

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS E ÓPTICAS DE POLÍMEROS SEMICONDUTORES

Luiz Cláudio de Carvalho

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

SÃO JOÃO DEL REI, MG – BRASIL
DEZEMBRO DE 2004

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

CARVALHO, LUIZ CLÁUDIO DE

Propriedades Estruturais, Eletrônicas e Ópticas de Polímeros Semicondutores [Minas Gerais] 2004

IX, 236 p. 29,7 cm (UFSJ, M.Sc., Física, 2004)

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

1. Polímeros Semicondutores 2. Propriedades Estruturais, Eletrônicas e Ópticas

I. UFSJ II. Título (série)

Dedico este trabalho à minha mãe **Zenite**, ao meu pai **Galdino** e em especial, à minha futura esposa, **Tânia**, pela compreensão, apoio e dedicação durante esta etapa de nossas vidas.

Agradecimentos

A Deus por ter tornado possível este trabalho, me dando força, perseverança e paciência durante toda esta longa jornada.

Ao meu orientador Prof Dr. José Luiz Aarestrup Alves pela confiança e credibilidade depositadas em mim. E pelos sete anos de convívio, que trouxeram um grande aprendizado para minha vida, o qual vai muito além do relacionamento profissional.

Ao Prof. Dr. Luiz Alberto Cury do Depto de Física da UFMG e seu aluno de doutorado Flávio A. C. de Oliveira pelo apoio, total disponibilidade no laboratório e nas discussões dos dados experimentais obtidos.

Ao Prof. Dr. Horácio Wagner Leite Alves pelas discussões e apoio computacional.

Aos Profs. Dr. Roberto Faria e Dra. Débora Gonçalves do Instituto de Física da USP-SC pela doação das amostras.

Ao Prof. Dr. Luiz Oliveira de Faria do CDTN pela disposição de seu laboratório para medidas experimentais.

Ao Coordenador André Luiz Mota e à secretária do Curso de Pós-Graduação (Fiquine) Maria Inês Charbel Zerlotini pela total disponibilidade e apoio moral.

Aos companheiros de jornada Alisson Rodrigo dos Santos (alemão), Cláudio de Oliveira (cláudão) e Diego Lourençoni Ferreira (Dom Diego) pelo apoio nos programas em fortran e revisão deste trabalho.

À Rosângela de Paiva pela ajuda com o Código WIEN2k.

À amiga Marilza de Oliveira Franco pelo incentivo durante este trabalho.

À amiga Regina Lélis de Souza pelo apoio moral e discussões.

À amiga Cláudia Nazaré dos Santos pelo apoio em momentos difíceis e conturbados.

À amiga Viviane Denise Falcão pelo apoio moral.

A todos aqueles que direta ou indiretamente me apoiaram.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

Ao CENAPAD-MG/CO pelo suporte computacional.

A Universidade Federal de São João Del Rei-UFSJ por intermédio do Departamento de Ciências Naturais-DCNAT - pela oportunidade única da realização deste trabalho.

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

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS E ÓPTICAS DE POLÍMEROS SEMICONDUTORES

Luiz Cláudio de Carvalho

Dezembro/2004

Orientador: José Luiz Aarestrup Alves

Programa: Multidisciplinar em Física, Química e Neurociências

Neste trabalho, apresentamos um estudo sistemático teórico e experimental das propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas dos polímeros semicondutores: Poli (*para*-fenileno) (PPP), Poli (*para*-fenilenovinileno) (PPV), Poli (2-metoxi-5(2-etilhexil)oxi)-1,4-fenilenovinileno (MEH-PPV) e Poli (2-5-bis((2'-etilhexil)oxi)-1,4-fenilenovinileno) (BEH-PPV). Utilizamos métodos “ab initio” e semi-empíricos tanto de Química Quântica quanto de Física do Estado Sólido para determinar os níveis de energia de um elétron, as estruturas de bandas de energia, as densidades de estados eletrônicos, as densidades de carga, as populações de Mulliken dos orbitais cristalinos e os espectros de absorção óptica. Realizamos medidas de absorção óptica e fotoluminescência destes materiais para a caracterização de suas propriedades ópticas. Comparamos nossos resultados com resultados da literatura.

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

OPTICAL, ELECTRONIC AND STRUCTURAL PROPERTIES OF
SEMICONDUCTOR POLYMERS

Luiz Cláudio de Carvalho

December/2004

Advisor: José Luiz Aarestrup Alves

Program: Multidisciplinary in Physics, Chemistry and Neuroscience

In this work, we present a theoretical and experimental systematic study of the structural, electronic and optical properties of semiconductor polymers: Poly (*para*-phenylene) (PPP), Poly (*para*-phenylenevinylene) (PPV), Poly (2-methoxy-5(2-ethylhexyl)oxy)-1,4-phenylenevinylene (MEH-PPV) and Poly (2-5-bis((2'-ethylhexyl)oxy)-1,4-phenylenevinylene) (BEH-PPV). We use *ab initio* and semiempirical methods of Quantum Chemistry and Solid State Physics to determine the one-electron energy levels, the energy band structures, the electronic density of states, the charge density, the Mulliken's populations of the crystalline orbitals and the optical absorption spectra of these materials. We carry out measurements of optical absorption and photoluminescence of these materials. We compare our results to those of the literature.

Índice

Capítulo 1 – Introdução	1
Capítulo 2 – Polímeros Condutores e Semicondutores	
2.1 - Introdução	3
2.2 - O Primeiro Polímero Condutor: Poliacetileno (CH) _n	4
2.3 - Polímeros Orgânicos Conjugados: Materiais Condutores	7
2.4 - Estrutura Eletrônica de Sistemas - π Conjugados	10
2.4.1 - Sólitons em Polímeros Conjugados	13
2.4.2 - Polaron e Bipolaron em Polímeros Conjugados	14
2.4.3 - Polaron-Éxciton em Polímeros Conjugados	16
2.5 - Polímeros Eletroluminescentes – Segunda Geração de Polímeros	
Condutores	17
2.6 - Aplicações dos Polímeros Condutores	17
2.6.1 - Dispositivos Poliméricos Emissores de Luz PLED's	18
2.6.2 - Funcionamento de um PLED	20
2.7 - PPV, PPV e seus Derivados MEH-PPV e BEH-PPV	21
Capítulo 3 - Métodos Teóricos de Cálculos de Estrutura Eletrônica	
3.1 - Método Hartree Fock	25
3.2 - Teoria do Funcional Densidade	36
3.2.1 - Teoremas de Hohenberg- Kohn	36
3.2.2 - Aproximação de Densidade Local	38
3.2.3 - Orbitais de Kohn-Sham e sua Interpretação	38
3.2.4 - Soluções Auto-consistentes das Equações DFT	42
3.2.5 - O Método de Ondas Planas Aumentadas Linearizado	43
3.4.6 - A Função Dielétrica (DF)	45
3.4.7 - A DFT e os Polímeros	46
3.3 - Método Hückel Simples	48
3.4 - Método Hückel Estendido	49
3.5 - Método Hückel Estendido para Orbitais Cristalinos (EHCO)	57
3.5.1 - O Método Tight - Binding generalizado	58
3.5.2 - Método Hückel Estendido Tight - Binding (EHTB)	60

3.6 - Análise Populacional.....	64
3.7 - Força de Oscilador (“Oscillator Strength”).....	68
3.8 - Auto Consistência na Carga.....	71

Capítulo 4 – Modelos e Parâmetros dos Cálculos Teóricos

4.1 -

6.2.3 - Absorção Óptica do PPP

Capítulo 1

Introdução

Desde a descoberta dos polímeros condutores e semicondutores, no final do século passado, existe um grande interesse de físicos, químicos e engenheiros pelas propriedades mecânicas, elétricas e ópticas destes materiais. A alta estabilidade térmica, a síntese fácil, o baixo custo e a alta eficiência quântica são algumas das propriedades que os tornam importantes para aplicações na indústria eletrônica, na optoeletrônica, na fabricação de dispositivos emissores de luz (LED's), de células fotovoltaicas, e de transistores [1-4]. Devido à descoberta relativamente recente destes materiais, muitas de suas propriedades ainda são desconhecidas na literatura científica, tanto experimental quanto teórica; assim, um dos principais objetivos da ciência dos polímeros é detalhar as propriedades já conhecidas e investigar novas propriedades de modo a ampliar o número de aplicações destes materiais.

Nosso trabalho consiste num estudo detalhado e sistemático das propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas de polímeros semicondutores tais como o poli (*para*-fenileno) (PPP), o poli (*para*-fenilenovinileno) (PPV) e os derivados do PPV, poli(2-metoxi-5-(2-etilhexil)oxi)-1,4-fenilenovinileno) (MEH-PPV) e poli(2-5-bis((2'-etilhexil)oxi)-1,4-fenilenovinileno) (BEH-PPV). Realizamos cálculos destes materiais nas estruturas cristalina e molecular aplicando abordagens teóricas “ab initio” e semi-empíricas, tanto de Química Quântica quanto de Estado Sólido. Concomitantemente a estes cálculos, realizamos experimentos que tornaram possíveis comparações diretas entre alguns resultados teóricos e experimentais.

A metodologia que utilizamos para calcular as propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas baseou-se na montagem de células unitárias e de “clusters” em que

foram empregados os métodos teóricos: i) Hartree-Fock, método “*ab initio*” de química quântica implementado no código computacional GAUSSIAN [5], que utiliza funções bases gaussianas; ii) Hückel Estendido, método semi-empírico de química quântica implementado no código computacional BICON-CEDiT (Extended-Hückel Band Structure and Crystal Electronic Dipole induced Transitions Calculations) [6], que realiza cálculos Tight-Binding; iii) FLAPW (Full Linear Augmented Plane Waves), método “*ab initio*” de estado sólido implementado no código WIEN2k [7] que realiza cálculos utilizando a teoria do funcional densidade (Density Functional Theory) (DFT).

Nos experimentos, utilizamos filmes finos de polímeros preparados por “spincoating” e “drop-casting” a partir de soluções poliméricas em solventes orgânicos e por deposição eletroquímica.

Nossa análise dos resultados é baseada nas geometrias atômicas obtidas por minimização da energia total, nas estruturas de bandas de energia, nas densidades de estados eletrônicos, nas densidades de carga, nas populações de Mulliken dos orbitais cristalinos e nos espectros de absorção óptica calculados pelos diferentes métodos.

A seguir descrevemos a forma como esta dissertação está organizada:

No Capítulo 2, “Polímeros Condutores e Semicondutores”, fazemos uma revisão de conceitos fundamentais necessários para discussões de fenômenos físicos que ocorrem nestes materiais e a importância em várias aplicações industriais e tecnológicas. No Capítulo 3, “Métodos Teóricos de Cálculos de Estrutura Eletrônica”, fazemos uma descrição dos métodos de Química Quântica (Hartree-Fock e Tight-Binding) e Estado Sólido (FLAPW) que foram utilizados em nossos cálculos. No Capítulo 4, “Modelos e parâmetros teóricos”, fazemos uma descrição da metodologia empregada na realização dos cálculos juntamente com detalhes da montagem dos arquivos de entrada, dos parâmetros estruturais, etc. No Capítulo 5, “Experimentos de Absorção Óptica e Fotoluminescência”, descrevemos a preparação das amostras e os experimentos realizados. No Capítulo 6, “Resultados, análises e discussões”, apresentamos e comparamos nossos resultados teóricos e dados experimentais. No Capítulo 7, “Considerações Finais”, relacionamos as principais inferências dos resultados e de suas análises. Finalmente, apresentamos a bibliografia utilizada no trabalho. Nos apêndices relacionamos os programas de computação que elaboramos em linguagem FORTRAN. Esperamos que sejam úteis para quem desejar fazer futuros estudos e análises similares.

Capítulo 2

Polímeros Condutores e Semicondutores

2.1 – Introdução

Polímeros são moléculas (ou macromoléculas) que possuem estruturas longas resultantes do processo químico de polimerização de unidades estruturais menores e idênticas, denominadas monômeros. O termo polímero tem sua origem na língua grega e surgiu da fusão do prefixo “poli” (muitos, vários) com a palavra “mero” (parte), dando um significado de *muitas partes*. Durante o processo de polimerização, a reação entre grupos funcionais de monômeros dá origem a novas moléculas, os polímeros. Este processo é realizado de forma aleatória e resulta em uma mistura de moléculas maiores (macromoléculas) e moléculas menores (oligômeros) que possuem diferentes massas moleculares. Os polímeros, em sua maioria, são compostos por elementos orgânicos tais como carbono e hidrogênio. Em alguns casos, ligados a eles aparecem também oxigênio, nitrogênio e halogênios que compõem a cadeia principal ou as cadeias laterais sob a forma de radicais.

Tradicionalmente, os químicos e os físicos consideravam os polímeros como materiais isolantes. Por esta razão, uma de suas aplicações convencionais limitou-se à de um isolante seguro para o revestimento de condutores metálicos. A surpreendente descoberta de condutividade elétrica no poliacetileno, $(CH)_n$, marcou o início de uma nova geração de polímeros no final do século passado [8]. Este acontecimento ocorreu por volta de 1977 e em outubro de 2000 os cientistas Alan J. Heeger (Universidade da Califórnia – EUA), Alan G. MacDiarmid (Universidade da Pensilvânia – EUA) e

Hideki Shirakawa (Universidade de Tsukuba – Japão) foram agraciados pela Academia Sueca de Ciências com o prêmio Nobel de Química “*pela descoberta e desenvolvimento de polímeros condutores elétricos*” [1]. Hoje, dentre as classes de polímeros constituídos de compostos orgânicos, uma atenção maior está sendo dedicada aos polímeros de compostos orgânicos conjugados pois apresentam propriedades elétricas, ópticas, estruturais e mecânicas de grande interesse. O estudo desta nova classe de compostos, denominada de “polímeros eletrônicos”, tem se revelado altamente interdisciplinar. Do ponto de vista tecnológico, tanto as naturezas condutora e semicondutora quanto as características relacionadas à óptica não linear, tornam estes materiais atrativos para aplicações nas indústrias óptica e optoeletrônica; do ponto de vista fundamental, as excitações físicas não usuais nestes sistemas de muitos corpos tem estimulado um grande número de pesquisas experimentais e teóricas de física e química básicas.

2.2 – O Primeiro Polímero Condutor: Poliacetileno (CH)_n

A realização da primeira síntese do (CH)_n, por Natta e co-autores [1], ocorreu por volta de 1958 com a polimerização do acetileno em hexano ($n = 6$). Apesar do material resultante ser cristalino, era um pó preto, instável ao ar e insolúvel. Em consequência deste fato, por muitos anos o (CH)_n, semicondutor com grande “gap” de energia, permaneceu de interesse somente para espectroscopistas e teóricos. No entanto, alguns grupos de pesquisas conseguiram obter condutividades variando entre 10^{-8} e 10^{-2} Scm⁻¹ expondo pequenas esferas deste material, na forma compactada (pó), ao ataque de vários ácidos e bases [9].

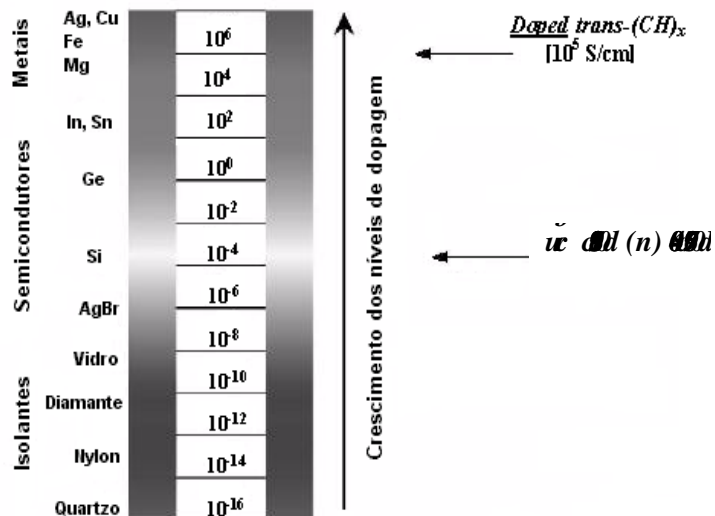
Entre estes grupos, Shirakawa e colaboradores realizaram em 1974 experimentos em que foram obtidas duas formas de isômeros do (CH)_n, o “all”- *cis*-poliacetileno e o “all”- *trans*-poliacetileno (Figura 2.1). Estes materiais de cor avermelhada e prateada, respectivamente, apresentavam diferenças significativas em suas condutividades. No “all”- *cis*-poliacetileno ela variava entre 10^{-8} e 10^{-7} Scm⁻¹ e no “all”- *trans*-poliacetileno, entre 10^{-3} e 10^{-2} Scm⁻¹. Na forma *cis* o (CH)_n apresentava uma instabilidade no ar na temperatura ambiente, e uma condutividade pequena; na forma *trans*, tornou-se mais atrativo para pesquisas por possuir uma condutividade maior.

(a)

(b)

Figura 2.1: Poliacetileno (a) configuração *trans* e b) configuração *cis*.

Alguns anos depois (1977) Heeger, Shirakawa e MacDiarmid provocaram uma grande revolução na idéia de condução elétrica em polímeros. Doparam o $(CH)_n$ por oxidação com vapor de cloro, bromo ou iodo e obtiveram uma condutividade que foi aumentada em cerca de sete ordens de grandeza em relação ao $(CH)_n$ em sua forma não dopada (puro). Em consequência a estes acontecimentos, um aumento significativo nas pesquisas possibilitou obter valores da condutividade próximos aos valores da condutividade do cobre [10], tornando o $(CH)_n$ o primeiro polímero condutor de caráter metálico (Figura 2.2). Contudo as propriedades do $(CH)_n$ como insolubilidade, alto ponto de fusão e a instabilidade no ar, devida à umidade e à oxidação, até hoje desfavorecem muito suas aplicações; surgiu, então, uma busca constante de outros polímeros conjugados mais estáveis, mais solúveis e com propriedade de condução semelhante à do $(CH)_n$.



