi_k^*(q_2)\psi_k(q_2) \frac{e^2}{r_{12}} dq_2 \right] \psi_i(q_1) - \sum_{k=1}^n \left[\frac{\int \psi_i^*(q_1)\psi_k^*(q_2)\psi_k(q_1)\psi_i(q_2) \frac{e^2}{r_{12}} dq_2}{\psi_i^*(q_1)\psi_i(q_1)} \right] \psi_i(q_1) = \varepsilon_i \psi_i(q_1)$$

A principal contribuição de Slater foi mostrar que o potencial de Exchange, depende essencialmente da densidade de carga eletrônica, não diferindo por isso da densidade de carga de um Gás de elétrons livres (já conhecido) [51,66]. Substituindo ρ na equação acima para um caso particular de um gás de elétrons livres chegamos às equações de Hartree-Fock-Slater.

$$\hat{h}\psi_i(q_1) + \left[\sum_{k=1}^n \int \psi_k^*(q_2)\psi_k(q_2) \frac{e^2}{r_{12}} dq_2 \right] \psi_i(q_1) - 3e^2 \left[\frac{3}{8\pi} \sum_k \psi_k^*(q_1)\psi_k(q_1) \right] \psi_i(q_1) = \varepsilon_i \psi_i(q_1)$$

Com:

$$\langle \varepsilon \rangle_{xc} = \left[\sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \int dq_2 \frac{\psi_j^*(q_1)\psi_k^*(q_2)\psi_k^*(q_1)\psi_j^*(q_2)}{\sum_j \psi_j^*(q_1)\psi_j^*(q_1)} \frac{e^2}{r_{12}} \right] = -\frac{2e^2}{\pi} \frac{3}{4} (3\pi^2 \rho)^{1/3}$$

Vimos então que o operador de Troca pôde ser escrito em função da densidade de carga eletrônica. Esta é uma característica marcante na Teoria do Funcional da Densidade, intimamente relacionada a um de seus teoremas. Veremos que os operadores em geral serão escritos em termos de $\rho(r)$ e por isso serão chamados de *Funcionais*.

O DFT é fundamentado principalmente em dois Teoremas:

Teorema 1 – Para cada potencial externo aplicado a um sistema eletrônico, podemos associar uma única densidade de carga, ou de outra forma, o potencial externo sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica $\rho(r)$.

Isto nos leva a importante conclusão de que a densidade eletrônica $\rho(r)$ do estado fundamental não degenerado e não magnético de um sistema eletrônico [67] deve conter as mesmas informações que a função de onda do mesmo sistema, ou seja, podemos tratar os operadores como funcionais da densidade de carga.

Teorema 2 – A Energia do estado Fundamental $E_0[\rho(r)]$ é a menor possível para a densidade eletrônica correta $\rho = \rho_0$.

Podemos dizer que qualquer outro valor de densidade de carga eletrônica $\rho(r)$ (que não seja do estado fundamental) nos leva a uma energia qualquer $E[\rho(r)]$ que não é a energia do estado fundamental do sistema.

Estes teoremas fornecem um método geral para calcular propriedades do estado fundamental de um sistema de elétrons. Primeiramente devemos fazer algumas aproximações, minimizamos a energia $E[\rho(r)]$ para um potencial de interesse. Isto nos direciona aos valores de densidade do estado fundamental ρ_0 e conseqüentemente à energia do estado fundamental $E_0[\rho(r)]$ [67].

2.7.2. Equações de Kohn-Sham (KS)

No artigo de Hohenberg e Kohn [64] podemos ver que o Funcional Energia para um Gás não-homogêneo de elétrons interagentes $E[\rho(r)]$, sob ação de um potencial estático $v(r)$ pode ser escrito como:

$$E[\rho(r)] = \int v(r)\rho(r)d^3r + \frac{1}{2} \iint d^3rd^3r' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + G[\rho(r)] \quad (2.18)$$

Onde a integral simples está relacionada ao potencial externo aplicado no sistema, a integral dupla representa a interação Coulombiana Clássica entre elétrons e

$G[\rho(r)]$ é chamado de Funcional Universal da densidade, que carrega um termo cinético de elétrons não-interagentes $T_0[\rho(r)]$ mais o termo $E_{xc}[\rho(r)]$ que contém a energia de Troca e a energia de correlação de interação eletrônica:

$$G[\rho(r)] = T_0[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (2.19)$$

Um dos maiores problemas relacionados ao DFT é que a forma do funcional $E_{xc}[\rho(r)]$ não é conhecida, entretanto, se a densidade $\rho(r)$ variar lentamente pode-se mostrar que [64]:

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] d^3r \quad (2.20)$$

Onde $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ é a energia de Exchange e Correlação por elétron de um Gás Uniforme de elétrons de densidade $\rho(r)$ [64,65].

Podemos agora substituir as equações 2.20 e 2.19 em 2.18, e usando Princípio Variacional com vínculo de que a carga total do sistema seja constante:

$$\delta(E[\rho(r)] - \lambda \left[\int \rho(r) d^3r - N \right]) = 0$$

Aqui N é o número de partículas, λ é o multiplicador de Lagrange e a integral representa a carga total do sistema.

Usando a condição de extremo para a densidade de carga, chegamos a uma equação de Schrödinger para uma partícula conhecida como equação de Kohn-Sham.

$$\hat{h}^{KS} \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r)$$

O multiplicador de Lagrange λ é agora o autovalor ε_i da equação de Kohn-Sham (KS) e \hat{h}^{KS} é o operador Hamiltoniano de Kohn-Sham, dado por uma parte cinética e outra parte potencial.

$$\hat{h}^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + v^{KS}[\rho(r)]$$

Aqui $v^{KS}[\rho(r)]$ é o potencial efetivo de Kohn-Sham (KS) dado por:

$$v^{KS}[\rho(r)] = v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r' + v_{xc}[\rho(r)]$$

Naturalmente o potencial de KS depende da distribuição eletrônica $\rho(r)$, mas vimos que a densidade de carga eletrônica também depende do potencial externo aplicado. Isto implica que a solução da equação de KS se dá através do cálculo auto-

consistente ou de forma iterativa, semelhante ao procedimento adotado para resolução das equações de Hartree-Fock. De forma ilustrativa a figura 2.2 mostra o ciclo de Auto-Consistência para a metodologia DFT [51]. Primeiramente propõem-se uma densidade eletrônica $\rho^I(r)$, a partir da qual podemos calcular o potencial efetivo de Kohn-Sham $v^{KS}[\rho(r)]$, temos então o Hamiltoniano de KS, podemos resolver a equação de Autovalores, obtendo os autovalores e seus autovetores respectivos.

O passo seguinte é obter uma nova densidade de carga eletrônica $\rho^{I+1}(r)$. Se o novo valor de $\rho(r)$ for diferente do valor inicial $\rho^{I+1}(r) \neq \rho^I(r)$, o ciclo é realizado novamente: Agora o potencial de KS é obtido a partir do novo valor $\rho^{I+1}(r)$, novamente a equação de Autovalores é resolvida, obtêm-se uma nova densidade $\rho(r)$. O ciclo é repetido até que a densidade de entrada seja igual à de saída - $\rho^I(r) = \rho^{I+1}(r)$. Neste caso diz-se que houve convergência de resultados e que obtemos os observáveis Físicos corretos. É importante enfatizar que a solução deste sistema de equações nos leva à densidade e energia do mais baixo estado e a todas as quantidades derivadas dele.

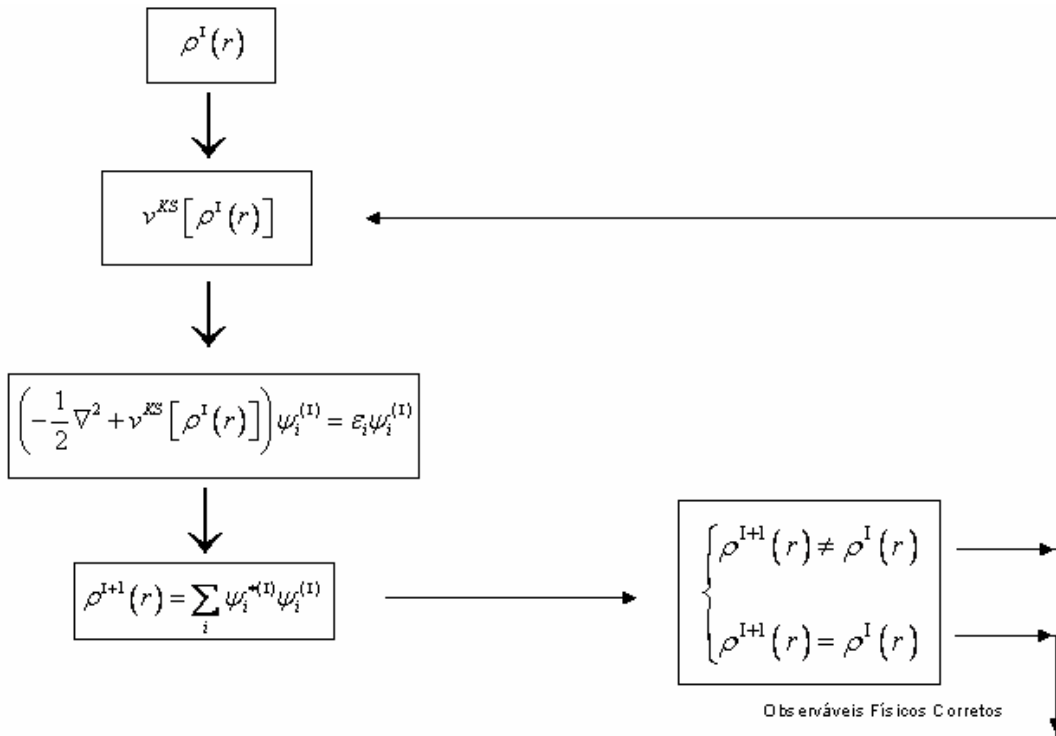


Figura 2.2: Representação do Ciclo de Auto-Consistência para resolução das equações de Kohn-Sham (KS).

2.7.3. Aproximações para o Funcional $E_{xc}[\rho(r)]$

Na prática, o cálculo da energia total do sistema requer aproximações para o termo energia de Exchange-Correlation $E_{xc}[\rho(r)]$. Segundo Kohn-Sham uma das aproximações é a chamada Aproximação de Densidade Local (Density Local Approximation - LDA) em que o termo $E_{xc}[\rho(r)]$ assume a forma seguinte:

$$E_{xc}^{LD}[\rho(r)] = \int dr \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)]$$

Que poderia ser aplicado aos casos limites de um sistema cuja densidade varie lentamente e sistemas de densidade muito alta [67]. Aqui $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ é a energia de Troca e correlação por partícula de um Gás Homogêneo de elétron com densidade $\rho(r)$. A Local Density Approximation tem uma componente de Exchange ε_x dado por Dirac:

$$\varepsilon_x^{Dirac} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho^{1/3}$$

É um termo mais complicado de correlação ε_c , baseado geralmente em resultados de Cálculos Quânticos de Monte Carlo (MC) para um gás homogêneo de elétrons com diferentes densidades [68,69].

Outra aproximação para $E_{xc}[\rho(r)]$ é a chamada Aproximação de Gradiente Generalizado (Generalized Gradient Approximation - GGA), escrita como:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int dr \varepsilon_{xc}(\rho(r), |\nabla\rho(r)|, \nabla^2\rho(r))$$

Distintas formas para os funcionais foram sugeridas. Becke [70], por exemplo, sugere a seguinte forma para o termo de Exchange ε_x :

$$\varepsilon_x = \varepsilon_x^{LDA} - \beta \sum_{\sigma} \int \rho_{\sigma}^{4/3} \frac{x_{\sigma}^2}{1 + 6\beta x_{\sigma} \arcsin(x_{\sigma})} d^3r$$

Em que β é uma constante ($\beta=0.0042$), $x_{\sigma} = \left| \frac{\nabla\rho_{\sigma}}{\rho_{\sigma}^{4/3}} \right|$, e σ representa a coordenada de spin do elétron. Este funcional tem sido acoplado com o funcional LYP para correlação ε_c , proposto por Lee, Yang e Parr [71]:

$$\varepsilon_c = -a \int \frac{1}{1+d\rho^{-1/3}} \left\{ \rho + b\rho^{-2/3} \left[C_F \rho^{5/3} - 2t_w + \left(\frac{1}{9}t_w + \frac{1}{18}\nabla^2\rho \right) \right] e^{-c\rho^{-1/3}} \right\} d^3r$$

Com:

$$t_w = \frac{1}{8} \left(\frac{|\nabla\rho(r)|^2}{\rho(r)} - \nabla^2\rho(r) \right)$$

$$\text{E } C_F = 3/10(3\pi^2)^{2/3}, a = 0.04918, b = 0.132, c = 0.2533, d = 0.349$$

Na busca por novas formas das componentes de Exchange–Correlation $E_{xc}[\rho(r)]$ desenvolveram-se funcionais adaptáveis por parâmetros vindos de dados experimentais. Assim, surgem os funcionais BLYP e B3LYP que dão uma “natureza semi-empírica” [67,72] à Teoria do Funcional da Densidade.

Outra forma alternativa é considerar uma combinação de termos de Exchange de Hartree-Fock e cálculos via DFT:

$$E_{xc}^{Hibrido} = \alpha E_x^{HF} + E_c$$

Em que α é escolhido para satisfazer um critério particular. Como exemplo, citamos novamente o funcional B3LYP em que três parâmetros ajustáveis são usados para adaptar valores calculados a uma base de dados moleculares [67,72].

CAPÍTULO 3

DISPOSITIVOS ELETRÔNICOS

Este capítulo destina-se à descrição de alguns dispositivos eletrônicos usuais tais como diodos e transistores. Discutiremos brevemente sobre semicondutores e suas bandas de energia, a formação de diodos e transistores, curvas características e regiões de operação. Citaremos também alguns dispositivos de publicações recentes com tamanho extremamente reduzido.

3.1 Semicondutores

Para entender a composição e o funcionamento de um diodo ou de um transistor devemos primeiro fazer referência aos semicondutores que os compõem. De forma breve, os semicondutores são materiais que não são condutores nem isolantes elétricos. Contém alguns elétrons livres, mas o que os torna diferentes dos demais materiais é a presença de lacunas (equivalentes a cargas positivas). Podemos dividi-los em semicondutores intrínsecos (puro) formados apenas por um tipo de átomo e semicondutores extrínsecos (dopado) impurezas são adicionadas aos átomos de um cristal intrínseco para alterar sua condutibilidade elétrica [73, 74, 75].

Um semicondutor extrínseco pode ter excesso de elétrons livres, quando a dopagem é do tipo *n* (relacionado a negativo) ou de buracos com dopagem do tipo *p* (positivo). Da teoria de bandas em sólidos, temos que os níveis energéticos de um sistema são tão próximos que acabam formando bandas de energia. As bandas de energia de um cristal do tipo *n*, à temperatura ambiente, estão dispostas conforme figura 3.1(a). Neste caso, a banda de condução apresenta muitos elétrons, mas a banda de valência poucas lacunas. Na figura 3.1(b) temos um esquema de bandas de energia para

cristal do tipo p , mostrando uma banda de condução com poucos elétrons livres e uma banda de valência com muitos buracos (lacunas) [76, 77].

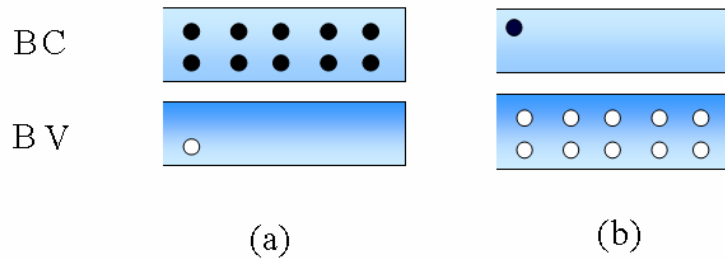


Figura 3.1: Bandas de Energia para semicondutores do tipo n em (a) e do tipo p em (b).

As figuras 3.2 (a) e 3.2 (b) mostram as bandas de energia do lado p e n durante a formação de um diodo (junção pn) e após a formação da *camada de depleção*, nesta ordem. Na figura 3.2 (a) vemos que as bandas do lado p são um pouco mais elevadas do que as bandas do lado n . Quando um elétron se recombina com um buraco ele se torna um elétron de valência, o que faz com que a banda de condução (banda p) seja empurrada para cima em relação à banda n depois da *camada de depleção* ter sido formada. Dessa forma, os elétrons do lado n não conseguem subir a colina de energia a não ser que recebam energia de uma fonte externa (ver figura 3.2 (b)).

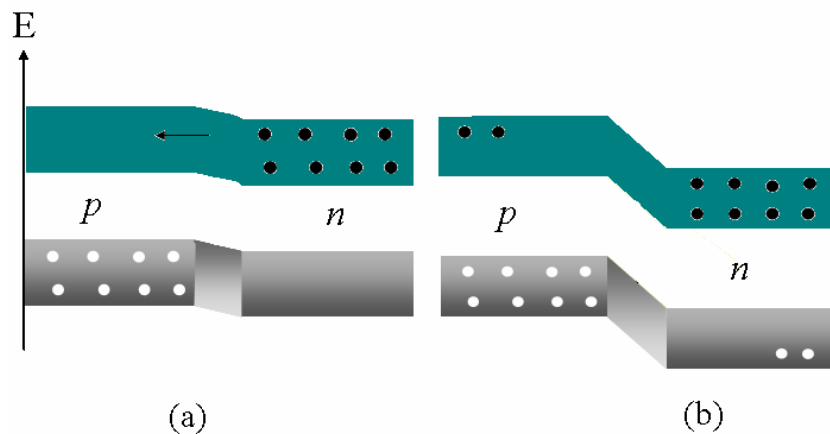


Figura 3.2: Bandas de Energia para durante a formação de um diodo pn e após a camada de depleção estar formada.

3.2 Diodos

Na situação em que um cristal é dopado de forma que uma de suas bordas apresenta excesso de lacunas (tipo p) e a outra com excesso de elétrons (tipo n), temos uma junção pn que serve de base para construção de diversos dispositivos eletrônicos como diodos, transistores e circuitos integrados. Assim um cristal pn é chamado de diodo de junção. Na região central da junção pn há uma constante recombinação entre lacunas e elétrons livres. Essa região não apresenta cargas em excesso e é chamada de *camada de depleção* [74,75].

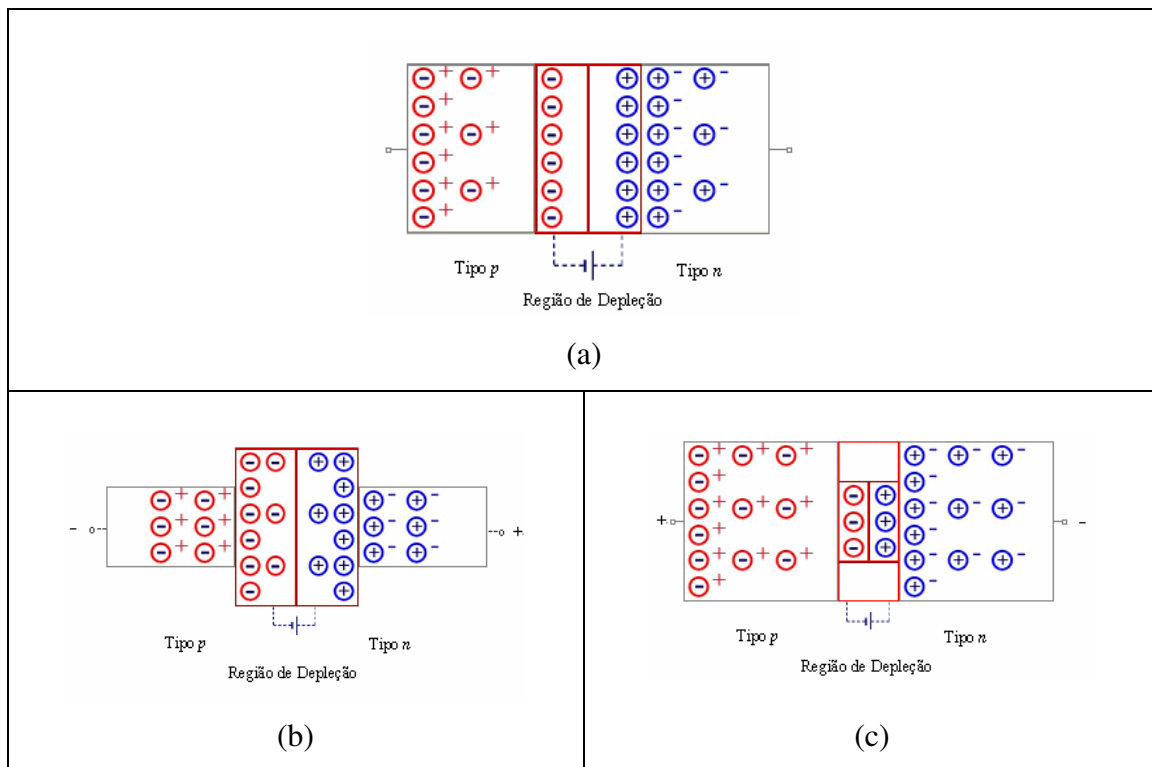


Figura 3.3: Em (a) temos um diodo não polarizado, em (b) polarizado inversamente e em (c) diretamente. Pelas figuras vemos que na polarização direta (inversa) a camada de depleção diminui (aumenta).

Para a passagem de corrente por um diodo é necessário que um elétron livre (ou lacuna) vença uma barreira de potencial (associada à camada de depleção). Para diodos formados por silício, por exemplo, à temperatura ambiente, a barreira de potencial é aproximadamente 0,7 V.

A figura 3.3 (c) mostra uma fonte de contínua alimentando o diodo. O terminal negativo está ligado ao material do tipo n e o terminal positivo conectado ao material do tipo p . Neste caso dizemos que o diodo está polarizado diretamente. A polarização direta fornece energia aos elétrons, que equivale a empurrar a banda n para cima diminuindo a colina de energia. Com energia suficiente para vencer a “colina” o elétron

consegue entrar na região p e se recombinar com uma lacuna formando uma corrente elétrica.

Na situação da figura 3.3 (b) o diodo está polarizado reversamente. Aqui o terminal negativo (positivo) da fonte está conectado ao material do tipo p (tipo n).

O terminal negativo atrai os buracos e o positivo atrai os elétrons livres, o que acarreta num aumento da camada de depleção até que sua largura seja igualada a tensão reversa aplicada. Depois disso, elétrons e lacunas cessam seus movimentos impossibilitando a passagem de corrente. É interessante notar que o aumento da camada de depleção está intimamente relacionado ao aumento da “colina” no esquema de bandas de energia [74]

A curva característica de um diodo comum (de silício, por exemplo) é mostrada na figura 3.4. Quando polarizado diretamente, apresentando valores de tensão abaixo da barreira de potencial (para o silício igual a 0.7 V) a corrente no diodo é baixa, mas para valores de tensão maiores que a barreira de potencial, a corrente aumenta rapidamente. Neste valor de tensão em que a corrente aumenta abruptamente o gráfico é curvo e temos a chamada Tensão de Joelho. Na polarização reversa obtemos apenas uma pequena corrente chamada corrente de fuga. Novamente um alto valor de corrente é obtido após a Tensão de Ruptura, indicada na figura 3.4.

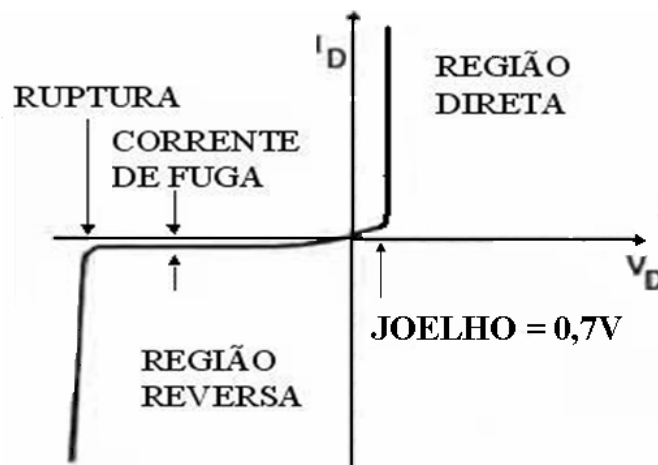


Figura 3.4: Curva característica de um diodo nas regiões Reversa e Direta.

3.3 Transistores

Um transistor não-polarizado pode ser visto como dois diodos, cada um apresentando uma barreira de potencial. Dessa forma, possui três regiões dopadas. A região **E** é chamada de emissor (pesadamente dopada), a região central **B** é a Base (levemente dopada) e a outra região **C** é o Coletor (dopagem intermediária). Este tipo de transistor cujos portadores de carga podem ser tanto elétrons como lacunas são chamados de transistores bipolares [74, 78].

Para um transistor do tipo *npn* disposto conforme figura 3.5, a fonte da esquerda polariza diretamente o diodo emissor (formado pela base e o emissor) enquanto a fonte da direita polariza de forma reversa o diodo coletor (base-coletor).

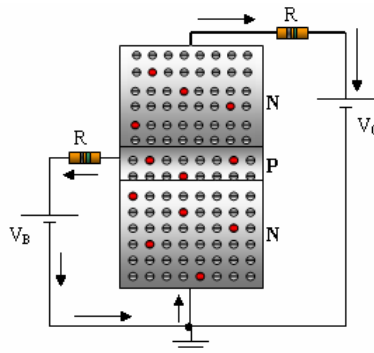


Figura 3.5: Transistor *npn*

Um tipo particular de transistor é o MOSFET-Metal Oxide Semiconductor Field Transistor (Transistor de Efeito Campo Metal-Óxido Semicondutor). Tem este nome porque o contato metálico do terminal de porta é separado do substrato por uma camada isolante de dióxido de silício, ocasionando numa corrente de porta praticamente nula [73, 74, 75].

A figura 3.6a mostra um MOSFET de acumulação (ou Enriquecimento) canal N. Vamos considerar que uma tensão positiva é aplicada à porta com o substrato P aterrado. Se o campo elétrico gerado for muito intenso ocorre a formação de um canal (ou ponte) entre os terminais de dreno e fonte (figura 3.6b). Quanto maior for a tensão na porta, maior a quantidade de elétrons que engrossam o canal permitindo um aumento na corrente entre dreno e fonte.

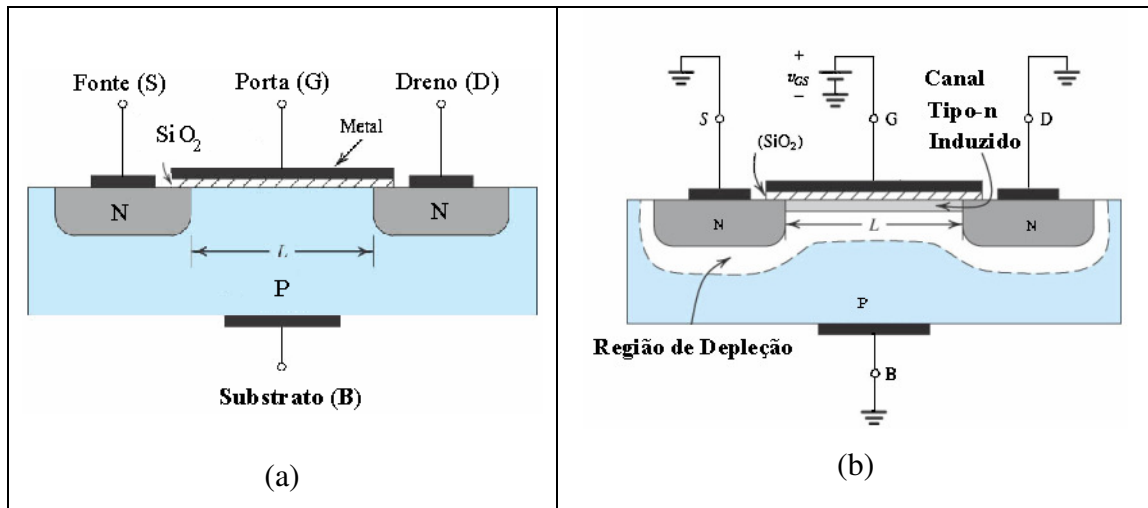


Figura 3.6: Em (a) temos a representação de um MOSFET de Enriquecimento e em (b) o surgimento do canal entre o dreno e a fonte.

As curvas características para um transistor nMOS com indicações das regiões de operação: corte, linear e saturação são mostradas na figura 3.7. Vemos ainda que a Tensão de saturação está relacionada ao pinchoff e que a região triodo começa linear, mas depois se torna não linear por influencia da tensão no dreno. A figura mostra que a variação de I_D com V_{DS} diminui porque o aumento de V_{DS} aumenta a depleção de elétrons na região próxima ao dreno [79, 80]. Podemos ver ainda na fig. 3.7 a região de saturação em que a corrente praticamente não varia com a tensão entre Dreno e Fonte.

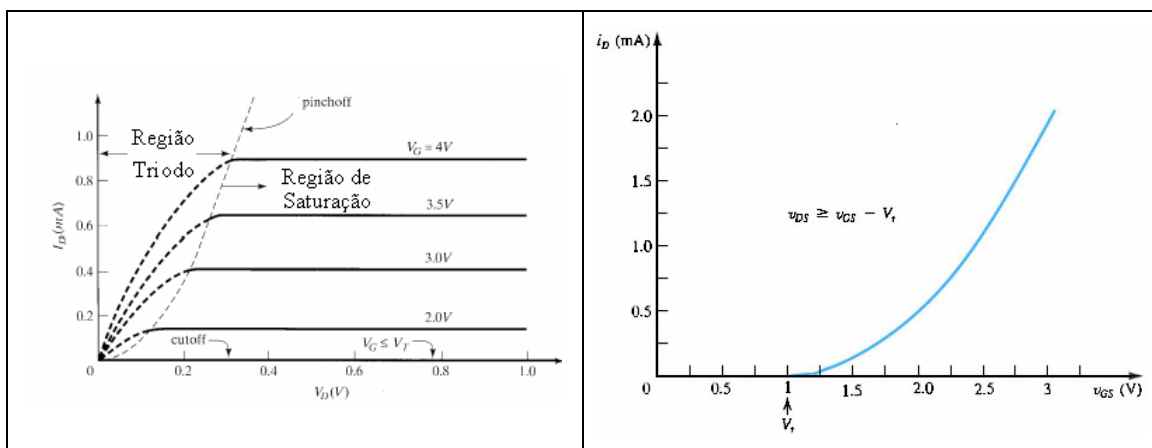


Figura 3.7: Curvas características para um transistor nMOS.

Diferentemente do MOSFET de Enriquecimento, o MOSFET de Depleção apresenta um canal de mesma dopagem das regiões do dreno e fonte na região abaixo do dióxido de silício. Um MOSFET de depleção canal N está esquematizado na Fig.3.8.

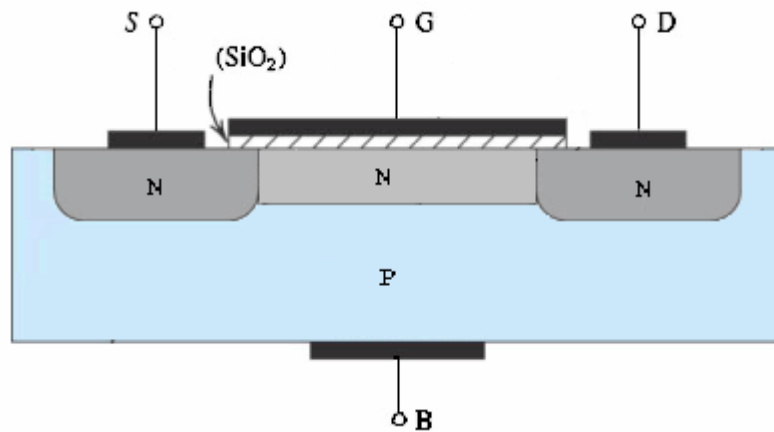


Figura 3.8: MOSFET de depleção canal N. Um canal de mesma dopagem do dreno e da fonte permite a passagem de corrente mesmo para $V_{GS} = 0$.

Para $V_{GS} = 0$ há passagem de corrente entre dreno e fonte (figura 3.8). Para $V_{GS} < 0$ a região próxima à porta acumula lacunas criando uma camada de depleção que aumenta a resistência do canal (figura 3.9 a). Se agora tivermos $V_{GS} > 0$, elétrons são atraídos para as proximidades da porta (figura 3.9 b). O efeito é semelhante a um aumento de dopagem, reduzindo a resistência do canal.

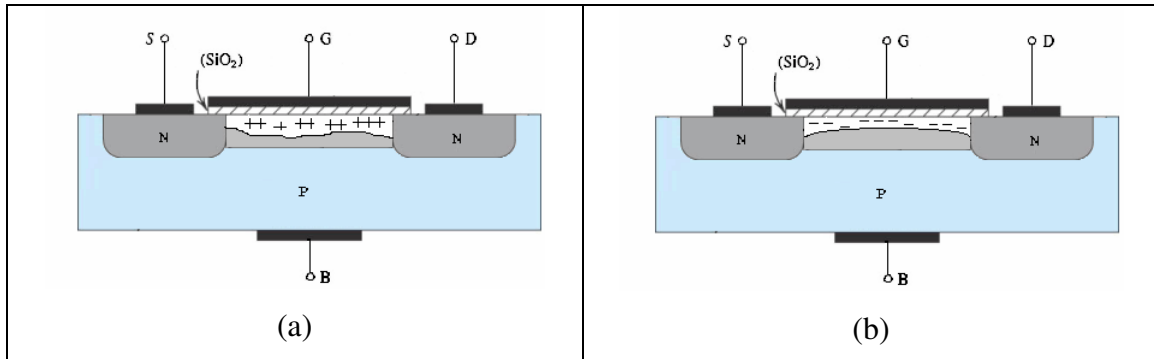


Figura 3.9: MOSFET depleção canal N. Para $V_{GS} < 0$ surge uma camada de depleção que aumenta resistência do canal. (a). Para $V_{GS} > 0$ a camada de depleção diminui com a presença de elétrons diminuindo a resistência do canal, possibilitando a passagem de corrente.

As curvas do dreno ($I_D \times V_{DS}$) e a curva de transferência ($I_D \times V_{GS}$) para um MOSFET de depleção canal N são mostradas nas figuras 3.10 (a) e 3.10 (b) [79, 80].

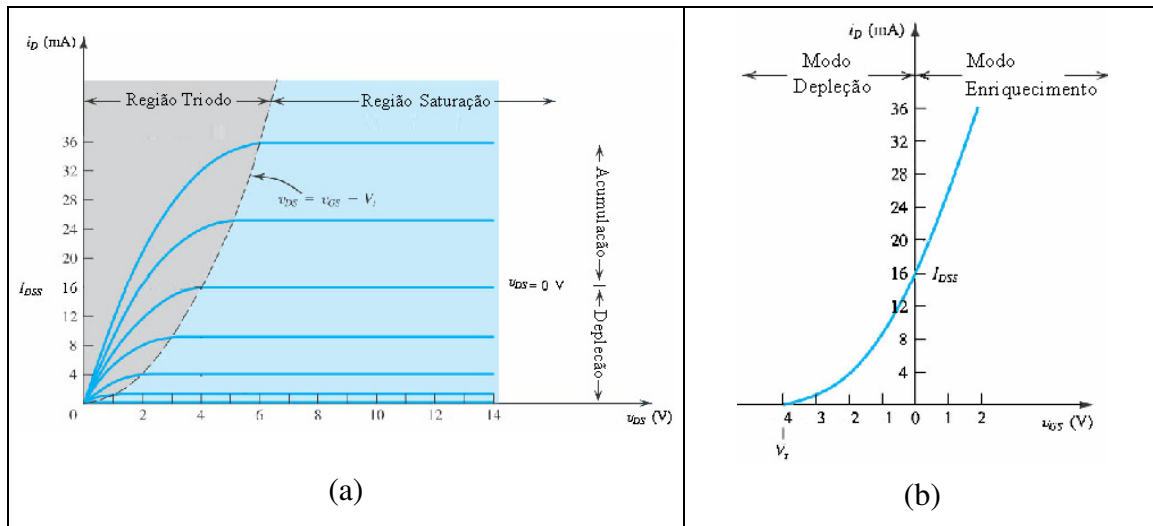


Figura 3.10: Curvas de Dreno em (a) e em (b) curva de Transferência.

3.4 Dispositivos de tamanho reduzido

Uma das mais relevantes preocupações no meio científico está na construção de dispositivos que possam substituir os usuais com tamanhos cada vez mais reduzidos. Inúmeros são os trabalhos descrevendo estudos sobre Dispositivos Eletrônicos de ordem nanométrica e em escalas mais reduzidas como Diodos [83], Transistores [84, 85, 86, 87], Sensores [88], que podem ainda apresentar eficiência superior aos dispositivos usuais. Diodos emissores de luz são materiais conjugados eletroluminescentes com inúmeras aplicações óticas [89] como mostrado na figura 3.11. Ainda falando sobre diodos podemos ver uma molécula-diodo na figura 3.12 com tamanho de apenas alguns átomos, cerca de 1.000 vezes menor do que os diodos atuais. Neste caso a assimetria da molécula faz com que, quando submetida a uma voltagem, a resposta em termos de corrente elétrica que flui através dela também seja assimétrica (no caso equivalente à curva característica de um diodo usual) [83]. Citamos ainda transistores transparentes e flexíveis feitos de nanotubos de carbono como mostra a figura 3.13 [84], transistores que funcionam com uma única molécula (figura 3.14) [85], com um único átomo (figura 3.15) [86] e até mesmo com um único elétron (figura 3.16) [87].



Figura 3.11: Display flexível baseado em polímero conjugado.

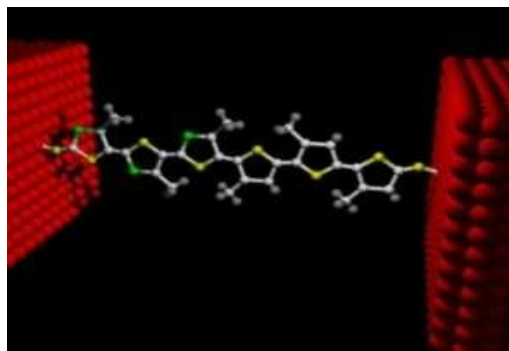


Figura 3.12: diodo molecular .

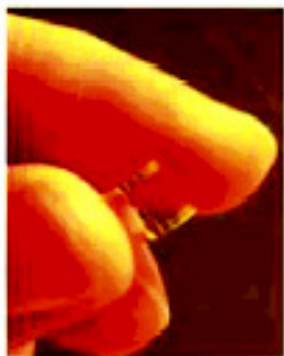


Figura 3.13: Transistor Transparente e Flexível feito de Nanotubo de Carbono.

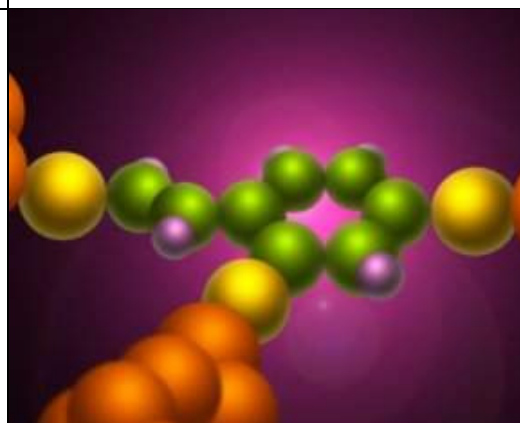


Figura 3.14: Concepção artística de um Transistor por Efeito de Interferência Quântica (QuIET).

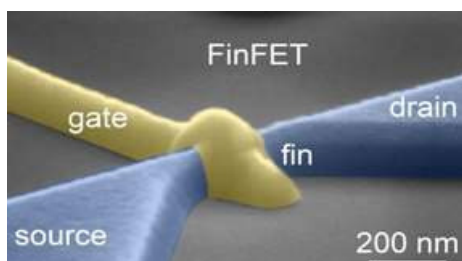


Figura 3.15: Transistor baseado em um único átomo de arsênio



Figura 3.16: Transistor por tunelamento de um único elétron.

CAPÍTULO 4

INTRODUÇÃO

Analizamos oligômeros com até seis unidades monoméricas, com conformações paralelas e antiparalelas dispostos conforme figuras 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5 e 4.6 totalizando mais de 80 configurações para as moléculas, no estado fundamental com carga nula e na presença de defeitos do tipo bipólaron negativo e positivo. Com os defeitos, a expectativa é que as cargas (+2 e -2) produzam uma estrutura de banda metálica com estados estendidos além do nível de Fermi, ou de outra forma, que os defeitos criem estados de energia na zona proibida, diminuindo a diferença entre os orbitais de fronteira HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) e LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), contribuindo assim para uma possível transição isolante-metal [19]. As estruturas foram otimizadas usando os métodos AM1, PM3, Hartree-Fock e DFT.

4.1 Estruturas Analisadas

Os oligômeros de CDM investigados são essencialmente planares dispostos com configurações paralelas e anti-paralelas. De forma prática adotaremos uma notação para simbolizar as diversas estruturas analisadas nesta dissertação. Assim chamaremos de *c* o monômero disposto para cima e de *b* para monômero que está para baixo. É interessante notar que, por exemplo, no caso do monômero (figura 4.1) fica indiferente chamá-lo de *c* ou *b*. Dessa forma, temos que o dímero antiparalelo da figura 4.2 (a) será simbolizado por *cb* (que é equivalente a forma *bc*), o dímero de configuração paralela na figura 4.2 (b) será simbolizado por *bb* (=cc). O trímero apresenta três diferentes conformações:

Uma configuração paralela representada por *ccc (=bbb)* conforme figura 4.3 (c) e duas antiparalelas como indicado nas figuras 4.3 (b) (*bcc=cbb*) e 4.3 (a) (*cbc=acb*).

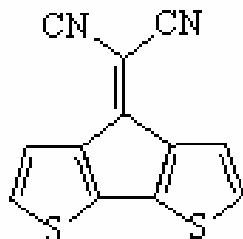


Figura 4.1: Representação esquemática do monômero de CDM

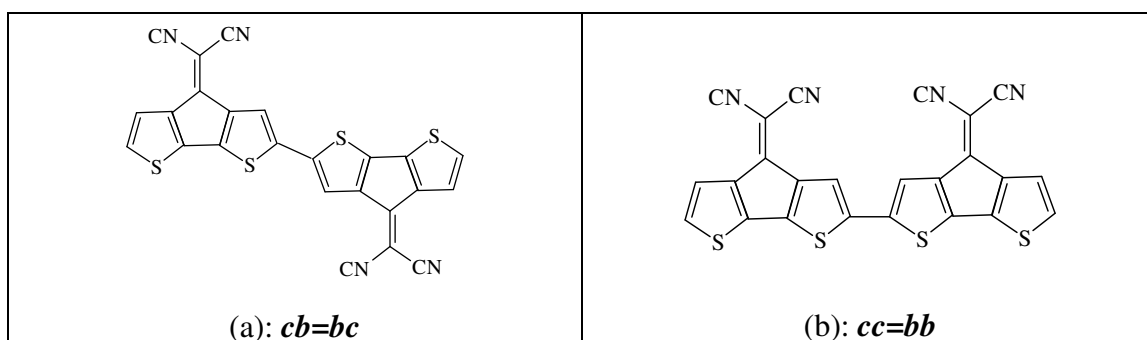


Figura 4.2: As figuras (a) e (b) mostram as duas únicas configurações possíveis (anti-paralela e paralela) para o dímero de CDM.

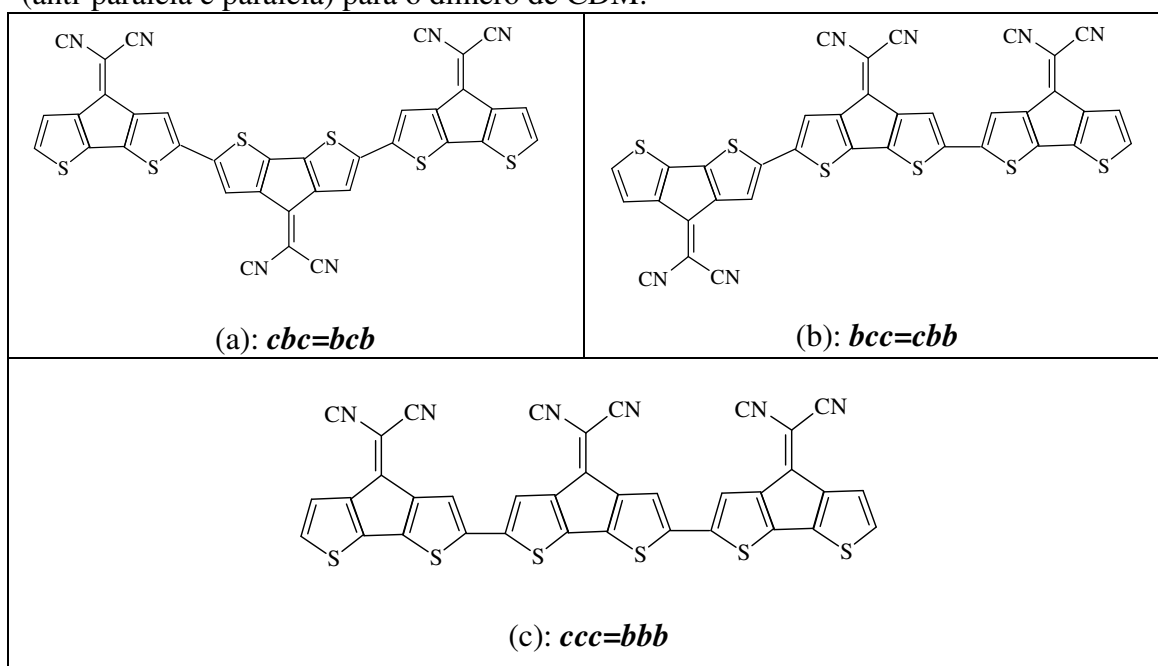


Figura 4.3. Conformações antiparalelas em (a) e (b) e paralela em (c) para o trímero.

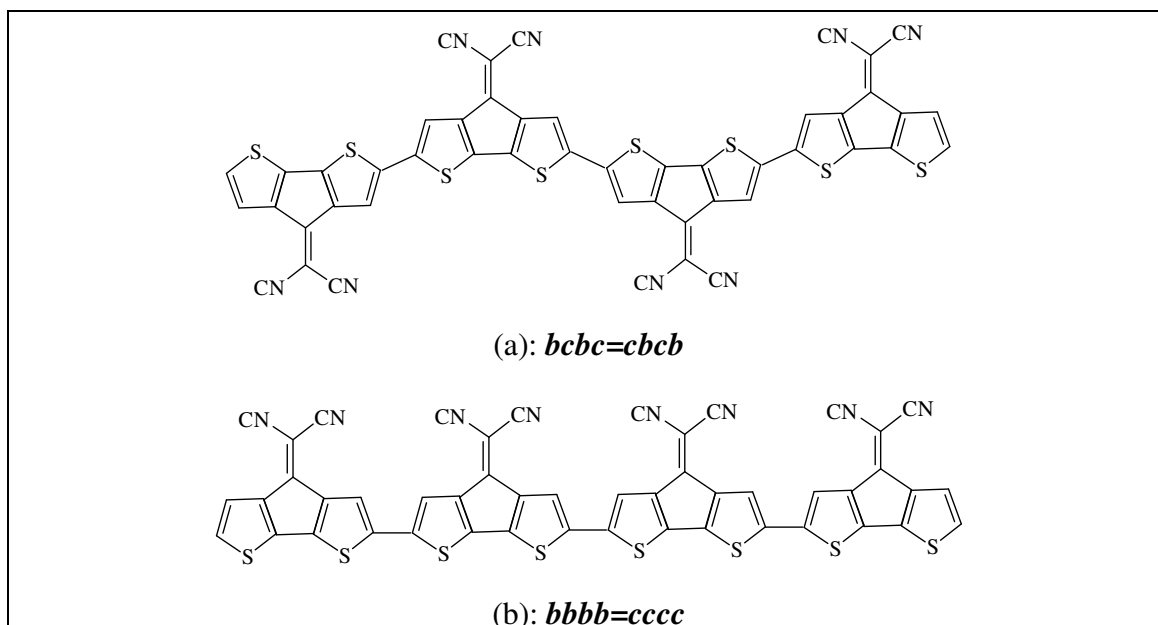


Figura 4.4. Em (a) uma configuração antiparalela possível para o tetrâmero de CDM e em (b) o tetrâmero de conformação paralela.

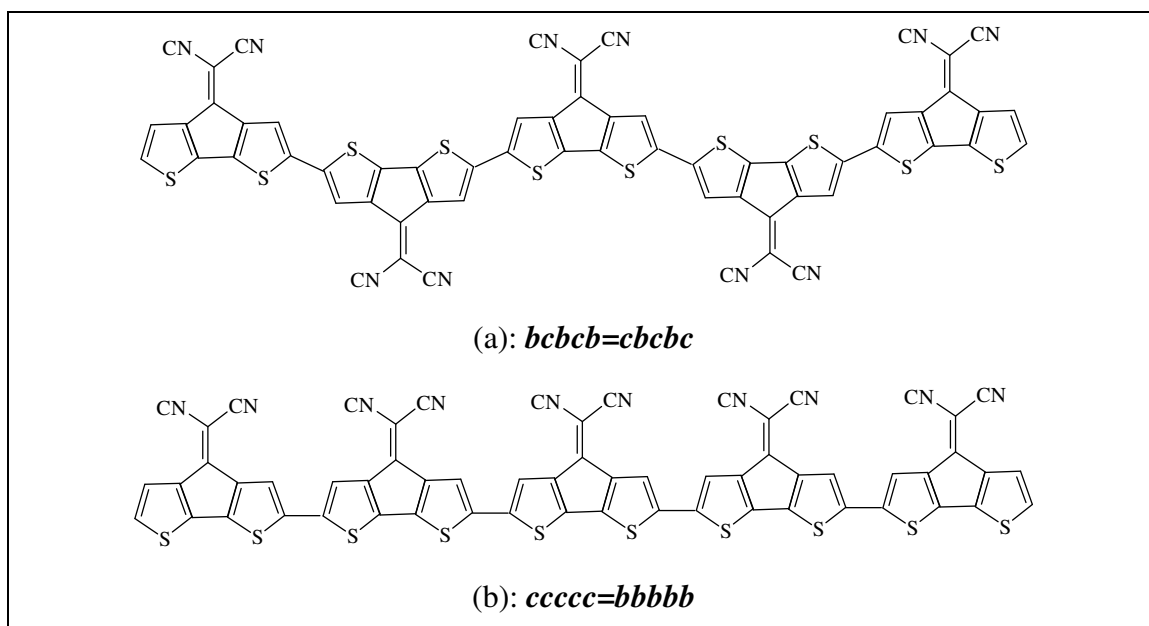


Figura 4.5. O pentâmero de CDM antiparalelo em (a) e em (b) a configuração paralela.

O tetrâmero de CDM possui seis diferentes configurações: ***cbcb*** conforme figura 4.4 (a), ***cccc*** (figura 4.4 (b)), ***cbbb***, ***cbbc***, ***cbcb*** e ***cbcb***. O pentâmero pode se dispor conforme figuras 4.5 (a) ***cbcbc (=bcbcb)*** e 4.2 (b) (***ccccc***) além das formas ***cbcbcb***, ***bbcbcb***, ***cbcbcb***, ***cbbbb***. As estruturas para o hexâmero de CDM são formadas de modo análogo ao descrito anteriormente, sendo duas delas indicadas nas figuras 4.6 (a) e 4.6 (b).

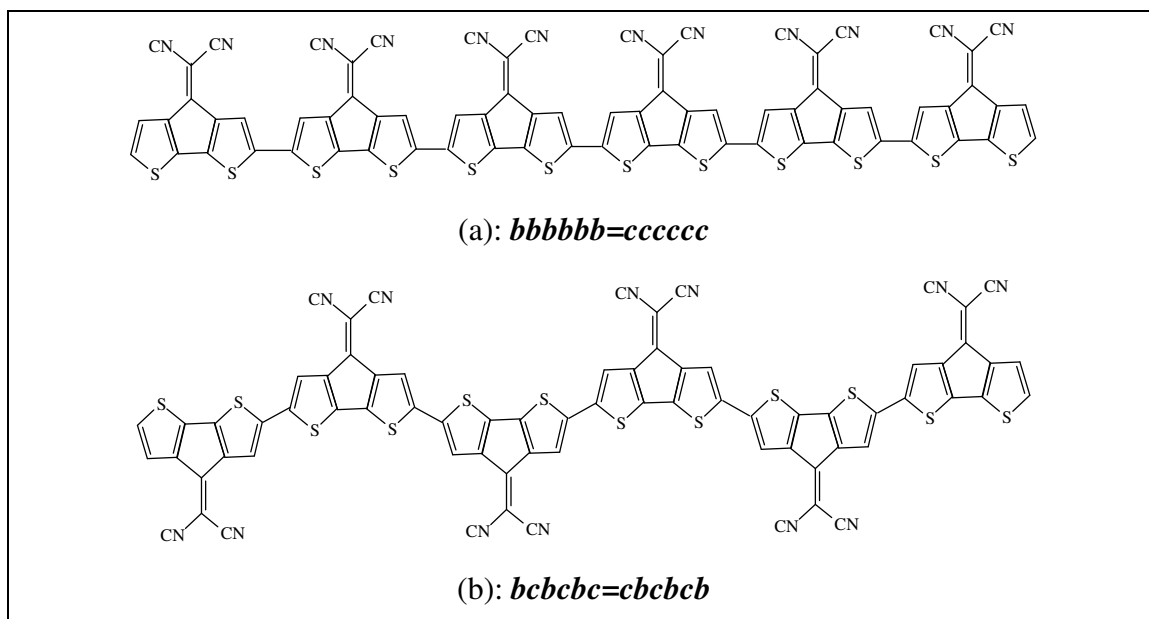


Figura 4.6: Hexâmero de CDM de forma paralela em (a) e antiparalela em (b)

4.2 Metodologias Semi-Empíricas

Os processos de construção, otimização de geometria e simulação de dopagem das moléculas foram realizados no programa HyperChem [5]. Devido ao tamanho das moléculas os cálculos foram realizados primeiramente a nível Semi-Empírico. Sendo assim, para simulação de geometria dos oligômeros utilizamos os métodos de química quântica AM1 (Austin Method 1) e PM3 (Parametric Method 3) que diferem basicamente pelo valor dos parâmetros.

Para examinarmos as propriedades óticas das moléculas de CDM obtemos o espectro de absorção teórico dos sistemas neutro e carregado usando o pacote ZINDO. Especificamente usamos o método INDO/S-CI (Intermediate Neglect of Differential Overlap/Spectroscopy - Configuration Interaction) acoplado com as geometrias totalmente otimizadas via métodos semi-empíricos AM1 e PM3.

4.2.1 Resultados e Discussões segundo a Metodologia AM1

4.2.1.1 Oligômeros Neutros

O gráfico da figura 4.7 representa os espectros teóricos de 16 configurações distintas para oligômeros de CDM. Os gráficos foram obtidos por descreverem cada

uma das transições principais. As curvas foram obtidas a partir de funções gaussianas normalizadas pela força do oscilador (o.s.). Neste caso *acdm1(0)* indica que o monômero de CDM de carga nula foi otimizado via AM1. Da mesma forma *acdm2a(0)* indica que o dímero *cb* de carga nula foi otimizado usando a metodologia AM1 e que *acdm3b(0)* diz respeito ao trímero *bcc* de carga zero com geometria otimizada através do AM1. A concordância dos resultados é evidente (ver figura 4.7). Além disso, podemos ainda comparar a proximidade dos valores para o calor de formação dos diferentes isômeros mostrados na tabela 4.1. Podemos relacionar isto ao fato de que as diferentes configurações analisadas existem com igual probabilidade.

Quando um dos monômeros se dispõe de forma antiparalela o cálculo mostra uma redução significativa no momento dipolo do oligômero [tabela 4.1]. Os momentos de dipolo para as configurações paralelas do dímero ao pentâmero são *quase* iguais a um múltiplo inteiro do momento de dipolo do monômero, como se fosse uma soma de momentos de dipolo de monômeros interagentes [40].

A excelente concordância entre os resultados para diversos oligômeros com diferentes conformações nos faz optar por uma análise seletiva. Observando o espectro de absorção da figura 4.7 e a proximidade entre os valores para o calor de formação dos diferentes isômeros (tabela 4.1) optamos por estender nossa análise somente para os sistemas antiparalelos com monômeros alternados (do tipo *cbcbc*).

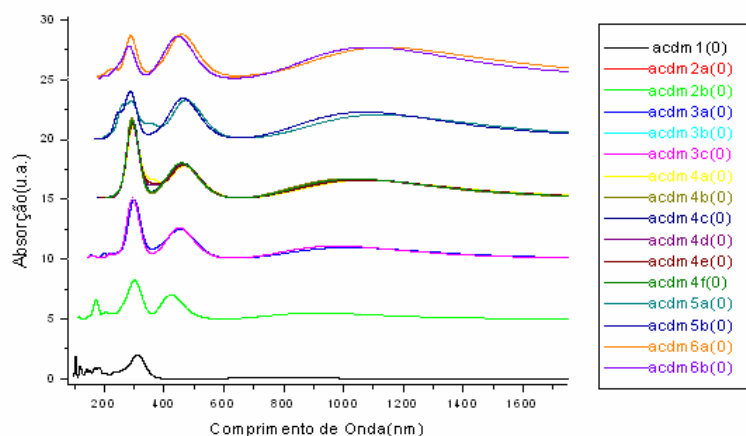


Figura 4.7: Espectro de Absorção Teórico para o CDM neutro, com oligômeros de até seis unidades, otimizados pelo método AM1. O gráfico mostra o monômero (1), conformação paralela e antiparalela para o dímero (2a e 2b), trímero (3a, 3b e 3c), tetrâmero (4a, 4b, 4c, 4d, 4e e 4f), pentâmero (5a e 5b) e o hexâmero (6a e 6b). A equivalência dos resultados nos leva a uma análise seletiva.

Tabela 4.1: Momento de Dipolo e Calor de Formação para oligômeros de CDM com várias configurações otimizados pela metodologia AM1.

Geometria Molecular	Momento de Dipolo (Debye)	Calor de Formação, ΔF (Kcal/mol)	Geometria Molecular	Momento de Dipolo (Debye)	Calor de Formação, ΔF (Kcal/mol)
(Monômero)	6.3	164.1	(Tetrâmero) ^c	16.2	665.6
(Dímero) ^a	0.0	329.8	(Tetrâmero) ^d	0.8	663.4
(Dímero) ^b	11.7	332.0	(Pentâmero) ^a	6.1	827.4
(Trímero) ^a	6.2	495.7	(Pentâmero) ^b	24.4	836.7
(Trímero) ^b	16.0	500.0	(Pentâmero) ^c	5.3	829.3
(Trímero) ^c	5.9	498.6	(Pentâmero) ^d	15.9	831.3
(Tetrâmero) ^a	0.0	661.6	(Pentâmero) ^e	5.2	829.4
(Tetrâmero) ^b	18.6	664.1	(Pentâmero) ^f	4.7	831.1

Tabela 4.2: Energia de Excitação, Força de Oscilador e principais coeficientes da expansão CI para a geometria CDM de conformação antiparalela alternada (*cbcb*) com carga nula totalmente otimizada por AM1. Estes são os estados excitados para as primeiras transições óticamente ativas. Aqui $|H-i \rightarrow L+j\rangle$ representa a excitação do orbital ocupado $H-i$ para desocupado $L+j$.

Geometria Molecular (neutro)	Energia de Excitação nm (eV)	Força do Oscilador	Principais Contribuições dos Estados CI
Monômero	757.8 (1.64)	0.05	0.69 $ H \rightarrow L\rangle$
	320.8 (3.86)	0.7	-0.62 $ H-1 \rightarrow L\rangle$
Dímero (0)	911.2 (1.36)	0.32	0.63 $ H \rightarrow L\rangle$
	424.1 (2.92)	1.25	0.59 $ H \rightarrow L+2\rangle$
	312.8 (3.96)	1.09	0.39 $ H \rightarrow L+4\rangle$
			0.38 $ H-2 \rightarrow L\rangle$
294.2 (4.21)	1.14	0.46 $ H-4 \rightarrow L\rangle$	
Trímero	1035.8 (1.197)	0.56	0.61 $ H \rightarrow L\rangle$
	461.5 (2.68)	1.40	0.50 $ H \rightarrow L+3\rangle$
	1087.3 (1.14)	0.96	0.59 $ H \rightarrow L\rangle$
	483.4 (2.56)	1.23	-0.43 $ H \rightarrow L+4\rangle$

Tetrâmero	445.3 (2.78)	0.65	$-0.35 _{H \rightarrow L+4}\rangle$ $-0.40 _{H-2 \rightarrow L}\rangle$
	363.1 (3.41)	0.89	$0.52 _{H \rightarrow L+6}\rangle$
Pentâmero	1129.9 (1.10)	1.26	$-0.56 _{H \rightarrow L}\rangle$
	491.8 (2.52)	0.89	$-0.33 _{H \rightarrow L+5}\rangle$
	465.4 (2.66)	1.23	$0.39 _{H \rightarrow L+5}\rangle$ $0.37 _{H-2 \rightarrow L}\rangle$
Hexâmero	1149.2 (1.09)	1.53	$0.53 _{H \rightarrow L}\rangle$ $0.32 _{H-1 \rightarrow L+1}\rangle$
	496.8 (2.49)	0.27	$0.38 _{H-2 \rightarrow L}\rangle$
	460.5 (2.69)	1.88	$-0.41 _{H \rightarrow L+6}\rangle$

Dessa forma o gráfico da figura 4.8 representa os espectros de absorção teóricos, de moléculas com carga nula, para o monômero (1), dímero (2), trímero (3), tetrâmero (4), pentâmero (5) e hexâmero (6) de CDM do tipo *cbcbc*. De forma equivalente, os gráficos das figuras 4.9 e 4.10 apresentam o espectro teórico de absorção para o CDM negativo e positivo, nesta ordem.