Atualmente, a classe dos polímeros conjugados foi expandida consideravelmente (Figura 2.3); muitos materiais foram descobertos que apresentam propriedades de interesse para uma ampla faixa de aplicações [2].

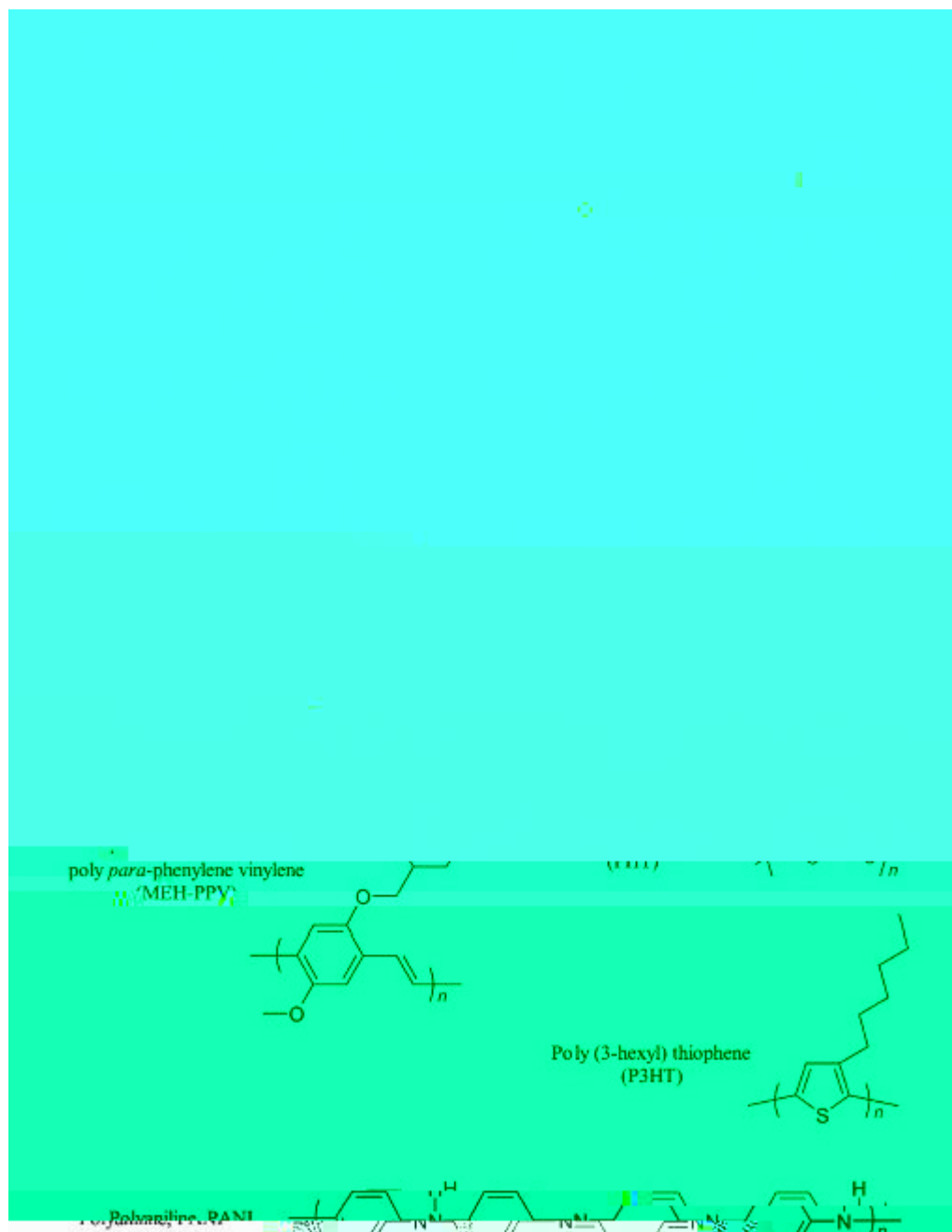


Figura 2.3: Estruturas moleculares de alguns polímeros conjugados [12].

2.3 - Polímeros Orgânicos Conjugados - Materiais Condutores

Uma das propriedades-chave dos polímeros orgânicos conjugados é a presença de ligações duplas conjugadas ao longo da estrutura da cadeia. No $(CH)_n$, o mais simples polímero orgânico conjugado, as ligações entre os átomos de carbono são simples e duplas, alternadamente. Se separarmos os elétrons do “core” (mais próximos ao núcleo) dos elétrons que participam das ligações (elétrons de valência), podemos distinguir dois tipos de elétrons: os elétrons “sigma” (σ) e os elétrons “pi” (π). Nos polímeros conjugados, constituídos essencialmente de átomos de carbono hibridizados na forma sp^2 (Figura 2.4b), a ligação simples, é uma ligação covalente e localizada, denominada ligação σ . A ligação dupla é constituída por duas ligações, uma ligação covalente σ e uma ligação covalente π . A ligação covalente π é menos localizada e participam dela os elétrons π . As ligações σ unem os átomos de carbono a dois outros carbonos e a um átomo de hidrogênio. São formadas pela combinação linear dos três orbitais atômicos $2s$, $2p_x$ e $2p_y$ de cada átomo de carbono.

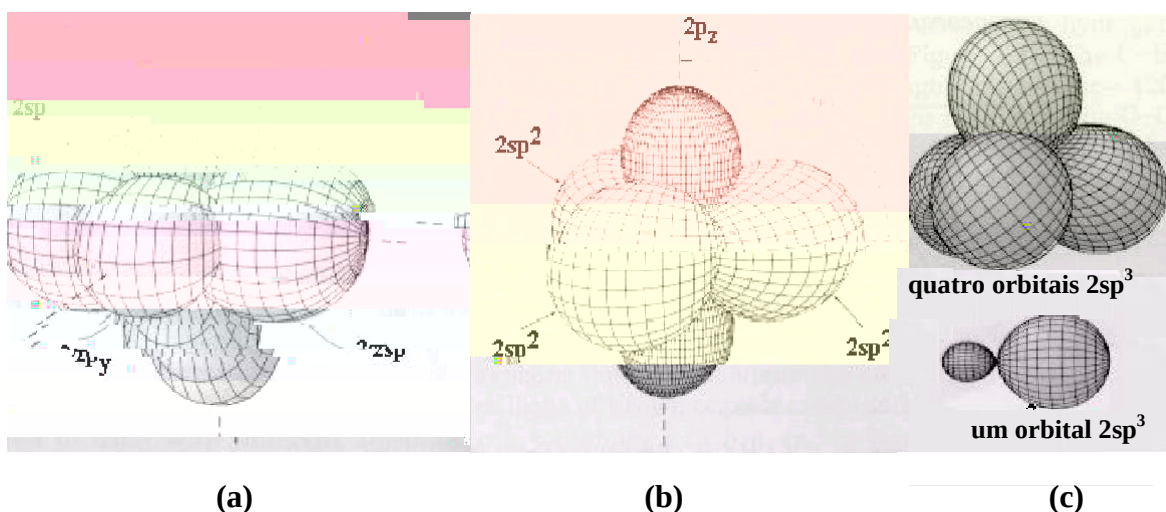


Figura 2.4: Representação espacial do carbono hibridizado com número quântico $n = 2$. (a) hibridização sp , (b) hibridização sp^2 e (c) hibridização sp^3 . Em cada superfície a densidade eletrônica é constante.

Estas ligações também chamadas de ligações σ hibridizadas sp^2 apresentam uma simetria axial em relação ao eixo que passa pelos átomos de carbono ligantes adjacentes. Já as ligações π são formadas pela superposição lateral dos orbitais atômicos $2p_z$ perpendiculares ao plano da molécula [13].

Nos polímeros orgânicos conjugados, o chamado comprimento de conjugação tem uma grande influência em suas propriedades. O comprimento de conjugação ou tamanho de um seguimento “n”, é definido como o número de repetições não interrompidas de ligações simples e duplas que se alternam ao longo da molécula. Em um sistema polimérico, por exemplo, na fase cristalina, suas cadeias poliméricas apresentam diversos comprimentos de conjugação. O comprimento efetivo da conjugação é um valor médio de uma distribuição aleatória de seguimentos com diferentes tamanhos de conjugação [14]. Na maioria das vezes, esta distribuição é determinada por defeitos químicos, como impurezas ou por torções conformacionais da molécula conjugada.

Estas moléculas conjugadas são denominadas sistemas- π conjugados. O benzeno (C_6H_6) é um exemplo de sistema- π conjugado. Sua estrutura eletrônica é indicada na (Figura 2.5). Os átomos de carbono no benzeno formam um anel de átomos unidos pelos orbitais moleculares σ (Figura 2.5c). O orbital p_z de cada átomo de carbono (Figura 2.5a), com apenas um elétron, pode se superpor aos orbitais p_z dos outros átomos de carbono adjacentes, formando os orbitais moleculares de simetria π (Figura 2.5b). Nos sistemas- π conjugados, os elétrons π dos orbitais p_z que se superpõem apresentam uma característica muito interessante. Estes elétrons são de valência e não participam das ligações localizadas σ (a hibridação destes compostos é do tipo sp^2). Por esta razão, estão praticamente livres para moverem-se por todo o segmento conjugado. Não são totalmente localizados em uma determinada região, como são os elétrons que pertencem às ligações σ . Uma nuvem eletrônica, representando os elétrons π e sua densidade de probabilidade, é distribuída uniformemente e perpendicular ao plano dos átomos de carbono (Figura 2.5b). Desta forma, sistemas- π conjugados apresentam seus elétrons π não localizados (deslocalizados) ao longo do seguimento conjugado [15].

Assim, quando estamos lidando com um sistema completamente planar, C_6H_6 por exemplo, existe uma distinção entre os orbitais π (anti-simétricos em relação ao plano da cadeia) e os orbitais σ (orbitais simétricos) (Figura 2.5). A forma como estes orbitais moleculares se organizam durante o processo de polimerização determina a estrutura eletrônica e conseqüentemente as propriedades elétricas do polímero.

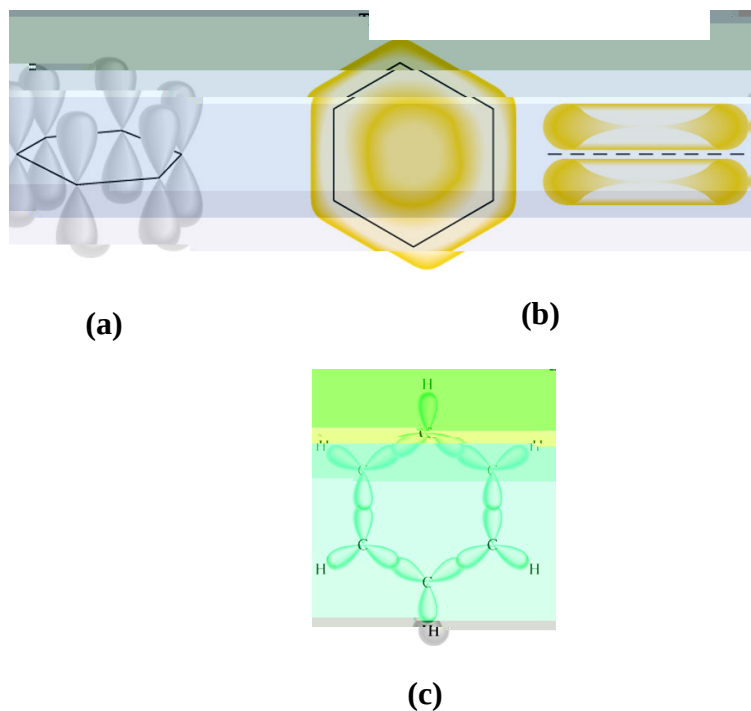


Figura 2.5: Estrutura eletrônica do benzeno. (a) Orbitais π dos carbonos. A superposição destes orbitais formam as ligações π . (b) Superposição dos orbitais π (visão da parte superior e lateral). (c) Ligações σ entre os átomos de carbono e carbono-hidrogênio

As propriedades elétricas e ópticas dos polímeros condutores tem sua maior contribuição em sua natureza conjugada. No entanto, a propriedade de conjugação não é suficiente para garantir que o polímero seja um material condutor. Além desta propriedade – e é isto que os dopantes fazem – portadores de carga na forma de elétrons “extras” ou buracos têm que ser injetados no material. Quando um buraco é preenchido por um elétron que “pulou” de uma posição vizinha na rede, cria-se um novo buraco em outro local da rede permitindo o movimento de cargas por longas distâncias no material.

Em muitos materiais, tais como cristais, polímeros ou cristais líquidos as propriedades macroscópicas geralmente são altamente anisotrópicas. O diamante, o grafite e o poliacetileno $(CH)_n$ são três compostos simples de carbono. Eles podem ser considerados como formas tridimensional, bidimensional e unidimensional de materiais carbonosos, respectivamente (Figura 2.6). Outra forma em que o carbono pode se apresentar foi descoberta em 1985, denominada “Buckminsterfullerene” (fulereno), que

atualmente tem aplicações na indústria de baterias, fotocondutores, lubrificantes, na medicina, etc. [16]. O diamante e o grafite são modificações de carbono puro, enquanto que o $(CH)_n$ possui um hidrogênio ligado a cada átomo de carbono.

O diamante possui somente ligações σ , é um isolante e sua alta simetria contribui para suas propriedades isotrópicas. O grafite e o $(CH)_n$ possuem elétrons π móveis e são, na forma dopada, condutores metálicos altamente anisotrópicos. No grafite a condutividade é cerca de 10^6 vezesli

característica é a quebra da degenerescência dos níveis de energia, e a formação de faixas quase contínuas de níveis de energias permitidas denominadas bandas de energia. As estruturas de bandas de energia em um sólido dependem da natureza das ligações químicas e das distâncias interatômicas. Cada uma delas representa um número de estados eletrônicos permitidos da ordem do número de átomos no material. O nível de energia mais alto ocupado representa o topo da banda de valência, também denominado de nível de Fermi. Já o nível mais baixo desocupado representa o fundo da banda de condução. A diferença entre estes dois níveis de energias permitidas (banda de valência e de condução), representa a região de energia proibida ou “gap” de energia. Esta é uma região de acesso proibido aos elétrons. Em um material, a condutividade está relacionada com o preenchimento das bandas de valência e de condução. De acordo com a ocupação eletrônica e da energia do “gap”, os materiais são classificados como isolantes, semicondutores ou condutores (Figura 2.7).



Figura 2.7: Estruturas de bandas de materiais isolante, semicondutor e metálico [1].

A estrutura eletrônica de polímeros conjugados descrita pelo modelo SSH (Su, Schrieffer e Heeger) [17,18] envolve uma aproximação “tight-binding” em que os elétrons π estão acoplados a distorções da estrutura do polímero por meio de interações elétron-fónon. Neste modelo, foto-excitações através do “gap” de energia podem gerar excitações não-lineares, sólitons (em sistemas com estado fundamental degenerado), polarons e bipolarons [19]. Na estrutura do $(CH)_n$ (Figura 2.1a) cada carbono contribui com um único elétron p_z para a banda π . Por esta razão, a banda π deveria ser semi preenchida; uma única cadeia de poliacetileno neutra, deveria ser um metal unidimensional com os elétrons podendo mover-se livremente ao longo da cadeia. No entanto, estudos experimentais mostram claramente que o poliacetileno no estado neutro

é um semicondutor com um “gap” de energia de aproximadamente 1,5 eV [12]. Peierls, há muitos anos [12], mostrou que metais unidimensionais são instáveis com relação a distorções estruturais. Um “gap” de energia é aberto no nível de Fermi e o material torna-se um semicondutor.

Em sistemas π -conjugados, a ausência de degenerescência no estado fundamental faz com que as relaxações estruturais no estado excitado conduzam à formação de “polarons”, “bipolarons” e “éxcitons” neutros. Na classe de polímeros condutores PPV, há oito átomos de carbono em seu monômero e sua banda π é dividida em oito sub-bandas. Já que cada banda pode possuir somente dois elétrons, as quatro sub-bandas π com menor energia são preenchidas e as outras quatro sub-bandas π^* são vazias. Kirova *et al.*[20] fizeram um tratamento da estrutura de bandas do PPV com um Hamiltoniano “tight-binding”, usando valores padrões para as integrais de “hopping”. Analisando a estrutura de bandas (Figura 2.8) encontraram algumas características importantes. Seis das sub-bandas (três ocupadas e três desocupadas), denominadas de d e d^* , são largas e a função de onda correspondente é deslocalizada ao longo da cadeia, ao passo que, as outras duas sub-bandas, denominadas de l e l^* (uma ocupada e outra desocupada), são estreitas e correspondem a funções de onda com amplitudes que são localizadas no anel de fenil. Elas são derivadas de dois estados do anel de fenil cujas funções de onda possuem nodos nos sítios de ligação *para*, isto é, 1 e 8 (Figura 2.8). Como resultado, estes estados não participam do “hopping” e as sub-bandas não adquirem a dispersão resultante; ao contrário, as sub-bandas deslocalizadas d e d^* possuem uma dispersão relativamente alta ($\sim 1,7$ eV), indicando grande deslocalização sobre o anel e os estados dímeros.