A tabela 4.2 mostra os valores para Energia de Excitação, Força de Oscilador e as principais contribuições dos estados CI dos oligômeros de CDM de conformação antiparalela alternada (*cbcb*) neutro. As tabelas 4.3 e 4.4 são construídas de forma equivalente para o CDM com dopagem negativa (carga -2) e para oligômeros de CDM com carga +2, respectivamente. A notação usada para as transições é $|_{H-i \rightarrow L+j}\rangle$ representando uma transição entre os orbitais de fronteira HOMO-i para o orbital LUMO+j.

Podemos aproximar a absorção ótica como sendo uma excitação do orbital HOMO para o orbital LUMO. Com base nisso, em análise a tabela 4.2 e a figura 4.8, o monômero de CDM com carga nula apresenta um band gap de aproximadamente 750 nm com força de oscilador (o.s.) igual a 0.05 e é essencialmente uma transição pura $|_{H \rightarrow L}\rangle$, isto é, a transição do mais Alto Orbital Molecular Ocupado (HOMO) para o

mais Baixo Orbital Molecular Desocupado (LUMO), enquanto a banda em torno de 320 nm corresponde a uma transição $|H-1 \rightarrow L\rangle$, com o.s. = 0.70.

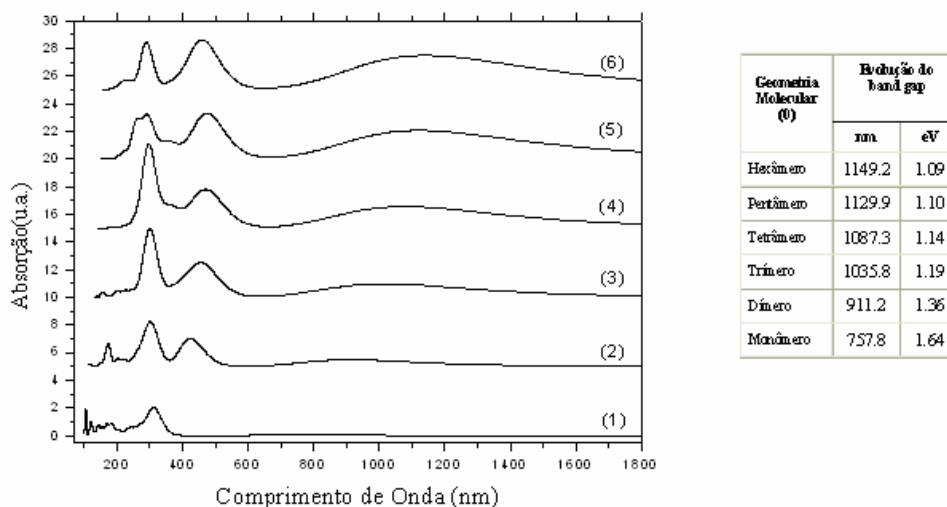


Figura 4.8: Espectro de Absorção Teórico para o CDM neutro de configuração antiparalela alternada, com oligômeros de até seis unidades, otimizadas pelo método AM1. O gráfico mostra o monômero (1), dímero (2), trímero (3), tetrâmero (4), pentâmero (5) e o hexâmero (6). A tabela ao lado, mostra a redução do gap com o aumento do oligômero.

Para o dímero de CDM com carga nula a banda em aproximadamente 911.2 nm tem uma força de oscilador (o.s.) igual a 0.32 e é uma transição pura $|H \rightarrow L\rangle$. As bandas mais importantes entre 250 nm e 430 nm correspondem a uma mistura de transições $|H \rightarrow L+2\rangle$ e $|H-4 \rightarrow L\rangle$ com forças de oscilador respectivamente iguais a 1.25 e 1.14. O espectro teórico do trímero (0) - número 3 na figura 4.8 - apresenta bandas principais entre 290 nm e 500 nm, com uma transição principal $|H \rightarrow L+3\rangle$. A diferença HOMO-LUMO $|H \rightarrow L\rangle$ mostra uma energia de gap de 1035.8 nm. Para o tetrâmero do CDM no estado fundamental vemos que as bandas principais deslocam-se para a direita indicando um “red shift”. Aqui as bandas estão entre 320 nm e 600 nm com transições $|H \rightarrow L+4\rangle$ e $|H \rightarrow L+6\rangle$. Apresenta um gap de aproximadamente 1087.3 nm. O pentâmero neutro apresenta gap que fica em torno de 1129.9 nm e outras bandas entre 300 nm e 620 nm. Para o hexâmero a diferença H-L já é bem mais visível na figura 4.8. Mostra um band gap de 1149.2 nm, o que também demonstra um deslocamento para o vermelho quando comparados com os oligômeros menores. De modo geral percebemos que essa tendência continua com o aumento do tamanho da molécula, ou seja, o aumento da cadeia do oligômero é acompanhado por uma redução do band gap.

4.2.1.2 Dopagem n

O monômero de CDM com carga -2 (número 1 na figura 4.9) apresenta uma diferença entre os orbitais de fronteira HOMO-LUMO $|H \rightarrow L\rangle$ de aproximadamente 431.5 nm com Força de Oscilador (o.s.) igual a 0.33. Outras principais transições ocorreram em 139.7 nm com o.s. = 0.72 e 1181.1 nm com o.s. = 0.96.

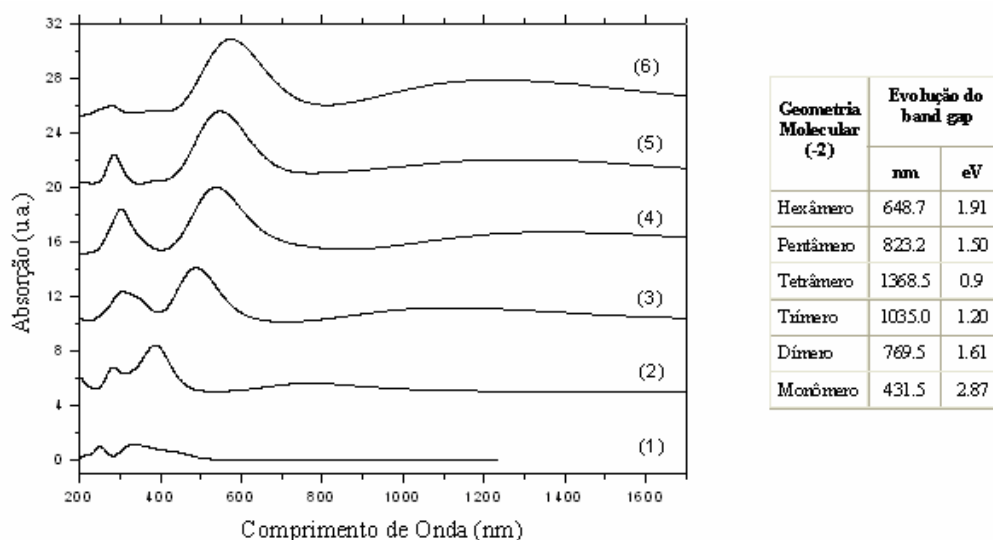


Figura 4.9: Espectro de Absorção para o CDM com carga -2, com oligômeros de até seis unidades, otimizadas pelo método AM1. O gráfico mostra o em monômero (1), e oligômeros antiparalelos alternados (do tipo *cbc*) para o dímero em (2), o trímero (3), tetrâmero (4), pentâmero (5) e o hexâmero (6). A tabela mostra a evolução do gap.

O dímero de CDM negativo também apresenta um band gap menor de 769.5 nm com o.s. = 0.38, e outras duas transições principais em 393 nm com o.s. = 1.6 com uma transição $|H-2 \rightarrow L\rangle$ e em torno de 278.4 nm com o.s. = 0.82. A energia de gap do trímero -2 é de 1035 nm com força de oscilador igual a 0.28. Há ainda outra banda principal em 489.5 nm com o.s. = 2.37 com uma transição $|H-2 \rightarrow L+1\rangle$. O tetrâmero carregado negativamente tem uma diferença HOMO-LUMO de aproximadamente 1368.5 nm com o.s. = 1.06.

Tabela 4.3: Energia de Excitação, Força de Oscilador e principais coeficientes da expansão CI para a geometria de oligômeros de CDM com carga negativa totalmente otimizada por AM1. Estes são os estados excitados para as primeiras transições oticamente ativas. Aqui o símbolo $|H-i \rightarrow L+j\rangle$ representa a excitação do orbital ocupado $H-i$ para desocupado $L+j$.

Geometria Molecular (Carga negativa)	Energia de Excitação nm (eV)	Força do Oscilador	Principais Contribuições dos Estados CI
Monômero (-2)	431.5 (2.87)	0.33	0.69 $ H \rightarrow L\rangle$
	368.4 (3.65)	0.37	0.66 $ H-1 \rightarrow L\rangle$
	341.4 (3.63)	0.25	-0.67 $ H \rightarrow L+1\rangle$
	315.3 (3.93)	0.46	0.65 $ H \rightarrow L+1\rangle$
	259.1 (4.78)	0.21	0.58 $ H \rightarrow L+3\rangle$
	247.2 (5.01)	0.41	0.65 $ H \rightarrow L+6\rangle$
	139.7 (8.87)	0.72	0.56 $ H-5 \rightarrow L+2\rangle$
	128.6 (9.64)	0.37	0.31 $ H-8 \rightarrow L+4\rangle$ 0.47 $ H-8 \rightarrow L+7\rangle$
	118.1 (10.49)	0.96	-0.43 $ H-6 \rightarrow L+7\rangle$ -0.43 $ H-7 \rightarrow L+3\rangle$
Dímero (-2)	769.5 (1.61)	0.38	-0.64 $ H \rightarrow L\rangle$
	393.0 (3.15)	1.6	0.61 $ H-2 \rightarrow L\rangle$
	278.4 (4.45)	0.82	0.34 $ H \rightarrow L+7\rangle$ -0.36 $ H \rightarrow L+8\rangle$ 0.39 $ H-1 \rightarrow L+7\rangle$
Trímero (-2)	1035.0 (1.20)	0.28	0.48 $ H \rightarrow L\rangle$ -0.40 $ H-1 \rightarrow L+1\rangle$
	489.5 (2.53)	2.37	0.46 $ H-2 \rightarrow L+1\rangle$
	355.4 (3.48)	0.41	-0.34 $ H \rightarrow L+5\rangle$ -0.34 $ H-1 \rightarrow L+6\rangle$ -0.36 $ H-3 \rightarrow L+1\rangle$
	346.8 (3.57)	0.47	-0.39 $ H \rightarrow L+6\rangle$ -0.40 $ H-1 \rightarrow L+5\rangle$
	285.7 (4.34)	0.44	0.59 $ H-7 \rightarrow L\rangle$
	1368.5 (0.9)	1.06	-0.38 $ H \rightarrow L\rangle$ 0.45 $ H-1 \rightarrow L+1\rangle$

Tetrâmero (-2)	542.2 (2.28)	2.77	$-0.36 H-3 \rightarrow L+1\rangle$
	301.9 (4.1)	1.49	$-0.39 H-6 \rightarrow L\rangle$ $-0.31 H-7 \rightarrow L+1\rangle$
Pentâmero (-2)	1335.2 (0.93)	1.02	$-0.40 H \rightarrow L+1\rangle$ $-0.36 H-1 \rightarrow L+2\rangle$
	823.2 (1.50)	0.24	$-0.39 H \rightarrow L\rangle$ $0.40 H-1 \rightarrow L+3\rangle$
	559.4 (2.21)	2.71	$0.32 H-3 \rightarrow L+2\rangle$
Hexâmero (-2)	1308.9 (0.94)	1.44	$0.34 H \rightarrow L+2\rangle$ $-0.38 H-1 \rightarrow L+1\rangle$
	1009.9 (1.22)	0.53	$0.45 H-1 \rightarrow L+3\rangle$
	648.7 (1.91)	0.33	$0.35 H \rightarrow L\rangle$ $-0.36 H-2 \rightarrow L\rangle$
	499.9 (2.48)	0.33	$0.34 H-2 \rightarrow L\rangle$

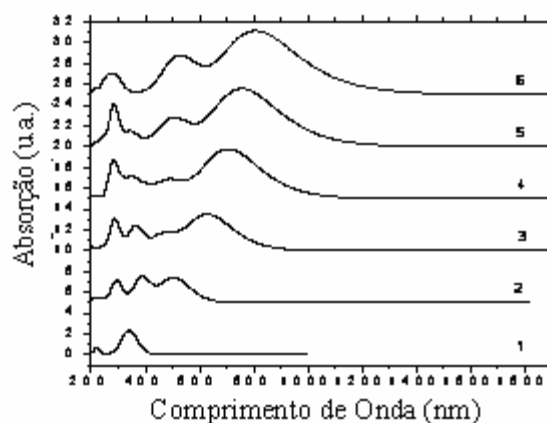
As bandas mais importantes entre 300 nm e 540 nm correspondem a uma mistura de transições $|H-3 \rightarrow L+1\rangle$, $|H-6 \rightarrow L\rangle$ e $|H-7 \rightarrow L+1\rangle$. O pentâmero (-2) apresenta um gap em torno de 823.2 nm e ainda duas outras bandas principais em 1335.2 nm e 559.4 nm. No caso do hexâmero negativamente carregado a transição HOMO-LUMO ocorre com força de oscilador igual a 0.33 mostrando um gap em torno de 648.7 nm e ainda uma banda em torno 1308.4 nm com o.s. = 1.44.

4.2.1.3 Dopagem p

O monômero positivo apresenta um band gap aproximado de 521.3 nm com o.s. = 0.04 (transição H-L). Outras transições principais ocorrem entre 320 nm e 350 nm representando uma mistura de transições $|H \rightarrow L+1\rangle$ e uma transição do orbital H-1 para o orbital L $|H-1 \rightarrow L\rangle$.

Tabela 4.4: Energia de Excitação, Força de Oscilador e principais coeficientes da expansão CI para a geometria de oligômeros de CDM de conformação antiparalela alternada com carga positiva totalmente otimizada por AM1. Estes são os estados excitados para as primeiras transições óticamente ativas. Aqui $|H-i \rightarrow L+j\rangle$ representa a excitação do orbital ocupado $H-i$ para desocupado $L+j$.

Geometria Molecular (Carga positiva)	Energia de excitação nm (eV)	Força do Oscilador	Principais Contribuições dos Estados CI
Monômero (+2)	521.3 (2.37)	0.04	$-0.68 H \rightarrow L\rangle$
	352.8 (3.51)	0.97	$-0.63 H \rightarrow L+1\rangle$
	323.4 (3.83)	0.81	$-0.66 H-1 \rightarrow L\rangle$
Dímero (+2)	506.6 (2.44)	1.5	$0.65 H \rightarrow L\rangle$
	395.4 (3.13)	1.08	$0.56 H \rightarrow L+2\rangle$
	301.9 (4.1)	0.98	$-0.38 H-2 \rightarrow L+2\rangle$ $0.35 H-4 \rightarrow L\rangle$
Trímero (+2)	632.4 (1.96)	2.14	$-0.59 H \rightarrow L\rangle$ $0.32 H-1 \rightarrow L+1\rangle$
	473.2 (2.62)	0.83	$-0.60 H \rightarrow L+3\rangle$
	280.0 (4.42)	0.94	$0.36 H-3 \rightarrow L+3\rangle$
Tetrâmero (+2)	707.7 (1.75)	2.97	$0.50 H \rightarrow L\rangle$ $-0.38 H-1 \rightarrow L+1\rangle$
	284.7 (4.35)	1.25	$0.41 H-6 \rightarrow L+2\rangle$ $-0.40 H-7 \rightarrow L+3\rangle$
Pentâmero (+2)	759.1 (1.63)	3.43	$0.44 H \rightarrow L\rangle$ $-0.42 H-1 \rightarrow L+1\rangle$
	512.0 (2.42)	1.25	$-0.58 H \rightarrow L+5\rangle$
	285.1 (4.34)	1.38	$0.35 H-6 \rightarrow L+2\rangle$ $-0.33 H-7 \rightarrow L+3\rangle$
	280.0 (4.42)	0.90	$-0.45 H-5 \rightarrow L+4\rangle$
Hexâmero (+2)	809.7 (1.53)	3.80	$-0.32 H \rightarrow L\rangle$ $0.39 H-1 \rightarrow L+1\rangle$
	543.0 (2.28)	1.72	$0.34 H \rightarrow L+4\rangle$ $0.32 H \rightarrow L+5\rangle$



Geometria Molecular (-2)	Evolução do band gap	
	nm	eV
Hexâmero	809.7	1.53
Pentâmero	759.1	1.63
Tetrâmero	707.7	1.75
Trímero	632.4	1.96
Dímero	506.6	2.44
Monômero	521.3	2.37

Figura 4.10: Espectro de Absorção para o CDM com carga +2, com oligômeros de até seis unidades, otimizadas pelo método AM1. O gráfico mostra o monômero (1), dímero (2), trímero (3), tetrâmero (4), pentâmero (5) e o hexâmero (6). A tabela mostra a redução significativa do gap.

O dímero bipolarônico positivo apresenta transições principais entre 300 nm e 520 nm com mistura de transições $|H \rightarrow L+2\rangle$, $|H-2 \rightarrow L+2\rangle$ e $|H-4 \rightarrow L\rangle$. Sua energia de gap é de aproximadamente 506 nm com força de oscilador igual a 1.5. Para o trímero com carga positiva a transição $|H \rightarrow L\rangle$ mostra uma energia de gap que fica em torno de 623.4 nm com força de oscilador igual a 2.14. Podemos ver outras bandas entre 280 nm e 490 nm representando uma mistura de transições $|H \rightarrow L+3\rangle$ e $|H+3 \rightarrow L+3\rangle$. No caso do tetrâmero, a ausência de dois elétrons reduz o gap para aproximadamente 707.7 nm. Neste caso a transição $|H \rightarrow L\rangle$ apresenta o.s. = 2.97. Outras bandas principais ocorrem entre 280 nm e 700 nm com misturas de transições $|H-6 \rightarrow L+2\rangle$ e $|H-7 \rightarrow L+3\rangle$. Aqui percebemos um aparente deslocamento para o vermelho (figura 4.10). O pentâmero positivo também apresenta redução no gap. O valor da diferença HOMO-LUMO é igual a 759.1 nm com força de oscilador de 3.43. Suas transições principais ocorrem entre 280 nm e 700 nm com transições do tipo $|H \rightarrow L+5\rangle$, $|H-6 \rightarrow L+2\rangle$ e $|H-7 \rightarrow L+3\rangle$. O hexâmero com carga positiva apresenta uma diferença H-L = 809.7 nm. A redução significativa do band gap também é notada aqui e pode ser visualizada na tabela na figura 4.10.

4.2.1.4 Conclusões

O Espectro de Absorção experimental na região do UV-Visível para o polímero de CDM (PCDM) mostra uma absorção com comprimento de onda longo relativo à transição HOMO-LUMO centrada em aproximadamente 900 nm [34]. Os valores teóricos para a energia de gap (correspondentes às transições H-L) dos oligômeros analisados neste trabalho variam de 757.8nm a 1149.2 nm para o CDM, que são resultados bons, considerando-se a metodologia AM1.

De modo geral, em todos os casos investigados, a análise do gráfico de espectro de absorção teórico para o CDM, mostra que o defeito bipólaron negativo (moléculas com carga -2) provoca um deslocamento das bandas principais para o vermelho de 431.5 nm (monômero) para 648.7 nm (hexâmero). O defeito associado à carga positiva (+2), em todas as moléculas, provoca também uma redução no gap, com bandas principais apresentando um red shift de 521.3 nm para 809.7 nm. Estes são bons indicativos da possibilidade de condução no PCDM sob dopagem tanto negativa quanto positiva.

4.2.2 Resultados e Discussões segundo a Metodologia PM3

4.2.2.1 Oligômeros Neutros

A figura 4.11 mostra os espectros de absorção de diferentes configurações para oligômeros de CDM otimizados por PM3. Os gráficos foram obtidos por descreverem cada uma das transições principais. As curvas foram obtidas a partir de funções gaussianas normalizadas pela força do oscilador (o.s.). Neste caso $pcmd1(0)$ indica que o monômero de CDM de carga nula foi otimizado via PM3 e que $pcdm3a(0)$ indica que o dímero *cbc* de carga nula foi otimizado via PM3 e que $pcdm3b(0)$ diz respeito ao trímero *bcc* de carga zero com geometria otimizada através do PM3. Como no caso das otimizações AM1 as curvas obtidas para os isômeros concordam perfeitamente (ver figura 4.11). Novamente vemos a proximidade dos valores para o calor de formação dos diferentes isômeros (tabela 4.5). Isto está relacionado ao fato de que as diferentes configurações existem com mesma probabilidade. O momento dipolo dos diversos

oligômeros mais uma vez se aproximam de um múltiplo inteiro do momento de dipolo do monômero. Observando o espectro de absorção teórico da figura 4.11 e a semelhança entre os valores para o calor de formação dos diferentes isômeros (tabela 4.5) optamos por analisar somente os sistemas antiparalelos com alternância de monômeros (*cbcbc*).

A tabela 4.6 mostra os valores para Energia de Excitação, Força de Oscilador e as principais contribuições dos estados CI do CDM neutro. De forma equivalente as tabelas 4.7 e 4.8 mostram os valores da energia de excitação, força de oscilador e principais contribuições da expansão CI para oligômeros de CDM com dopagem negativa (carga -2) e com carga positiva (+2), respectivamente. Estes resultados são referentes a sistemas otimizados com o método PM3 e a notação usada para as transições é $|H-i \rightarrow L+j\rangle$ que representa uma transição entre os orbitais de fronteira HOMO-i para o orbital LUMO+j.

O gráfico da figura 4.12 representa os espectros de absorção teóricos, de moléculas com carga nula para o monômero (1), dímero (2), trímero (3), tetrâmero (4), pentâmero (5) e hexâmero (6) de CDM com conformação antiparalela (*cbcb*). Da mesma forma, os gráficos das figuras 4.13 e 4.14 apresentam o espectro teórico de absorção para o CDM negativo e positivo, nesta ordem. Os gráficos foram obtidos por descreverem cada uma das transições principais. As curvas foram obtidas a partir de funções gaussianas normalizadas pela força do oscilador (o.s.).

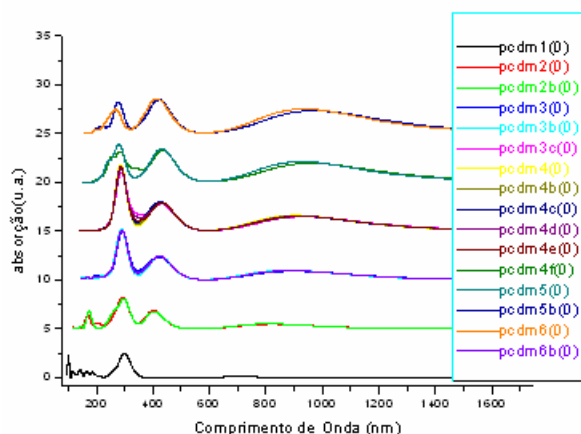


Figura 4.11: Espectro de Absorção Teórico para o CDM neutro, com oligômeros de até seis unidades, otimizados pelo método PM3. O gráfico mostra o monômero (1), conformação paralela e antiparalela para o dímero (2a e 2b), trímero (3a, 3b e 3c), tetrâmero (4a, 4b, 4c, 4d, 4e e 4f), pentâmero (5a e 5b) e o hexâmero (6a e 6b). A equivalência dos resultados nos leva novamente a uma análise seletiva.

Como dito anteriormente a absorção ótica pode ser considerada excitação de um orbital HOMO para um orbital LUMO. Analisando a tabela 4.6 e a figura 4.12, o monômero de CDM com carga nula apresenta um band gap de aproximadamente 704.8 nm com força de oscilador (o.s.) igual a 0.05 e é essencialmente uma transição pura $|H \rightarrow L\rangle$, enquanto a banda em torno de 307.4 nm corresponde a uma mistura de transições $|H-1 \rightarrow L\rangle$ e $|H \rightarrow L+2\rangle$, com força de Oscilador de 0.73.

Tabela 4.5: Momento de Dipolo e Calor de Formação para oligômeros de CDM com carga nula otimizados pela metodologia PM3.

Geometria Molecular	Momento de Dipolo (Debye)	Calor de Formação, ΔF (Kcal/mol)	Geometria Molecular	Momento de Dipolo (Debye)	Calor de Formação, ΔF (Kcal/mol)
(monômero)	3.7	174.9	(tetrâmero) ^c	6.4	718.4
(dímero) ^a	0.0	356.1	(tetrâmero) ^d	0.3	718.2
(dímero) ^b	6.7	356.0	(pentâmero) ^a	3.6	899.7
(trímero) ^a	3.6	537.4	(pentâmero) ^b	14.9	899.2
(trímero) ^b	9.8	537.2	(pentâmero) ^c	3.4	899.6
(trímero) ^c	3.3	537.2	(pentâmero) ^d	9.7	899.4
(tetrâmero) ^a	0.0	718.7	(pentâmero) ^e	3.2	899.5
(tetrâmero) ^b	12.5	718.4	(pentâmero) ^f	2.9	899.2

O espectro teórico para o dímero neutro apresenta uma banda em aproximadamente 822.7 nm com uma força de oscilador (o.s.) igual a 0.73 e é uma transição pura $|H \rightarrow L\rangle$. As bandas mais importantes entre 260 nm e 400 nm correspondem a uma mistura de transições $|H \rightarrow L+2\rangle$ com força de oscilador de 1.15 e $|H \rightarrow L+3\rangle$, $|H-3 \rightarrow L\rangle$ com o.s.= igual a 1.16. Para o trímero de CDM neutro a banda com maior força de Oscilador fica em torno de 430 nm relacionada a uma transição $|H \rightarrow L+3\rangle$. A diferença HOMO-LUMO $|H \rightarrow L\rangle$ mostra um band gap de 913.8 nm. O deslocamento para a direita com ao aumento do tamanho do oligômero já é visível na figura 4.12. A transição HOMO-LUMO para o tetrâmero se dá em torno de 941.2 nm com o.s.=0.91. Outras bandas principais ocorrem entre 290 nm e 447 nm com mistura de transições as bandas $|H-2 \rightarrow L\rangle$ e $|H \rightarrow L+4\rangle$.

Tabela 4.6: Energia de Excitação, força de oscilador e principais coeficientes da expansão CI para a geometria CDM de configuração antiparalela alternada com carga nula totalmente otimizada por PM3. Estes são os estados excitados para as primeiras transições óticamente ativas. Aqui $|H-i \rightarrow L+j\rangle$ representa a excitação do orbital ocupado $H-i$ para desocupado $L+j$.

Geometria Molecular PM3 (0)	Energia de Excitação nm (eV)	Força de Oscilador	Principais Contribuições dos Estados CI
Monômero	704.8 (1.76)	0.05	$0.69 H \rightarrow L\rangle$
	307.4 (4.03)	0.73	$0.34 H \rightarrow L+2\rangle$ $-0.58 H-1 \rightarrow L\rangle$
	294.5 (4.21)	0.55	$-0.68 H \rightarrow L+1\rangle$
	294.0 (4.22)	0.33	$-0.60 H-2 \rightarrow L\rangle$
	186.9 (6.63)	0.34	$-0.61 H-2 \rightarrow L+1\rangle$
	165.6 (7.48)	0.38	$-0.59 H-3 \rightarrow L+2\rangle$
Dímero	822.7 (1.50)	0.30	$0.62 H \rightarrow L\rangle$
	402.8 (3.07)	1.15	$0.57 H \rightarrow L+2\rangle$
	303.9 (4.08)	1.16	$0.38 H \rightarrow L+2\rangle$ $-0.38 H-3 \rightarrow L\rangle$
	286.0 (4.33)	1.07	$-0.48 H-4 \rightarrow L\rangle$
Trímero	913.8 (1.35)	0.53	$0.61 H \rightarrow L\rangle$
	431.4 (2.87)	1.22	$-0.49 H \rightarrow L+3\rangle$
	391.4 (3.16)	0.27	$-0.31 H \rightarrow L+3\rangle$ $0.41 H-2 \rightarrow L\rangle$
	300.7 (4.12)	0.55	$-0.37 H-4 \rightarrow L+1\rangle$ $0.41 H-5 \rightarrow L\rangle$
	293.5 (4.22)	1.77	$-0.33 H-6 \rightarrow L\rangle$
Tetrâmero	941.2 (1.31)	0.91	$0.58 H \rightarrow L\rangle$
	447.2 (2.77)	0.99	$0.39 H \rightarrow L+4\rangle$
	417.5 (2.96)	0.86	$-0.38 H \rightarrow L+4\rangle$ $0.38 H-2 \rightarrow L\rangle$
	347.4 (3.56)	0.82	$0.51 H \rightarrow L+6\rangle$
	290.7 (4.26)	0.59	$0.36 H-3 \rightarrow L+1\rangle$ $-0.32 H-3 \rightarrow L+3\rangle$
	967.3 (1.28)	1.18	$-0.55 H \rightarrow L\rangle$

Pentâmero	453.4 (2.73)	0.59	$0.33 H - 2 \rightarrow L\rangle$
	431.0 (2.87)	1.45	$0.41 H \rightarrow L + 5\rangle$ $0.32 H - 2 \rightarrow L\rangle$
	336.3 (3.68)	0.60	$0.50 H \rightarrow L + 8\rangle$ $0.32 H - 1 \rightarrow L + 7\rangle$
Hexâmero	979.5 (1.26)	1.42	$0.52 H \rightarrow L\rangle$ $0.32 H - 1 \rightarrow L + 1\rangle$
	426.0 (2.91)	1.58	$-0.36 H \rightarrow L + 6\rangle$
	409.8 (3.02)	0.40	$0.33 H - 3 \rightarrow L + 1\rangle$
	293.2 (4.22)	0.20	$-0.31 H - 2 \rightarrow L + 4\rangle$
	285.7 (4.34)	0.28	$0.34 H - 2 \rightarrow L + 2\rangle$

O pentâmero neutro apresenta gap aproximado de 967.3 nm e bandas centradas entre 336 nm e 430 nm. O hexâmero tem uma transição $|H \rightarrow L\rangle$ de aproximadamente 979.5 nm, o que também demonstra um deslocamento para o vermelho quando comparados com os oligômeros menores. De modo geral percebemos que essa tendência continua com o aumento do tamanho da molécula conforme tabela da figura 4.12.