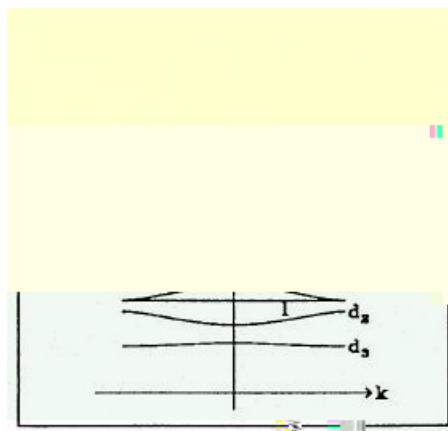
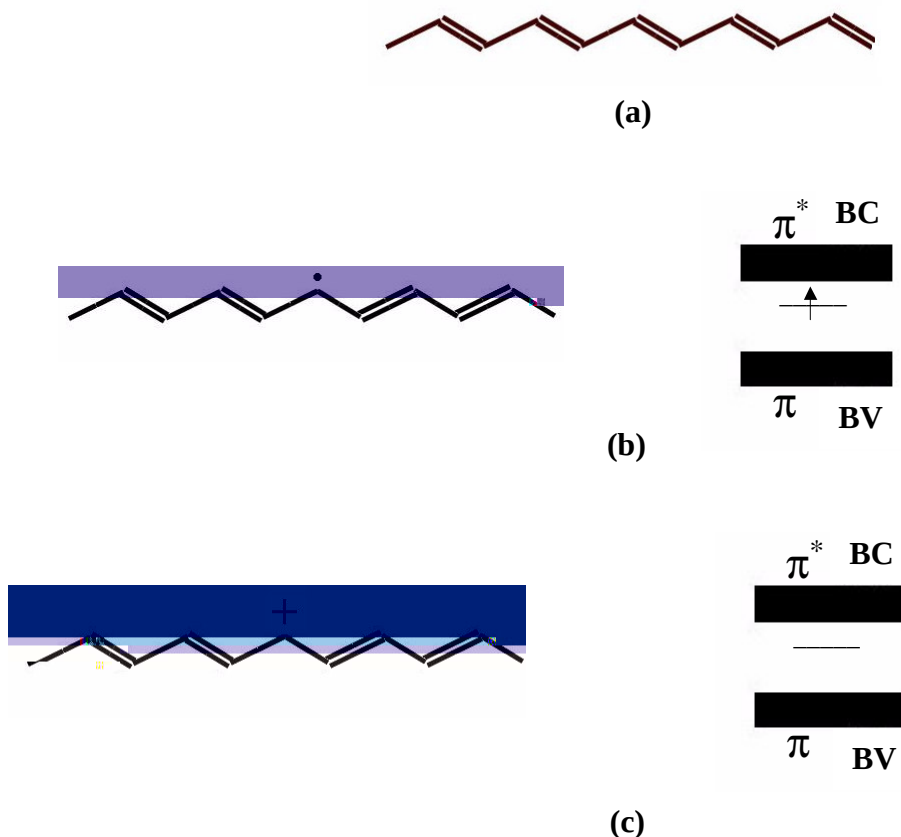


Figura 2.8: Estrutura eletrônica do PPV. As letras d indicam estados não localizados e l estados localizados π e π^* [12]

2.4.1 – “Sólitos” em Polímeros Conjugados

O armazenamento de carga em uma cadeia polimérica conduz a uma relaxação estrutural localizada ao redor da carga. Este efeito, também denominado de “sóliton” consiste na separação da alternância das conjugações nos dois sentidos da cadeia; por exemplo, em um oligômero de poliacetileno com um número ímpar de unidades temos dois sentidos para a conjugação (Figura 2.9a). Cálculos mostram que esta relaxação nas vizinhanças é deslocalizada e estende-se sobre cerca de sete átomos de carbono. A propagação deste defeito na cadeia possui muito dos atributos de uma onda solitária, daí o nome sóliton. O “sóliton” tem um estado quântico de defeito de caráter p_z , não ligante, situado no meio do “gap” de energia [17]. O defeito neutro, S^0 , (Figura 2.9b) é simplesmente ocupado, com spin $1/2$. Removendo este elétron desemparelhado, temos um nível de defeito vazio (defeito S^+) (Figura 2.9c) com spin 0 e carga +e. Por outro lado, adicionando um elétron para preencher o orbital $2p_z$ característico do defeito do carbono, obtém-se o (defeito S^-) com spin 0 e carga -e (Figura 2.9d). Um “anti-sóliton” é considerado como a reversão do sentido da alternância de conjugação provocado pelo “sóliton”. Geralmente, os “sólitos” e “anti-solitons” são criados por foto-excitação.



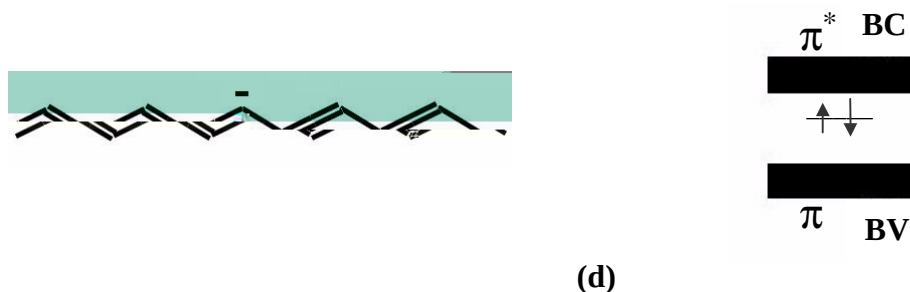


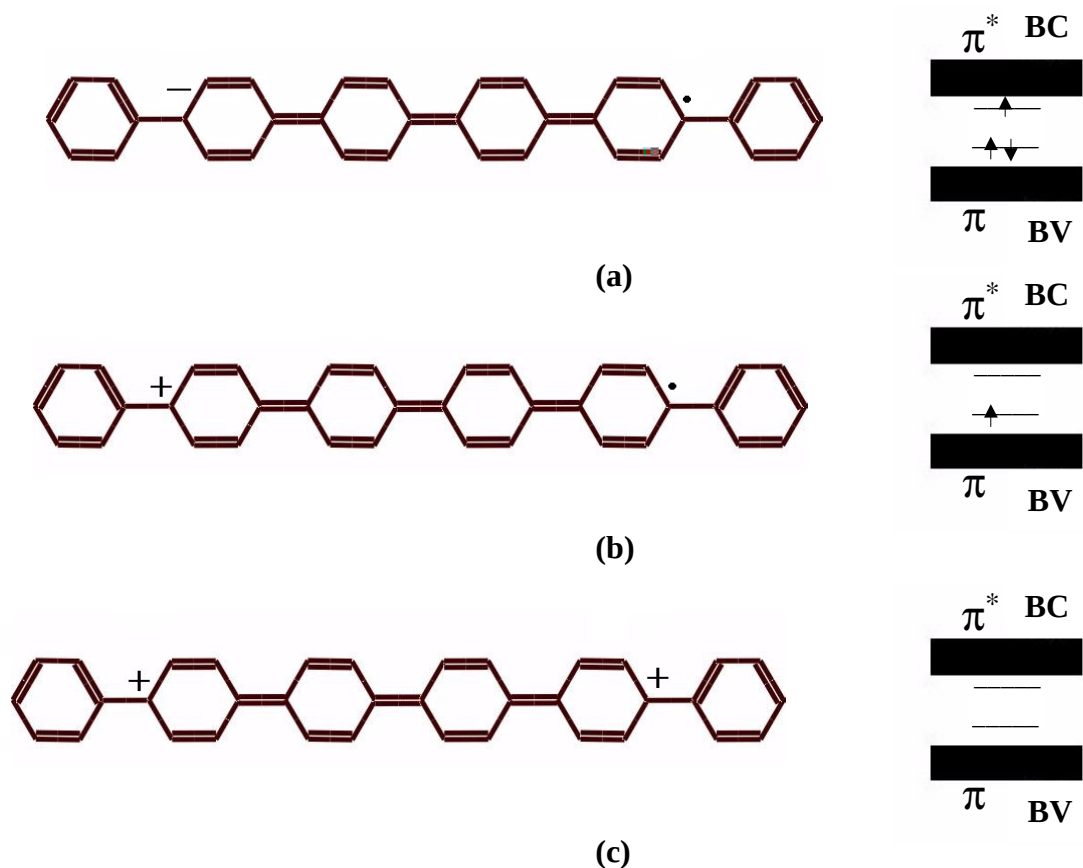
Figura 2.9: Representação dos vários tipos de “sólitons” que podem ocorrer em uma cadeia polimérica com estado fundamental degenerado. (a) Estrutura molecular do *trans*-poliacetileno com um número ímpar de unidades. (b) “soliton” neutro (S^0) no *trans*-poliacetileno juntamente com sua representação energética. π BV (banda de valência), π^* BC (banda de condução). O ponto representa um elétron desemparelhado. (c) “soliton” positivo (S^+) no *trans*-poliacetileno. (d) “soliton” negativo no *trans*-poliacetileno.

2.4.2 – “Polaron” e “Bipolaron” em Polímeros Conjugados

A maioria dos polímeros conjugados não possui estado fundamental degenerado. Para estes sistemas, há um sentido preferido para a conjugação das ligações no estado fundamental. Por exemplo, para o poli (para-fenileno) (PPP), o estado fundamental possui uma única geometria, a forma benzenóide, enquanto a forma quinóide possui energia mais alta [21,22]. Quando um elétron é retirado de um átomo de carbono na estrutura do PPP, há uma transição deste sítio da forma benzenóide para a estrutura quinóide (devido à retirada de um elétron π). Contudo, como a estrutura na forma quinóide possui energia mais alta, é menos estável e após algumas unidades (anéis de fenil), ocorre novamente uma troca da forma quinóide para a forma benzenóide, por razões de minimização de energia (Figura 2.10b). Na unidade da estrutura onde há a troca para a configuração benzenóide surge um elétron desemparelhado. O sítio do carbono carregado positivamente é similar a um “sóliton” vazio (estado S^+), ao passo que o sítio do carbono onde se localiza o elétron desemparelhado é semelhante a um “sóliton” neutro (S^0). Com a interação das funções de onda destes estados de “sóliton”, o estado de “sóliton” situado no meio do “gap” de energia dá lugar a dois níveis localizados próximos às bandas de valência e de condução. Isto é denominado “polaron” positivo (P^+) com carga $+e$ e spin $1/2$. Há também “polaron” negativo (P^-) (Figura 2.10a) que pode ser explicado da mesma forma: um elétron injetado no átomo

de carbono preenche o orbital $2p_z$ e novamente a configuração é trocada em alguns anéis da rede. O retorno para a estrutura benzenóide, energeticamente mais baixa, resulta em um elétron desemparelhado. A carga deste “polaron” é $-e$ e o spin $1/2$.

No PPP, a remoção de um elétron desemparelhado de um “polaron” positivo “custa” menos energia do que criar um segundo “polaron” na mesma cadeia. Esta quase-partícula duplamente carregada é denominada de “bipolaron” (BP^{++}) (Figura 2.10c). O “bipolaron” negativo (BP^{-}) (Figura 2.10d) é criado pela adição de outro elétron a um “polaron” negativo. Os “polarons” ou “bipolarons” podem ser os condutores de carga dominantes; eles dependem da estrutura química do polímero determinando a força de acoplamento entre elétron-elétron e elétron-fónon. Os “polarons” também podem existir em sistemas de estado fundamental degenerado mas “sólitons” não podem existir em sistemas de estado fundamental não degenerado. Se o acoplamento entre cadeias for levado em consideração, outra quase-partícula denominada dímero π (PD^{++} , PD^{-}) será resultante das interações entre “polarons” igualmente carregados em cadeias distintas. A interação de dois “polarons” carregados com cargas contrárias em cadeias diferentes pode conduzir a um “par-polaron”.



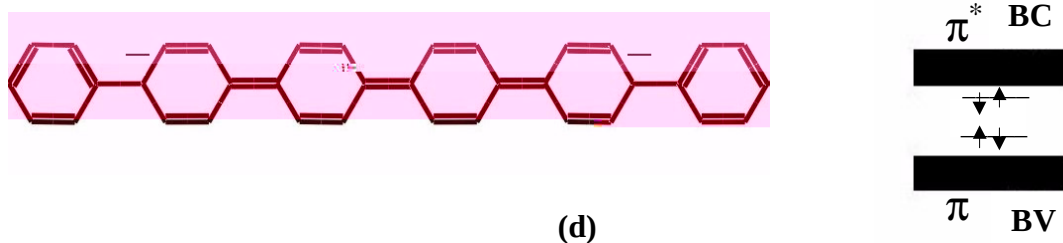


Figura. 2.10: Representação de “polaron” e “bipolarons” numa cadeia de PPP. (a) Um “polaron” negativo (P^-) juntamente com sua representação energética. O ponto representa um elétron desemparelhado. π BV (banda de valência), π^* BC (banda de condução). (b) Um “polaron” positivo (P^+). (c) Um “bipolaron” positivo (BP^{++}) e (d) Um “bipolaron” negativo (BP^{--})

2.4.3 – “Polaron-Éxciton” em Polímeros Conjugados

A ocupação dos níveis mais baixo e mais alto do “polaron” com elétrons de spins anti-paralelos ou paralelos conduzem a um “éxciton” singlete ou tripleto, respectivamente (Figura 2.11). Esta ocupação é causada por foto-excitação de um elétron da banda de valência para a banda de condução com subsequente auto-armadilhamento por relaxação da rede e atração coulombiana. Nos cristais, o “polaron-éxciton” pode ser considerado como um par elétron-buraco ligado e ser classificado como “éxciton” de Frenkel, caso esteja localizado sobre uma unidade, ou como “éxciton” de Wannier-Mott, se ele estender sobre muitas unidades moleculares. O caso intermediário, em que o “éxciton” estende sobre algumas unidades moleculares adjacentes, é denominado um “éxciton” de transferência de carga [9]. No entanto, em semicondutores tradicionais tridimensionais, o “éxciton” está ligado ao sistema apenas por atração coulombiana, ao passo que em polímeros conjugados, as relaxações da rede fortalecem consideravelmente as ligações. Os “éxcitons” são móveis, podem “tunelar” (requerendo um sobreposição direta das funções de onda inicial e final) ou serem transferidos pelo processo de ressonância de dipolo-dipolo conhecido como transferência de Förster [9,26]. Uma vez que a transição de um nível superior para um inferior é permitida por interação de dipolo, “éxcitons” singletos podem combinar-se radiativamente pela emissão de luz em forma de fluorescência que é a fonte de luz de um dispositivo LED. Podem também se combinar não radiativamente através da emissão de fónons. Os “éxcitons” podem ser armadilhados ou se auto-armadilharem passando por uma relaxação de energia ou por um processo de armadilhamento em outros centros de defeitos. Na transição proibida por dipolo a emissão de luz do estado

tripleto mais baixo é denominado de fosforescência. Finalmente, um “éxciton” pode se dissociar em um par “polaron”(PP) .

2.5 - Polímeros Eletroluminescentes – Segunda Geração de Polímeros Condutores

Recentemente, polímeros com alto grau de pureza tornaram-se viáveis, permitindo que grande quantidade de dispositivos semicondutores sejam investigados. Em particular, os LED's poliméricos têm mostrado características atrativas, entre elas podemos citar sua geração eficiente de luz tornando-os um grande potencial para a comercialização. A grande vantagem destes materiais é a utilização de filmes poliméricos que os tornam materiais de baixo custo e processamento rápido.

O Poli(para-fenilenovinileno) (PPV) foi o primeiro polímero conjugado usado como camada em um dispositivo semicondutor. Estas novas descobertas em polímeros condutores contribuíram para um grande avanço na ciência dos polímeros. Eles foram denominados de “segunda geração dos polímeros condutores”.

2.6 – Aplicações dos Polímeros Condutores

O principal interesse na comercialização de materiais fabricados com polímeros condutores é o seu uso em manufaturas de baixo custo. “Displays” de luz e circuitos integrados, por exemplo, poderiam ser fabricados usando técnicas simples em que o custo destes materiais se tornaria muito baixo. Atualmente, os avanços tecnológicos vêm se tornando uma realidade. Alguns exemplos podem ilustrar o efeito causado na indústria óptica e eletrônica pelo trabalho de Heeger, Shirakawa e MacDiarmid [1]:

- [1] Usada a fórmula $T_d(c)T_j - T''^2 = 0$ $T_d(i)T_j - T''^2 = 0$ $T_c T_j$

- *Poli (etileno-dioxitiofeno)(PEDOT)*: Dopado com ácido poli(estireno-sulfônico) é utilizado como material injetor de “buracos” em dispositivos poliméricos emissores de luz (PLED’s).
- *Poli (fenileno-vinilideno)*: Seus derivados são usados como camada emissora em todas as cores nas matrizes de displays de vídeos.
- *Politiofeno*: Seus derivados são promissores para o uso em transistores de efeito de campo (FET).
- *Polipirrol*: Usado como uma camada fina e ativa em sensores.

Outras aplicações possíveis dos polímeros condutores inclui supercapacitores e capacitores eletrolíticos. Em “displays”, geralmente estes materiais não são tão eficientes quanto os “displays convencionais devido aos “dopantes” necessitarem de tempo para “entrar” ou “sair” do polímero; mas já é o suficiente para muitas aplicações [1].

2.6.1 – Dispositivos Poliméricos Emissores de Luz – PLED’s

A eletroluminescência em polímeros (PLED’s) foi noticiada pela primeira vez em 1990 [21], três décadas após o surgimento dos primeiros LED’s convencionais com emissão de luz na região do vermelho. Neste período, um grande avanço nas pesquisas e tecnologia proporcionaram a descoberta de outros materiais com um melhor desempenho e emissão nas faixas do verde, amarelo e recentemente no azul. Atualmente, os PLED’s também já apresentam uma grande evolução em seu desenvolvimento (Figura 2.12).