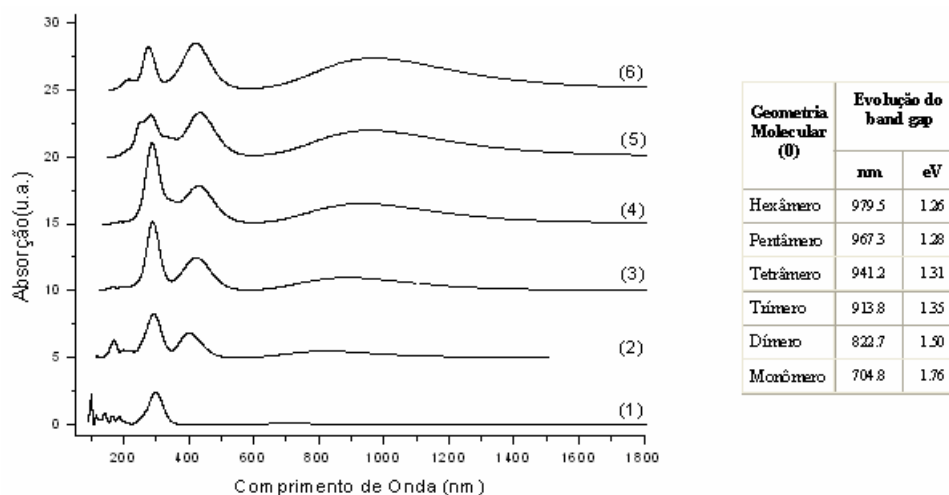
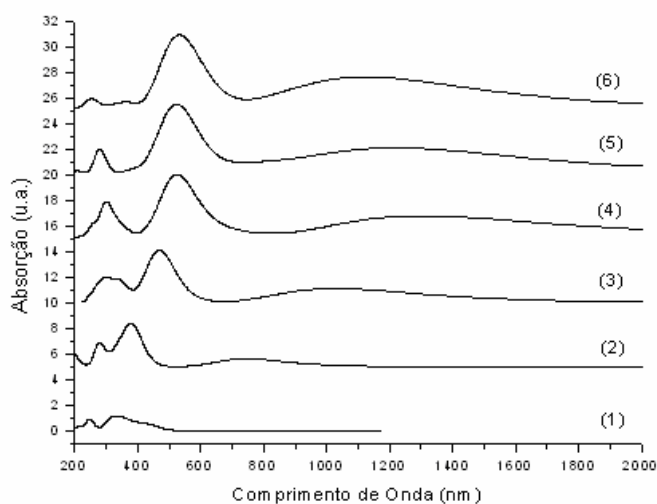


Figura 4.12: Espectro de Absorção para o CDM com carga nula, com oligômeros de até seis unidades, otimizadas pelo método PM3. O gráfico mostra o monômero (1), dímero (2), trímero (3), tetrâmero (4), pentâmero (5) e o hexâmero (6). A tabela mostra a redução significativa do gap com o aumento da cadeia do oligômero.

4.2.2.2 Dopagem n

O monômero de CDM negativo (número 1 na figura 4.13) apresenta uma diferença entre os orbitais de fronteira HOMO-LUMO em torno de 424.4 nm com o.s. igual a 0.32. Outras principais transições ocorreram entre 312 nm e 364 nm. O dímero de CDM com carga -2 também apresenta um band gap menor de 746.3 nm com o.s. = 0.39 e outras transições principais dentre elas a de maior força de oscilador (1.59) fica em torno de 385.5 nm equivalente a uma mistura de transições do tipo $|H-2 \rightarrow L\rangle$ e $|H-1 \rightarrow L+1\rangle$. A diferença entre HOMO e LUMO para o trímero -2 é de 975.5 nm com força de oscilador igual a 0.30. Há ainda outra banda principal em 471.2 nm com o.s. = 2.33 com uma transição $|H-2 \rightarrow L+1\rangle$. O tetrâmero carregado negativamente tem uma diferença HOMO-LUMO de aproximadamente 1302.7 nm com o.s. = 1.12. Outra banda principal com força de oscilador =2.94 está centrada em aproximadamente 527.5nm e corresponde a uma transição $|H-3 \rightarrow L+1\rangle$, e com o.s.=1.39 outra banda em 298.7 nm relacionada a uma mistura de transições $|H-6 \rightarrow L\rangle$ e $|H-7 \rightarrow L+1\rangle$.



Geometria Molecular (-2)	Evolução do band gap	
	nm	eV
Hexâmero	607.5	2.04
Pentâmero	1214.6	1.02
Tetrâmero	1302.7	0.95
Trímero	975.5	1.27
Dímero	746.3	1.66
Monômero	424.6	2.92

Figura 4.13: Espectro de Absorção para o CDM com carga -2, com oligômeros de até seis unidades, otimizadas pelo método PM3. O gráfico mostra o monômero (1), dímero (2), trímero (3), tetrâmero (4), pentâmero (5) e o hexâmero (6). A tabela mostra a redução do gap até o tetrâmero.

Tabela 4.7: Principais coeficientes da expansão CI para a geometria CDM com conformação antiparalela alternada (*cbcb*) com carga negativa (-2) totalmente otimizada por PM3. Estes são os estados excitados para as primeiras transições óticamente ativas. Aqui $|H-i \rightarrow L+j\rangle$ representa a excitação do orbital ocupado $H-i$ para desocupado $L+j$.

Geometria Molecular PM3 (-2)	Energia de Excitação nm (eV)	Força de Oscilador	Principais Contribuições dos Estados CI
Monômero	424.6 (2.92)	0.32	$0.69 H \rightarrow L\rangle$
	364.2 (3.40)	0.33	$-0.65 H-1 \rightarrow L\rangle$
	340.8 (3.63)	0.28	$0.67 H \rightarrow L+1\rangle$
	312.7 (3.96)	0.48	$0.65 H \rightarrow L+3\rangle$
Dímero	746.3 (1.66)	0.39	$0.64 H \rightarrow L\rangle$
	385.5 (3.21)	1.59	$0.33 H-1 \rightarrow L+1\rangle$ $0.57 H-2 \rightarrow L\rangle$
	375.6 (3.30)	0.41	$0.37 H \rightarrow L+2\rangle$ $-0.44 H-1 \rightarrow L+1\rangle$
	335.1 (3.70)	0.75	$-0.33 H \rightarrow L+2\rangle$ $-0.41 H-1 \rightarrow L+3\rangle$
	291.9 (4.24)	0.39	$0.61 H-4 \rightarrow L\rangle$
Trímero	1068.1 (1.16)	0.42	$0.44 H \rightarrow L+1\rangle$ $0.47 H-1 \rightarrow L\rangle$
	975.5 (1.27)	0.30	$0.48 H \rightarrow L\rangle$ $0.42 H-1 \rightarrow L+1\rangle$
	475.3 (2.60)	0.15	$0.49 H-2 \rightarrow L\rangle$
	471.2 (2.63)	2.33	$-0.47 H-2 \rightarrow L+1\rangle$
	349.7 (3.54)	0.41	$-0.36 H \rightarrow L+5\rangle$ $-0.38 H-1 \rightarrow L+6\rangle$ $0.32 H-3 \rightarrow L+1\rangle$
	342.9 (3.61)	0.56	$0.42 H \rightarrow L+6\rangle$ $0.40 H-1 \rightarrow L+5\rangle$
	303.4 (4.08)	0.69	$-0.39 H-4 \rightarrow L\rangle$ $-0.39 H-5 \rightarrow L+1\rangle$

	284.4 (4.35)	0.15	0.51 H - 2 → L + 3⟩ 0.35 H - 3 → L + 2⟩
Tetrâmero	1302.7 (0.95)	1.12	0.38 H → L⟩ 0.46 H - 1 → L + 1⟩
	527.5 (2.35)	2.94	- 0.35 H - 3 → L + 1⟩
	485.2 (2.55)	0.18	- 0.45 H - 2 → L⟩
	334.4 (3.70)	0.43	0.40 H → L + 6⟩ 0.41 H - 1 → L + 7⟩
	310.6 (3.99)	0.18	- 0.40 H - 2 → L + 4⟩ 0.36 H - 3 → L + 3⟩
	298.7 (4.15)	1.39	0.38 H - 6 → L⟩ - 0.33 H - 7 → L + 1⟩
Pentâmero	1257.8 (0.98)	1.04	- 0.42 H → L + 1⟩ - 0.35 H - 1 → L⟩
	1214.6 (1.02)	0.22	0.35 H → L⟩ 0.43 H - 1 → L + 1⟩
	787.3 (1.57)	0.23	- 0.37 H → L + 2⟩ 0.41 H - 1 → L + 3⟩
	511.4 (2.42)	0.18	0.39 H - 2 → L⟩ - 0.34 H - 3 → L + 1⟩
	503.0 (2.46)	0.27	0.38 H - 1 → L + 2⟩
Hexâmero	1199.9 (1.03)	1.33	0.35 H → L + 2⟩ 0.33 H - 1 → L + 1⟩
	921.0 (1.34)	0.57	- 0.34 H → L + 4⟩ - 0.43 H - 1 → L + 3⟩
	607.5 (2.04)	0.24	0.42 H → L⟩ - 0.38 H - 2 → L⟩
	451.2 (2.74)	0.12	0.37 H - 1 → L + 3⟩

O pentâmero negativamente carregado tem um band gap em torno de 1214.6 nm com força de oscilador igual a 0.22. Apresenta ainda outra banda principal centrada em aproximadamente 1257.8 nm com o.s.= 1.04. No caso do hexâmero (-2) a transição HOMO-LUMO ocorre com força de Oscilador igual a 0.24 mostrando um gap de 607.5 nm e ainda uma banda em torno 1199.9 nm com o.s. = 1.33 correspondendo a transições

$0.35|H \rightarrow L+2\rangle$ e $0.33|H-1 \rightarrow L+1\rangle$. Mais uma vez o red shift é observado com dopagem n (ver tabela na figura 4.13).

4.2.2.3 Dopagem p

O monômero bipolarônico positivo possui um band gap de 521.1 nm com o.s. = 0.04 (transição H-L). Apresenta ainda outras bandas principais entre 353.8 nm e 329.1 nm representando uma transição $|H \rightarrow L+1\rangle$ e uma transição do orbital H-1 para o orbital L. O dímero positivo apresenta suas transições principais entre 300 nm e 390 nm. Sua energia de gap é de aproximadamente 510.2 nm com força de oscilador igual a 1.44. No caso do trímero p , a transição $|H \rightarrow L\rangle$ mostra uma energia de gap que fica em torno de 632.4 com força de oscilador igual a 2.07. Outras bandas entre 300 nm e 460 nm representam transições do tipo $|H \rightarrow L+3\rangle$, $|H \rightarrow L+2\rangle$, $|H-1 \rightarrow L\rangle$ e $|H-4 \rightarrow L\rangle$ dentre outras.

Para o tetrâmero com dopagem p , a ausência de dois elétrons reduz o gap para aproximadamente 698.6 nm representando uma mistura de transições $|H \rightarrow L\rangle$ e $|H-1 \rightarrow L+1\rangle$ com força de oscilador =2.88. Outras bandas principais surgem entre 310 nm e 500 nm, dentre elas destacamos as de maior força de oscilador que ocorrem em 467.5 nm com o.s.= 0.84 representando uma transição $|H \rightarrow L+4\rangle$ e em torno de 353.7 nm com o.s.=0.91.

O pentâmero positivo também apresenta redução no gap. O valor da diferença HOMO-LUMO é igual a 744.5 nm com força de oscilador de 3.24. Suas transições principais ocorrem entre 320 nm e 500 nm com vários tipos de transição (ver tabela 4.8). O hexâmero positivo apresenta uma diferença H-L = 784.1nm, o que representa uma energia de gap bastante reduzida quando comparado com os demais oligômeros. A redução do gap observada aqui (ver tabela da figura 4.14) mais uma vez está relacionada ao red shift das bandas (figura 4.14).

Tabela 4.8: Energia de Excitação, Força de Oscilador e Principais coeficientes da expansão CI para a geometria CDM com conformação antiparalela alternada (*cbcb*) com carga positiva (+2) totalmente otimizada por PM3. Estes são os estados excitados para as primeiras transições óticamente ativas. Aqui $|H-i \rightarrow L+j\rangle$ representa a excitação do orbital ocupado $H-i$ para desocupado $L+j$.

Geometria Molecular PM3 (+2)	Energia de Excitação nm (eV)	Força de Oscilador	Principais Contribuições dos Estados CI
Monômero	521.1 (2.37)	0.04	$-0.67 H \rightarrow L\rangle$
	353.8 (3.50)	0.97	$0.63 H \rightarrow L+1\rangle$
	329.1 (3.76)	0.83	$-0.66 H-1 \rightarrow L\rangle$
Dímero	510.2 (2.43)	1.44	$0.65 H \rightarrow L\rangle$
	392.1 (3.16)	1.12	$-0.55 H \rightarrow L+2\rangle$
	300.6 (4.12)	0.77	$-0.32 H-2 \rightarrow L+2\rangle$ $0.38 H-4 \rightarrow L\rangle$
	280.6 (4.41)	0.59	$-0.37 H-2 \rightarrow L+2\rangle$ $0.49 H-3 \rightarrow L+1\rangle$
Trímero	632.4 (1.96)	2.07	$-0.58 H \rightarrow L\rangle$ $-0.33 H-1 \rightarrow L+1\rangle$
	466.0 (2.66)	0.86	$0.59 H \rightarrow L+3\rangle$
	367.5 (3.37)	0.48	$-0.39 H-1 \rightarrow L\rangle$
	361.1 (3.43)	0.45	$-0.37 H-4 \rightarrow L\rangle$
	360.5 (3.44)	0.37	$0.37 H+4 \rightarrow L+1\rangle$
	297.1 (4.17)	0.27	$-0.39 H \rightarrow L+5\rangle$
	285.7 (4.34)	0.26	$-0.33 H-2 \rightarrow L+1\rangle$ $-0.34 H-2 \rightarrow L+2\rangle$
Tetrâmero	698.6 (1.77)	2.88	$-0.49 H \rightarrow L\rangle$ $0.39 H-1 \rightarrow L+1\rangle$
	510.2 (2.43)	0.50	$0.47 H \rightarrow L+2\rangle$ $-0.35 H-1 \rightarrow L+3\rangle$
	467.5 (2.65)	0.84	$0.63 H \rightarrow L+4\rangle$
	353.7 (3.50)	0.91	$0.43 H-6 \rightarrow L\rangle$ $-0.43 H-7 \rightarrow L+1\rangle$
	321.9 (3.85)	0.26	$-0.33 H \rightarrow L+6\rangle$ $0.33 H-1 \rightarrow L+3\rangle$

	310.2 (3.99)	0.35	$-0.37 H-4 \rightarrow L\rangle$ $-0.31 H-5 \rightarrow L+1\rangle$
Pentâmero	744.5 (1.66)	3.24	$-0.39 H \rightarrow L\rangle$ $-0.40 H-1 \rightarrow L+1\rangle$
	493.6 (2.51)	1.51	$-0.58 H \rightarrow L+5\rangle$
	478.5 (2.59)	0.19	$-0.62 H \rightarrow L+4\rangle$
	440.3 (2.81)	0.20	$0.38 H \rightarrow L+1\rangle$ $0.33 H-2 \rightarrow L+1\rangle$
	436.8 (2.83)	0.29	$0.40 H \rightarrow L\rangle$ $0.34 H-2 \rightarrow L\rangle$
	362.1 (3.42)	0.18	$0.39 H-1 \rightarrow L\rangle$ $0.33 H-3 \rightarrow L\rangle$
	341.8 (3.63)	0.29	$-0.32 H-6 \rightarrow L\rangle$ $0.48 H-7 \rightarrow L\rangle$
	319.8 (3.87)	0.38	$-0.45 H-8 \rightarrow L+1\rangle$
Hexâmero	784.1 (1.58)	3.64	$-0.35 H \rightarrow L\rangle$ $-0.42 H-1 \rightarrow L+1\rangle$
	516.2 (2.40)	2.03	$-0.35 H \rightarrow L+5\rangle$
	471.9 (2.62)	0.94	$0.49 H \rightarrow L+6\rangle$
	295.1 (4.20)	0.18	$-0.45 H-2 \rightarrow L+6\rangle$

4.2.2.4 Conclusões:

O Espectro de Absorção experimental na região do UV-Visível para o polímero de CDM mostra uma absorção com comprimento de onda relativo à transição HOMO-LUMO centrada em aproximadamente 900 nm [34]. Os valores teóricos obtidos aqui, correspondentes às transições H-L, variam de 704.5 nm a 979.5 nm para o CDM com carga nula, dentro do aceitável para a metodologia PM3.

Para as situações de dopagem negativa a análise do espectro de absorção teórico para o CDM, mostra que o defeito bipolaron negativo provoca um deslocamento das bandas principais para o vermelho (de 426.6 nm a 607.5 nm). Analisando as moléculas

com defeito positivo (+2), percebemos também uma redução no gap, com bandas principais apresentando o deslocamento para vermelho de 521.1 nm para 784.1 nm.

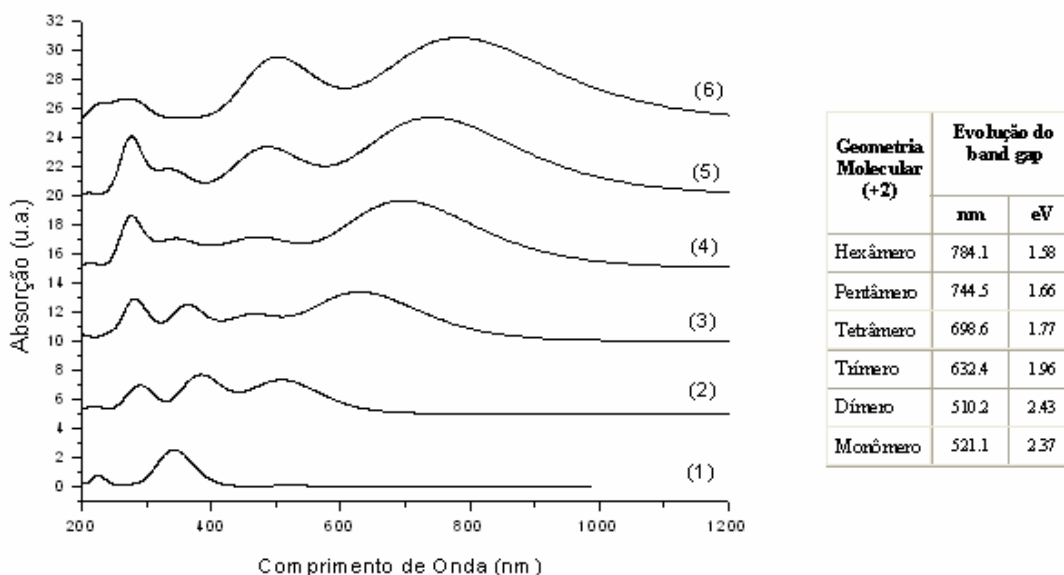


Figura 4.14: Espectro de Absorção para o CDM com carga +2, com oligômeros de até seis unidades, otimizadas pelo método PM3. O gráfico mostra o monômero (1), dímero (2), trímero (3), tetrâmero (4), pentâmero (5) e o hexâmero (6). A tabela mostra a redução do band gap.

4.3 Resultados Hartree-Fock

4.3.1 Estrutura de Bandas

Dentre as geometrias otimizadas usando os métodos AM1 e PM3 selecionamos os pentâmeros de CDM com conformação antiparalela de monômeros alternados (do tipo *cbcbc*-figura 4.5a). Partindo das geometrias AM1 usamos o programa Gaussian [90] para otimizar os pentâmeros de CDM no estado neutro e na presença de defeitos conformacionais do tipo bipólaron positivo e negativo. Para cálculos *ab initio*, a nível Hartree-Fock, o conjunto de bases STO-3G foi empregado devido ao tamanho dos sistemas analisados.

Depois de obtermos as geometrias no estado fundamental extraímos a matriz coordenada do sistema. Para tentar eliminar (na verdade reduzir) efeitos de borda extraímos as coordenadas somente do monômero central. Como o monômero sozinho não consegue descrever um sistema polimérico, tomamos também as coordenadas do que chamamos *átomo de conexão*, que equivale ao primeiro átomo do monômero vizinho. Aos termos de interação do monômero central com o *átomo de conexão* impomos uma condição periódica equivalente ao Teorema de Bloch, em que os orbitais

são formados a partir de uma combinação de orbitais de Block. Tudo se passa como se o monômero fosse repetido para então reproduzir o polímero.

$$\psi_k(r) = u_k(r) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (4.1)$$

$\psi_k(r)$ representa as condições de contorno das soluções de equações do tipo Schrödinger para sistemas periódicos, $u_k(r)$ tem o período da rede cristalina, r é o chamado parâmetro de rede e k o vetor de onda. Da relação (4.1) vemos que nossa Autofunção é classificada através do vetor de onda k , logo nossos autovalores energia também apresentam dependência com k construindo dessa forma a relação de dispersão (E x k).

De posse da matriz coordenada mostrada na figura 4.15 calculamos as Integrais Overlap entre Orbitais Atômicos do tipo Slater [apêndice A, 91] considerando a aproximação Tight Binding. A matriz Hamiltoniano do sistema é obtida a partir da Parametrização de Clementi [1], conforme equação 4.2.

$$\begin{aligned} H_{i,i} &= \alpha_i \\ H_{i,j} &= -(w/2)[\alpha_i + \alpha_j]S_{i,j} \end{aligned} \quad (4.2)$$

numero	átomo	coordenadas (x,y,z)		
1	S	-2.013113	-1.407344	-0.000370
2	C	-3.189404	-0.105060	-0.000249
3	C	-2.612163	1.118635	-0.000132
4	C	-1.177602	1.025173	-0.000144
5	C	-0.736255	-0.258404	-0.000265
6	C	0.000120	1.951668	-0.000041
7	C	1.177603	1.025172	-0.000134
8	C	0.736256	-0.258404	-0.000265
9	S	2.013114	-1.407345	-0.000296
10	C	3.189404	-0.105061	-0.000100
11	C	2.612163	1.118634	-0.000040
12	C	0.000001	3.293358	0.000102
13	C	1.234617	4.072169	0.000166
14	C	-1.234615	4.072169	0.000180
15	N	-2.214063	4.688830	0.000242
16	N	2.214064	4.688832	0.000214
17	H	-3.165025	2.046692	-0.000041
18	H	3.165025	2.046691	0.000060
19	C	4.632823	-0.412011	-0.000031

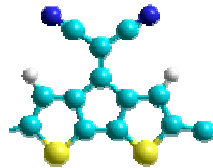


Figura 4.15: A primeira coluna indica a numeração do átomo na molécula, a segunda especifica o tipo de átomo e outras três representam as coordenadas x, y e z de cada átomo. Para o CDM temos 18 átomos que descrevem o monômero + 1 átomo do monômero vizinho representando a conexão.

Em que S_{ij} é o elemento da matriz Overlap (obtida anteriormente), w é chamado de parâmetro de Hückel que varia de 1.5 a 2.0 e α_i corresponde ao potencial de ionização do orbital i . Nossos cálculos vão além do Método de Hückel Simples porque consideram todos os orbitais de fronteira s , px , py e pz , mas não chegam a nível Hückel Estendido porque na equação secular $HC=SCE$ tomamos a matriz S como sendo a

unidade, ou seja, trabalhamos com equação de autovalores $HC=CE$. Dessa forma para cada vetor de onda k calculamos os autovalores correspondentes para obter a relação de dispersão E_k .

Usamos linguagem de programação Fortran 90 para os cálculos da Dispersão conforme descrito anteriormente. O programa intitulado **CPAKE** (ver apêndice C) calcula a Estrutura de Bandas para sistemas unidimensionais periódicos que contenham átomos de Carbono (C), Hidrogênio (H), Enxofre (S), Oxigênio (O) e Nitrogênio (N), sejam sistemas planos ou não planos, conjugados ou não, porque os cálculos levam em conta interações entre todos os orbitais mais externos s , px , py e pz .

4.3.1.1 Defeitos

Como já foi dito dopamos nossos sistemas com defeitos do tipo bipólaron positivo e negativo o que equivale a retirar ou acrescentar 2 elétrons ao sistema neutro. Assim para simular um polímero com dopagem precisamos primeiro identificar o “tamanho” do defeito. Podemos obter isto simplesmente comparando as coordenadas do sistema dopado com as coordenadas do sistema não dopado. A região do oligômero dopado que apresentar discordância em relação ao sistema neutro é que determina a região de defeito. Um artigo de janeiro deste ano que analisa o espectro de absorção do poliacetileno dopado [92] mostra o efeito dos defeitos (sólitons, pólarons e bipólarons) sobre as estruturas de poliacetileno e politiofeno. No caso do CDM o defeito tanto positivo quanto negativo abrange três monômeros, como indicado na figura 4.16.

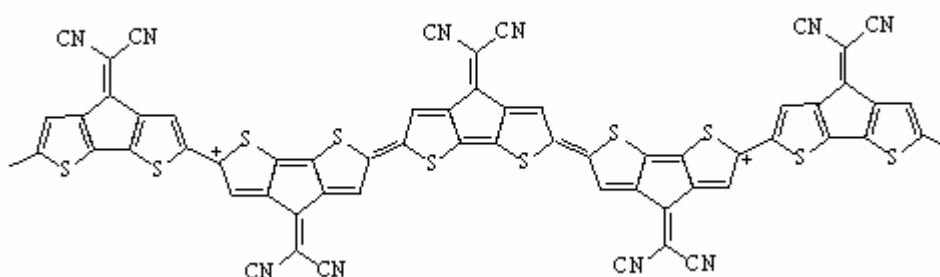


Figura 4.16: Defeito bipólaron positivo no pentâmero de CDM. O defeito abrange os três monômeros centrais. Podemos visualizar ainda o caráter aromático (extremidades) e quinóide (três monômeros centrais) do CDM ocasionados pela presença do defeito.

Para simular a dopagem no PCDM construímos uma seqüência de monômeros puros + um grupo de monômeros com defeito. A quantidade de monômeros puros e com defeito depende da porcentagem de dopagem que se pretende obter.

Resultados e Discussões

4.3.1.2. Sistema Neutro

A estrutura de bandas para o PCDM de carga nula considerando todos os orbitais de fronteira (s , px , py e pz) é mostrada na figura 4.17. Os resultados mostram uma separação entre o Mais Alto Orbital Molecular Ocupado (HOMO) e o Mais Baixo Orbital Molecular desocupado (LUMO) de aproximadamente 1.25 eV, valor típico de material semiconductor (como esperado), resultado em boa concordância com os valores experimentais [38] e teóricos [40]. O orbital HOMO (indicado com a seta na figura 4.17) tem energia aproximada de -10.12 eV e o LUMO fica em torno de -8.86 eV.

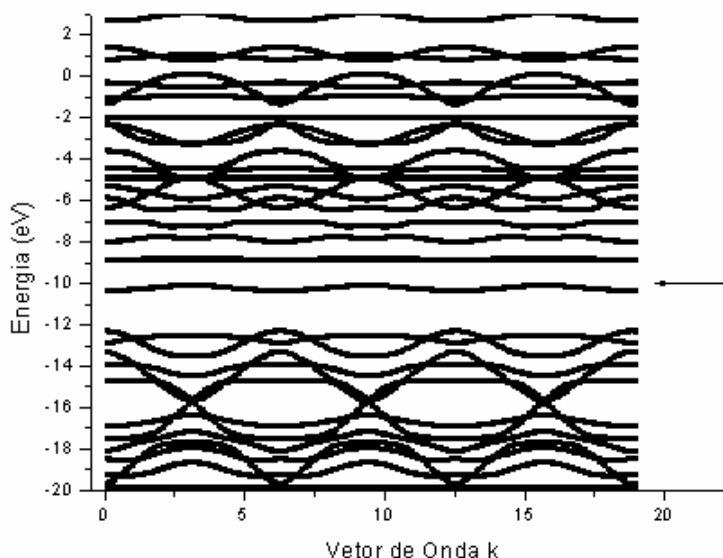


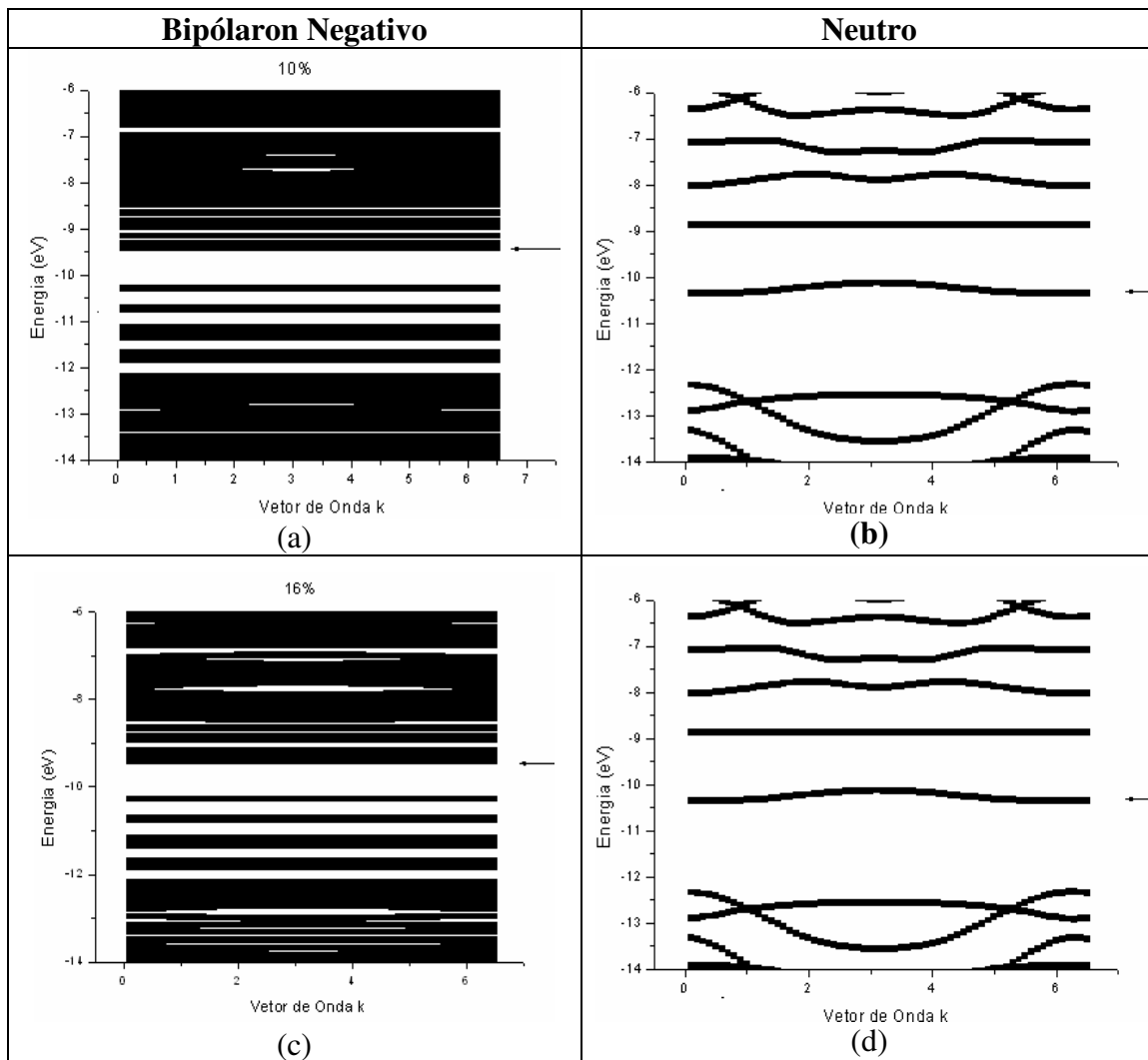
Figura 4.17: Estrutura de Bandas para o PCDM com carga nula. O orbital HOMO está indicado com a seta fica em torno de -10.12 eV e o gap é aproximadamente de 1.25 eV.

4.3.1.3 Dopagem n:

As figuras 4.18 (a), 4.18 (c), 4.18 (e), 4.18 (g) e 4.18 (i) mostram a estrutura de bandas para o PCDM altamente dopado com 10%, 16%, 20%, 25% e 33% de dopagem do tipo n . Em cada uma os orbitais HOMO estão indicados por uma seta. Para efeito de

comparação repetimos a estrutura de bandas para o PCDM com carga nula nas figuras 4.18 (b), 4.18 (d), 4.18 (f), 4.18 (h) e 4.18 (j). Em todas as situações de dopagem as bandas apresentam um deslocamento “para cima”, ou seja, para níveis de mais alta energia. Este comportamento era esperado visto que com a dopagem n acrescentamos elétrons ao sistema, ocasionando uma intensificação da repulsão eletrônica. Em termos quantitativos, para sistemas com dopagem n acima de 10%, o orbital HOMO indica energia aproximada de -9.46eV .

Como o gap do sistema neutro fica entre $H=-10.12\text{eV}$ e $L=-8.86\text{eV}$, temos a formação de níveis ocupados (bandas de bipólaron) e desocupados dentro do band gap. Podemos então afirmar que o deslocamento das bandas por efeito da dopagem veio acompanhado de um total fechamento de gap. Este é um excelente indicativo da potencialidade de condução eletrônica para o PCDM sob dopagem negativa.



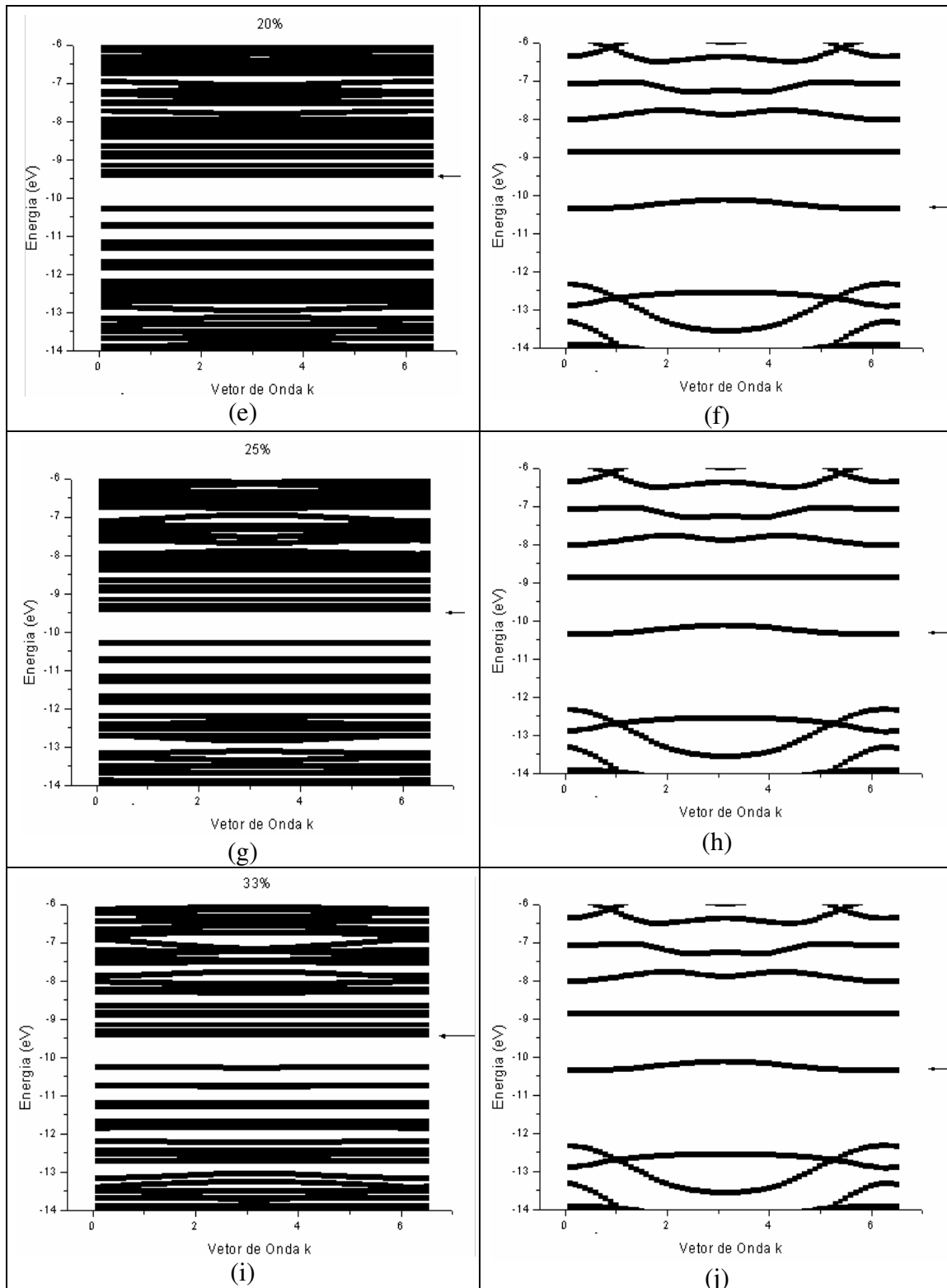
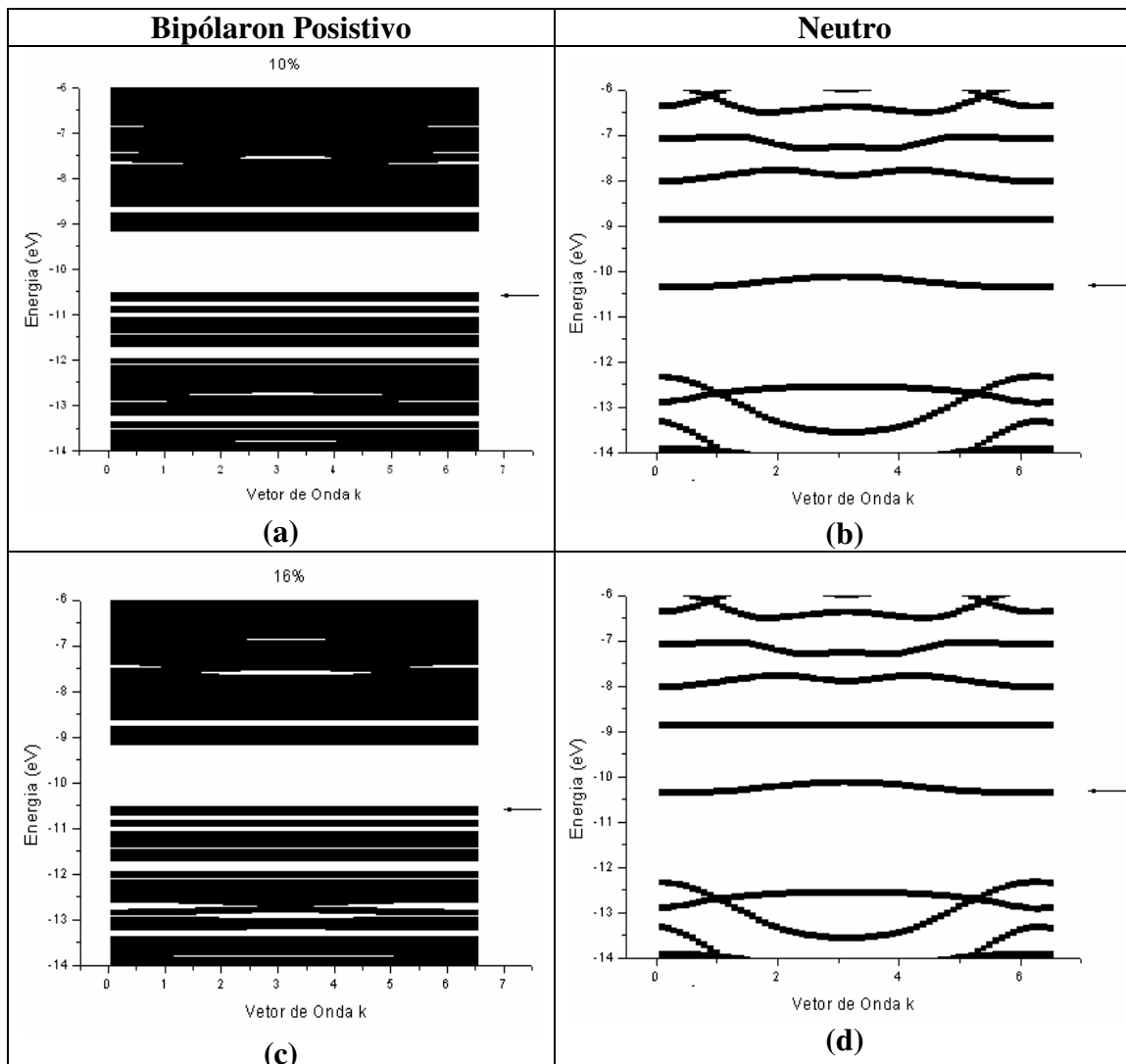


Figura 4.18: Em (a), (c), (e), (g) e (i) temos a estrutura de bandas para o PCDM altamente carregado com 10%, 16%, 20%, 25% e 33% de dopagem do tipo n . Nesta situação as bandas mostram-se deslocadas “para cima” em comparação a estrutura de bandas do polímero descarregado mostrada nas figuras (b), (d), (f), (h) e (j). Os níveis que surgiram na região onde antes era o gap de energia formam as bandas de bipólaron.

4.3.1.4 Dopagem p

As figuras 4.19.(a), 4.19.(c), 4.19.(e), 4.19.(g) e 4.19.(i) mostram a estrutura de bandas para o PCDM altamente dopado com 10%, 16%, 20%, 25% e 33% de dopagem do tipo *p*. Em todos os gráficos a seta indica os orbitais HOMO. Para uma melhor visualização repetimos a estrutura de bandas para o PCDM com carga nula nas figuras 4.19.(b), 4.19.(d), 4.19.(f), 4.19.(h) e 4.19.(j). Desta vez em todas as situações de dopagem as bandas apresentam um “afundamento”, ou seja, para níveis de mais baixa energia. Resultado também esperado já que com a dopagem *p* retiramos elétrons do sistema, ocasionando uma diminuição da repulsão eletrônica. Dopagens *p* de 10% indicam $H=-10.51\text{eV}$. Para sistemas com dopagem *p* acima de 16%, o orbital HOMO indica energia aproximada de -10.3eV . O orbital HOMO para o sistema neutro fica em aproximadamente $H=-10.12\text{eV}$, reforçando o afundamento das bandas para dopagem do tipo *p*.



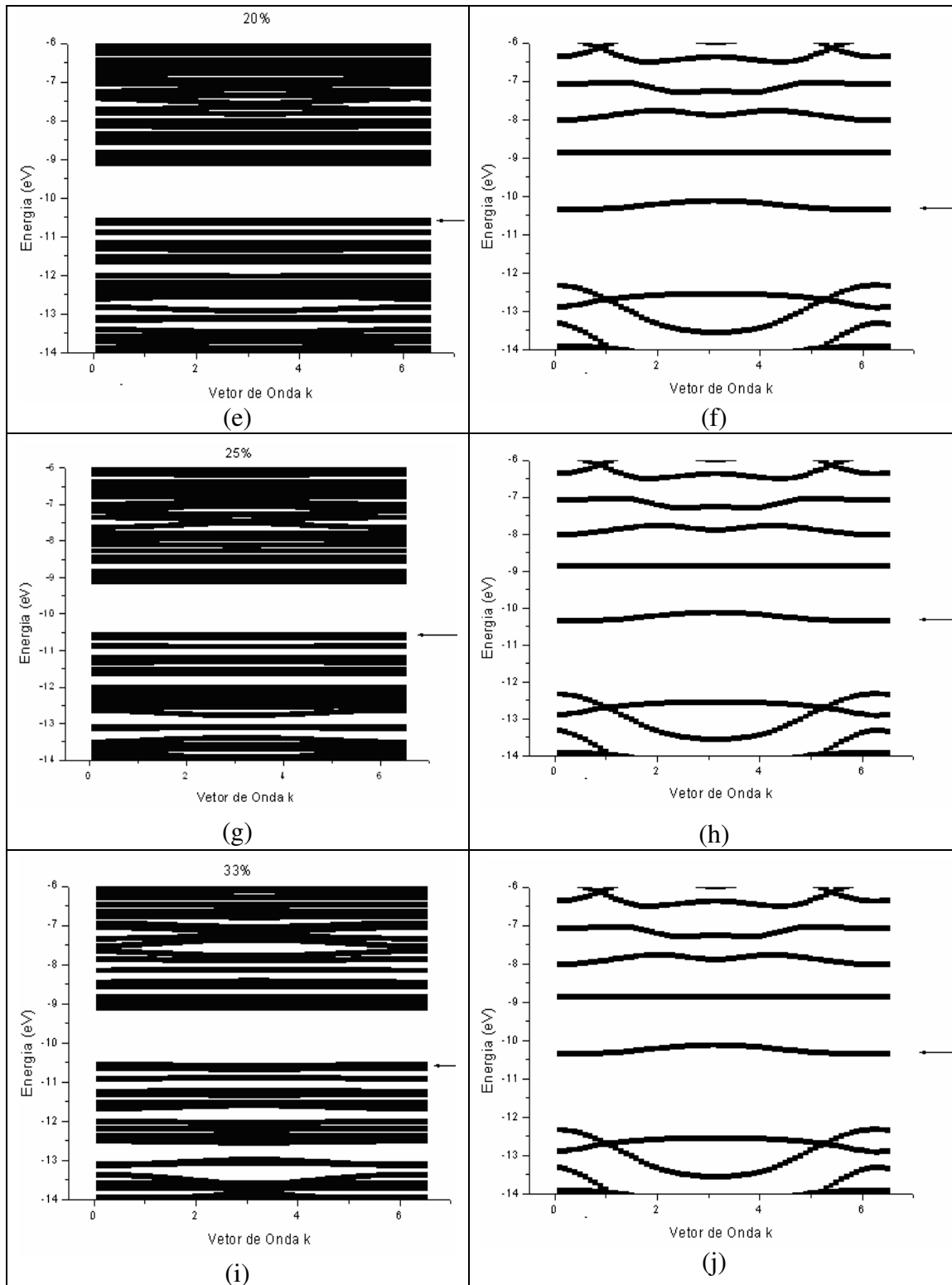


Figura 4.19: Em (a), (c), (e), (g) e (i) temos a estrutura de bandas para o PCDM altamente carregado com 10%, 16%, 20%, 25% e 33% de dopagem do tipo *p*. Nesta situação temos um “afundamento” das bandas em comparação à estrutura de bandas do polímero neutro mostrada nas figuras (b), (d), (f), (h) e (j).

4.3.2. Densidade de Estados (DOS)

Partindo das geometrias AM1 usamos o programa Gaussian [90] para otimizar os pentâmeros de CDM (conforme figura 4.5a) no estado neutro e na presença de defeitos conformacionais do tipo bipólaron positivo e negativo. Para cálculos nível Hartree-Fock, novamente o conjunto de bases STO-3G foi empregado devido ao tamanho dos sistemas analisados.

O cálculo da Densidade de Estados (DOS) também parte da matriz coordenada mostrada na figura 4.15. Calculamos as Integrais Overlap entre Orbitais Atômicos do tipo Slater [apêndice A, 91] e obtemos o Hamiltoniano através da Parametrização de Clementi [1]. A condição periódica não é usada aqui. Neste caso a DOS é calculada a partir de um determinante secular tridiagonal, se considerarmos somente interações entre primeiros vizinhos (aproximação Tight Binding).

A distribuição DOS foi calculada usando o método da contagem dos valores Negativos (NFC – Negative Factor Counting) descrita no apêndice B. Para o cálculo da DOS usamos programação em Fortran 90 como descrito. O programa intitulado **B3J** (ver apêndice D) calcula a Densidade de Estados para sistemas unidimensionais que contenham átomos de Carbono (C), Hidrogênio (H), Enxofre (S), Oxigênio (O) e Nitrogênio (N), sejam sistemas planos ou não planos, conjugados ou não, porque os cálculos levam em conta interações entre todos os orbitais mais externos s , px , py e pz .

4.3.2.1 Sistema neutro

A figura 4.20 mostra a Densidade de Estados para o estado fundamental do PCDM com carga zero. Em verde temos os orbitais de mais baixa energia ocupados e em vermelho os orbitais de mais alta energia desocupados.

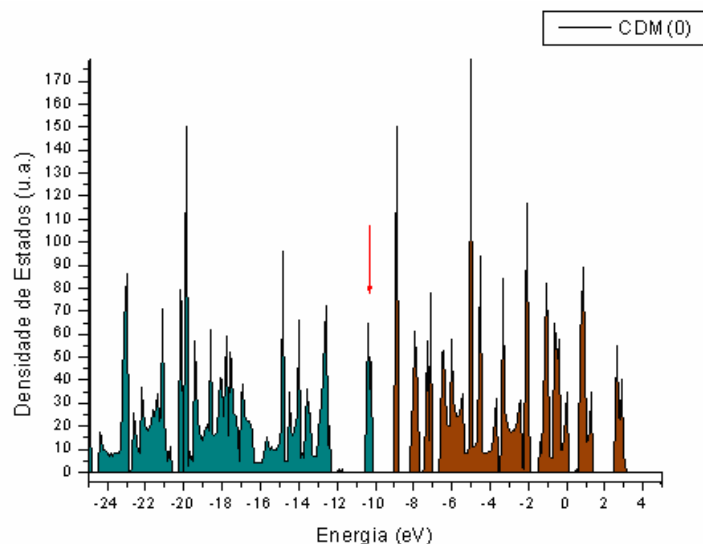


Figura 4.20: Densidade de Estados para o PCDM de carga nula. A energia de gap é de aproximadamente 1.25eV. A seta indica o orbital de fronteira HOMO.

O orbital LUMO (não indicado) fica em torno de -8.87eV. A seta indica o valor do orbital de fronteira HOMO que fica em aproximadamente -10.12eV. Assim o gap obtido para este sistema fica em HOMO-LUMO~1.25eV em excelente concordância com o resultado já obtido através da relação de dispersão (4.17). O quadrado dos coeficientes da função de onda para o orbital HOMO do sistema neutro é mostrado na figura 4.21. Neste caso verificamos uma total delocalização do orbital sobre o sistema.

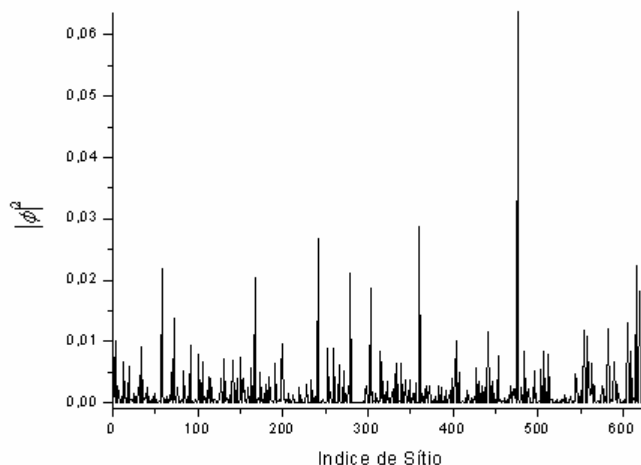


Figura 4.21: Quadrado dos coeficientes da função de onda para o orbital HOMO do sistema sem carga. O orbital HOMO está estendido sobre todo o sistema.

O passo seguinte é considerar o sistema dopado de forma ordenada seja com carga positiva (dopagem p) ou com carga negativa (dopagem n).

4.3.2.2. Dopagem p

A figura 4.22 mostra um comparativo do sistema neutro com sistemas que apresentam 1%, 2% e 3% de dopagem p (ordenada). Para esta situação o orbital HOMO (indicado com a seta) apresenta uma energia de -10.3eV, ou seja, houve um “afundamento” das bandas de energia com total fechamento de gap, concordando com os resultados obtidos para a estrutura de bandas do CDM com dopagem positiva. Este é um excelente *indicativo* de condução eletrônica para o PCDM, mas ainda não é suficiente para afirmar que a dopagem p faz com que o CDM adquira características metálicas. Para isto precisamos ainda analisar a extensão do orbital HOMO. Ainda como confirmação plotamos a DOS mostrada na figura 4.23 para maiores valores de dopagem p : 4%, 5% e 6%. Neste caso o orbital HOMO permanece inalterado (dentro do limite de nossa discretização de energia). A figura 4.24 mostra o quadrado dos coeficientes da função de Onda considerando o sistema com dopagem p e dessa forma podemos comprovar a extensão do orbital HOMO sobre toda a cadeia.

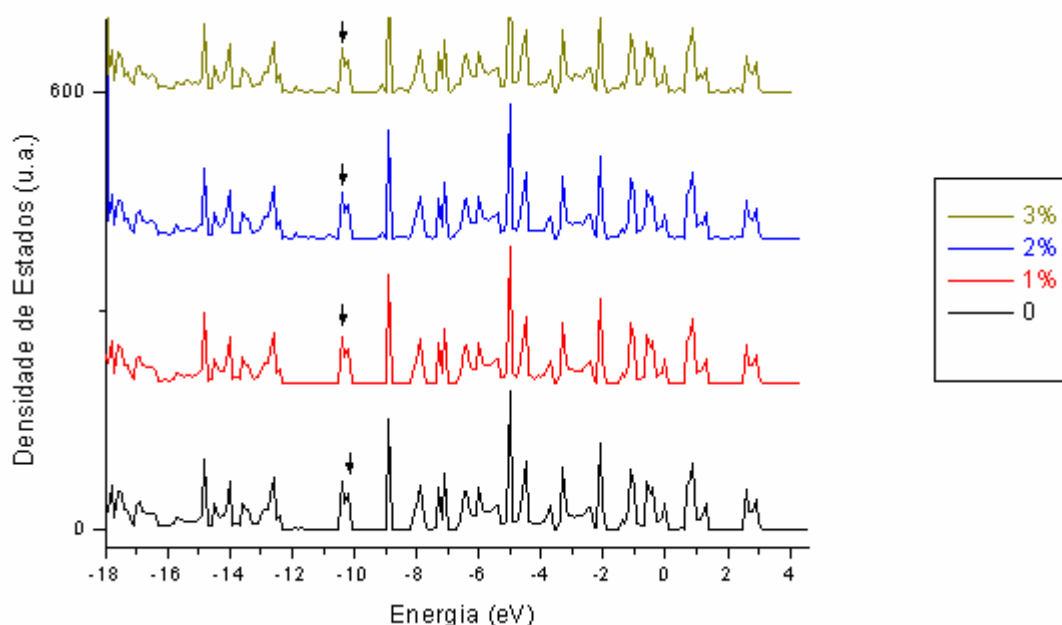


Figura 4.22: Densidade de Estados para o PCDM sem carga e com 1%, 2% e 3% de dopagem p . A seta indica o orbital de fronteira HOMO.

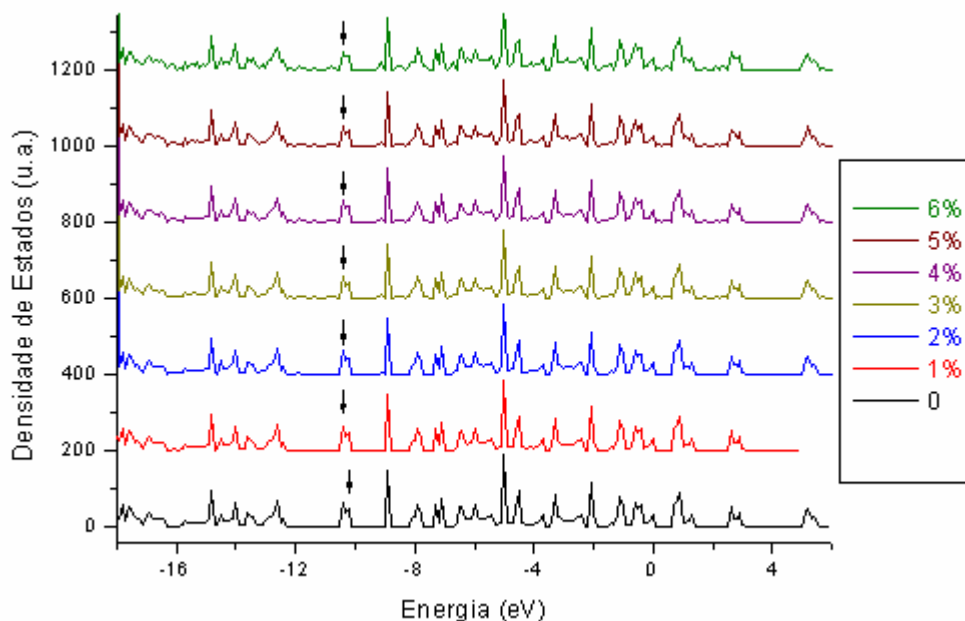


Figura 4.23: Densidade de Estados para o PCDM sem carga e com 1%, 2%, 3%, 4%, 5% e 6% de dopagem p . A seta indica o orbital de fronteira HOMO.

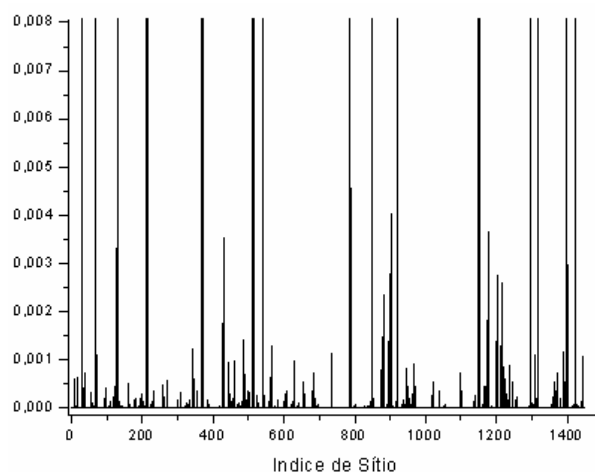


Figura 4.24: Quadrado dos coeficientes da função de onda para o orbital HOMO do sistema com carga positiva. O orbital HOMO está estendido sobre todo o sistema.

4.3.2.3. Dopagem n

Continuamos agora nossa análise considerando sistemas dopados com carga negativa (dopagem n). Temos na figura 4.25 a DOS para o PCDM com dopagem ordenada de 1%, 2% e 3%.

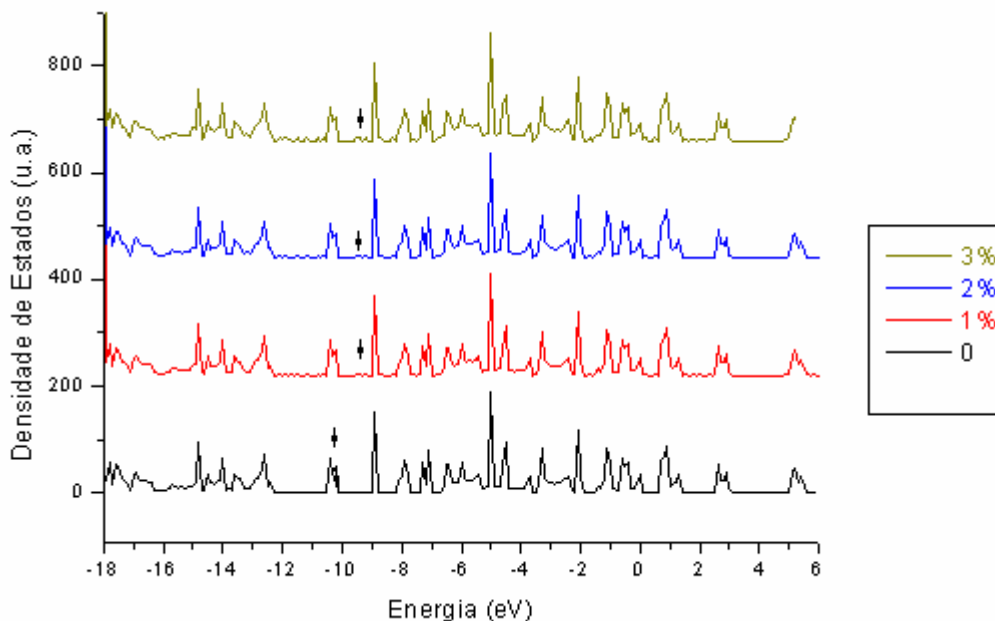


Figura 4.25: Densidade de Estados para o PCDM sem carga e com 1%, 2% e 3% de dopagem n . A partir de 1% já percebemos o deslocamento do orbital HOMO fechando o gap do sistema, que passa de -10.2 eV (caso neutro) para -9.3eV. As dopagens com 2% e 3% reforçam isto.