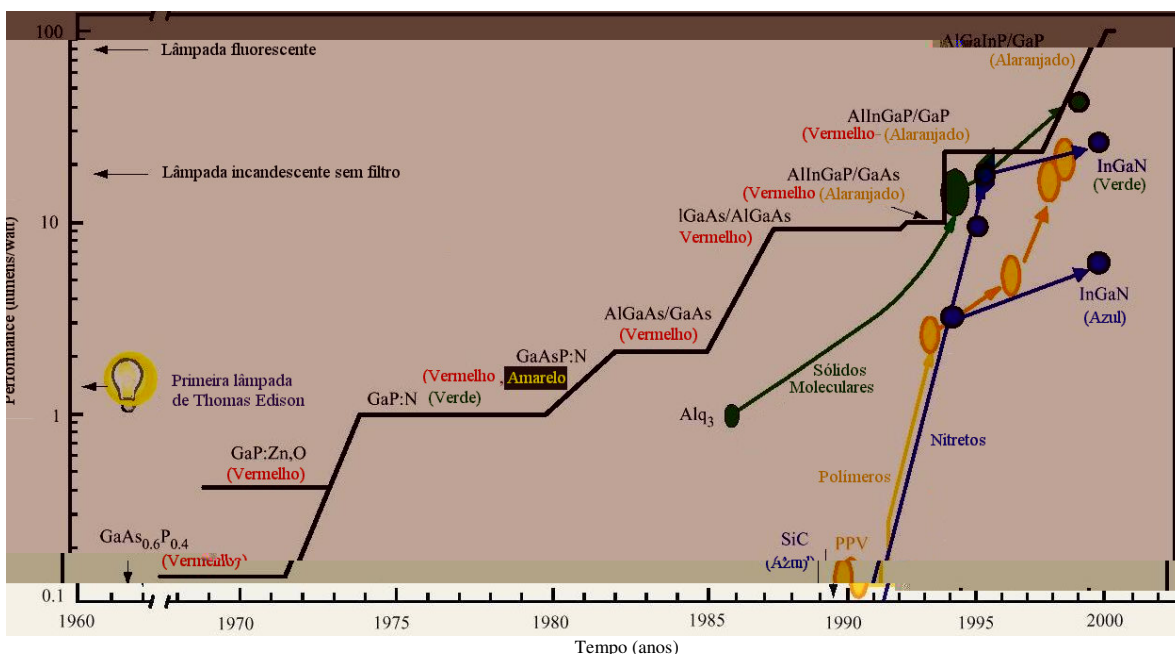


Figura 2.12: Evolução da performance de LED’s/PLED’s [23]

Em um PLED cuja camada polimérica é o PPV, o ITO (óxido de estanho e índio) funciona como um eletrodo transparente e permite a passagem da luz que é gerada dentro do diodo (Figura 2.13). O eletrodo situado na parte superior é constituído de um material evaporado termodinamicamente. Diodos deste tipo podem ser fabricados rapidamente pelo processamento de solução de um polímero semiconductor sobre um substrato de vidro coberto com ITO. Mesmo que a espessura do filme polimérico não seja maior do que 100 nm o processamento por “spin-coating” (técnica de obtenção de filmes finos em que o substrato é fixado sobre um “spinner” cuja rotação varia em torno de 1000 rpm) tem demonstrado ser capaz de produzir camadas espessas altamente uniformes. Os eletrodos são escolhidos de forma a facilitar a injeção de carga dentro do material. O ITO tem uma função trabalho relativamente alta podendo ser utilizado como um eletrodo injetor de buracos, enquanto que metais Al, Mg ou Ca possuem função trabalho baixa e são usados como eletrodos injetores de elétrons (Figura 2.14).

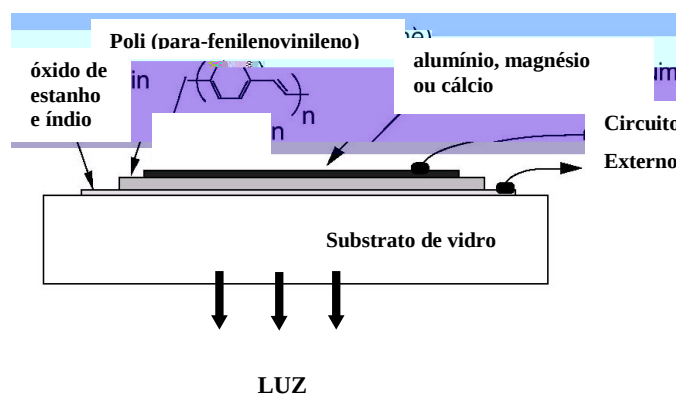


Figura 2.13: Estrutura de um dispositivo PLED.

Os níveis de eficiência dos primeiros PLED's de PPV fabricados com eletrodos negativos de Al foram relativamente baixos: 10^{-4} fótons gerados dentro do dispositivo por elétron injetado [2] (uma eficiência quântica de 0,01%). Nos últimos 5 anos estes valores vêm sendo elevados em consequência de um melhor entendimento do funcionamento destes dispositivos. O uso de eletrodos negativos com função trabalho baixa mostrou uma melhora na eficiência dos PLED's. Uma outra abordagem usada há poucos anos que também contribuiu para o aumento da eficiência foi o uso de copolímeros baseados em PPV [24]. Mais recentemente, usando copolímeros de PPV foram obtidas eficiências altas na região do verde no espectro.

2.6.2 – Funcionamento de um PLED

Um esquema do diagrama dos níveis de energia para um PLED fabricado com PPV, sob uma diferença de potencial, é mostrado na (Figura 2.14). Um PLED opera com a injeção de elétrons e buracos pelos eletrodos negativo e positivo, respectivamente. Os elétrons e buracos recombina-se dentro do filme do polímero e formam um estado ligado excitado e neutro denominado “éxciton”. Os “éxcitons”

concentram-se mais localizados em polímeros conjugados do que em semicondutores tridimensionais, uma vez que nos primeiros eles estão confinados

elétrons e buracos, uma captura eficiente de elétrons e buracos dentro da cadeia ou camada polimérica, fortes transições radiativas para “éxcitons” singletos e finalmente um acoplamento eficiente destes “éxcitons” aos estados de fónons permitidos no dispositivo [25].

2.7 – PPP, PPV e seus Derivados MEH-PPV e BEH-PPV

Uma grande parte da química orgânica e macromolecular basea-se na funcionalização química do benzeno. As unidades de benzeno funcionam como “blocos” para vários polímeros. Os materiais aromáticos baseados em benzeno representam uma sub-classe de estruturas π -conjugadas. Apesar de algumas dificuldades relacionadas à síntese de estruturas bem definidas, pesquisadores tanto acadêmicos quanto industriais apresentam constante interesse nestes materiais do tipo fenileno.

- *Poli (para-fenileno) (PPP)*: Este polímero constitui o protótipo dos principais polímeros eletroluminescentes. Seus filmes apresentam uma cor marrom escura e fluorescência máxima no azul; a sua estrutura molecular consiste de unidades monoméricas ligadas umas às outras nas posições 1, 4 (*para*) (Figura 2.15). Suas propriedades químicas e físicas, entre elas a estabilidade térmica, são importantes para várias aplicações. Todavia, o PPP é um material insolúvel e foi considerado até recentemente um material “intratável”.

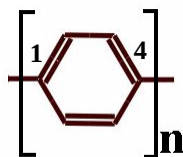


Figura 2.15: Monômero de PPP.

A ausência de solubilidade e fusibilidade não permitiu a caracterização e o processamento do PPP, além disto, impediu por muito tempo qualquer desenvolvimento comercial de polímeros [26]. A síntese do PPP por oxidação química do benzeno foi investigada na década de 50 e como no caso do poliacetileno, um pó preto, não identificado, foi obtido. Dez anos mais tarde, por volta do ano de 1960, o PPP foi

caracterizado e diferentes rotas para sua preparação foram descritas. [9] Da mesma forma, a oxidação eletroquímica do benzeno foi investigada nos anos de 1960. A formação de um pó preto, novamente foi observada, mas somente mais tarde foi compreendido que naquele pó preto o benzeno já estava polimerizado.

- *Poli (para-fenileno vinileno) (PPV)*: O interesse neste material, data do ano de 1990 com a descoberta de eletroluminescência nos polímeros conjugados. Sua estrutura eletrônica é uma das mais simples dentre os polímeros que possuem o estado fundamental não degenerado. Do ponto de vista molecular, o PPV pode ser considerado um copolímero de unidades de poliacetileno e PPP se alternando na cadeia polimérica, (Figura 2.16). Considerado um dos polímeros de processamento mais barato, o PPV é altamente fluorescente e possui uma cor amarelo brilhante. Sua emissão máxima encontra-se na região do amarelo-esverdeado do espectro visível. Da mesma forma que o PPP, a primeira síntese do PPV foi descrita por volta do ano de 1960, mas o material final obtido era insolúvel, infusível e difícil de ser processado.

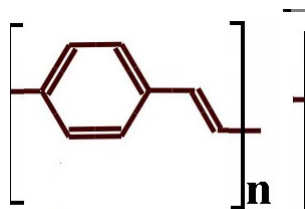


Figura 2.16: Monômero de PPV.

Com o passar do tempo, as técnicas foram sendo modificadas e aperfeiçoadas. Hoje, rotas de síntese têm sido desenvolvidas, permitindo a conversão térmica de uma grande variedade de precursores solúveis em PPV. Soluções processadas de PPV formam excelentes filmes transparentes quando moldados ou preparados por “spin-coating”. Outras técnicas, como Langmuir-Blodgett [27], têm sido muito usadas por pesquisadores experimentais para a deposição de filmes finos de PPV. Na literatura, há um grande número de outras rotas de processamento deste material mas o tempo de vida e a eficiência dos dispositivos resultantes variam consideravelmente.

- *Derivados do PPV:* Polímeros conjugados geralmente tem a característica de serem propensos a aquisição de agregados (radicais) devido a sua grande deslocalização π . LED's fabricados por derivados do PPV foram noticiados primeiramente por Heeger e Braun em Santa Bárbara – EUA [25]. A solubilidade destes materiais resulta da presença de cadeias longas de grupos alquil que fornecem alguma mobilidade conformacional para as cadeias poliméricas. Como uma consequência, os materiais tendem a ter temperaturas de transições vítreas mais baixas em relação ao próprio PPV. Derivados do PPV com longas cadeias alquoxi ou dialquoxi dissolvem em solventes orgânicos convencionais tais como clorofórmio, tolueno e tetrahidrofurano (THF) [25] e seus espectros de emissão e absorção são deslocados para o vermelho em relação ao PPV. Nestes derivados, a eletroluminescência e fluorescência quânticas produzidas são maiores do que para o PPV original, e esta característica pode ser uma consequência dos radicais alquil e alquoxi que isolam as cadeias entre si no material. Dentre os derivados do PPV, o poli[2-metoxi-5-(2-etilhexiloxi)-1,4-fenileno vinileno] (MEH-PPV) (Figura 2.17) é um dos mais estudados. Ele possui uma cor vermelho-alaranjada brilhante e quando “sanduichado” em um LED (entre o ITO e o Ca) atinge uma eficiência de 1% [25].

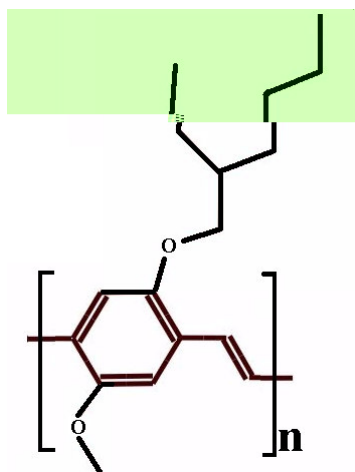


Figura 2.17: Monômero de MEH-PPV.

Alguns pesquisadores acreditam que sua alta solubilidade pode ser uma consequência das ramificações de suas cadeias laterais. Juntamente com o MEH-PPV, fazemos em nosso trabalho um estudo do poli[2,5-bis(2'-etilhexiloxi)-1,4-fenileno vinileno] (BEH-

PPV), derivado do PPV (Figura 2.18). Este material possui muitas características semelhantes às do MEH-PPV, alta solubilidade, estabilidade térmica e também possui uma cor vermelho-alaranjada.

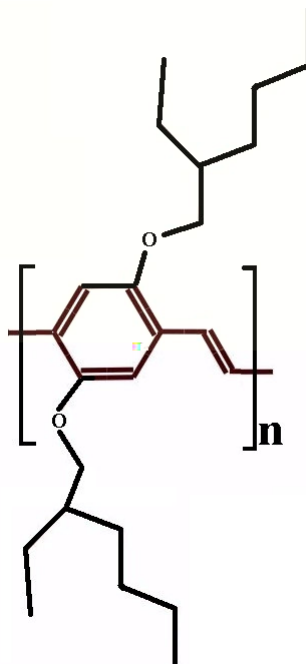


Figura 2.18: Monômero de BEH-PPV.

O efeito na eficiência da eletroluminescência provocado pelo comprimento e pelas ramificações dos radicais nestes polímeros tem sido investigado por vários grupos de pesquisas [111] e a eficiência passa por um máximo com o aumento do tamanho do radical.[26]

Capítulo 3

Métodos Teóricos de Cálculos de Estrutura Eletrônica

3.1 – Método Hartree Fock

Dentre os modelos matemáticos utilizados para representar a estrutura eletrônica de sistemas microscópicos, o modelo proposto por D. Hartree e V. Fock, o chamado método de Hartree-Fock, [28] tornou-se o método padrão de estudo *ab initio* da estrutura eletrônica de átomos e moléculas.

Calcular a energia eletrônica de um sistema molecular requer a solução da equação de Schrödinger para muitos corpos. No caso não relativístico, as interações spin-orbita são desprezadas e o operador Hamiltoniano do sistema é escrito como a soma dos operadores energia cinética de todos os componentes mais os da energia potencial interna (e não contém nenhum operador que atue em spins). Nos átomos a massa do núcleo é muito maior que a massa dos elétrons e o núcleo se move mais lentamente do que os elétrons. Podemos considerar, então, que os elétrons em uma molécula se movem em um campo onde os núcleos são considerados estacionários (Aproximação de Born-Oppenheimer). Para um sistema de M núcleos e N elétrons, temos para a energia cinética dos núcleos ($\hat{T}_N$) e dos elétrons ($\hat{T}_e$)

$$\hat{T}_N = - \sum_A^M \frac{1}{2 M_A} \nabla_A^2, \quad (3.1)$$

$$\hat{T}_e = -\sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 \quad (3.2)$$

e para a energia potencial entre os núcleos ($\hat{V}_{NN}$), entre os elétrons ($\hat{V}_{ee}$) e entre os elétrons e os núcleos ($\hat{V}_{eN}$):

$$\hat{V}_{NN} = \sum_{A>B}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}, \quad (3.3)$$

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (3.4)$$

$$\hat{V}_{eN} = -\sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A}{r_{iA}}. \quad (3.5)$$

Desde que $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$,

$$\hat{H} = -\sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_A^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{A>B}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}, \quad (3.6)$$

em que adotamos o sistema de unidades atômicas, com $\hbar = 1$, $e = 1$, $m = 1$, a energia medida em hartree e a distância em raio de Bohr.

Na aproximação de Born-Oppenheimer (B-O), supomos que os núcleos sejam considerados praticamente fixos enquanto os elétrons se movem rapidamente em torno deles. Neste caso, o movimento nuclear e o movimento eletrônico são separados. Os dois últimos termos podem ser removidos do Hamiltoniano, equação 3.6, dando origem ao Hamiltoniano eletrônico $\hat{H}_e$, desde que $\hat{V}_{NN}$ é então uma constante, e $\nabla_A^2 = 0$.

Trabalhando dentro da aproximação de B-O, o problema passa a ser definido completamente por:

$$\hat{H}_e = -\sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (3.7)$$

e pela equação eletrônica de Schrödinger

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (3.8)$$

sendo Ψ a função de onda total eletrônica.

Resolvendo esta equação, usando o operador $\hat{H}_e$, obtemos a estrutura eletrônica de um sistema molecular numa geometria nuclear fixa. No Hamiltoniano, o primeiro termo corresponde à energia cinética dos elétrons, o segundo representa a atração de Coulomb entre os N elétrons (i) e os M núcleos (A). O terceiro termo leva em consideração a repulsão eletrônica. Para um sistema contendo muitos elétrons, este operador torna a equação de Schrödinger intratável, assim vamos considerar um problema mais simples envolvendo o Hamiltoniano de um elétron,

$$\hat{h}(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_A^M \frac{1}{r_{iA}}, \quad (3.9)$$

que não envolve nenhuma interação elétron-elétron. Chamemos uma solução da equação de Schrödinger para um átomo de um elétron de $\chi_j(x_i)$,

$$\hat{h}(i)\chi_j(x_i) = \varepsilon_j\chi_j(x_i), \quad (3.10)$$

com a interpretação de que o elétron (i) ocupa o orbital χ_j com a energia ε_j . Mais tarde estes orbitais comporão os spin-orbitais quando considerarmos as variáveis de spin.

Assim, ignorando a interação elétron-elétron construímos um sistema mais simples constituído de N elétrons com Hamiltoniano

$$\hat{H} = \sum_i^N \hat{h}(i). \quad (3.11)$$

As auto-funções correspondentes são produtos simples de spin-orbitais ocupados e a energia total é a soma das energias dos orbitais individuais:

$$\Psi^{PH} = \chi_i(x_1)\chi_j(x_2)\chi_k(x_3)\cdots\chi_\eta(x_N) \quad (3.12)$$

em que χ representa coordenadas de espaço e de spin,

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \varepsilon_i + \varepsilon_j + \varepsilon_k + \cdots + \varepsilon_\eta = E. \quad (3.13)$$

Este tipo de auto-função (Ψ^{PH}) é chamado de Produto Hartree (PH), e não é fisicamente realista. Em primeiro lugar, corresponde a um modelo de elétrons independentes e sabemos que os elétrons se repelem. Em segundo lugar, não satisfaz o princípio de anti-simetria de Pauli, pelo qual a função de onda deve trocar de sinal sob uma operação de troca das coordenadas de dois elétrons quaisquer, ou

$$\Psi(\cdots x_i \cdots x_j \cdots) = -\Psi(\cdots x_j \cdots x_i \cdots). \quad (3.14)$$

Para exemplificar, consideremos um “gás ideal” de dois elétrons, ou seja, dois elétrons não interagindo um com o outro. Duas funções de onda equivalentes para o PH deste sistema são:

$$\begin{aligned} \Psi_1^{PH} &= \chi_i(x_1)\chi_j(x_2) \\ \Psi_2^{PH} &= \chi_i(x_2)\chi_j(x_1). \end{aligned} \quad (3.15)$$

Obviamente nenhuma destas funções é apropriada. Por inspeção, notamos que a função de onda apropriada pode se escrita na seguinte forma:

$$\Psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_i(x_1)\chi_j(x_2) - \chi_j(x_1)\chi_i(x_2)] \quad (3.16)$$

Esta função de onda pode ser escrita na forma determinantal,

$$\Psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_i(x_1) & \chi_j(x_1) \\ \chi_i(x_2) & \chi_j(x_2) \end{vmatrix}. \quad (3.17)$$

O princípio de exclusão de Pauli fica claro neste exemplo. Quando tentamos ocupar duplamente o spin-orbital χ_i colocando os elétrons 1 e 2 nele,

$$\begin{aligned}\Psi &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_i(x_1) & \chi_i(x_1) \\ \chi_i(x_2) & \chi_i(x_2) \end{vmatrix}. \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_i(x_1)\chi_i(x_2) - \chi_i(x_2)\chi_i(x_1)] \\ &= 0.\end{aligned}\tag{3.18}$$

Ou seja, a função de onda se anula se dois elétrons ocupam o mesmo spin-orbital.

Generalizando a equação 3.12 na forma do Determinante de Slater (DS) para um sistema de N elétrons [29],

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_i(x_1) & \chi_j(x_1) & \cdots & \chi_\eta(x_1) \\ \chi_i(x_2) & \chi_j(x_2) & \cdots & \chi_\eta(x_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_i(x_N) & \chi_j(x_N) & \cdots & \chi_\eta(x_N) \end{vmatrix}.\tag{3.19}$$

Numa notação mais simples para o DS todos os elementos da diagonal do determinante são escritos em ordem como um vetor “ket”, na notação de Dirac; a equação 3.14 pode então ser escrita

$$\Psi = |\chi_i(x_1)\chi_j(x_2)\cdots\chi_\eta(x_N)\rangle,\tag{3.20}$$

em que a constante de normalização é absorvida na notação.

Desta forma, acabamos de escrever uma função de onda apropriada para usar no caso em que $\hat{H} = \sum_i^N \hat{h}(i)$. Na teoria Hartree-Fock (HF) fazemos algumas simplificações para que átomos de muitos elétrons ou moléculas possam ser tratados do mesmo modo. Suponhamos que cada elétron se mova percebendo um campo elétrico gerado pelos núcleos estacionários e pela distribuição espacial média de todos os outros elétrons; o problema torna-se então um problema de elétrons independentes. O procedimento de

Campo Auto Consistente HF (SCF) consiste na busca das funções $\chi(x)$ que conduzam à energia mínima para uma função na forma DS.

Suponhamos a função de onda na forma de um DS e procuremos uma expressão para o valor esperado da energia. Assim,

$$\begin{aligned}\langle \Psi_a | \Psi_b \rangle &= (\Psi_a, \Psi_b) \\ &= \int \Psi_a^*(x) \Psi_b(x) dx. = S_{ab}\end{aligned}\quad (3.21)$$

Desde que, $\hat{H}$ é o operador de energia,

$$\begin{aligned}E_0 &= \int \Psi_0^* \hat{H} \Psi_0 d\tau \\ &= \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle.\end{aligned}\quad (3.22)$$

em que $d\tau$ é a diferencial de todas as coordenadas espaciais e de spin de todos os elétrons, e Ψ_0 a função de onda do estado em consideração. Escrevendo $\hat{H}$ como uma soma de operadores de um e dois elétrons.

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \sum_i \hat{h}(i) + \sum_{i>j} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\vec{r}_{ij}} \\ &= \hat{H}_1 + \hat{H}_2.\end{aligned}\quad (3.23)$$

A energia HF para um dado conjunto de spin-orbitais ocupados é, então escrita

$$E_{HF} = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{H}_1 + \hat{H}_2 | \Psi \rangle. \quad (3.24)$$

A energia eletrônica é um funcional dos spin-orbitais e queremos minimizá-la. Isto pode ser feito usando o cálculo variacional aplicado a funcionais. Examinemos o caso em que a energia é um funcional de uma função de onda tentativa Φ ,

$$E = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle \quad (3.25)$$

em que

$$|\Phi\rangle = \sum_i^N C_i |\Psi_i\rangle. \quad (3.26)$$

$E[\Phi]$ depende da forma da função de onda e $|\Phi\rangle$ é expandida linearmente em um conjunto de N funções fixas $|\Psi_i\rangle$. A tarefa é minimizar a energia com a restrição de que a função de onda permaneça normalizada, ou

$$\langle \Phi | \Phi \rangle = \sum_{ij} C_i^* C_j \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = 1. \quad (3.27)$$

Escrevendo

$$E = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = \sum_{ij} C_i^* C_j \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle, \quad (3.28)$$

queremos que $\delta E = 0$ para variações arbitrárias δC_i e δC_i^*

Construímos então a função

$$\begin{aligned} \varphi[\Phi] &= \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle + \varepsilon (\langle \Phi | \Phi \rangle - 1) \\ &= \sum_{ij} C_i^* C_j \langle \Psi_i | \hat{H} | \Psi_j \rangle + \sum_{ij} C_i^* C_j \varepsilon (\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle - 1). \end{aligned} \quad (3.29)$$

em que ε é um multiplicador (de Lagrange).

Tomando a diferencial de φ ,

$$\delta \varphi[\Phi] = \sum_i \delta C_i^* \left[\sum_j C_j (H_{ij} + \varepsilon S_{ij}) \right] + \sum_i \delta C_i \left[\sum_j C_j^* (H_{ij}^* + \varepsilon S_{ij}^*) \right] = 0. \quad (3.30)$$

Desde que δC_i e δC_i^* são arbitrários, os colchetes da equação 3.30 devem ser nulos.

Assim,

$$\sum_j (H_{ij}C_j - \epsilon S_{ij}C_j) = 0. \quad (3.31)$$

Esta equação pode ser escrita como um produto de matrizes

$$HC = SC\epsilon, \quad (3.32)$$

em que H e S são hermitianas. Esta equação matricial de autovalor pode ser escrita

$$\begin{aligned} S^{-1/2}HC &= S^{1/2}C\epsilon \\ S^{-1/2}HS^{-1/2}S^{1/2}C &= S^{1/2}C\epsilon. \end{aligned} \quad (3.33)$$

A matriz $S^{-1/2}HS^{-1/2}$ é simétrica e com autovetores $S^{+1/2}C$. Estes podem ser transformados (multiplicados à esquerda por $S^{-1/2}$) para fornecer os coeficientes C_i para cada estado estacionário. Obtemos então o espectro inteiro de energia e as funções de onda apropriadas, ortonormalizadas, para todos os estados.

Pela minimização da energia em relação à escolha dos spin-orbitais de um único DS chegamos às chamadas equações de Hartree-Fock,

$$f_i\chi_i = \epsilon_i\chi_i, \quad (3.34)$$

em que,

$$f_i = -\frac{\hbar^2}{2m_{el}}\nabla^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_A e^2}{|\vec{R}_A - \vec{r}_i|} + V^{HF}(i). \quad (3.35)$$

$\epsilon(i)$ é o multiplicador de Lagrange, $f(i)$ é o operador efetivo de um elétron, chamado de operador de Fock e $V^{HF}(i)$ é a energia potencial média sobre o i -ésimo elétron devido à presença dos outros elétrons. Estas equações são integro-diferenciais (o operador energia cinética é um operador diferencial e o operador de repulsão elétron-elétron corresponde a um operador integral) e dependem do conhecimento de funções orbitais tentativas para poderem ser resolvidas. Através dos resultados de Roothaan [30]

podemos transformá-las em um conjunto de equações algébricas formuladas matricialmente que são convenientes para uso em computadores. Aqui, vamos limitá-las ao caso de camada fechada, HF restrito (RHF). O operador de Fock na base de spin-orbitais é dado por

$$f(x_1) = \hat{h}(x_1) + \sum_a^N (\hat{J}_a(x_1) - \hat{K}_a(x_1)), \quad (3.36)$$

em que $\hat{J}_a$ e $\hat{K}_a$ são os operadores de Coulomb e “exchange”, respectivamente.

Na base de orbitais espaciais fica

$$f(\vec{r}_1) = \hat{h}(\vec{r}_1) + \sum_a^{N/2} (2\hat{J}_a(\vec{r}_1) - \hat{K}_a(\vec{r}_1)), \quad (3.37)$$

com as propriedades

$$f(\vec{r}_1)\psi_j(\vec{r}_1) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r}_1) \quad (3.38)$$

$$\varepsilon_i = h_{ii} + \sum_a^{N/2} 2J_{ia} - K_{ia}. \quad (3.39)$$

Fazendo a expansão $\psi_i = \sum_\mu C_\mu^i \phi_\mu$,

$$f(1) \sum_v C_v^i \phi_v = \varepsilon_i \sum_v C_v^i \phi_v. \quad (3.40)$$

Multiplicando por $\phi_\mu^*(1)$ e integrando sobre as coordenadas do elétron 1 obtemos

$$\sum_v C_v^i \int \phi_\mu^*(1) f(1) \phi_v(1) d\vec{r}_1 = \varepsilon_i \sum_v C_v^i \int \phi_\mu^*(1) \phi_v(1) d\vec{r}_1. \quad (3.41)$$

Identificando as integrais como elementos de matriz do operador de Fock e da matriz de “overlap”, respectivamente,

$$\sum_v F_{\mu v} C_v^i = \epsilon_i \sum_v S_{\mu v} C_v^i. \quad (3.42)$$

Esta equação pode ser escrita como o produto matricial

$$FC = SC\epsilon. \quad (3.43)$$

$F_{\mu v}$ é o elemento de matriz do operador de Fock de um elétron, $f(1)$,

$$\begin{aligned} F_{\mu v} &= \int \phi_\mu^*(1) f(1) \phi_v(1) d\vec{r}_1 \\ &= \int \phi_\mu^*(1) \left[h(1) + \sum_a 2\hat{J}_a(1) - \hat{K}_a(1) \right] \phi_v(1) d\vec{r}_1 \\ &= \int \phi_\mu^*(1) h(1) \phi_v(1) d\vec{r}_1 + \sum_a \left[2 \int \phi_\mu^*(1) \hat{J}_a(1) \phi_v(1) d\vec{r}_1 - \int \phi_\mu^*(1) \hat{K}_a(1) \phi_v(1) d\vec{r}_1 \right] \\ &= h_{\mu v} + \sum_a 2(\mu v | aa) - (\mu a | av) \\ &= h_{\mu v} + \sum_a \left[\sum_{\rho\sigma} C_\rho^a C_\sigma^a 2(\mu v | \rho\sigma) - (\mu\rho | \sigma v) \right] \\ &= h_{\mu v} + \sum_{\rho\sigma} \left(\sum_a C_\rho^a C_\sigma^a \right) [2(\mu v | \rho\sigma) - (\mu\rho | \sigma v)] \\ &= h_{\mu v} + \sum_{\rho\sigma} D_{\rho\sigma} [2(\mu v | \rho\sigma) - (\mu\rho | \sigma v)] \end{aligned} \quad (3.44)$$

Esta é uma quantidade que pode ser facilmente construída a partir de um conjunto de orbitais moleculares (os coeficientes C_μ^a) e um conjunto de integrais sobre orbitais atômicos, ϕ_v , calculadas previamente. Neste ponto, as equações de Hartree-Fock foram reduzidas a um problema matricial de autovetor, $FC = SC\epsilon$, mas não numa forma computacionalmente conveniente. Definindo a matriz de Fock transformada, como

$$F^t = S^{-1/2} F S^{-1/2}, \quad (3.45)$$

obtemos

$$F^t(S^{1/2}C) = (S^{1/2}C)\varepsilon \quad (3.46)$$

como equivalente à equação 3.43. Desde que ε é diagonal por escolha, diagonalizando a matriz transformada de Fock obtemos um conjunto de coeficientes dos orbitais moleculares transformados, $C^t = S^{1/2}C$. A matriz $S^{1/2}C$ pode ser novamente transformada para fornecer a matriz dos coeficientes dos orbitais moleculares verdadeiros, C . A matriz densidade para estes coeficientes é formada pelo produto $D = C^+C$ e pode subsequencialmente ser usada para construir uma nova matriz de Fock via equação 3.44. Desde que a matriz de “overlap” S não depende dos coeficientes C_i , a mesma transformação unitária poderá ser aplicada na nova matriz de Fock para dar uma nova matriz de Fock transformada. Esta pode ser diagonalizada para produzir novos coeficientes C 's, e o processo se repete até que seja alcançada a convergência. Como um palpite inicial para a matriz de Fock, usa-se geralmente o Hamiltoniano “core”, ignorando todas as integrais de dois elétrons,

$$F_{\mu\nu}^1 = H_{\mu\nu} = \int \phi_\mu^* (-\nabla_i^2 + \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}}) \phi_\nu. \quad (3.47)$$

É então obtida uma matriz C inicial e uma nova matriz de Fock pode ser construída incluindo as integrais de dois elétrons.

No caso de camada aberta o tratamento é um processo mais complicado. A minimização da energia com relação aos spin-orbitais juntamente com as condições de ortonormalidade conduzem a dois conjuntos de equações um para os orbitais de camada fechada e outra para os de camada aberta

$$F_f C = \varepsilon SC, \quad (3.48)$$

$$F_a C = \varepsilon SC, \quad (3.49)$$

em que F_f e F_a são os operadores de Fock para camada fechada e aberta, respectivamente.

3.2 – Teoria do Funcional Densidade

A descrição de sistemas de muitas partículas tem sido, um importante objetivo da física. Soluções analíticas da equação de Schrödinger são possíveis para poucos sistemas simples, e soluções numericamente exatas podem ser encontradas para um pequeno número de átomos e moléculas; no entanto, a maioria dos casos de interesse, tais como reações de superfícies em química e interações elétron-elétron em sólidos requerem o uso de hamiltonianos e esquemas computacionais simplificados [31]. Os progressos recentes nos cálculos de estruturas eletrônica de átomos, moléculas e sólidos permitem perseguir o objetivo de prever as propriedades físicas e químicas de sistemas de muitas partículas com total confiabilidade e sem excessivos cálculos computacionais; o desenvolvimento de formalismos e de métodos para estudo teórico de sistemas reais é uma área de ampla pesquisa no mundo [31]. Dentre estes formalismos, está a teoria do funcional densidade (DFT) [32,33]. A DFT conduz a um método de cálculo de primeiros princípios de propriedades do estado sólido, em particular de propriedades do estado fundamental: energia total, densidade eletrônica, geometria de equilíbrio e frequências de fônons. Estas propriedades podem ser obtidas com grande precisão para um grande número de materiais. Os orbitais e as energias de uma partícula introduzidos por Kohn e Sham para viabilizar a implementação da DFT não possuem significado físico direto; no entanto, próximo ao nível de Fermi, estes orbitais e energias de Kohn e Sham podem ser considerados como orbitais e energias de uma “quase-partícula”. A interpretação dos autovalores em termos da estrutura de bandas de energia permite um estudo de uma grande variedade de sólidos. Quantidades envolvendo estados excitados como tensor dielétrico, condutividade óptica ou a absorção óptica podem também ser tratadas a nível *ab initio*.

O que passamos a descrever a seguir sobre a DFT, é baseado, nas referências [31] e [37].

3.2.1 - Teoremas de Hohenberg-Kohn

A DFT é uma teoria que reduz de maneira exata o cálculo das propriedades do estado fundamental de sistemas de muitas partículas interagentes para a solução de equações de uma partícula. Ela é baseada em dois teoremas de Hohenberg e Kohn [32]. O primeiro teorema afirma que a energia total E do estado fundamental de um sistema

eletrônico é um funcional universal da densidade eletrônica n do estado fundamental, independente do potencial externo $V_{ext}[n(\vec{r})]$

$$E[n(\vec{r})] = F[n(\vec{r})] + \int n(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (3.50)$$

em que $F[n(\vec{r})]$ é um funcional desconhecido da densidade n .

O segundo teorema de Hohenberg e Khon afirma que a densidade eletrônica real n minimiza este funcional equação 3.50. Seguindo Khon

3.2.2 – Aproximação de Densidade Local

A energia de um sistema de elétrons interagentes em um campo externo arbitrário pode ser determinada *a priori* pela solução de equações de Hartree para uma partícula. O único termo que não poderá ser determinado exatamente é a energia de “exchange”-correlação $\epsilon_{xc}[n(\vec{r})]$. No entanto, a DFT mostra que é possível determinar a energia total usando uma aproximação para o funcional que dependa somente da densidade. A aproximação mais usada para este funcional, e com grande sucesso, é a *Aproximação de Densidade Local* (LDA). Na LDA, a $\epsilon_{xc}[n(\vec{r})]$, não local, é aproximada por uma função local, em que é considerada idêntica a uma energia já conhecida de “exchange”- correlação de um gás de elétrons de mesma densidade,

$$E_{xc}[n(\vec{r})] \approx E_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \epsilon_{xc}[n(\vec{r})] d^3r, \quad (3.54)$$

em que $\epsilon_{xc}[n(\vec{r})]$ é a ee

número total de elétrons), encontramos a equação de Schrödinger de uma partícula para os orbitais de Kohn e Sham [33]

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{KS}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}), \quad (3.57)$$

em que

$$v_{KS}(\vec{r}) = e^2 \int \frac{n'(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + V_{ext}(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}). \quad (3.58)$$

O potencial de “exchange”- correlação $v_{xc}(\vec{r})$ é um funcional derivado da $\varepsilon_{xc}[n(\vec{r})]$ em relação à densidade $n(\vec{r})$. Na LDA, equação 3.54, ele toma a forma:

$$v_{xc}(\vec{r}) = \varepsilon_{xc}[n(\vec{r})] + n(\vec{r}) \varepsilon'_{xc}[n(\vec{r})], \quad (3.59)$$

em que o segundo termo denota a derivada em relação a densidade $n(\vec{r})$.