Podemos ver a criação de duas pequenas bandas na energia de gap proporcional ao aumento do número de defeitos, ou de outra forma a criação de bandas de defeitos do tipo bipólaron. O fechamento de gap fica evidente.

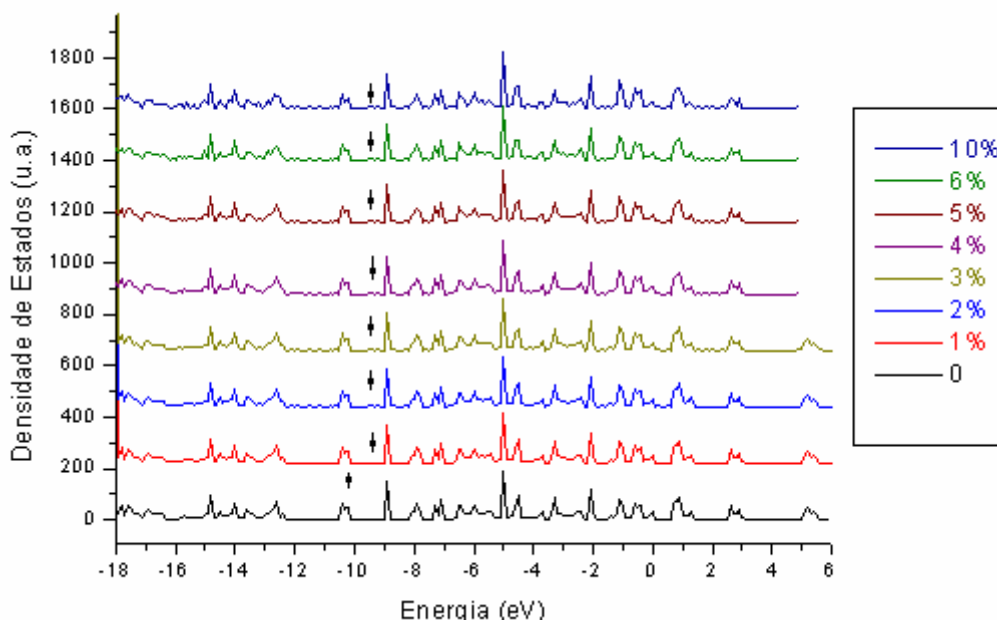


Figura 4.26: Densidade de Estados para o PCDM sem carga e com 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6% e 10% de dopagem n . O aumento de dopagem do sistema confirma o fechamento de gap.

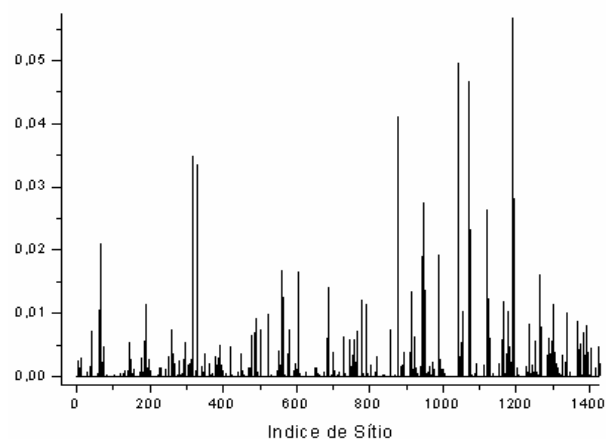


Figura 4.27: Quadrado dos coeficientes da função de onda para o orbital HOMO do sistema com carga negativa. O orbital HOMO está estendido sobre todo o sistema.

A figura 4.27 mostra o quadrado dos coeficientes da função de onda considerando o sistema com dopagem do tipo n . A total delocalização do orbital HOMO sobre toda a cadeia associada ao fechamento de gap mostra que PCDM sob dopagem negativa adquire características de material condutor.

4.3.3. Comparativo entre Estrutura de Bandas e DOS

Sabemos que o espaço real e o espaço recíproco estão relacionados [93]. Graficamente podemos então relacionar a Estrutura de Bandas (no espaço recíproco) com a Densidade de Estados (no espaço real).

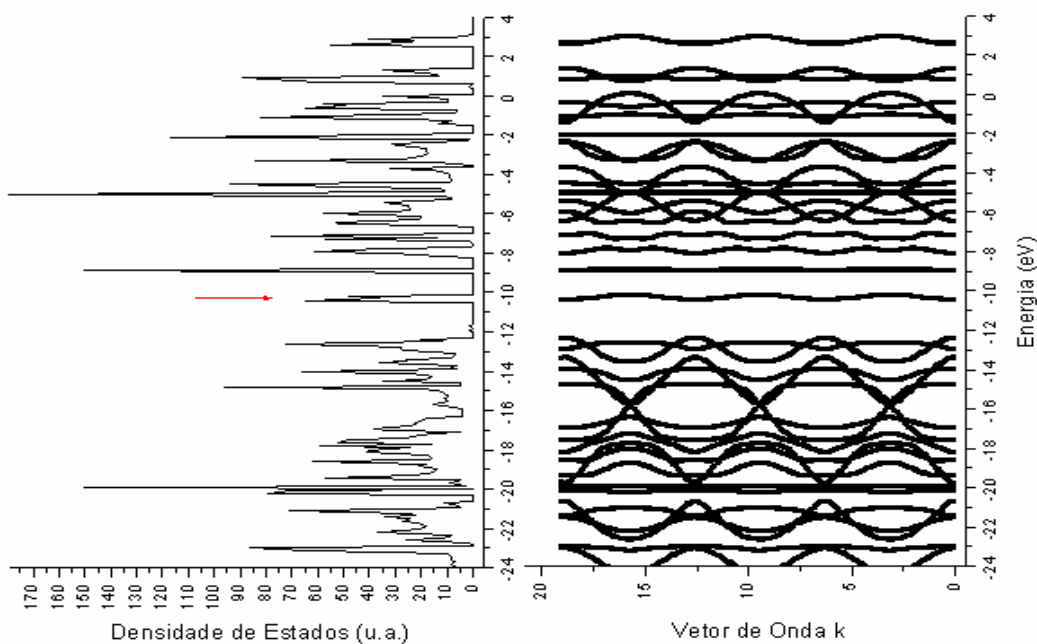


Figura 4.28: Comparativo entre Estrutura de Bandas e Densidade de Estados para sistemas neutros.

A visualização da figura 4.28 nos mostra a excelente concordância entre a relação de Dispersão e a Densidade de Estados para o PCDM com carga nula. Podemos ver que os gap's concordam em tamanho, a largura das bandas também e que as singularidades de Van Hove da DOS representam bandas sem dispersão na Estrutura de Bandas.

A condição periódica da estrutura de bandas nos impõe algumas limitações. Vamos supor que um *monômero* cujo parâmetro de rede é a fornece certo número n de bandas. Ocorre que se resolvermos considerar a célula unitária correspondente a um *dímero*, portanto com parâmetro de rede $2a$ (o que é perfeitamente aceitável), o sistema estudado não se altera correto? Mas o que se observa é uma dispersão com número de bandas duas vezes maior ($2n$). Por quê? Como o parâmetro de rede dobrou, a zona de Brillouin se tornou a metade e os estados que estavam fora foram projetados para dentro. De outra forma, para o *monômero* os diversos estados são projetados para a região entre $-\pi/a$ e π/a . Se o parâmetro de rede a dobrar (ou seja, se considerarmos a célula unitária do *dímero*), as duas regiões entre $-\pi/a$ e $-0,5\pi/a$ e entre π/a e $0,5\pi/a$ *desaparecem* e, portanto seus estados deverão ser projetados para dentro do intervalo entre $-0,5\pi/a$ e $0,5\pi/a$. Dessa forma, como resultado para o *dímero*, temos uma célula unitária reduzida (de $-0,5\pi/a$ até $0,5\pi/a$) com um número de bandas dobrado ($2n$). De modo geral, para um sistema com x monômeros teríamos uma célula unitária reduzida que varia de $-\pi/xa$ até π/xa , com um número total de xn bandas neste intervalo. A dispersão para o monômero de CDM de carga nula possui 66 bandas. Se quisermos dopar um sistema de forma ordenada com, por exemplo, 33% de dopagem – figuras 4.18 (i) e 4.19 (i) – o que fazemos é construir um hamiltoniano que possui informações de 2 monômeros puros + um grupo de defeito (com tamanho de três monômeros). Este conjunto com um tamanho total de 5 monômeros, que será reproduzido para formar o polímero dopado, constitui uma célula unitária com total de 330 bandas. Sistemas com 16% de dopagem – figuras 4.18 (c) e 4.19 (c) – são formados com um hamiltoniano de 5 monômeros neutros + um grupo com defeito, resultando numa dispersão bem mais *contínua* com 528 bandas.

O aumento do parâmetro de rede, redução da primeira zona de Brillouin e número excessivo de bandas fazem com que a Densidade de Estados e a Estrutura de Bandas de sistemas dopados não concordem.

4.3.3.1. Conclusões

Analizamos o PCDM através da estrutura de Bandas e da Densidade de Estados para sistemas sem carga e sob dopagem positiva e negativa. Os resultados da dispersão e da DOS concordam perfeitamente para o sistema neutro mostrando um band gap em torno de 1.25eV, valor típico de material semiconductor. O deslocamento das bandas nos casos dopados também concorda. Na dopagem *n* o orbital HOMO desloca-se para níveis de maior energia (de -10.2eV para -9.5eV) acarretando num fechamento de gap deste sistema. Quando dopado positivamente o PCDM também mostra um deslocamento do orbital HOMO com fechamento de gap, mas para valores de menor energia quando comparado ao sistema puro. A delocalização dos orbitais HOMO para sistemas com carga positiva e negativa confirma o caráter metálico do PCDM sob dopagem *p* e *n*, respectivamente.

4.4. Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

Depois de otimizar os sistemas através das metodologias AM1, PM3 e Hartree-Fock o passo seguinte foi obter as mesmas estruturas usando a Teoria do funcional da densidade (DFT). Analizamos monômeros, dímeros, trímeros, tetrâmeros e pentâmeros de CDM com carga nula. O estado fundamental dos sistemas foi obtido usando o funcional híbrido B3LYP juntamente com o conjunto de bases 6-31G. O critério de convergência para cálculo da energia e otimização de geometria usado na metodologia DFT obedecessem aos critérios do programa Gaussian [90]

Para calcular o espectro de absorção usamos o pacote ZINDO. Os cálculos foram realizados a nível INDO/S-CI (Intermediate Neglect of Differential Overlap/Spectroscopy – Configuration Interaction).

Resultados e Discussões

4.4.1. Oligômeros Neutros

A tabela 4.9 mostra os momentos de dipolo para as configurações paralelas do dímero ao pentâmero são quase iguais a um múltiplo do momento de dipolo do monômero, como se fosse uma soma de momentos de dipolo de monômeros interagentes [20, 40]. Quando um dos monômeros se dispõe de forma antiparalela o cálculo mostra uma redução significativa no momento dipolo do oligômero.

Na figura 4.29 temos os espectros de absorção teóricos de oligômeros de CDM com carga nula em que (1) indica o monômero, (2) o dímero, (3) trímero, (4) tetrâmero, (5) pentâmero dispostos da forma *cbcb*, totalmente otimizados via DFT.

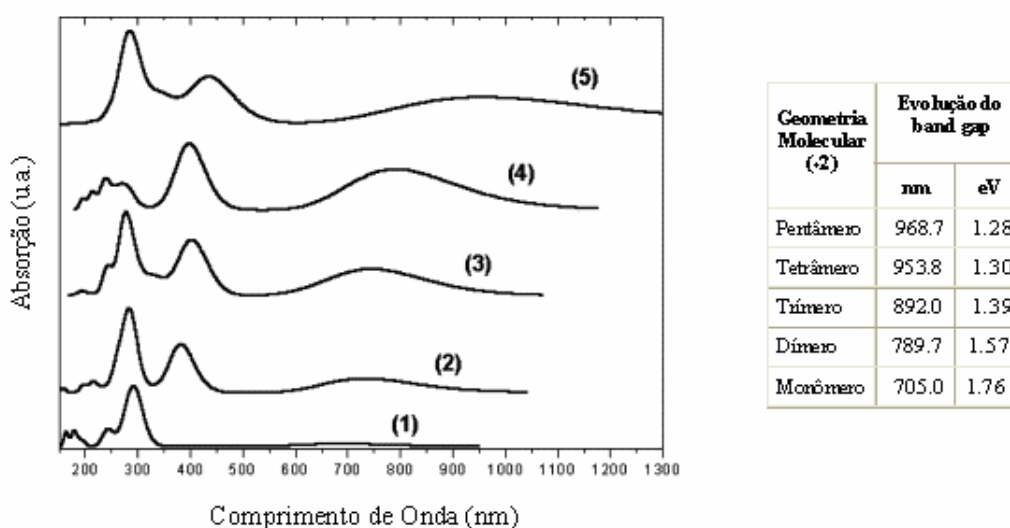


Figura 4.29 Espectro de Absorção Teórico para o estado fundamental do monômero (1), dímero (2), trímero (3), tetrâmero (4), pentâmero (5) do tipo *cbcb*.

Para o monômero de CDM podemos ver uma banda centrada em aproximadamente 700nm com uma força de oscilador (o.s.) de 0.1. Esta banda corresponde a uma transição pura H->L, enquanto a banda em torno de 300 nm corresponde a uma mistura de transições H-2->L+1 e H-3->L+2 com força de oscilador o.s. =0.91. O dímero de CDM apresenta uma banda centrada em aproximadamente 700nm, com o.s. = 0.16 representando uma transição pura H->L. As bandas mais importantes ocorrem entre 250 e 400nm, correspondendo a uma mistura de diferentes tipos de transição (H->L, H-1->L+1, H-3->L, H-2->L).

Os correspondentes valores teóricos para energia de gap (transições $\pi-\pi^*$) dos oligômeros de CDM são mostrados na tabela 4.9. Claramente vemos que o aumento do comprimento da cadeia do oligômero acarreta numa redução significativa do band gap (de 1.76 eV do monômero para 1.28 eV do pentâmero).

Tabela 4.9: Tabela 4.5: Momento de Dipolo e Energia Eletrônica para oligômeros de CDM com carga nula otimizados pela metodologia DFT.

Geometria Molecular	Momento de Dipolo (Debye)	Energia Eletrônica (Kcal/mol)	Geometria Molecular	Momento de Dipolo (Debye)	Energia Eletrônica (Kcal/mol)
Monômero	4.27	-856727.05	(Tetrâmero) ^c	7.26	-3424670.83
(Dímero) ^a	0.00	-1712709.39	(Tetrâmero) ^d	0.33	-3424672.67
(Dímero) ^b	7.75	-1712707.55	(Pentâmero) ^a	4.03	-4280656.76
(Trímero) ^a	4.06	-2568691.95	(Pentâmero) ^b	17.51	-4280655.23
(Trímero) ^b	10.99	-2568688.42	(Pentâmero) ^c	3.98	-4280655.60
(Trímero) ^c	3.69	-2568690.11	(Pentâmero) ^d	11.97	-4280655.31
(Tetrâmero) ^a	0.04	-3424674.20	(Pentâmero) ^e	3.95	-4280655.70
(Tetrâmero) ^b	14.95	-3424673.28	(Pentâmero) ^f	3.96	-4280655.27

4.4.2. Conclusões

Como obtido anteriormente, para os espectros obtidos a partir de otimizações semi-empíricas, percebemos que com o aumento do número de unidades monoméricas as bandas principais deslocam-se para direita, apresentando o chamado red-shift (ver figura 4.29).

Comparando ainda o band gap do pentâmero de CDM (1.28eV) com o espectro de absorção experimental para o polímero de CDM (PCDM) [34, 38] vemos a excelente concordância de resultados, o que nos faz concluir que a análise do pentâmero de CDM é suficiente para representar as propriedades do polímero PCDM [20].

CAPÍTULO 5

NANODISPOSITIVOS BASEADOS EM CDM

5.1. METODOLOGIA

Estes são resultados obtidos a partir da análise de um tetrâmero de CDM de conformação antiparalela alternada do tipo *cbcb* com carga nula e na presença de defeitos do tipo bipólaron positivo e negativo. Às extremidades do oligômero acrescentamos grupos doadores (NO_2) e aceitadores (CNH_3) de elétrons (Figura 5.1) para então otimizar o sistema à presença de diferentes valores de Campo elétrico (num eixo paralelo ao sistema).

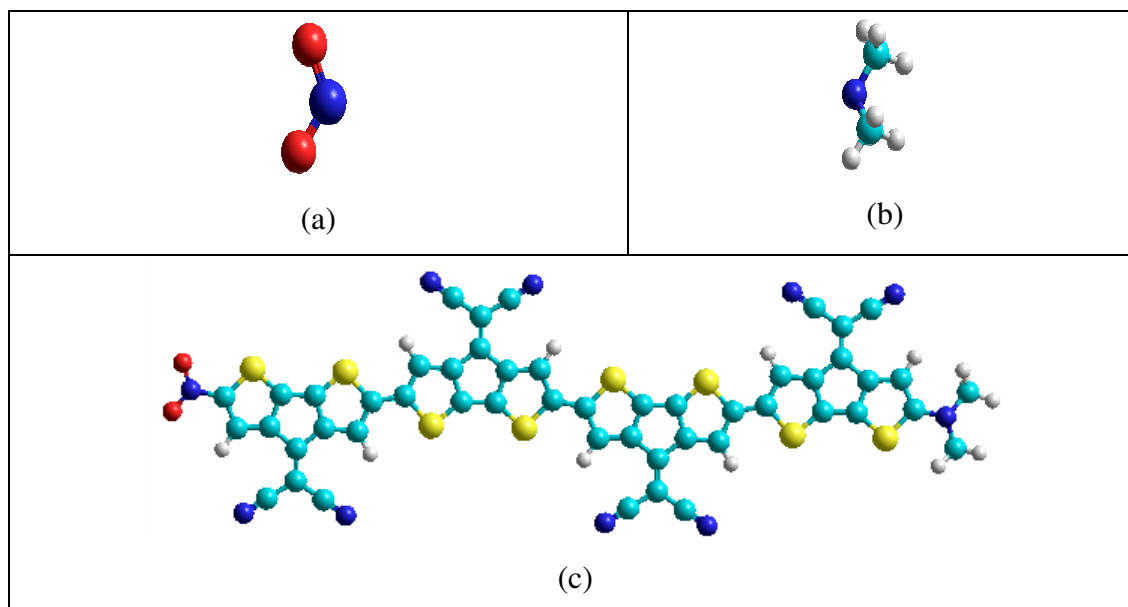


Figura 5.1: Em (a) molécula doadora de elétrons e (b) molécula aceitadora de elétrons. Na figura (c) um esquema representativo do dispositivo.

Coletamos o deslocamento de carga em metade do sistema. Dessa forma traçamos as curvas do “indicativo” de corrente versus voltagem ($I \times V$) nas regiões direta e reversa como mostram as figuras 5.2, 5.4 e 5.6. Os nanodispositivos, com e sem carga, possuem características de dispositivos usuais com a grande vantagem de apresentar dimensões nano métricas (aproximadamente 3nm). A construção, otimização de geometria e simulação de carga nas moléculas foram realizadas no programa Hyper Chem [5]. Para otimização de geometria usamos o Método quântico Semi-Empírico AM1.

5.1.1. Modelagem do nanodispositivo baseado em tetrâmero de CDM com carga zero como um Transistor de Efeito Campo np MOS tipo enriquecimento.

Em geral, transistores de efeito campo são diretamente dependentes do sentido e intensidade da polarização aplicada nos seus terminais, definindo basicamente 3 regiões de operação do mesmo: corte, linear e saturação. A Fig. 5.2 mostra curvas características de um transistor molecular de efeito campo que possui um comportamento elétrico similar ao np MOS. Isto é, sob polarização direta (tensões positivas), ele apresenta correntes positivas de dreno em relação a fonte, por outro lado, aplicando tensões negativas, o mesmo, exibe correntes negativas de dreno.

Uma vez que este nanodispositivo dispensa os terminais de porta e base, sua operação torna-se muito mais simples. Desta forma, valores de tensão dreno/fonte (V_{DS}) superiores a tensão limiar (V_T), dispara o *threshold* para a região linear (também chamada de região triodo). Nesta região, a corrente é diretamente proporcional às tensões de porta e de dreno. Como a densidade de cargas no canal de condução molecular criado pelos orbitais- π delocalizados é diretamente proporcional à tensão V_{DS} , a condutância, ou a corrente I_{DS} , entre dreno e fonte, também segue esta mesma relação com V_{DS} . No entanto, como mostraremos no próximo item, a condutância de canal apresenta uma dependência com a tensão de dreno. Mais especificamente, a condutância diminui com o aumento da tensão V_{DS} , resultando num aumento não linear da corrente I_{DS} com V_{DS} .

Agora, quando a tensão de dreno (V_{DS}) passa de certo valor (aproximadamente 3.43 V), a corrente I_{DS} , fica aproximadamente constante. Esta região é a chamada de saturação. A tensão V_{DS} a partir da qual a corrente satura, é chamada de tensão de saturação, V_{DSsat} . Esta tensão apresenta uma dependência com o caráter doador/aceitador dos grupos atômicos conectados na molécula.

A Teoria de transporte de portadores mostra que a mobilidade, em material de corpo, definida como a razão entre a velocidade do portador e o campo elétrico aplicado, varia com a frequência de espalhamentos dos portadores com a rede e com as impurezas. Desta forma, ela normalmente é reduzida pelo aumento da concentração de impurezas, bem como da temperatura. Agora, nos dispositivos moleculares que obedecem a esse tipo de transporte de carga, a concentração de impurezas (grupos atômicos doadores e aceptores de elétrons) é que rege o fluxo dos portadores de carga formando um canal de condução entre dreno e fonte (cuja direção de fluxo depende do sentido do campo elétrico aplicado). Assim como nos transistores MOS, o transporte dos portadores se dá na superfície do semiconductor, no nano dispositivo baseado em tetrâmero de CDM se dá quase que totalmente através das superfícies dos orbitais de fronteira HOMO/LUMO π -delocalizados.

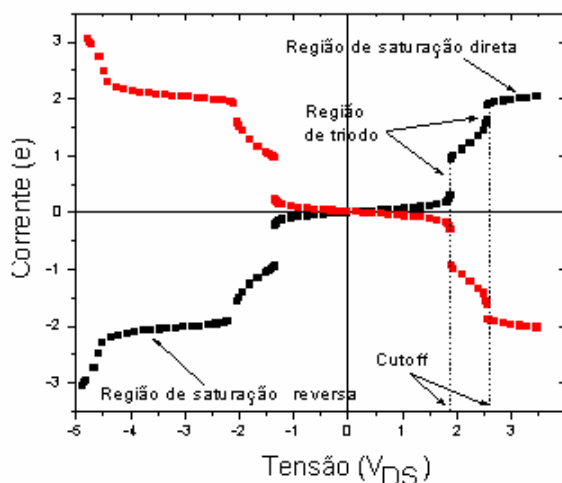


Figura 5.2. Regiões de operação do transistor FET CDM. Observe que existem dois pontos *cutoff* para chegar à região de saturação (I_D cte.)

Sob polarização direta temos o comportamento similar ao n MOS e ao invertermos a polarização obtemos curvas equivalentes às do p MOS. No entanto,

devido não possuir o terminal porta este dispositivo depende apenas da tensão dreno/fonte para alcançar a região de operação de saturação. Podemos afirmar ainda que a assimetria das curvas está relacionada a presença das moléculas doadoras e aceitadoras de elétrons, já que o tetrâmero de carga nula é totalmente simétrico. Em decorrência disso, tensões negativas apresentam uma maior região de operação.

5.1.1.1. Espectro de Absorção do dispositivo de carga nula

As propriedades óticas dos dispositivos foram analisadas através do espectro de absorção teórico, usando o método INDO/S-CI (Intermediate Neglect of Differential Overlap/Spectroscopy - Configuration Interaction) acoplado com as geometrias otimizadas via método AM1. Assim a figura 5.3 mostra o espectro de absorção teórico para o nanodispositivo com carga nula. Escolhemos nas curvas da figura 5.2 os pontos de potencial zero e de saturação de corrente nas regiões direta e reversa. Dessa forma em verde temos as bandas do espectro de absorção para o dispositivo sob ação de um potencial de +3.43 V, em preto um potencial nulo e em vermelho um potencial de -2.7 V. Para potencial nulo a transição $H \rightarrow L$ fica centrada em torno de 528.8 nm

Tabela 5.1: Energia de Excitação, Força de Oscilador e principais coeficientes da expansão CI para o nanodispositivo baseado em CDM com carga nula sob ação de potencial zero e de saturação de corrente (-2,7 V, 3.43 V). Estes são os estados excitados para as primeiras transições óticamente ativas. Aqui $|H-i \rightarrow L+j\rangle$ representa a excitação do orbital ocupado $H-i$ para desocupado $L+j$.

Valores de Potencial	Energia de Excitação nm (eV)	Força de Oscilador	Principais contribuições dos estados CI
Nulo	1104.7 (1.12)	1.18	-0.45 $ H \rightarrow L\rangle$ -0.35 $ H \rightarrow L+1\rangle$
	528.8 (2.34)	0.36	-0.32 $ H \rightarrow L\rangle$
	355.8 (3.48)	1.00	-0.47 $ H \rightarrow L+8\rangle$ 0.33 $ H-1 \rightarrow L+6\rangle$
	304.5 (4.07)	0.19	0.39 $ H-8 \rightarrow L\rangle$
	266.9 (4.64)	0.25	-0.38 $ H-4 \rightarrow L\rangle$

(-2.7 V)	1242.1 (0.99)	1.17	0.50 H → L⟩ 0.32 H → L+1⟩
	798.3 (1.55)	1.05	-0.38 H → L+1⟩ -0.36 H-1 → L+1⟩
	659.3 (1.88)	0.15	-0.59 H → L+3⟩
	525.6 (2.35)	0.80	-0.48 H-1 → L+2⟩
	443.7 (2.79)	0.20	0.38 H → L+5⟩
	343.7 (3.60)	0.24	0.46 H-6 → L⟩
	305.2(4.06)	0.34	0.49 H → L+4⟩
	296.1 (4.18)	0.60	0.42 H-5 → L+4⟩
	277.7 (4.46)	0.43	-0.49 H-6 → L+2⟩
(+3.43 V)	771.1 (1.60)	1.02	0.46 H → L⟩ 0.42 H-1 → L⟩
	697.7 (1.77)	1.37	0.57 H → L+1⟩
	623.9 (1.98)	0.38	0.58 H-2 → L⟩
	484.7 (2.55)	1.28	-0.56 H → L+3⟩
	461.8 (2.68)	0.27	0.41 H → L⟩ -0.36 H-1 → L⟩
	403.8 (3.07)	0.30	-0.33 H-1 → L+1⟩ 0.35 H-1 → L+2⟩
	389.5 (3.18)	0.61	-0.32 H-2 → L+2⟩ -0.34 H-4 → L+3⟩
	347.6 (3.56)	0.24	0.48 H → L+6⟩

Quando o potencial é 3.43 V temos uma transição H→L em aproximadamente 771.1 nm e para voltagem de -2.7 V, H→L=1242.1 nm, evidenciando o red shift das bandas (em relação ao potencial nulo) nos pontos de corrente constante. A tabela 5.1 mostra os valores para Energia de Excitação, Força de Oscilador e principais coeficientes da expansão CI para otimizações do dispositivo sob ação de potencial *zero* e saturação de corrente direta (+3.43 V) e reversa (-2.7 V).

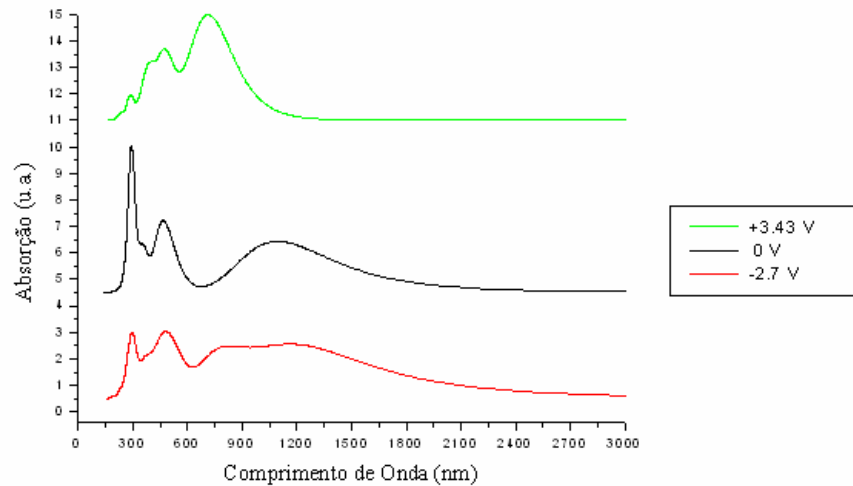


Figura 5.3: Espectro de Absorção Teórico para o nanodispositivo de carga nula. Em verde temos o espectro do sistema sob ação do potencial de +3.43 V, em preto o potencial nulo e em vermelho um potencial de -2.7 V. Para potencial nulo a transição $H \rightarrow L$ fica em torno de 528.8nm. Quando o potencial é +3.43 V temos uma transição $H \rightarrow L$ em aproximadamente 771.1nm e para voltagem de -2.7 V, $H \rightarrow L=1242.1$ nm. Neste caso o deslocamento para o vermelho é observado.

5.1.2. Modelagem do nanodispositivo baseado em tetrâmero de CDM carga +2 como um Transistor de Efeito Campo n MOS tipo depleção.

O dispositivo com excesso de carga positiva apresenta como principal característica valores iniciais de V_T (Tensão Limiar) negativos no disparo do threshold,

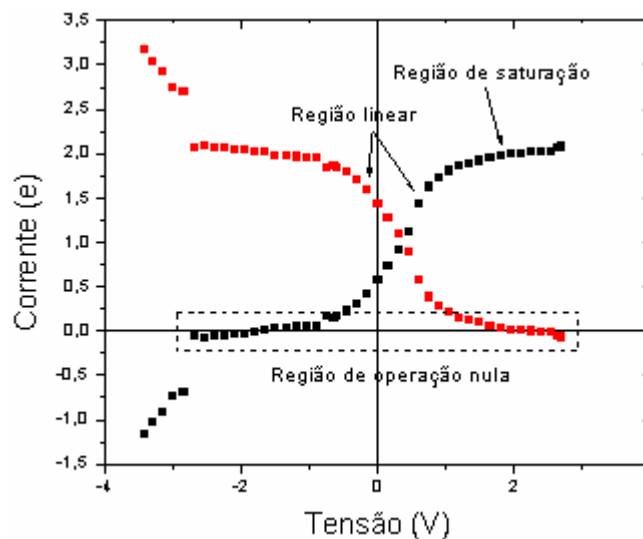


Fig.5.4. Regiões de operação do transistor FET CDM com carga positiva. Apresenta características de um transistor n MOS tipo depleção com tensão limiar (V_T) de aproximadamente $-0,89$ V sob polarização direta.

muito similar ao que ocorre em transistores usuais em que o controle de V_T pode, por exemplo, ser feito alterando a dopagem na região do canal. Pela figura 5.4 vemos curvas semelhantes às de um transistor $nMOS$, ou seja, a retirada de elétrons do sistema causa uma alteração significativa no seu funcionamento. Para nossa proposta de dispositivo passamos de um $npMOS$ tipo enriquecimento (sistema de carga nula) para um $nMOS$ tipo depleção (com carga +2) conforme figura 5.4. A partir de -3.8 V vemos ainda uma curva com características resistivas. Em geral, a assimetria das curvas se deve aos grupos doadores e aceitadores de elétrons, mas se deve também à protonação do sistema.

5.1.2.1. Espectro de Absorção do dispositivo de carga positiva

Usamos novamente o método INDO/S-CI com geometria otimizada por AM1 para obter o espectro de absorção teórico do sistema. A figura 5.5 mostra o espectro de absorção teórico para o nanodispositivo com carga +2. Escolhemos nas curvas da figura 5.4 os pontos de potencial zero e de saturação de corrente nas regiões direta e reversa. Neste caso um único possível ponto de início de saturação (em torno de +2.2 V) é analisado. Assim a partir da tabela 5.2 vemos que sob tensão nula a transição $|H \rightarrow L\rangle$ se dá em torno de 815.8nm (=1.51 eV) e para o valor de tensão que corresponde a corrente de saturação (+2.2 V) a transição HOMO-LUMO = 952.6 nm (1.30eV).

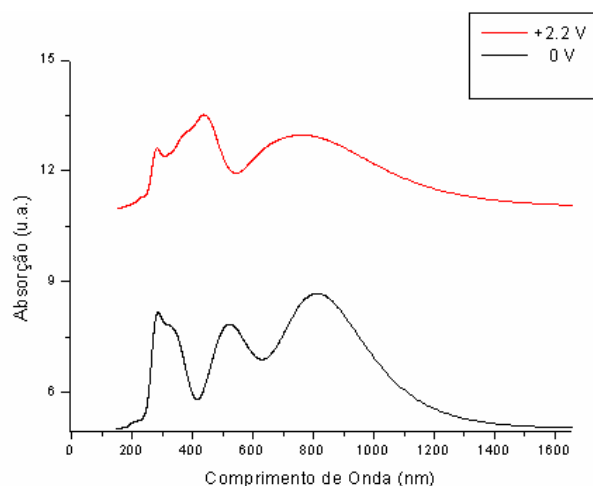


Figura 5.5: Espectro de Absorção Teórico para o nanodispositivo de carga positiva. Em preto temos o espectro do sistema sob ação de potencial zero e em vermelho um potencial de +2.2 V. Para potencial nulo a transição $|H \rightarrow L\rangle$ fica em torno de 815.8nm. Para a tensão de +2.2 V a banda correspondente a transição HOMO-

LUMO fica em 952.6nm. Como no caso do dispositivo de carga nula, aqui também observamos o deslocamento para o vermelho.

O red shift é observado, o que indica uma redução no band gap do nanodispositivo para tensões de saturação de corrente. A tabela 5.2 mostra ainda as energias de excitação, força de oscilador e principais contribuições CI para o dispositivo com carga +2.

Tabela 5.2: Energia de Excitação, Força de Oscilador e principais coeficientes da expansão CI para o nanodispositivo baseado em CDM com carga positiva sob ação de potencial zero e de saturação de corrente (+2.2 V). Estes são os estados excitados para as primeiras transições ópticamente ativas. Aqui $|H-i \rightarrow L+j\rangle$ representa a excitação do orbital ocupado $H-i$ para desocupado $L+j$.

Valores de Potencial	Energia de Excitação nm (eV)	Força de Oscilador	Principais contribuições dos estados CI
Nulo	815.8 (1.51)	2.27	$-0.60 H \rightarrow L\rangle$
	568.8 (2.17)	0.73	$0.35 H \rightarrow L+1\rangle$ $-0.39 H-1 \rightarrow L+1\rangle$
	511.2 (2.42)	0.89	$0.57 H \rightarrow L+4\rangle$
	485.4 (2.55)	0.31	$-0.52 H \rightarrow L+3\rangle$ $0.35 H-1 \rightarrow L+3\rangle$
	321.6 (3.85)	0.74	$0.57 H-7 \rightarrow L+1\rangle$
	282.3 (4.39)	0.34	$0.47 H-5 \rightarrow L+3\rangle$
	277.4 (4.46)	0.31	$0.34 H-6 \rightarrow L+4\rangle$
	275.8(4.49)	0.50	$-0.43 H-6 \rightarrow L+4\rangle$
2.2 V	952.6(1.30)	0.45	$0.43 H \rightarrow L\rangle$ $-0.35 H-1 \rightarrow L\rangle$
	782.4 (1.58)	0.77	$0.49 H \rightarrow L+1\rangle$
	629.7 (1.96)	0.71	$-0.48 H \rightarrow L+2\rangle$
	453.2 (2.73)	0.44	$-0.42 H-1 \rightarrow L+1\rangle$
	452.2 (2.74)	0.66	$0.40 H \rightarrow L+3\rangle$ $0.33 H-1 \rightarrow L+3\rangle$
	420.7 (2.94)	0.27	$0.50 H-3 \rightarrow L+3\rangle$
	375.4 (3.31)	0.47	$0.37 H \rightarrow L+5\rangle$

	366.6 (3.38)	0.37	$-0.34 H-1 \rightarrow L+2\rangle$ $-0.34 H-7 \rightarrow L+1\rangle$
	280.3(4.42)	0.14	$-0.34 H-7 \rightarrow L+4\rangle$

5.1.3. Modelagem do dispositivo baseado em tetrâmero de CDM carga negativa como um transistor de efeito campo *p*MOS tipo depleção.

Neste dispositivo a principal característica está relacionada aos valores iniciais de V_T (valores positivos) no disparo do threshold. A molécula apresenta um transporte de carga bastante singular à $-3,61$ V. Neste ponto, tanto na polarização reversa quanto direta, o nano-transistor entra no regime de saturação de carga. Essa característica o torna um excelente dispositivo unimolecular para comutação de carga elétrica, chaveando o circuito em dois níveis de operação.

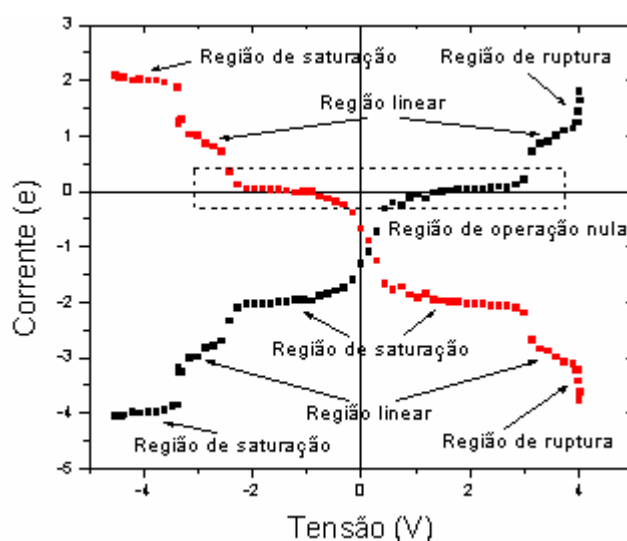


Figura 5.6. Características de transporte de carga do transistor FET CDM carregado negativamente.

5.1.3.1. Espectro de Absorção do dispositivo de carga negativa

Usamos novamente o método INDO/S-CI com geometria otimizada por AM1 para obter o espectro de absorção teórico do sistema. Assim a figura 5.7 mostra o espectro de absorção teórico para o nanodispositivo com carga negativa. Escolhemos nas

curvas da figura 5.6 os pontos de potencial zero e de saturação de corrente na região reversa.

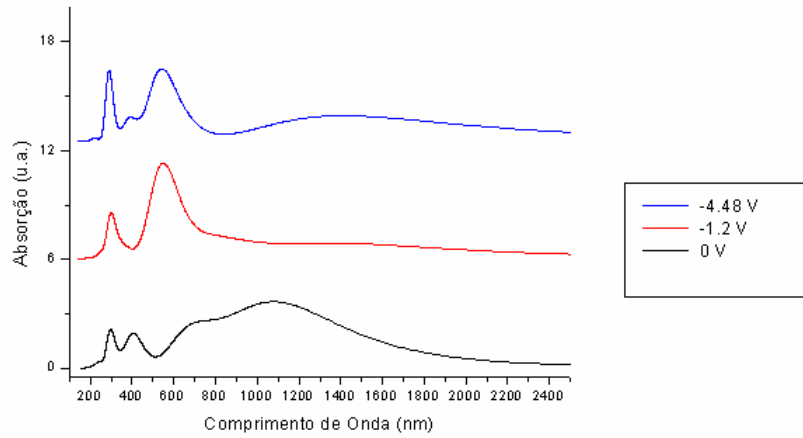


Figura 5.7: Espectro de Absorção Teórico para o nanodispositivo de carga negativa. Em azul temos o espectro do sistema sob potencial de -4.48 V , em vermelho um potencial de -1.2 V e em preto potencial nulo. Para potencial nulo a transição $|H \rightarrow L\rangle$ fica em torno de 1436.6 nm . Quando o potencial é -1.2 V temos uma transição $|H \rightarrow L\rangle$ em aproximadamente 1503.4 nm e para voltagem de -4.48 V , $|H \rightarrow L\rangle = 1121.7\text{ nm}$.

Tabela 5.3: Energia de Excitação, Força de Oscilador e principais coeficientes da expansão CI para o nanodispositivo baseado em CDM com carga negativa sob ação de potencial nulo e de saturação de corrente (-1.2 V , -4.48 V). Estes são os estados excitados para as primeiras transições oticamente ativas. Aqui $|H-i \rightarrow L+j\rangle$ representa a excitação do orbital ocupado $H-i$ para desocupado $L+j$.

Valores de Potencial	Energia de Excitação nm (eV)	Força de Oscilador	Principais contribuições dos estados CI
Nulo	1436.6 (0.86)	0.51	$-0.55 H \rightarrow L\rangle$
	882.2 (1.40)	0.35	$0.39 H \rightarrow L+1\rangle$ $-0.38 H \rightarrow L+2\rangle$
	776.6 (1.59)	0.39	$-0.42 H-1 \rightarrow L+1\rangle$ $-0.45 H-1 \rightarrow L+2\rangle$
	595.7 (2.81)	0.68	$0.38 H-2 \rightarrow L+1\rangle$
	565.5 (2.19)	1.38	$0.34 H-1 \rightarrow L+3\rangle$
	524.2 (2.36)	1.43	$0.32 H-1 \rightarrow L+3\rangle$ $0.32 H-2 \rightarrow L\rangle$

	345.3 (3.59)	0.25	$0.58 H \rightarrow L+7\rangle$
	295.9 (4.19)	0.23	$-0.32 H-7 \rightarrow L\rangle$
-1.2 V	1503.4 (0.82)	0.73	$-0.60 H \rightarrow L\rangle$
	1138.9 (1.08)	0.23	$-0.53 H \rightarrow L+1\rangle$
	562.4 (2.20)	0.45	$-0.40 H-1 \rightarrow L+1\rangle$ $-0.33 H-2 \rightarrow L+5\rangle$
	527.6 (2.35)	1.58	$0.32 H \rightarrow L+4\rangle$
	385.2 (3.21)	0.63	$0.48 H \rightarrow L+6\rangle$ $0.33 H-1 \rightarrow L+5\rangle$
	295.7 (4.19)	0.54	$-0.33 H-2 \rightarrow L+2\rangle$ $-0.48 H-6 \rightarrow L+2\rangle$
	287.3 (4.31)	1.5	$0.40 H-7 \rightarrow L\rangle$ $-0.37 H-8 \rightarrow L+1\rangle$
	-4.48 V	1121.7 (1.10)	2.11
785.1 (1.57)		0.85	$0.55 H \rightarrow L+1\rangle$
665.9 (1.86)		0.66	$0.33 H \rightarrow L+2\rangle$ $-0.32 H-1 \rightarrow L+2\rangle$
419.8 (2.95)		0.46	$0.32 H-5 \rightarrow L+1\rangle$
396.4 (3.12)		0.59	$0.38 H \rightarrow L+5\rangle$
303.8 (4.08)		0.14	$-0.34 H-4 \rightarrow L+2\rangle$
295.0(4.20)		0.31	$-0.32 H-8 \rightarrow L\rangle$
292.9(4.23)		0.37	$0.43 H-7 \rightarrow L+3\rangle$

Na figura 5.7 temos em azul o espectro do sistema sob potencial de -4.48 V, em vermelho um potencial de -2.7 V e em preto potencial nulo. Para potencial nulo a transição $|H \rightarrow L\rangle$ fica em torno de 1436.6 nm. Quando o potencial é -1.2 V temos uma transição $|H \rightarrow L\rangle$ em aproximadamente 1503.4 nm e para voltagem de -4.48 V, $|H \rightarrow L\rangle = 1121.7$ nm. A tabela 5.3 mostra a energia de excitação, força de oscilador e principais contribuições do estado CI para o nanodispositivo de carga -2.

REFERÊNCIAS

[1] - J. Del Nero, Tese de Doutorado - **Aplicação de Métodos de Estrutura Eletrônica em Polímeros Visando o Desenvolvimento de Novos Materiais**. IFGW, UNICAMP, 1999.

[2] - D. A. dos Santos, Tese de Doutorado - **Estrutura Eletrônica de Polímeros Conjugados: A Influência da Desordem**. IFGW, UNICAMP, 1992.

[3] - www.iq.usp.br/wwwdocentes/rtorresi/portugues/interesse/caracteriz.html. Acesso em outubro de 2005.

[4] - J.W. Atkins, *Physical Chemistry*, 5^a Edicao. Editora Oxford. 1995.

[5] - Programa HyperChem 7.51, Molecular Modeling System, Hypercube, Inc., 2002.

[6] - V. V. Walatka, M. M. Labes, J. H. Perlstein. *Phys. Rev. Lett.*, 31 (1973) 1139.

[7] - R.L. Greene, G. B. Street, L. J. Suter. *Phys. Rev. Lett.*, 34 (1984) 577.

[8] - H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C Gau. and Alan G. Macdiarmid. **Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene**. In: C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park and A. J Heeger. *Physical Review Letters*. V.93, n° 17, p. 1098-1101

[9] - <http://chem.ch.huji.ac.il/~eugeniik/history/shirakawa.html>. Acesso em dezembro de 2005.

[10] - J. Del Nero and B.Laks. **Spectroscopic Study of Polyazopyrroles (a narrow band gap system)**. *Synthetic Metals – ELSEVIER*, Campinas, SP, v.101, p. 440-441, 1999.

[11] - S.R. Gunatunga, G.W. Jones, M. Kalaji, P.J. Murphy, D. M. Taylor and, G. O Williams. **Synthesis and Characterisation of Low band Gap Polymers**. *Synthetic Metals – ELSEVIER*, Dean Street, Bangor, n° 84, p 973-974, 1997.

[12] - J. Del Nero and B. Laks and Rogerio Custodio. **Polycarbonitrile: A Semiempirical, *Ab Initio* and Density Functional study of Molecular Stability.** Synthetic Metals 85 (1997) 1127-1128.

[13] - Hassan Sabzyan and Hossein Nikoofard. **Halomethypyrroles as candidate monomers for conducting polymers: a theoretical study.** Chemical Physics – ELSEVIER, v. 306, p. 105-113, 2004.

[14] – Ulrike Salzner. **Electronic Structure Analysis of a New Quinoid Conjugated Polymer.** Journal of Molecular Modeling, Ankara, n°. 6, February, 2000. p. 195-204.

[15] - A. Abdalla Araujo, J. Del Nero and B. Laks. **Study of Copolymer Composed by Polyacetylene and Polyazine.** Synthetic Metals 101 (1999) 365-366.

[16]- B. Laks and J. Del Nero. **Electronic Structure of Dithienopyrrole, Dithienothiophene and Thionaphtheneindole.** Synthetic Metals 101 (1999) 379-380.

[17] J. Del Nero and B. Laks. **A Comparative study of ordered and disordered distribution of defects in polyazine derivatives.** Synthetic Metals 84 (1997) 423-424.

[18] J. Del Nero and C.P. de Melo. **Semiempirical and *ab initio* investigation of defects in PPV oligomers.** Synthetic Metals 121 (2001) 1741-1742.

[19] J. Del Nero and B. Laks. **Effect of Bipolaron Type of Defect on the Polyacetylene-Polycarbonitrile Copolymer.** Synthetic Metals 84 (1997) 869-870.

[20] – J. Del Nero and B. Laks. **Electronic structure of polycarbonitrile: the role of polaron-type defects.** Journal of Molecular Structure (Theochem), Campinas, SP, v. 394, p. 209-214, 1997.

[21] - F. C. Lavarda, D. S. Galvão, B. Laks. **Soliton cluters inducing insulator-to-metal transition in polyacetylene: a Su-Schrieffer- Heeger model study.** Synthetic Metals – ELSEVIER, Dean Street, Bangor, v. 123 (2001), p. 211-215.

[22] - R. L. Doretto and B. Laks. **Electronic structure of poly(tri-heterocycle) based on furan and thiophene: The role of the syn links.** Journal of Chemical Physics. Vol. 117, September 2002, number 11.

[23] - J. Del Nero, B. Laks. **Electronic structure and optical spectroscopy of conducting electrochromic devices.** Original Paper. J. Mol Model (2001) 7: 354-359. DOI: 10.1007/s008940100049.

[24] - Ricardo L. Doretto, Jordan Del Nero and Bernardo Laks. **Optical Spectroscopy of Heterocycles Based on Pyrrole, Furan and Thiophene**. *Synthetic Metals* 101 (1999) 178-179.

[25] – Lionel Salem, W. A. Benjamim. **The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems**. Inc. ADVANCED BOOK PROGRAM, Reading, Massachusetts.

[26] - http://www.usp.br/jorusp/arquivo/2000/jusp527/manchet/rep_res/rep_int/pesqui1.html. acesso em janeiro de 2006.

[27] - <http://winter.group.shef.ac.uk/orbitron/AO-hybrids/sp2/index.html>. Acesso em janeiro de 2006.

[28] - Proceedings of the *International Conference on Science and Technology on Synthetic Metals* (ICSM'98), Montpellier, France, 1998.

[29] - A. C. Monteiro, Tese de Doutorado - **Estrutura Eletrônica de Nanotubos de Nitreto de Carbono**. IFGW, UNICAMP, 2004.

[30] - M. A. Pickholz, Tese de Doutorado - **Macromoléculas Conjugadas: Um estudo Teórico de Propriedades de Sistemas Orgânicos**. IFGW, UNICAMP, 1999.

[31] - F.C. Lavarda, Tese de Doutorado – **Transição Isolante-Metal em Polímeros Condutores**. IFGW, UNICAMP, 1994.

[32] - B. Scrosati, *Prog. Sol. St. Chem.* 18 (1988) 1.

[33] - A.O. Patio, A. J. Heeger, F. Wuld, *Chem. Rev* 88 (1988) 183.

[34] - C. A. Mills, D. M. Taylor, A. Riul, Jr., and A. P. Lee. **Effects of space charge at the conjugated polymer/electrode interface**. *Journal of Applied Physics* vol. 91, n. 8, 15 April 2002.

[35] - A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer, W. P. Su. **Solitons in Conducting Polymers.**, *Rev. Mod. Phys.* July 1968. p 781-851.

[36] – J. L. Bredas and G. B. Street. **Polarons, Bipolarons, and solitons in conducting polymers**. American Chemical Society. p.309-315.

[37] - R. L. Doretto and B. Laks. **Electronic structure of poly(tri-heterocycle) based on furan and thiophene: The role of the syn links**. *Journal of Chemical Physics*. Vol. 117, number 11, 15 de September 2002. 5437-5442.

[38] - Hardy Sze On Chan and Siu Choon Ng. **Synthesis, characterization and applications of thiophene-based functional polymers**. *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 23, p.1167–1231, 1998.

[39] - C. A. Mills, D. M. Taylor, P. J. Murphy, C. Dalton, G. W. Jones, L. M. Hall and A. V. Hughes. **Investigations into a low band gap, semiconducting polymer.** Synthetic Metals 102 (1999) 1000 – 1001.

[40] - J. G. Amazonas, J. R. Guimaraes, S. C. S. Costa, B. Laks, J. Del Nero. **Theoretical modeling of low band-gap organic oligomers.** Journal of Molecular Structure: Theochem, v. 759, p. 87-91, 2006.

[41] - Leni Akcelrud. **Electroluminescent polymers.** / Prog. Polym. Sci. 28 (2003) p. 875–962.

[42] – Maher Al-Ibrahima, Alexander Konkin, Hans-Klaus Rotha, M. Schroedner, Uladzimir Zhokhavetsc, Gerhard Gobschc, Peter Scharff, Steffi Sensfuss. **The influence of the optoelectronic properties of poly(3-alkythiophenes) on the device parameters in flexible polymer solar cells.** Organic Electronic 6(2005) 65-77.

[43] - Maher Al-Ibrahima, Alexander Konkin, Hans-Klaus Rotha, Daniel A.M. Egbeb, Elisabeth Klemmb, Uladzimir Zhokhavetsc, Gerhard Gobschc and Steffi Sensfuss. **Phenylene-ethynylene/phenylene-vinylene hybrid polymers: optical and electrochemical characterization, comparison with poly[2-methoxy-5-(3V,7V-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylene vinylene] and application in flexible polymer solar cells.** M. Al-Ibrahim et al. / Thin Solid Films 474 (2005) 201–210.

[44] - R. M. Meixnera, H. Göbel, F. A. Yildirim, W. Bauhofer and W. Krautschneider. **Wavelength-selective organic field-effect phototransistors based on dye-doped poly-3 hexylthiophene.** APPLIED PHYSICS LETTERS, vol. 89, p. 092-110, 2006.

[45] - R. V. Seidel, A. P. Graham, J. Kretz, B. Rajasekharan, G. S. Duesberg, M. Liebau, E. Unger, F. Kreupl; and W Hoenlein. **Sub-20 nm Short Channel Carbon Nanotube Transistors.** NANO LETTERS, v. 5, n° 1, p. 147-150, 2005.

[46] - E. Artukovic, M. Kaempgen, D. S. Hecht, S. Roth and G Gruner. **Transparent and Flexible Carbon Nanotube Transistors.** NANO LETTERS, v. 5, n° 4, p. 757-760, 2005.

[47] - Q. Zhao, M. Buongiorno Nardelli, W. Lu and J Bernholc. **Carbon Nanotube – Metal Cluster Composites: a New Road to Chemical Sensors?** NANO LETTERS, v. 5, n° 5, p. 847-851, 2005.

[48] Hiromichi Yamamoto, John Wilkinson; James P. Long, Konrad Bussman, Joseph A. Christodoulides, and Zakya H. Kafafi. **Nanoscale Organic Light-Emitting Diodes.** NANO LETTERS, Washington, v. 5, n° 12, p. 2485-2488, November, 2005.

[49] - D. M. Taylor and C. A. Mills. **Memory effect in the current-voltage characteristic of a low-band gap conjugated polymer.** JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, vol. 90, n.1, 1 JULY 2001.

[50] – A. Szabo. **Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory.** Previously Published: 1st. Ed., Rev. New York: McGraw-Hill, 1989.

[51] - José David M. Viana, Adalberto Fazzio, Silvio Canuto. **Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional** – São Paulo: Editora Livraria da Física, 2004.

[52] – C. C. J. Roothaan. **New Developments in Molecular Orbital Theory.** Reviews of Modern Physics. Volume 23, number 2, April, 1951. p. 69-89.

[53] – <http://books.google.com.br/books?vid=ISBN1402072856&id=EoPIjrGXMiIC&pg=PA211&lpg=PA211&ots=glhZQtJsKN&dq=quantum+chemistry+base+functions+slater&sig=v5LW45pdFEMXZATa8cCOY0Hs7So#PPR1,M1>. Acesso em novembro de 2006.

[54] - I. R.S.Mulliken. **Electronic Population Analysis on LCAO-OM Molecular Wave Functions.** The Journal of Chemical Physics, volume 23, number 10, October, 1955. p. 1833-1840.

[55] – http://cmm.cit.nih.gov/modeling/guide_documents/quantum_mechanics_Document.html. Acesso em outubro de 2006.

[56] - J.C. Slater. **Atomic Shielding Constants.** Physics Review, volume 36, July 1930. p. 57-64.

[57] – J. C. Slater. **Analytic Atomic Wave Functions.** Physical Review. October 1, 1932., volume 42. p. 33-43.

[58] – http://www.chemkeys.com/bra/mdt/tdqq_4/fdboav_7/tdfbd_27/tdfdb_27.htm. Acesso em dezembro de 2006.

[59] - <http://www.cup.uni-muenchen.de/oc/zipse/lv18099/semi1.html>. Acesso em novembro de 2006.

[60] - [http://en.wikipedia.org/wiki/PM3_\(chemistry\)](http://en.wikipedia.org/wiki/PM3_(chemistry)). Acesso em novembro de 2006.

[61] <http://en.wikipedia.org/wiki/AM1>. Acesso em novembro de 2006.

[62] Edgar Heilbronner and Hans Bock. **The HMO Model and its Application. Basis and Manipulation.** A Wiley Interscience Publication.

[63] - <http://www.unc.edu/~shubin/dft.html>. Acesso em março de 2006.

[64] - P. Hohenberg and W. Khon, Phys. Rev. 136, B864 (1964).

[65] - W. Khon and L. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).

[66] - J.C. Slater. **A Simplification of the Hartree-Fock Method.** Physical Review. Volume 81, number 3. February, 1951. p. 385-390.

[67] - <http://www.fz-juelich.de/nic-series/volume31/jones.pdf>. Acesso em abril de 2006.

[68] - G. Ortiz and P. Ballone. **Correlation energy, structure factor, radial distribution function, and momentum distribution of the spin-polarized uniform electron gas.** Physical Review B, p.1391-1405, vol. 50, n. 3, 15 July 1994.

[69] – D.M. Ceperley and B.J. Alder. **Ground state of the Electron gas by a stochastic method.** Physical Review Letters, p. 566-569, vol. 45, n. 7, 18 August 1980.

[70] – A. D. Becke. **Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior.** PHYSICAL REVIEW A, p. 3098-3100, vol. 38, n. 6, September 15, 1988.

[71] – Chengteh Lee, Weitao Yang and Robert G. Parr. **Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density.** Physical Review B, p.785-789, vol. 37, number 2, 15 January 1988.

[72] – A. D. Becke. **Density-functional thermochemistry. V. Systematic optimization of exchange-correlation functionals.** J. Chem. Phys., p. 8554-8560 Vol. 107, No. 20, 22 November 1997.

[73] - Robert L. Boylestad, Louis Nashelsky. **Dispositivos Eletrônicos e teoria dos circuitos**. São Paulo. Prentice Hall. 8ª ed., 2004.

[74] - Malvino, Albert Paul. **Eletrônica**. São Paulo: Makron Books, 4ª ed., 1995.

[75] - Marques, Ângelo Eduardo B., Cruz, Eduardo César Alves. Junior, Salomão Choueri. **Dispositivos Semicondutores: Diodos e Transistores**. São Paulo: Érica, 4ª ed., 1998.

[76] - Chiang, Hai Hung. *Electronic WaveForming and Processing Circuits*. United States: John Wiley & Sons, 1986

[77]-http://www.st-andrews.ac.uk/~www_pa/Scots_Guide/info/comp/passive/diode/diode.htm. Acesso em agosto de 2006.

[78] - <http://www.ifent.org/lecciones/lecciones.asp>. Acesso em março de 2006.

[79] - <http://www.oup.com/us/companion.websites/0195142519/>. Acesso em janeiro de 2007.

[80] - <http://www.eletrica.ufpr.br/ogouveia/te820/MOSFET.pdf>. Acesso em janeiro de 2007.

[81] - <http://www.ccs.unicamp.br/cursos/fee107/download/cap06.pdf>. Acesso em março de 2006.

[82] - http://www.universiabrasil.net/mit/6/6071/PDF/f02-lec17_val.pdf. Acesso em agosto de 2006.

[83] - Rectification Mechanism in Diblock Oligomer Molecular Diodes Luping Yu, Ivan Oleynik, M. A. Kozhushner, V. S. Posvyanskii *Physical Review Letters* 8 March 2006 Vol.: 96. DOI: 10.1103/PhysRevLett.96.096803.

[84] – Transparent and Flexible Carbon Nanotube Transistors E. Artukovic, M. Kaempgen, D. S. Hecht, S. Roth, and G. Grüner. *Nano Letters*, February 2005, 757-760.

[85] - Controlling Quantum Transport through a Single Molecule. David M. Cardamone, Charles A. Stafford, Sumit Mazumdar. *Nano Letters*. August 26, 2006. Vol.: In Print. DOI: 10.1021/nl0608442 S1530-6984(06)00844-7.

[86] - H. Sellier, G. P. Lansbergen, J. Caro and S. Rogge. N. Collart, I. Ferain, M. Jurczak, and S. Biesemans. **Transport Spectroscopy of a single dopant in gated silicon nanowire**. *Physical Review Letters*. November 13, 2006.1-5.

[87] - Akira Fujiwara, Hiroshi Inokawa, Kenji Yamazaki, Hideo Namatsu, Yasuo Takahashi, Neil M. Zimmerman, Stuart B. Martin. **Single electron tunneling transistor with tunable barriers using silicon nanowire metal-oxide-semiconductor field-effect transistor**. *Applied Physics Letters* 30 January 2006. Vol.: 88, 053121 (2006) DOI: 10.1063/1.2168496.

[88] – Q. Zhao, M. Buongiorno Nardelli, W. Lu and J. Bernholc. *Nano Letters*.5(2005)847.

[89] - http://cms.tnw.utwente.nl/polymers/conj_pol.htm. Acesso em janeiro de 2006.

[90] Gaussian 03, Revision C.02, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.;

Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; and Pople, J. A.; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

[91] – R. S. Mulliken, C. A. Rieke, D. Orloff, and H. Orloff. **Formulas and Numerical Tables for Overlap Integrals.** *The Journal of Chemical Physics*. Volume 17, number 12. December, 1949.