O formalismo do funcional densidade foi elaborado para obter propriedades do estado fundamental tais como densidades eletrônicas, energias totais ou quantidades a elas relacionadas. Para o cálculo das propriedades envolvendo estados excitados, como, por exemplo, a função dielétrica, a DFT necessita de extensões. Os auto-valores ε_i são introduzidos na equação de Kohn-Sham, equação 3.57, como multiplicadores de Lagrange [31], garantindo a ortogonalidade dos orbitais de Kohn-Sham e seu significado físico não é óbvio. Na teoria Hartree-Fock, os auto-valores adquirem um significado pelo teorema de Koopmans [112]:

$$\varepsilon_i^{HF} = E(n_1, \dots, n_i, \dots, n_N) - E(n_1, \dots, n_i - 1, \dots, n_N), \quad (3.60)$$

em que ε_i^{HF} é um auto valor Hartree-Fock e $E(n_1, \dots, n_N)$ é a energia total do sistema com os números de ocupação $n_1, \dots, n_N$. O teorema de Koopmans requer que os outros orbitais não mudem quando a ocupação n_i do orbital ϕ_i , é reduzida e interpreta ε_i^{HF} como a energia necessária para a retirada de um elétron do orbital i . Este teorema não é válido para a DFT [34], em que

$$\varepsilon_i(n_1, \dots, n_N) = \frac{\partial E}{\partial n_i}. \quad (3.61)$$

A diferença de energia na equação 3.60 pode ser escrita na forma

$$E(n_1, \dots, n_i, \dots, n_N) - E(n_1, \dots, n_i - 1, \dots, n_N) = \int_0^1 \varepsilon_i(n_1, \dots, n_i + n - 1, \dots, n_N) dn. \quad (3.62)$$

Ao contrário da equação 3.60, a equação 3.62 possui uma justificativa formal somente se os números de ocupação da equação 3.62 se referirem ao estado fundamental de um sistema com M e $M-1$ elétrons, em que $M = \sum n_i$, ou seja, ε_i deverá referir-se ao auto-valor mais alto ocupado num sistema de M elétrons. Com a DFT, a equação 3.62 pode ser simplificada usando um resultado para os orbitais mais altos ocupados

$$\varepsilon_N(n_1, \dots, n_N = n) = \varepsilon_N(n_1, \dots, n_N = 1), \quad 0 < n \leq 1 \quad (3.63)$$

que foi deduzido por Perdew *et al.*[35]. Substituindo a equação 3.63 na equação 3.62 resulta que na DFT os mais altos auto-valores nos fornecem a energia de ionização do sistema (ou função trabalho para um metal) [35,36]. Contudo, para a maioria dos funcionais aproximados, a equação 3.63 não é válida para estados localizados e o potencial de ionização não é $\varepsilon(n_M = 1)$.

Um grande número de cálculos DFT tem mostrado que as energias de Kohn-Sham, ε_i , são uma boa aproximação para a estrutura de bandas de energia. Uma exceção, muito importante, é que a DFT na aproximação de densidade local – LDA subestima o “gap” de energia dos semicondutores.

Para definir rigorosamente o “gap” de energia no formalismo do funcional densidade devemos relacioná-lo apenas com propriedades de estado fundamental,

$$\begin{aligned} E_g &= I - A \\ &= [E_1(M-1) - E_1(M)] - [E_1(M) - E_1(M+1)]. \end{aligned} \quad (3.64)$$

em que I e A denotam o potencial de ionização e a afinidade eletrônica, respectivamente. $E_1(N)$ denota a energia total do estado fundamental de um sistema contendo N elétrons. Este “gap” de energia está relacionado ao cálculo DFT para um sistema de M -elétrons

$$E_g = \Delta\varepsilon + \Delta, \quad (3.65)$$

em que

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{M+1}(M) - \varepsilon_M(M)$$

é a diferença de energia entre o autovalor mais alto ocupado, $\varepsilon_M(M)$, e o autovalor mais baixo desocupado $\varepsilon_{M+1}(M)$. $\Delta\varepsilon$ é menor do que o valor real do “gap” de energia, E_g , medido experimentalmente, por um valor Δ , devido a uma descontinuidade Δ no potencial de “exchange”- correlação. Então, a equação 3.65 ainda que sem aproximações para a energia de “exchange”- correlação, subestima o verdadeiro “gap” de energia. A LDA introduz outra fonte de erro na determinação do “gap” de energia por meio da equação 3.65. Isto é devido ao fato de que a energia em sua forma exata, deveria cancelar as auto-interações dos elétrons que estão submetidos ao potencial de Hartree. A energia de “exchange”- correlação na LDA não cancela as auto-interações completamente, o que resulta em energias reduzidas para os estados desocupados. Por esta razão, o “gap” de energia em cálculos LDA-DFT usando a equação 3.65 apresentam resultados que não são estritamente comparáveis aos valores experimentais. Primeiramente pela descontinuidade Δ do potencial de “exchange”- correlação que é inerente no formalismo DFT e segundo, devido à aproximação LDA (auto-interação) [31].

3.2.4 – Soluções Auto-consistentes das Equações DFT

A equação 3.57 deve ser resolvida auto-consistentemente. Iniciando um primeiro cálculo para a densidade eletrônica total com uma superposição das densidades atômicas, a equação de Kohn-Sham 3.57 é resolvida para um potencial inicial da forma da equação 3.58, fornecendo energias iniciais, ε_i , e os orbitais iniciais de Kohn-Sham, ϕ_i . A partir destes, uma nova densidade de carga n é construída de acordo com a equação 3.55 e que servirá como uma nova densidade para a próxima iteração. Um novo potencial de Kohn-Sham é construído pela solução da equação de Poisson e adicionando um novo potencial de “exchange”- correlação; das novas soluções das equações de Kohn-Sham é construída outra nova densidade. Todos estes passos (Figura 3.1) são repetidos até que duas densidades sucessivas se tornem iguais dentro de certa precisão, isto é, até que a auto-consistência seja obtida.

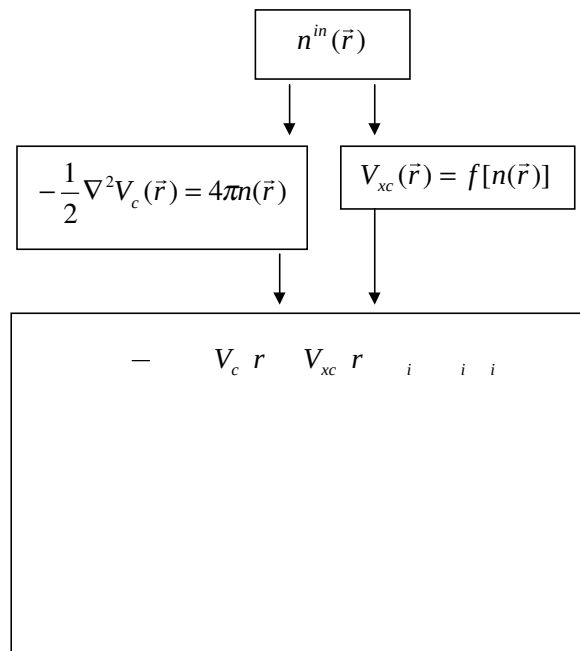


Figura 3.1: Esquema auto-consistente usado na solução das equações de Kohn-Sham. A grandeza fundamental que governa o processo iterativo é a densidade eletrônica que define os pontos de entrada n^{in} e de saída n^{out} . [37]

3.2.5 – O Método de Ondas Planas Aumentadas Linearizado

Para aplicar toda a metodologia apresentada nas secções anteriores para um cristal, temos que encontrar um caminho para a solução computacional da equação de Schrödinger (equações de Kohn-Sham 3.57) sujeita a condições de fronteira periódicas. Os orbitais de Kohn-Sham desconhecidos $\phi_i(\vec{r})$ são construídos a

Em um cristal perfeito, com simetria translacional, o potencial externo, $V_{ext}(\vec{r})$, e a densidade eletrônica total, $n(\vec{r})$, têm simetria da rede; o mesmo acontece com o potencial de Kohn-Sham, $v_{KS}(\vec{r})$. As autofunções ϕ_i devem satisfazer o teorema de Bloch [113]

$$\phi_{\vec{k},j}(\vec{r}) = u_{\vec{k},j}(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}, \quad (3.70)$$

em que $\vec{k}$ é um vetor na primeira zona de Brillouin do espaço recíproco e $u_{\vec{k},j}(\vec{r})$ é uma função com periodicidade da rede. Auto-funções para diferentes vetores $\vec{k}$ são ortonormais; consequentemente a equação secular pode ser resolvida independentemente para cada vetor $\vec{k}$. As funções bases mais simples que satisfazem naturalmente a periodicidade da rede e, da mesma forma, o teorema de Bloch, são as séries de Fourier nos vetores da rede recíproca $\vec{G}$

$$\phi_{\vec{k}+\vec{G}} = e^{i(\vec{K}+\vec{G})\cdot\vec{r}}. \quad (3.71)$$

Infelizmente, tal base simples, de ondas planas, requer um número muito grande de funções base porque o potencial e a função de onda são fortemente oscilantes próximo ao núcleo. No método de ondas planas aumentadas linearizado (LAPW) [38], a célula unitária é dividida em duas regiões. Ao redor de cada átomo, onde o potencial e função de onda variam rapidamente, são construídas esferas que não se superpõem. Dentro destas esferas, denominadas esferas *muffin-tin*, a função de onda é expandida em funções atômicas, enquanto que na área intersticial entre as esferas, onde o potencial e a função de onda varia mais lentamente, a função de onda é expandida em ondas planas:

$$\phi_{\vec{k}+\vec{G}}(\vec{r}) = \left\{ \begin{array}{l} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}}, \quad \text{região intersticial} \\ \sum_{lm} [A_{lm\alpha} u_{lm\alpha}(\epsilon_{l\alpha}, \xi_{\alpha}) + B_{lm\alpha} \dot{u}_{lm\alpha}(\epsilon_{l\alpha}, \xi_{\alpha})] Y_{lm}(\theta_{\alpha}, \phi_{\alpha}), \xi_{\alpha} = \vec{r} - \vec{r}_{\alpha}, |\xi_{\alpha}| < R_{\alpha} \end{array} \right\} \quad (3.72)$$

As funções de onda radiais $u_{l\alpha}(\epsilon_{l\alpha}, \xi_{l\alpha})$ são soluções da parte radial da equação 3.57, centrada no átomo α com raio da esfera *muffin-tin* R_{α} e momento angular l . Estas

soluções, ao contrário do que ocorre para um átomo livre, não são auto-funções, por isso elas dependem também do parâmetro de energia $\varepsilon_{l\alpha}$. Os parâmetros de energia, $\varepsilon_{l\alpha}$, são fixos e localizados no intervalo das auto-energias em estudo. $\dot{u}_{l\alpha}$ denota a derivada da função radial em relação à energia. Os coeficientes $A_{lm\alpha}$ e $B_{lm\alpha}$ são determinados de forma que cada onda plana e sua derivada primeira variem continuamente nas vizinhanças das esferas. A escolha das funções base (equação 3.72) reduz o número de funções base necessárias para uma convergência razoável, cerca de 100 por átomo. O “core” de elétrons, definido pelos elétrons que estão totalmente confinados dentro da esfera, é tratado como radialmente simétrico. O potencial e a densidade eletrônica são também expandidos em ondas planas na região intersticial, e em harmônicos esféricos dentro das esferas *muffin-tin*.

O parâmetro que fundamentalmente determina a convergência dos cálculos é o número de funções base; este número é usualmente definido com a ajuda da quantidade $Rk_{\max}$,

$$|\vec{k} + \vec{G}|R_{\min} < Rk_{\max}, \quad (3.73)$$

em que $R_{\min}$ é o menor raio *muffin-tin* e $\vec{G}$ é o vetor da rede recíproca. O número de funções base é proporcional a $(Rk_{\max})^3$ e o tempo computacional necessário para resolver a equação secular é proporcional à terceira potência do número de funções base, ou seja a $(Rk_{\max})^9$. Para um dado valor de $Rk_{\max}$ a magnitude dos vetores da rede recíproca $\vec{G}$ diminuem com o aumento do volume da célula unitária e consequentemente aumenta o número de funções base.

3.2.6 – A Função Dielétrica (DF)

A resposta linear de um material a um campo elétrico é descrita com a função dielétrica (DF) $\varepsilon(q, \omega)$. Para as aplicações ópticas consideramos $q = 0$ devido o longo comprimento de onda da luz visível em relação a escala atômica. Se desejamos descrever materiais anisotrópicos (cristais com simetria não cúbica) a DF é definida por um tensor de segunda ordem.

Na DF, podemos distinguir duas contribuições, i) contribuições entre as bandas e ii) contribuições intra - bandas. A primeira considera transições de elétrons da banda de valência para a banda de condução, ao passo que a segunda permite ao elétrons livres excitações em uma banda de condução parcialmente preenchida.

No `banda` `end`

representam uma área da química intermediária entre a química molecular e a física do estado sólido. A periodicidade unidimensional destes materiais conduz para a deslocalização de estados eletrônicos que de forma análoga ocorre em cristais. Por outro lado, é necessário também o uso de funções de onda localizadas como utilizadas em abordagens moleculares [37]. Embora outros métodos *ab initio* tenham sido usados para calcular energias totais e estruturas eletrônicas de cadeias poliméricas por várias décadas, o cálculo de energias totais de polímeros com grande precisão dentro da abordagem da DFT ainda é pouco aplicado [31].

As tentativas para descrever os polímeros em nível microscópico considerando as abordagens da DFT no estado sólido são novas. Isto é parcialmente devido ao grande desafio computacional em lidar com células unitárias que possuem um grande número de átomos [33]. No entanto, muitos métodos padrões não são apropriados para descrever as propriedades destes materiais. Os métodos Hartree-Fock (HF), por exemplo, apresentam grandes falhas quando aplicados a sistemas extensos (polímeros) e os cálculos de interação de configuração (CI) são geralmente impraticáveis [31]. É importante considerar que cálculos de estruturas e propriedades de cadeias curtas (oligômeros) têm sido feito por meio de HF e com grande sucesso.[58]

3.3 – Método Hückel Simples

Em 1931, cinco anos após a publicação de equação de Schrödinger, E. Hückel publicou um estudo teórico descrevendo como separar o sistema de elétrons pi (π) do sistema de elétrons sigma (σ) em uma molécula plana [42]. No sistema π , Hückel aplicou o método LCAO (combinação linear de orbitais atômicos) em que a função de onda de um elétron, o orbital molecular, é aproximada por uma uma combinação linear

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^N C_{\mu i} \chi_{\mu} , \quad (3.76)$$

em que $C_{\mu i}$ são coeficientes a serem determinados, por exemplo, pelo método variacional [43], com a minimização da energia total do sistema molecular de N átomos, χ_{μ} são os orbitais atômicos $2p_{\pi} (\equiv 2p_z)$ centrados em cada átomo, ocupados por um (ou possivelmente dois) elétrons.

A equação de auto-valor

$$\hat{H}\Psi_i = E_i \Psi_i , \quad (3.77)$$

reduz-se então às equações seculares (N equações com N incógnitas $C_{\mu i}$) dadas por

$$\sum_{\mu} (H_{v\mu} - E_i S_{v\mu}) C_{\mu i} = 0 , \quad (3.78)$$

em que

$$S_{v\mu} = \int \chi_v^* \chi_{\mu} d\tau \quad (3.79)$$

é a integral de “overlap”, e

$$H_{v\mu} = \int \chi_v^* \hat{H} \chi_{\mu} d\tau \quad (3.80)$$

são as chamadas integ

Até os dias atuais, o método Hückel estendido têm sido aplicado a muitas pesquisas em diferentes áreas e versões novas surgiram recentemente, aperfeiçoando-o com novos procedimentos. Em nossos cálculos utilizamos o método Orbital Molecular Hückel Estendido (EHMO) que Calzaferri *et al.* desenvolveram no código “Extended Hückel Molecular Orbital and Electronic Dipole-induced Transitions” (ICON-EDiT) [46].

O EHMO é uma ferramenta muito útil quando colocado em sua forma mais geral. Ele pode descrever sistemas constituídos de muitos tipos de átomos. Consideremos, por simplicidade, um sistema molecular diatômico, cujos resultados podem ser generalizados para qualquer sistema.

O operador hamiltoniano EHMO para este sistema é definido por:

$$\hat{H}_{EHMO} = \sum_{i=1}^{N_A+N_B} \hat{h}(i), \quad (3.83)$$

$$\text{com } \hat{h}(i) = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2(i) + U_A(i) + U_B(i),$$

N_A é o número de elétrons de valência do átomo A e N_B é o número de elétrons de valência do átomo B . U_A e U_B representam a energia potencial dos elétrons em A e B , numerados por i .

Como no método Hückel simples, devemos encontrar as soluções para a equação de auto-valor

$$\hat{H}_{EHMO} \phi = E \phi. \quad (3.84)$$

Nesta descrição, cada elétron move-se dentro de um campo médio criado pelos outros elétrons.

Supondo, então, que

$$\phi(1,2,\dots,N_A+N_B) = \Psi_1(1)\Psi_2(2)\dots\Psi_{N_A+N_B}(N_A+N_B), \quad (3.85)$$

e que o operador hamiltoniano $\hat{h}_i$ atue sobre as coordenadas do elétron (i), a equação 3.84 torna-se separável :

$$\begin{aligned}
\hat{H}_{EHMO}\phi(1,2,\dots,N_A+N_B) &= \hat{h}(1)\Psi_1(1)\Psi_2(2)\dots\Psi_{N_A+N_B}(N_A+N_B) + \\
&+ \hat{h}(2)\Psi_1(1)\Psi_2(2)\dots\Psi_{N_A+N_B}(N_A+N_B) + \\
&+ \dots + \hat{h}(N_A+N_B)\Psi_1(1)\Psi_2(2)\dots\Psi_{N_A+N_B}(N_A+N_B),
\end{aligned} \tag{3.86}$$

ou,

$$\begin{aligned}
\hat{H}_{EHMO}\phi(1,2,\dots,N_A+N_B) &= \Psi_2(2)\dots\Psi_{N_A+N_B}(N_A+N_B)\hat{h}(1)\Psi_1(1) + \\
&+ \Psi_1(1)\dots\Psi_{N_A+N_B}(N_A+N_B)\hat{h}(2)\Psi_2(2) + \dots + \\
&+ \dots + \Psi_1(1)\Psi_2(2)\dots\hat{h}(N_A+N_B)\Psi_{N_A+N_B}(N_A+N_B).
\end{aligned} \tag{3.87}$$

Multiplicando por ϕ à esquerda, integrando, e supondo as funções $\Psi(i)$ ortonormalizadas:

$$\begin{aligned}
&\langle\phi(1,2,\dots,N_A+N_B)|\hat{H}_{EHMO}|\phi(1,2,\dots,N_A+N_B)\rangle = \\
&\langle\Psi_2(2)|\Psi_2(2)\rangle\dots\langle\Psi_{N_A+N_B}(N_A+N_B)|\Psi_{N_A+N_B}(N_A+N_B)\rangle\langle\Psi_1(1)|\hat{h}(1)|\Psi_1(1)\rangle + \\
&+ \langle\Psi_1(1)|\Psi_1(1)\rangle\dots\langle\Psi_{N_A+N_B}(N_A+N_B)|\Psi_{N_A+N_B}(N_A+N_B)\rangle\langle\Psi_2(2)|\hat{h}(2)|\Psi_2(2)\rangle + \\
&\dots + \langle\Psi_1(1)|\Psi_1(1)\rangle\dots\langle\Psi_{N_A+N_B}(N_A+N_B)|\hat{h}(N_A+N_B)|\Psi_{N_A+N_B}(N_A+N_B)\rangle,
\end{aligned} \tag{3.88}$$

ou,

definindo E_{EHMO} por

$$\begin{aligned}
&\langle\phi(1,2,\dots,N_A+N_B)|\hat{H}_{EHMO}|\phi(1,2,\dots,N_A+N_B)\rangle = \\
&= E_{EHMO}\langle\phi(1,2,\dots,N_A+N_B)|\phi(1,2,\dots,N_A+N_B)\rangle = E_{EHMO},
\end{aligned} \tag{3.89}$$

temos :

$$\begin{aligned}
E_{EHMO} &= \langle\Psi_1(1)|\hat{h}(1)|\Psi_1(1)\rangle + \langle\Psi_2(2)|\hat{h}(2)|\Psi_2(2)\rangle\dots \\
&\dots\langle\Psi_{N_A+N_B}(N_A+N_B)|\hat{h}(N_A+N_B)|\Psi_{N_A+N_B}(N_A+N_B)\rangle.
\end{aligned} \tag{3.90}$$

Fazendo, $N_A + N_B = N$ temos:

$$E_{EHMO} = \langle\Psi_1(1)|\hat{h}(1)|\Psi_1(1)\rangle + \langle\Psi_2(2)|\hat{h}(2)|\Psi_2(2)\rangle\dots\langle\Psi_N(N)|\hat{h}(N)|\Psi_N(N)\rangle, \tag{3.91}$$

em que N representa o número total de elétrons.

O problema da equação de autovalor do sistema de N elétrons é então reduzido ao de N equações de um único elétron. Isto significa encontrar as auto-funções e os autovalores da equação

$$\hat{h}\Psi = E\Psi. \quad (3.92)$$

O valor esperado E para a energia de um elétron é dado pela equação

$$E(C_{1_k} C_{2_k} \dots C_{1_\ell} C_{2_\ell} \dots) = \frac{\langle \Psi | \hat{h} | \Psi^* \rangle}{\langle \Psi | \Psi^* \rangle}. \quad (3.93)$$

Seja Ψ escrita na forma

$$\Psi = \sum_{r_k} C_{r_k} \chi_{r_k} + \sum_{s_\ell} C_{s_\ell} \chi_{s_\ell} = \sum_{\mu}^n C_{\mu} \chi_{\mu}. \quad (3.94)$$

em que r_k e s_ℓ numeram, respectivamente, os orbitais atômicos χ nos átomos A e B. e n é o número total de funções base.

Substituindo a equação 3.94 na equação 3.93 temos:

$$E = E(C_1, C_2, \dots, C_n) = \frac{\left\langle \sum_{\mu=1}^n C_{\mu} \chi_{\mu} \left| \hat{h} \right| \sum_{v=1}^n C_v \chi_v \right\rangle}{\left\langle \sum_{\mu=1}^n C_{\mu} \chi_{\mu} \left| \sum_{v=1}^n C_v \chi_v \right\rangle}. \quad (3.95)$$

Tomando cada energia E como um mínimo em relação às variações dos coeficientes C_n , o valor de $E_{E_{HMO}}$ 3.91 será o mais baixo. A condição necessária para um mínimo de E é dada por:

$$dE = \frac{\partial E}{\partial C_1} dC_1 + \frac{\partial E}{\partial C_2} dC_2 + \dots + \frac{\partial E}{\partial C_n} dC_n = 0. \quad (3.96)$$

Como os coeficientes C_v e as variações dC_v são independentes, esta condição somente pode ser satisfeita se as derivadas individuais forem iguais a zero:

$$\frac{\partial E}{\partial C_i} = 0. \quad (3.97)$$

Definindo

$$Z = \left\langle \sum_{\mu=1}^n C_{\mu} \chi_{\mu} \left| \hat{h} \right| \sum_{v=1}^n C_v \chi_v \right\rangle \quad (3.98)$$

$$N = \left\langle \sum_{\mu=1}^n C_{\mu} \chi_{\mu} \left| \sum_{v=1}^n C_v \chi_v \right\rangle, \quad (3.99)$$

as condições necessárias para o mínimo se tornam:

$$\frac{\partial E}{\partial C_v} = \frac{\partial}{\partial C_v} \frac{Z}{N} = \frac{N \frac{\partial Z}{\partial C_v} - Z \frac{\partial N}{\partial C_v}}{N^2} = \frac{\left[\frac{\partial Z}{\partial C_v} - \frac{Z}{N} \cdot \frac{\partial N}{\partial C_v} \right]}{N} = 0. \quad (3.100)$$

Né do tipo integral de funções de quadrado integrável, sempre positiva. Portanto, multiplicando por N,

$$\frac{\partial Z}{\partial C_v} - \frac{Z}{N} \cdot \frac{\partial N}{\partial C_v} = \frac{\partial Z}{\partial C_v} - E \frac{\partial N}{\partial C_v} = 0, \quad (v = 1, 2, \dots, n). \quad (3.101)$$

Escrevendo

$$h_{\mu v} = \langle \chi_{\mu} | \hat{h} | \chi_v \rangle \quad \text{e} \quad (3.102)$$

$$S_{\mu v} = \langle \chi_{\mu} | \chi_v \rangle, \quad (3.103)$$

$$\frac{\partial Z}{\partial C_v} = \frac{\partial}{\partial C_v} \cdot \left\langle \sum_{\mu=1}^n C_{\mu} \chi_{\mu} \left| \hat{h} \right| \sum_{\rho}^n C_{\rho} \chi_{\rho} \right\rangle, \quad (3.104)$$

ou,

$$\frac{\partial Z}{\partial C_v} = \frac{\partial}{\partial C_v} \cdot \sum_{\mu=1}^n \sum_{\rho=1}^n C_{\mu} C_{\rho} \langle \chi_{\mu} | \hat{h} | \chi_{\rho} \rangle, \quad (3.105)$$

ou,

$$\frac{\partial Z}{\partial C_v} = \frac{\partial}{\partial C_v} \cdot \sum_{\mu=1}^n \sum_{\rho=1}^n C_{\mu} C_{\rho} h_{\mu\rho}. \quad (3.106)$$

A equação 3.106 se torna,

$$\frac{\partial Z}{\partial C_v} = 2 \sum_{\mu=1}^n C_{\mu} h_{v\mu}. \quad (3.107)$$

De forma similar,

$$\frac{\partial N}{\partial C_v} = 2 \sum_{\mu=1}^n C_{\mu} S_{v\mu}. \quad (3.108)$$

Substituindo as equações 3.107 e 3.108 na equação 3.101,

$$2 \sum_{\mu=1}^n C_{\mu} h_{v\mu} - 2E \sum_{\mu=1}^n C_{\mu} S_{v\mu} = 0, \quad (3.109)$$

ou,

$$\sum_{\mu=1}^n C_{\mu} (h_{v\mu} - ES_{v\mu}) = 0. \quad (3.110)$$

Expandindo os termos da equação 3.110:

$$C_1(h_{11} - ES_{11}) + C_2(h_{12} - ES_{12}) + \dots + C_n(h_{1n} - ES_{1n}) = 0, \quad (3.111)$$

$$C_1(h_{21} - ES_{21}) + C_2(h_{22} - ES_{22}) + \dots + C_n(h_{2n} - ES_{2n}) = 0, \quad (3.112)$$

...

$$C_1(h_{n1} - ES_{n1}) + C_2(h_{n2} - ES_{n2}) + \dots + C_n(h_{nn} - ES_{nn}) = 0, \quad (3.113)$$

que podem ser escritas na forma

$$\begin{bmatrix} h_{11} - ES_{11} & h_{12} - ES_{12} & \dots & h_{1n} - ES_{1n} \\ h_{21} - ES_{21} & h_{22} - ES_{22} & \dots & h_{2n} - ES_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ h_{n1} - ES_{n1} & h_{n2} - ES_{n2} & \dots & h_{nn} - ES_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \dots \\ C_n \end{bmatrix} = 0, \quad (3.114)$$

ou,

$$(H - ES)C = 0. \quad (3.115)$$

Temos um sistema de n equações lineares homogêneas nas variáveis C_n . Este sistema só possui solução não trivial se

$$\begin{vmatrix} h_{11} - ES_{11} & h_{12} - ES_{12} & \dots & h_{1n} - ES_{1n} \\ h_{21} - ES_{21} & h_{22} - ES_{22} & \dots & h_{2n} - ES_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ h_{n1} - ES_{n1} & h_{n2} - ES_{n2} & \dots & h_{nn} - ES_{nn} \end{vmatrix} = 0. \quad (3.116)$$

A solução da equação secular 3.116 fornece os autovalores E_i e, a partir de 3.114, os coeficientes C_n para cada autovalor.

Por outro lado, 3.95,

$$E_i = \frac{\left\langle \sum_{\mu=1}^n C_{i\mu} \chi_{\mu} \left| \hat{h} \right| \sum_{v=1}^n C_{iv} \chi_v \right\rangle}{\left\langle \sum_{\mu=1}^n C_{i\mu} \chi_{\mu} \left| \sum_{v=1}^n C_{iv} \chi_v \right\rangle} \quad (3.117)$$

e, impondo a condição de que os orbitais moleculares Ψ_i sejam normalizados:

$$E_i = \left\langle \sum_{\mu=1}^n C_{i\mu} \chi_{\mu} \left| \hat{h} \right| \sum_{v=1}^n C_{iv} \chi_v \right\rangle = \sum_{\mu}^n \sum_v^n C_{i\mu} C_{iv} h_{\mu\nu}. \quad (3.118)$$

Esta equação descreve a energia E_i do orbital molecular Ψ_i . Ordenando seus elementos da diagonal $h_{\mu\mu}$ e os elementos fora da diagonal $h_{\nu\mu}$ temos:

$$E_i = \sum_{\mu}^n C_{i\mu}^2 h_{\mu\mu} + 2 \sum_{\mu < \nu}^n C_{i\mu} C_{i\nu} h_{\mu\nu}. \quad (3.119)$$

Conhecendo E_i , a energia total EHMO é obtida como uma soma da energia dos orbitais moleculares multiplicada pelo número de ocupação b_i :

$$E_{EHMO} = \sum_i b_i E_i. \quad (3.120)$$

No procedimento do EHMO, o problema $(H - ES)C = 0$ é então resolvido para todos os elétrons de valência da molécula. Os coeficientes $C_{i\mu}$ dos orbitais moleculares são determinados pelo princípio variacional [43], equação 3.96. As integrais de Coulomb $h_{\mu\mu}$ são baseadas em valores experimentais das energias de ionização dos orbitais de valência. As integrais de ressonância $h_{\nu\mu}$ são obtidas da equação:

$$h_{\mu\nu} = \frac{1}{2} K S_{\mu\nu} (h_{\mu\mu} + h_{\nu\nu}), \quad (3.121)$$

em que K , o chamado parâmetro de Wolfsberg-Helmholz, foi usado na forma que depende da distância de ligação [47]:

$$K = 1 + (k + \Delta^2 - \Delta^4 k) e^{-\delta(R-d_0)}, \quad (3.122)$$

em que k e δ são parâmetros empíricos positivos. δ determina como K diminui com o aumento da distância de ligação. R é a distância entre os centros A e B e Δ é um “peso” de ajuste dado pela equação

$$\Delta = \frac{h_{\mu\mu} - h_{vv}}{h_{\mu\mu} + h_{vv}}. \quad (3.123)$$

O parâmetro d_o é a soma dos raios dos orbitais atômicos $r_n(A) + r_n(B)$ que são definidos pela equação

$$r_n = \frac{1}{\int_0^\infty \left(\frac{1}{r}\right) R_{n\ell}^2(r) r^2 dr}. \quad (3.124)$$

Utilizando os orbitais do tipo Slater, r_n toma a forma:

$$r_n = \left(\frac{n}{\zeta}\right) a_0, \quad (3.125)$$

e, no caso de funções base “double ζ ” é definido por [48]

$$r_n = \frac{n}{C_1^2 \zeta_1 + C_2^2 \zeta_2 + \frac{2^{2n} (\zeta_1 \zeta_2)^{n+1/2}}{(\zeta_1 + \zeta_2)^{2n}}} a_0, \quad (3.126)$$

em que a_0 é o raio de Bohr.

3.5 - Método Hückel Estendido para Orbitais Cristalinos (EHCO)

O EHCO é baseado no método Hückel Estendido para orbitais moleculares (EHMO). A versão original escrita por M. –H Whangbo *et al.* [49] vem recebendo implementações durante décadas. As últimas foram feitas por M. Brändle *et al.* [6] que implementaram um termo de energia de repulsão entre dois corpos, análise da simetria de orbitais cristalinos, variação automatizada da geometria, uso de coordenadas fracionárias e a auto-consistência na carga. M. Brändle *et al.* [6] desenvolveram o

código “Extended-Hückel Band Structure and Crystal Eletronic Dipole-induced Transitions Calculations” (BICON-CEDiT) a partir do método EHCO. Com este código podem ser realizados cálculos Hückel Estendido “Tight-Binding” (EHTB) em compostos no estado sólido, estruturas de bandas de energia, densidades de estados de energia (DOS), população de “overlap” dos orbitais cristalinos (COOP) e cálculos de “oscillator strength” em sólidos (CEDiT).

3.5.1 – O Método “Tight-Binding” Generalizado

Na realização de cálculos LCAO para sólidos cristalinos (cálculos “tight-binding”), iniciamos com um conjunto de funções base de orbitais cristalinos $\phi_\mu(\vec{K})$ adaptados ao grupo de simetria. Esse conjunto de funções base são somas de Bloch dos orbitais atômicos χ_μ nas células unitárias [6]:

$$\phi_\mu(\vec{K}) = N^{-1/2} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}} \chi_\mu(\vec{r} - \vec{R}) \quad (3.127)$$

A soma em $\vec{R}$ é sobre as N células unitárias do cristal. A função $\chi_\mu(\vec{r} - \vec{R})$ é o μ -ésimo orbital atômico da célula unitária no sítio da rede especificado por $\vec{R}$. O fator $e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}}$ especifica a variação de fase nos orbitais $\phi_\mu(\vec{K})$ quando se move de uma determinada célula unitária (origem) para outra em um sítio especificado por $\vec{R}$.

Desta forma, o cálculo do orbital cristalino é realizado para cada vetor de onda $\vec{K}$, e cada cálculo é da dimensão do número de orbitais atômicos por célula unitária. Como temos uma periodicidade no termo $e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}}$, o cálculo pode ser restrito à primeira zona de Brillouin no espaço recíproco.

Seja a equação de Schrödinger monoelétrica:

$$\hat{H}\Psi_n(\vec{K}) = E_n(\vec{K})\Psi_n(\vec{K}). \quad (3.128)$$

$\Psi_n(\vec{K})$ são os orbitais cristalinos (COs) e n o índice de banda de energia. Estes COs são expandidos em termos das funções de Bloch,

$$\Psi_n(\vec{K}) = \sum_{\mu} C_{\mu n}(\vec{K}) \phi_{\mu}(\vec{K}). \quad (3.129)$$

Substituindo a equação 3.129 na equação 3.128, multiplicando ambos os lados por $\phi_v^*(\vec{K})$ e integrando em $d\vec{r}$, temos:

$$\sum \int \sum_K \int_K K$$

$$S_{\mu\nu}(\vec{K}) = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}} \int \chi_{\mu}^*(\vec{r}) \chi_{\nu}(\vec{r} - \vec{R}) d\vec{r}. \quad (3.136)$$

Analogamente, para $H_{\mu\nu}(\vec{K})$ temos:

$$H_{\mu\nu}(\vec{K}) = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}} \int \chi_{\mu}^*(\vec{r}) \hat{H} \chi_{\nu}(\vec{r} - \vec{R}) d\vec{r}. \quad (3.137)$$

H e S são matrizes e estão expressas em função do vetor de onda $\vec{K}$. Elas podem ser escritas em termos das matrizes função do vetor $\vec{R}$:

$$S(\vec{K}) = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}} S(\vec{R}) \quad e \quad (3.138)$$

$$H(\vec{K}) = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}} H(\vec{R}), \quad (3.139)$$

em que as matrizes $S(\vec{K})$ e $H(\vec{K})$ são definidas nas integrais 3.136 e 3.137.

3.5.2 – Método Hückel Estendido “Tight-Binding” (EHTB)

No EHTB, o operador hamiltoniano ($\hat{H}$) é um operador dos elétrons de valência e o termo de repulsão elétron-elétron é desprezado. Os elementos da diagonal principal da matriz $H(\vec{R})$ se referem aos orbitais atômicos $\chi_{\mu}(\vec{r})$ situados na mesma célula unitária; são iguais ao potencial de ionização dos orbitais de valência atômicos. Os elementos fora da diagonal principal são aproximados por uma das formas:

1) pela equação de Wolfsberg-Helmholz para os orbitais cristalinos:

$$H_{\mu\nu}(\vec{R}) = \frac{1}{2} K(H_{\mu\mu} + H_{\nu\nu}) S_{\mu\nu}(\vec{R}), \quad (3.140)$$

2) para o caso em que se utiliza a fórmula do peso,

$$H_{\mu\mu}(\vec{K}) = H_{\mu\mu}^{(0,0)}(1 - K + KS_{\mu\mu}(\vec{K})) \quad (3.141)$$

e

$$H_{\mu\nu}(\vec{K}) = \frac{1}{2}K(H_{\mu\mu}^{(0,0)} + H_{\nu\nu}^{(0,0)})S_{\mu\nu}(\vec{K}), \quad (3.142)$$

(o superescrito (0,0) denota a interação entre átomos na própria célula unitária.)