[92] – Ulrike Salzner. **Theoretical Investigation of Excited states of Large Polyene Cations as Model Systems for Lightly Doped Polyacetylene.** *Journal of Chemical Theory and Computation*. 2007, p. 219-231.

[93] – Ashcroft, Neil W. Mermin, David. N., *Solid State Physics*. Thomson Learning, 1976.

[94] - A.K. Bakshi and Parul Bhargava. **Ab initio study of the electronic structures and conduction properties of some donor-acceptor polymers and their copolymers.** (1987) p. 386-392.

[95] - A.K. Bakshi and Deepika. **Molecular designing of copolymers of donor acceptor polymers based on polythiophene.** *Journal of Molecular Structure (Theochem)* 499 (2000) p.105-110.

[96] –J. C. Slater and G. F. Koster. **Simplified LCAO Method for the Periodic Potential Problem.** *Physical Review*. June, 1954. p. 1498-1524.

Apêndice A

INTEGRAIS OVERLAP

Mostraremos aqui algumas fórmulas explícitas para as Integrais de Overlap S entre Orbitais Atômicos ($AO's$). Limitaremos-nos a combinações de pares de ($AO's$) do tipo $ns, np\sigma$ e $np\pi$ onde $n(=1,2 \text{ e } 3)$ é o número quântico principal, s e p especificam o orbital e σ, π o tipo de ligação. As Integrais de Overlap S são construídas a partir dos $AO's$ do tipo Slater, dados em função dos parâmetros $\mu = (Z/n - \delta)$ e $n - \delta$. Assim S é dado em função dos parâmetros t e p (definidos posteriormente), do raio de Bohr (a_H) e da distância inter-atômica.

Por definição a Integral de Overlap S para um par de Orbitais Atômicos χ_a de um átomo a e χ_b de um átomo b , separados por uma distância $R(=r_a - r_b)$, é dada por:

$$S(\chi_a, \chi_b; R) = \int \chi_a^* \chi_b dv \quad (\text{A.a})$$

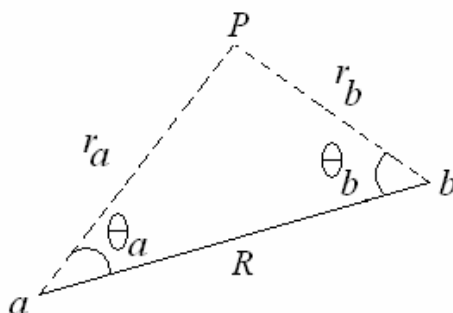


Figura A.1: Coordenadas polares para um elétron em P num orbital atômico do átomo a ou do átomo b .

Consideremos um elétron no ponto P , conforme figura A.1, pertencendo ao par de átomos a e b . Em coordenadas polares, um Orbital Atômico de Campo-Central do átomo a tem a forma:

$$\chi_a^{nl} = R_{nl}(R_a) Y_{l\lambda}(\theta_a, \varphi) \quad (\text{A.b})$$

Aqui os Harmônicos Esféricos $Y_{l\lambda}(\theta_a, \varphi)$ serão restritos às formas:

$$Y_{ns}(\theta_a, \varphi) = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$$

$$Y_{np\sigma}(\theta_a, \varphi) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta_a \quad (\text{A.c})$$

$$Y_{np\pi}(\theta_a, \varphi) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \theta_a \{\sin \varphi \text{ ou } \cos \varphi\}$$

E a parte Radial $R_{nl}(R_a)$, para um sistema multieletrônico pode ser obtida por um cálculo Auto-Consistente através da Metodologia Hartree-Fock, como mostrado por Slater.

$$R_{nl}(R_a) = \sum_{k=1}^{n-1} d_k r^k e^{-\mu_k r/a_H} \quad (\text{A.d})$$

d_k 's e μ_k 's dependem de um átomo particular e do estado eletrônico.

Os Orbitais de Slater são obtidos aproximando a equação A.d através de um único termo:

$$R_{nl}(r) = N_{nl} r^{n-1-\delta} e^{-\mu r/a_H} \quad (\text{A.e})$$

$$\delta = 0 \text{ para } n = 1, 2, 3$$

$$\mu_{ns} = \mu_{np} = Z_{a,n} / (n - \delta)$$

$$1/N_{nl}^2 = \int_0^{\infty} r^{2n-2\delta} e^{-2\mu_{nl}r/a_H} dr$$

Com μ e δ determinados por Slater para diferentes Orbitais Atômicos para diferentes átomos. A tabela abaixo mostra os valores de μ para as Orbitais $ns, np\sigma$ e $np\pi$ do carbono (C), o enxofre (S), o oxigênio (O), o nitrogênio (N) e para o hidrogênio (H).

C=1.625	S=1.817	N=1.950	O=2.275	H=1.000
---------	---------	---------	---------	---------

Uma Integral de Overlap fica totalmente caracterizada quando especificamos:

- (1) - Os dois AO's envolvidos.
- (2) - Os dois átomos envolvidos especificando seu respectivo AO.
- (3) - A distância relativa R entre os átomos a e b ($= r_a - r_b$).

Em forma simbólica, as integrais Overlap podem ser representadas por $S(n_a x, n_b y)$ com o orbital atômico de menor valor para n escrito primeiro ($n_a < n_b$). Se os AO's têm o mesmo valor n , escreve-se primeiro aquele que apresentar menor valor para μ e se estes são iguais, a ordem de escrita fica indiferente.

Os parâmetros usados para calcular os Overlap's são melhor calculados se mudarmos o problema de dois átomos da figura A.1 (que está em coordenadas polares) para coordenadas esféricas ξ, η, φ :

$$\xi = \frac{(r_a + r_b)}{R}; \quad \eta = \frac{(r_a - r_b)}{R}; \quad \varphi = \varphi_a = \varphi_b \quad (\text{A.f})$$

$$\text{Com } 1 \leq \xi \leq \infty \text{ e } -1 \leq \eta \leq 1$$

Define-se então, dois novos parâmetros, p e t , em termos de valores já conhecidos:

$$p = \frac{1}{2}(\mu_a + \mu_b) \frac{R}{a_H} \quad \text{e} \quad t = \frac{1}{2} \frac{(\mu_a - \mu_b)}{(\mu_a + \mu_b)} \quad (\text{A.g})$$

Assim, para achar S para um dado par de AO de Slater, primeiro devemos calcular p e t usando valores de ua e ub de cada átomo e então procurar o Overlap S correspondente ao par de AO.

Usando as equações (A.a), (A.b), (A.c), (A.e), (A.f) e (A.g) com $m = n - \delta$ e integrando sobre φ temos:

$$\begin{aligned} S(n_a s, n_b s) &= \frac{1}{2} N_a N_b (1/2R)^{m_a + m_b + 1} \int_{-1}^1 \int_{-1}^1 (\xi + \eta)^{m_a - 1} (\xi - \eta)^{m_b - 1} (\xi^2 - \eta^2) e^{-p(\xi + \eta)} d\eta d\xi \\ S(n_a s, n_b p\sigma) &= \left(\frac{1}{2}\sqrt{3}\right) N_a N_b (1/2R)^{m_a + m_b + 1} \int_{-1}^1 \int_{-1}^1 (\xi + \eta)^{m_a - 1} (\xi - \eta)^{m_b - 2} (-\xi\eta + 1) (\xi^2 - \eta^2) e^{-p(\xi + \eta)} d\eta d\xi \\ S(n_a p\sigma, n_b s) &= \left(\frac{1}{2}\sqrt{3}\right) N_a N_b (1/2R)^{m_a + m_b + 1} \int_{-1}^1 \int_{-1}^1 (\xi + \eta)^{m_a - 2} (\xi - \eta)^{m_b - 1} (-\xi\eta - 1) (\xi^2 - \eta^2) e^{-p(\xi + \eta)} d\eta d\xi \\ S(n_a p\sigma, n_b p\sigma) &= \frac{3}{2} N_a N_b (1/2R)^{m_a + m_b + 1} \int_{-1}^1 \int_{-1}^1 (\xi + \eta)^{m_a - 2} (\xi - \eta)^{m_b - 2} (\xi^2 \eta^2 - 1) (\xi^2 - \eta^2) e^{-p(\xi + \eta)} d\eta d\xi \\ S(n_a p\pi, n_b p\pi) &= \frac{3}{4} N_a N_b (1/2R)^{m_a + m_b + 1} \int_{-1}^1 \int_{-1}^1 (\xi + \eta)^{m_a - 2} (\xi - \eta)^{m_b - 2} (\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)(\xi^2 - \eta^2) e^{-p(\xi + \eta)} d\eta d\xi \end{aligned} \quad (\text{A.h})$$

As integrais sobre ξ e η na equação (A.h) podem ser calculadas através das relações:

$$A_k(p) = \int_1^{\infty} \xi^k e^{-p\xi} d\xi = e^{-p} \sum_{\mu=1}^{k+1} [k! / p^\mu (k - \mu + 1)!] \quad (\text{A.i})$$

$$B_k(pt) = \int_1^1 \eta^k e^{-p\eta} d\eta = e^{-pt} \sum_{\mu=1}^{k+1} [k! / (pt)^\mu (k - \mu + 1)!] - e^{pt} \sum_{\mu=1}^{k+1} [(-1)^{k-\mu} k! / (pt)^\mu (k - \mu + 1)!] \quad (\text{A.j})$$

E os N fatores na equação (A.h) podem calculados através de:

$$C(k, q) = \int_1^{\infty} \lambda^k e^{-q\lambda} d\lambda = k! / q^{k+1} \quad (\text{A.l})$$

Assim temos as Integrais de Overlap para os AO 's de Slater escritos em termos de $A_k(p)$, $B_k(pt)$ e $C(k, q)$.

Mulliken et al demonstraram diversas fórmulas de para diferentes valores de t e p . A seguir, mostraremos apenas algumas dentre as fórmulas que serão usadas nesta dissertação. Mais detalhes ver referência [91].

$$S(1s, 2p\sigma) = (8)^{-1} p^4 (1+t)^{3/2} (1-t)^{5/2} [-A_3 B_1 + A_2 B_0 + A_1 B_3 - A_0 B_2]$$

$$S(1s, 3s) = (24)^{-1} (10)^{-1/2} p^5 (1+t)^{3/2} (1-t)^{7/2} [A_4 B_0 - 2A_3 B_1 + 2A_1 B_3 - A_0 B_4]$$

$$S(1s, 3p\sigma) = (8)^{-1} (30)^{-1/2} p^5 (1+t)^{3/2} (1-t)^{7/2} [A_3 (B_0 + B_2) - A_1 (B_2 + B_4) - B_1 (A_2 + A_4) + B_3 (A_0 + A_2)]$$

$$S(2p\sigma, 3p\sigma) = (16)^{-1} (30)^{-1/2} p^6 (1+t)^{5/2} (1-t)^{7/2} [A_2 (B_1 + B_5) - A_3 (B_0 + B_4) - B_3 (A_0 + A_4) + B_2 (A_1 + A_5)]$$

Apêndice B

NFC (Negative Factor Counting)

Assumiremos uma cadeia linear com N unidades dentro da aproximação Tight Binding, considerando somente um orbital por átomo (método de Hückel). A correspondente matriz de Hückel será tridiagonal se somente as fortes interações (entre primeiros vizinhos) são consideradas.

$$|H(\lambda)| = \begin{vmatrix} \alpha_1 - \lambda & \beta_2 & 0 & 0 & 0 \\ \beta_2 & \alpha_2 - \lambda & \beta_3 & 0 & 0 \\ 0 & \beta_3 & \alpha_3 - \lambda & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & \ddots & \ddots & \beta_N \\ 0 & 0 & 0 & \beta_N & \alpha_N - \lambda \end{vmatrix}$$

Aqui α_i e β_{ij} são os usuais parâmetros de Hückel e λ representa as raízes desconhecidas (Autovalores de Energia) do determinante. Num sistema mais geral os valores de α_i são todos diferentes uns dos outros (assim como os valores de β_{ij}). O determinante de Hückel (tridiagonal) pode ser facilmente transformado numa forma didiagonal através de sucessivas eliminações Gaussianas. Por exemplo, usando a relação:

$$L_2 = \frac{\beta_2}{(\alpha_1 - \lambda)} L_1 - L_2$$

Onde L_i representa a i-ésima linha, podemos eliminar o elemento β_2 (torná-lo nulo) da segunda linha. Continuando este procedimento obtemos zeros para todos os elementos da diagonal inferior do determinante tridiagonal. Por isso o determinante:

$$|H(\lambda)| = \prod_{i=1}^N (\alpha_i - \lambda) \quad (\text{B.1})$$

Pode ser reescrito na forma onde os elementos diagonais são dados por uma relação recursiva:

$$|H(\lambda)| = \prod_{i=1}^N \varepsilon_i(\lambda) \quad (\text{B.2})$$

Em que:

$$\varepsilon_i(\lambda) = \alpha_i - \lambda - \frac{\beta_i^2}{\varepsilon_{i-1}(\lambda)}, \quad i = 1, 2, 3, \dots, N$$

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

Que é uma consequência do procedimento de eliminação gaussiana. Comparando as equações (B.1) e (B.2) vemos que para um dado valor de λ , o número de Autovalores menores do que λ ($\lambda_i < \lambda$) deve ser igual ao número de fatores negativos $\varepsilon_i(\lambda)$ pertencentes aos valores consecutivos de λ , podemos obter um histograma para a distribuição de autovalores (Density of States – DOS) de H para qualquer exatidão desejada.

Este procedimento foi aplicado por Dean para cálculo da DOS de espectro vibracional de sistemas desordenados. Posteriormente usado por Seel para estudar estrutura eletrônica de longas cadeias desordenadas e pode ainda ser encontrado nas referencias [92, 93, 15, 21].

Apêndice C

CPAKE*: Programa para Cálculo da Estrutura de Bandas de polímeros incluindo interações do tipo sigma e pi.

Este programa calcula a curva conhecida como Estrutura de Bandas ou Dispersão que fornece valores correspondentes ao gráfico Energia (E) versus Vetor de Onda (k) usando condições de contorno das soluções das equações tipo Schrödinger para um sistema de potencial periódico (que obedecem ao Teorema de Bloch). Por isso autovalores e as autofunções dos estados mono eletrônicos são caracterizados a partir dos vetores de onda k. A célula unitária da rede recíproca, primeira zona de Brillouin, tem todas as propriedades de simetria da rede recíproca. Se impusermos que o espaço recíproco apresenta Simetria Translacional então um vetor de onda k será equivalente a um vetor de onda $k'=k+G$, onde G é um vetor de translação qualquer da rede recíproca.

O programa calcula a dispersão para moléculas contendo átomos de Hidrogênio (H), Carbono (C), Nitrogênio (N), Enxofre (S) e Oxigênio (O) considerando seus orbitais atômicos de camada mais externa s , px , py e pz , admitindo interações do tipo σ e π sendo dessa forma aplicável a sistemas planos ou não, conjugados ou não-conjugados.

Após reconhecer os átomos que compõem a molécula e suas coordenadas o programa determinará a ordem da matriz que comporá o Hamiltoniano que representa cada monômero em termos de seus orbitais de camada mais externa s , px , py e pz . A ordem da matriz do Hamiltoniano é obtida contando quantos átomos o sistema possui, considerando que cada átomo de Hidrogênio possui 1 orbital e os demais átomos (S, O, N e C) 4 orbitais cada. A matriz Overlap ou sobreposição será criada considerando a matriz coordenada x,y,z de cada átomo. As expressões para os respectivos Overlap's seguem as Integrais de Sobreposição dos Orbitais Atômicos de Slater, cujas equações foram extraídas da referência. Se considerarmos sistemas não planos, as interações são escritas por meio de suas projeções em s, px, py e pz que são obtidas através das fórmulas de Slater [94]:

$$\begin{aligned}Spxpx &= l^2(Sp\sigma) + (1-l^2)(Sp\pi) \\Spxpy &= lm(Sp\sigma) - lm(Sp\pi) \\Sspx &= l(Ssp\sigma)\end{aligned}$$

Esquema Descritivo do programa CPAKE

Figura C.1: Estrutura Otimizada do Poliacetileno. O monômero é representado por 2 átomos de carbono e 2 de hidrogênio.

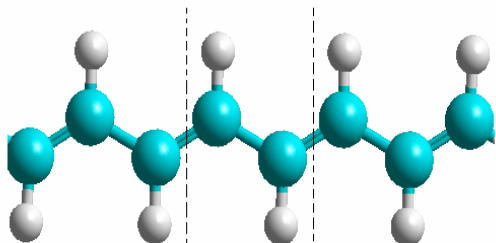


Figura C.2: Primeiro Arquivo de Entrada:

```

2.0 parametro de huckel
-80 energia inicial
0.1 discretização da energia
80 energia final
63 angulo maximo
0.1 discretizacao do angulo
1 qtd de monomeros A (qma)
0 qtd de monomeros B (qmb)
0 qtd de monomeros C (qmc)
0 qtd de monomeros D (qmd)
1 conexao do monomero A (cna)
2 conexao do ultimo monomero (cnu)
5 numero de atomos do monomero + 1
inicio
C 1 -1.45 0.45 0.0
C 2 -0.28 -0.218 0.0
H 3 -1.46 1.55 0.0
H 4 -0.25 -1.32 0.0
C 5 0.99 0.45 0.0
fim
    
```

Depois de calculada a matriz S , podemos obter o Hamiltoniano de cada monômero usando a parametrização de Clementi que relaciona o parâmetro de Hückel e os potenciais de ionização por orbital de cada átomo. Esta matriz apresenta termos exponenciais complexos positivos e negativos que precisam ser eliminados.

Construção da matriz Overlap:

Figura C.3: Os pontos em preto representam os elementos calculados (i maior ou igual a j). A diagonal principal vale 1(um) e os demais elementos ainda não foram calculados.

	SC	CPx	CPy	CPz	SC	CPx	CPy	CPz	SH	SH	SC	CPx	CPy	CPz
SC	1.0	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
CPx	*	1.0	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
CPy	*	*	1.0	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
CPz	*	*	*	1.0	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
SC	*	*	*	*	1.0	*	*	*	*	*	*	*	*	*
CPx	*	*	*	*	*	1.0	*	*	*	*	*	*	*	*
CPy	*	*	*	*	*	*	1.0	*	*	*	*	*	*	*
CPz	*	*	*	*	*	*	*	1.0	*	*	*	*	*	*
SH	*	*	*	*	*	*	*	*	1.0	*	*	*	*	*
SH	*	*	*	*	*	*	*	*	*	1.0	*	*	*	*
SC	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	1.0	*	*	*
CPx	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	1.0	*	*
CPy	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	1.0	*
CPz	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	1.0

Figura C.4: Igualando $S(j, i)=S(i, j)$, para todo i maior do j , matriz Overlap é concluída.

	SC	CPx	CPy	CPz	SC	CPx	CPy	CPz	SH	SH	SC	CPx	CPy	CPz
SC	1.0	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
CPx	*	1.0	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
CPy	*	*	1.0	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
CPz	*	*	*	1.0	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
SC	*	*	*	*	1.0	*	*	*	*	*	*	*	*	*
CPx	*	*	*	*	*	1.0	*	*	*	*	*	*	*	*
CPy	*	*	*	*	*	*	1.0	*	*	*	*	*	*	*
CPz	*	*	*	*	*	*	*	1.0	*	*	*	*	*	*
SH	*	*	*	*	*	*	*	*	1.0	*	*	*	*	*
SH	*	*	*	*	*	*	*	*	*	1.0	*	*	*	*
SC	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	1.0	*	*	*
CPx	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	1.0	*	*
CPy	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	1.0	*
CPz	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	1.0

Uma forma de se fazer isto é duplicar a ordem da matriz separando suas partes reais e imaginárias com fatores multiplicativos de co-senos e senos nos elementos que representam as conexões. Os argumentos do seno e co-seno são produtos de $k \cdot a$ e como o Vetor de Onda k varia de $-\pi/a$ até $+\pi/a$ onde a é o parâmetro de rede, a dependência dos argumentos se dá em ângulos fornecidos em radianos com variações múltiplas de 2π , com $\pi=3.14$. Os 4×4 elementos que representam o átomo de conexão serão multiplicados por +senos (-senos) se os elementos são imaginários e os elementos reais

Apêndice D

B3J*: Programa para Cálculo da Densidade de Estados considerando interações entre os orbitais de fronteira s, px, py e pz.

Esta descrição corresponde ao programa **B3J** que calcula a densidade de estados de sistemas moleculares que contenham átomos de Carbono (C), Nitrogênio (N), Enxofre (S), Oxigênio (O) e Hidrogênio (H). Para isto é necessário fornecer que tipo de átomo forma a molécula e suas coordenadas x, y e z.

Sabe-se que a densidade de estados é função da quantidade de níveis de energia por energia. Esta função é obtida através do cálculo dos autovalores do Hamiltoniano. Os elementos do Hamiltoniano são obtidos através da Parametrização de Clementi [1]:

$$H_{ij} = \frac{(\beta_{ii} + \beta_{jj})}{2} kS_{ij}$$

Onde o parâmetro de Hückel (k) varia de 1.5 a 2.0 para os elementos fora da diagonal principal. Portanto H_{ii} é igual a β_{ii} que é o potencial de ionização negativo da orbital considerada.

Se considerarmos sistemas não planos, as interações são escritas por meio de suas projeções em **s**, **px**, **py** e **pz** que são obtidas através das fórmulas de Slater [94]:

$$\begin{aligned} Spxpx &= l^2(Sp\sigma) + (1-l^2)(Sp\pi) \\ Spxpy &= lm(Sp\sigma) - lm(Sp\pi) \\ Ssp\sigma &= l(Ssp\sigma) \end{aligned}$$

As fórmulas para as outras interações são escritas de forma análoga e as interações $Sp\sigma$, $Sp\pi$ e $Ssp\sigma$ são obtidas no artigo de Mulliken [91].

Uma grande complicação em cálculos de sistemas quânticos envolve a resolução das integrais de overlap S . Neste programa escrevemos o hamiltoniano de um monômero que é repetido várias vezes permitindo dessa forma realizar o cálculo de autovalor para um polímero.

O cálculo dos autovalores utiliza a técnica NFC (*Negative Factor Counting*). O procedimento consiste em subtrair do hamiltoniano a matriz identidade multiplicada com um valor de energia proposto ($H-E*1$). Propõem-se um valor inicial para E (Ea) e escalona-se o conjunto ($H-Ea*1$) até obtermos uma matriz triangular inferior, contamos quantos valores negativos a diagonal principal apresenta e chamaremos esta quantidade de qa (*NFC*). Propõem-se um novo valor para energia E (Eb), novamente por escalonamento, o conjunto ($H-Eb*1$) assume forma triangular e mais uma vez contamos a quantidade de valores negativos da diagonal principal chamada de qb . A diferença

$q=qa-qb$ representa a quantidade de autovalores no intervalo de energia $Eb-Ea$ (Equivalente à discretização de Energia) [92, 93]

Uma matriz tridiagonal em blocos possui a forma mostrada na figura 1, onde os blocos de cor clara representam os blocos diagonais secundários e os blocos em escuro a diagonal principal (As partes em branco representam valores nulos). O Hamiltoniano dos polímeros calculados nesse programa forma uma matriz tridiagonal em bloco.

O método de Hückel simples considera apenas a interação dos orbitais que são ortogonais entre si, orbitais pz. Para moléculas planas essa aproximação é muito boa, pois não há interação desses orbitais com as orbitais px e py. Neste programa acrescentamos as interações com todos os orbitais de valência (s, px, py e pz).

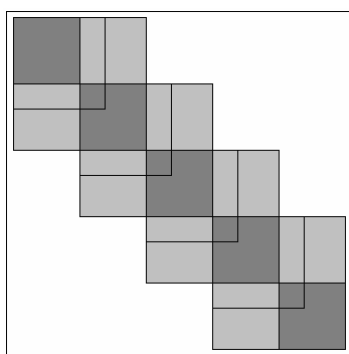


Figura D.1:Exemplo de matriz tridiagonal em blocos.

Podemos realizar o cálculo da DOS para um polímero que contenha até 4 tipos diferentes de monômeros. Permitindo assim um cálculo de copolímeros e polímeros dopados. Na figura D.2 temos um exemplo de arquivo de entrada com as coordenadas de um único monômero.

```

500      quantidade de unidades monomericas
1.75     parametro de huckel
-15      energia inicial
0.1      discretização da energia
0        energia final
1        quantidade de tipos de monomeros

17       monomero

inicio
C 1      3.2      2.33  0.0
C 2      4.43     1.65  0.0
C 3      5.47     2.63  0.0
C 4      4.84     3.9   0.0
N 5      3.46     3.71  0.0
H 6      4.57     0.57  0.0
H 7      6.54     2.44  0.0
H 8      2.78     4.42  0.0
C 9      5.42     5.22  0.0
N 10     6.80     5.45  0.0
C 11     7.02     6.83  0.0
C 12     5.76     7.48  0.0
C 13     4.76     6.47  0.0
H 14     5.59     8.55  0.0
H 15     3.69     6.63  0.0
H 16     7.5     4.76  0.0
C 17     8.33     7.42  0.0

```

Figura D.2:Exemplo de arquivo de entrada.

Após identificar os átomos e ler suas coordenadas a matriz Overlap é construída. Usando parametrização de Clementi construímos o Hamiltoniano do sistema. Na figura D.3 visualizamos o Hamiltoniano de um monômero.

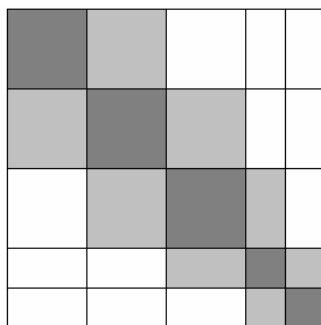


Figura D.3: Matriz Hamiltoniano de um monômero.

Cada bloco de cor clara (ou escura) é formado conforme mostra a figura D.4. Neste caso podemos observar a matriz interação entre os orbitais **p** e **s** de valência de dois átomos.

	S	Px	Py	Pz
S	$H(s,s)$	$H(s,px)$	$H(s,py)$	$H(s,pz)$
Px	$H(px,s)$	$H(px,px)$	$H(px,py)$	$H(px,pz)$
Py	$H(py,s)$	$H(py,px)$	$H(py,py)$	$H(py,pz)$
Pz	$H(pz,s)$	$H(pz,px)$	$H(pz,py)$	$H(pz,pz)$

Figura D.4: Trecho do Hamiltoniano de um monômero. Interação entre dois átomos.

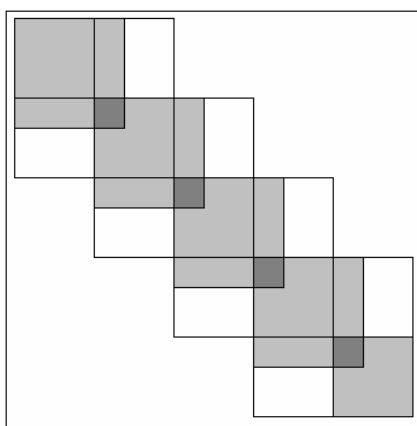


Figura D.5: Matriz Hamiltoniano de um polímero.

Na figura D.5 os blocos de cor clara representam o Hamiltoniano de um monômero e o bloco de cor escura indica um conjunto de elementos (de conexão) comum a dois monômeros vizinhos. As partes em branco representam elementos nulos

Para fazer a conexão entre os monômeros utilizamos um procedimento simples: Quando o Hamiltoniano é criado acrescentamos além dos átomos do monômero o *átomo de conexão*, então a Matriz do Hamiltoniano é escalonada até a linha e coluna equivalente ao monômero sem conexão. Os elementos que fazem parte da conexão sofrerão modificações e o último bloco do Hamiltoniano (bloco cinza escuro) é fornecido ao primeiro bloco do Hamiltoniano seguinte. Este procedimento é repetido até o último monômero. A partir daqui o NFC (já descrito) fornece os autovalores energia.

* **B3J: Pedido de registro solicitado.** Amazonas, J. G.; J. R. Guimaraes; Laks, B.; J. Del Nero.

Apêndice E

Produção relacionada à esta dissertação.

Artigos completos:

Amazonas J. G., Guimaraes, J. R. ; Costa, S. C. S. ; J. Del Nero; Laks, B. **Theoretical Modelling of Low Band-Gap Organic Oligomers**. Journal of Molecular Structure. Theochem, v. 759, p. 87-91, 2006.

Costa, S. C. S., Rodrigo M. Gester, Rudson Ferreira, Guimarães, J. R., Amazonas J. G., J. Del Nero, Silva, S. B. C., Galembeck, A. **The Entrapment of Organics Dyes into sol-gel Matrix: Experimental Results and Modeling for Photonic Applications**. Artigo submetido.

Trabalhos completos publicados em anais de congressos

Guimarães; J. R., Amazonas, J. G.; Costa, S. C. S.; J. Del Nero. **Nano-Dispositivos Eletrônicos Baseados em Polímeros Orgânicos Conjugados**. In: IV Encontro Regional de Matemática Aplicada e Computacional, 2005, Belém-Pará.

Amazonas, J. G, Guimarães; J. R., Costa, S. C. S.; J. Del Nero. **Eletrônica de Nano-Polímeros com Baixo Gap Ótico**. In: IV Encontro Regional de Matemática Aplicada e Computacional, 2005, Belém-Pará. **Resumos expandidos publicados em anais de congressos.**

Guimarães; J. R; Amazonas, J. G.; J. Del Nero; Laks, B., **Study of New Conjugated Low Band Gap Polymers**. In: XIII SBQT (Simpósio Brasileiro de Química Teórica), São Lourenço, 2005.

Resumos publicados em anais de congressos.

Guimarães; J. R; Amazonas, J. G.; Reis, M. A. L.; Costa, S. C. S.; J. Del Nero. **Electronic Structure Calculation of a New Low Band Gap Materials**. In: XXIX ENFMC (Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada), São Lourenço, 2006.

Amazonas, J. G.; Guimarães; J. R; Reis, M. A. L.; Costa, S. C. S.; J. Del Nero. **Nanodevices based in BDT**. In: XXIX ENFMC (Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada), São Lourenço, 2006.

Apresentações Orais

Amazonas, J. G. **Cálculo da energia no espaço recíproco considerando interações sigma e pi**. I Semana da Pós-Graduação em Física da UFPA. Belém, 2006.

Softwares sem pedido registro

Amazonas, J. G.; Guimarães; J.R., Laks, B.; J. Del Nero. **CPAKE**. 2006.

Guimaraães; J. R., Amazonas, J. G.; L, B.; J. Del Nero. **B3J**. 2006.

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](#)