Neste caso, em que se utiliza a equação de Wolfsberg-Helmholz que depende da distância, temos :

$K = 1 + (k + \Delta^2 - \Delta^4 k)e^{-\delta(R-d_0)/q}$; fazendo $1 + (k + \Delta^2 - \Delta^4 k) = K'$, obtemos:

$K = 1 + K'e^{-\delta(R-d_0)/q}$, em que $q = 1 + \{[(R-d_0) - |R-d_0|]\}^2$.

Desta forma os elementos de matriz ficam :

$$H_{\mu\mu}(\vec{K}) = H_{\mu\mu}^{(0,0)}S_{\mu\mu}(\vec{K}) + 2H_{\mu\mu}^{(0,0)}K'\sum_{m=1}^M \cos(\vec{K}\cdot\vec{R}_m)S_{\mu\mu}^{(0,m)}e^{-\delta(R_{ss}^{(0,m)}-d_0)/q_{\mu\mu}^{(0,m)}}, \quad (3.143)$$

e

$$H_{\mu\nu}(\vec{K}) = \frac{1}{2}(H_{\mu\mu}^{(0,0)} + H_{\nu\nu}^{(0,0)})(S_{\mu\nu}(\vec{K}) + K'S'_{\mu\nu}(\vec{K})), \quad (3.144)$$

em que

$$\begin{aligned} S_{\mu\nu}(\vec{K}) &= S_{\mu\nu}^{(0,0)} + \sum_{m=1}^M \cos(\vec{K}\cdot\vec{R}_m)(S_{\mu\nu}^{(0,m)} + S_{\nu\mu}^{(0,m)}) + \\ &+ i\sum_{m=1}^M \sin(\vec{K}\cdot\vec{R}_m)(S_{\mu\nu}^{(0,m)} - S_{\nu\mu}^{(0,m)}), \end{aligned} \quad (3.145)$$

e

$$\begin{aligned}
S'_{\mu\nu}(\vec{K}) = & S_{\mu\nu}^{(0,0)} e^{-\delta(R_{\mu\nu}^{(0,0)} - d_0)/q_{\mu\nu}^{(0,0)}} + \\
& + \sum_{m=1}^M \cos(\vec{K} \cdot \vec{R}_m) (S_{\mu\nu}^{(0,m)} e^{-\delta(R_{\mu\nu}^{(0,m)} - d_0)/q_{\mu\nu}^{(0,m)}} + S_{\nu\mu}^{(0,m)} e^{-\delta(R_{\nu\mu}^{(0,m)} - d_0)/q_{\nu\mu}^{(0,m)}}) + \\
& + \sum_{m=1}^M \cos(\vec{K} \cdot \vec{R}_m) (S_{\mu\nu}^{(0,m)} e^{-\delta(R_{\mu\nu}^{(0,m)} - d_0)/q_{\mu\nu}^{(0,m)}} - S_{\nu\mu}^{(0,m)} e^{-\delta(R_{\nu\mu}^{(0,m)} - d_0)/q_{\nu\mu}^{(0,m)}}),
\end{aligned} \quad (3.146)$$

m é um índice formado pela combinação de três outros índices (m_1 , m_2 e m_3) que se referem às três direções de translação de um cristal periódico tridimensional. O superescrito $(0,m)$ denota as interações entre átomos da célula unitária, situada na origem, e os átomos da m -ésima célula unitária. M (número de células vizinhas) é um critério para truncar o número de células unitárias em cada direção e é estimado pela análise da dependência das integrais de “overlap” entre os orbitais atômicos com a distância $R_{\nu\mu}^{(0,m)}$.

No EHTB a energia total por célula unitária E_{EHMO} , em sistemas de camada fechada, é obtida pela soma dos auto-valores de energia dos estados ocupados $E_n(\vec{k})$ integrada na zona de Brillouin (BZ),

$$E_{EHMO} = \frac{1}{V_{BZ}} \int_{BZ} 2 \sum_n^{oc} E_n(\vec{k}) d\vec{k}, \quad (3.147)$$

em que V_{BZ} é o volume da zona de Brillouin.

Em um sistema de camada aberta, o nível de fermi E_f deverá ser calculado pela integração da densidade de estados $g(E)$, sabendo-se o número total de elétrons, n :

$$n = \int_{E_b}^{E_f} g(E) dE. \quad (3.148)$$

E_b é o nível de energia mais baixo ocupado.

Desta forma, a E_{EHMO} de um sistema de camada aberta será dada por,

$$E_{EHMO} = \int_{E_b}^{E_f} g(E) E dE. \quad (3.149)$$

No EHTB a energia de coesão por célula unitária, ΔE_{EHMO} , corresponde à energia eletrônica do sistema, como um todo, em relação a energia de seus átomos livres,

$$\Delta E_{EHMO} = E_{EHMO} - \sum_S b_S^0 H_{\mu\mu}, \quad (3.150)$$

em que b_S^0 são os números de ocupação dos níveis dos orbitais atômicos dos átomos livres.

A energia total, E_{tot} , é obtida adicionando um termo de interação eletrostática, E_{rep} , à energia de coesão, ΔE_{EHMO}

$$E_{TOT} = \Delta E_{EHMO} + E_{rep}, \quad (3.151)$$

em que

$$E_{rep} = \frac{1}{2} \sum_m^M \sum_A \sum_B E_{rep_{A,B}}^{(0,m)}. \quad (3.152)$$

O somatório ocorre sobre todas as células unitárias e sobre todas as interações $E_{rep_{A,B}}^{(0,m)}$ entre os átomos A e B. M refere-se ao número de células vizinhas e pode ser considerado o mesmo que para as integrais de “overlap” porque os termos de interação eletrostática diminuem rapidamente com a distância. Dessa forma, o termo de interação eletrostática entre dois átomos é dado por:

$$E_{rep} = \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - \frac{1}{2} \left(Z_A \int_0^\infty \frac{\rho_B}{|R_{AB} - r|} dr + Z_B \int_0^\infty \frac{\rho_A}{|R_{AB} - r|} dr \right) \quad (3.153)$$

em que, Z_A e Z_B são as cargas do “core” dos átomos A e B e,

$$\int_0^\infty \frac{\rho_A}{|R_{AB} - r|} dr = \frac{1}{R_{AB}} \sum_{n\ell} b_{B,n\ell}^0 \left[1 - \frac{e^{-2\zeta_{A,n\ell} R_{AB}}}{2n} \sum_{p=1}^{2n} (2R_{AB} \zeta_{A,n\ell})^{2n-p} \frac{p}{(2n-p)!} \right], \quad (3.154)$$

em que $n\ell$ são os números quânticos principal e azimutal, $\zeta_{n\ell}$ o expoente de Slater e $b_{n\ell}$ o número de ocupação [48].

3.6 Análise Populacional

Consideremos em um molécula a distribuição da carga total como contribuições associadas a diferentes orbitais moleculares ocupados. Estas contribuições normalmente ocorrem em diversos átomos a menos que os orbitais estejam totalmente localizados, sendo algumas vezes mais conveniente, para finalidades interpretativas, considerar um tipo diferente de particionamento no qual as contribuições separadas são associadas a átomos individuais na molécula. Assim, um particionamento pode ser então usado para definir cargas atômicas efetivas, e estas proporcionam uma descrição simples das mudanças na distribuição eletrônica que acompanha, por exemplo, uma excitação ou uma ionização, a formação de uma ligação ou uma reação química. Na análise populacional, o método mais simples usado para o cálculo das cargas atômicas é a análise populacional de Mulliken [50] que envolve o particionamento da distribuição da carga molecular total em contribuições orbital-atômicas e podem ser usadas para qualquer função de onda molecular que tenha sido expressa em termos dos orbitais atômicos centrados nos núcleos.

Seja a função de onda dada por

$$\Psi_i = \sum_{\alpha,p} C_{i\alpha p} \chi_{\alpha p}. \quad (3.155)$$

Tomando a densidade eletrônica do orbital molecular (i) para uma molécula poliatômica como

$$|\Psi_i|^2 = P^{(i)} = \sum_{\alpha} P_{\alpha}^{(i)} + \sum_{\alpha > \beta} \sum P_{\alpha\beta}^{(i)}, \quad (3.156)$$

em que a densidade atômica é da forma

$$P_{\alpha}^{(i)} = \sum_{p,q}^{N_{\alpha}} C_{i\alpha p}^* C_{i\alpha q} \chi_{\alpha p}^* \chi_{\alpha q} \quad (3.157)$$

e a densidade de “overlap” é da forma

$$P_{\alpha\beta}^{(i)} = \sum_p^{N_{\alpha}} \sum_S^{N_{\beta}} [C_{i\alpha p}^* C_{i\beta S} \chi_{\alpha p}^* \chi_{\beta S} + C_{i\beta S}^* C_{i\alpha p} \chi_{\beta S}^* \chi_{\alpha p}]. \quad (3.158)$$

Na aproximação orbital, a função da densidade molecular total é a soma destas contribuições dos orbitais moleculares

$$\sum_i n_i P^{(i)}, \quad (3.159)$$

em que n_i é o número de ocupação do orbital χ_i com $n_i \leq 2$, e este pode ser também particionado em contribuições dos átomos e pares de átomos

$$P = \sum_{\alpha} P_{\alpha} + \sum_{\alpha > \beta} \sum P_{\alpha\beta}, \quad (3.160)$$

em que

$$P_{\alpha} = \sum_i n_i P_{\alpha}^{(i)}, \text{ e } P_{\alpha\beta} = \sum_i n_i P_{\alpha\beta}^{(i)} \quad (3.161)$$

são respectivamente as densidades atômica total e de “overlap” total.

O particionamento das equações 3.156 e 3.160 das funções do orbital da densidade total formam a base da análise populacional de Mülliken. Consequentemente, os n_i elétrons no orbital molecular podem ser particionados entre os átomos e ligações de acordo com a equação 3.161 por meio da identidade

$$n_i \equiv n_i \int P^{(i)} dv = \sum_{\alpha} n_i(\alpha) + \sum_{\alpha > \beta} \sum n_i(\alpha\beta), \quad (3.162)$$

em que

$$n_i(\alpha) = n_i \int p_{\alpha}^{(i)} dv, \quad n_i(\alpha\beta) = n_i \int P_{\alpha\beta}^{(i)} dv. \quad (3.163)$$

A quantidade $n_i(\alpha)$ é o número de elétrons no orbital molecular que está associado com o átomo α na molécula, e é denominado população atômica orbital líquida. A quantidade $n_i(\alpha\beta)$ é o número de elétrons que está associado com o par de átomos α e β , e é uma população de “overlap” orbital.

A população orbital deve ser combinada para dar a população de “overlap” total e a população atômica líquida total

$$n(\alpha) = \sum_i n_i(\alpha) = \int P_{\alpha} dv \quad (3.164)$$

e

$$n(\alpha\beta) = \sum_i n_i(\alpha\beta) = \int P_{\alpha\beta} dv, \quad (3.165)$$

em que P_{α} e $P_{\alpha\beta}$ são as densidades atômica total e de “overlap” na equação 3.161. Da mesma forma, um número de sub-totais deve também ser definido, restringindo as somas nas equações 3.164 e 3.165 para certas classes de orbitais. Exemplos óbvios são as populações σ e π em moléculas contendo ambos tipos de orbitais.

As populações de “overlap” e atômica líquida devem ser, além disso, combinadas para dar um particionamento da população eletrônica total da molécula entre os átomos. Isto requer uma separação de cada população de “overlap” em duas

partes associadas com os dois átomos relevantes. A prescrição de Mülliken é atribuir exatamente metade da população de “overlap” para cada átomo, e as quantidades resultantes

$$(\alpha) = \sum_i (\alpha) + \frac{1}{2} \sum_{\beta \neq \alpha} (\alpha\beta)$$

entre populações de dependência da base pode ser evitada apenas computando diretamente as integrais de sobreposição e de ligação da função densidade de carga. Estudos da dependência das cargas pode prover alguns entendimentos detalhados das mudanças na distribuição eletrônica que acompanha a formação da ligação. A arbitrariedade das cargas, se surgirem de diferentes caminhos possíveis de partição das populações de “overlap” ou de diferentes caminhos de definição das integrais de ligação, na maioria dos métodos diretos, não pode, contudo, ser evitada. Portanto, concluir que o método teórico de atribuir cargas para átomos e ligações é totalmente satisfatório. A análise populacional de Mülliken pode ser tão útil ou não como qualquer outro método e, se usada adequadamente considerando suas limitações, pode proporcionar um valioso conjunto de índices para a descrição da distribuição eletrônica.

No método do EHCO, para a base do orbital atômico $\chi_\alpha(\vec{K})$, os orbitais moleculares $\Psi_i(\vec{K})$ são escritos

$$|$$

$$\chi(\omega) = -\frac{n_0}{\hbar} \sum_m |d_{lm}|^2 \left(\frac{1}{\omega - \varepsilon_{lm} + i\gamma} - \frac{1}{\omega + \varepsilon_{lm} + i\gamma} \right), \quad (3.173)$$

em que n_0 é a densidade de átomos não interagentes no sistema, e d_{lm} , o elemento de matriz do momento de dipolo elétrico entre os estados l e m . γ é um parâmetro de largura fenomenológico e ε_{lm} é a frequência de transição entre os estados l e m .

Do modelo do oscilador podemos obter a susceptibilidade óptica na forma [51]

$$\chi(\omega) = -\frac{n_0 e^2}{2m_0 \omega'_0} \left(\frac{1}{\omega - \omega'_0 + i\gamma} - \frac{1}{\omega + \omega'_0 + i\gamma} \right), \quad (3.174)$$

em que $\omega'_0 = \sqrt{\omega_0^2 - \gamma^2}$ é a frequência de ressonância renormalizada do oscilador harmônico amortecido.

Comparando a equação 3.173 com a equação 3.174, vemos que ambas são semelhantes. No entanto, no modelo do oscilador, o átomo é representado não por um mas por vários osciladores com frequências de transição diferentes ε_{ln} . A equação 3.173 pode então ser reescrita como

$$\chi(\omega) = -\frac{n_0 e^2}{2m_0} \sum_n \frac{f_{nl}}{\varepsilon_{nl}} \left(\frac{1}{\omega - \varepsilon_{ln} + i\gamma} - \frac{1}{\omega + \varepsilon_{ln} + i\gamma} \right). \quad (3.175)$$

Utilizando $|d_{nl}|^2 = e^2 |x_{nl}|^2$, cada oscilador parcial tem a “força”

$$f_{nl} = \frac{2m_0}{\hbar} |x_{nl}|^2 \varepsilon_{nl}. \quad (3.176)$$

Adicionando as forças de todos os osciladores através da soma de todos os estados finais n ,

$$\sum_n f_{nl} = \frac{2m_0}{\hbar} \sum_n \langle n|x|l \rangle \langle l|x|n \rangle (\epsilon_n - \epsilon_l). \quad (3.177)$$

Usando a equação de Schrödinger $H_0|n\rangle = \hbar\epsilon_n|n\rangle$, em que $H_0 = -\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m_0} - \frac{e^2}{r}$.

$$\langle l|x|n \rangle (\epsilon_n - \epsilon_l) = \frac{1}{\hbar} \langle l|[x, H_0]|n \rangle = -\frac{1}{\hbar} \langle l|[H_0, x]|n \rangle, \quad (3.178)$$

em que $[x, H_0] = xH_0 - H_0x$ é o comutador de x e H_0 . Substituindo a equação 3.178 na equação 3.177 e usando a relação de completeza $\sum_n |n\rangle\langle n| = 1$, temos

$$\sum_n f_{nl} = -\frac{2m_0}{\hbar^2} \langle l|[H_0, x]|l \rangle. \quad (3.179)$$

Então,

$$\langle n|x|l \rangle (\epsilon_n - \epsilon_l) = \frac{1}{\hbar} \langle n|[H_0, x]|l \rangle, \quad (3.180)$$

de modo que

$$\sum_n f_{nl} = \frac{2m_0}{\hbar^2} \langle l|x[H_0, x]|l \rangle. \quad (3.181)$$

Somando as equações 3.179 e 3.181 e dividindo por dois, a soma sobre os “oscillator strength” é dada por um comutador duplo,

$$\sum_n f_{nl} = \frac{m_0}{\hbar^2} \langle l|[x, [H_0, x]]|l \rangle = \frac{m_0}{\hbar^2} \langle l|[[x, H_0], x]|l \rangle. \quad (3.182)$$

O comutador duplo pode ser calculado facilmente usando

$$[x, H_0] = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \left(x \frac{d^2}{dx^2} - \frac{d^2}{dx^2} x \right) = \frac{\hbar^2}{m_0} \frac{d}{dx} = \frac{i\hbar}{m_0} p_x \quad (3.183)$$

e

$$[p_x, x] = -i\hbar \quad (3.184)$$

para obter

$$\sum_n f_{nl} = 1. \quad (3.185)$$

A equação 3.185 é a regra da soma do “oscillator strength” e mostra que a força de transição total em um átomo pode ser vista como aquela de um oscilador que está distribuído sobre muitos osciladores parciais, cada um deles tendo uma força f_{nl} .

3.8 – Auto-Consistência na Carga

Neste procedimento os elementos da diagonal principal da matriz do hamiltoniano são tomados como

$$h_{\mu\mu} = -\text{PI}(Q), \quad (3.186)$$

em que $\text{PI}(Q)$ é o potencial de ionização do orbital atômico μ quando o átomo possuir uma carga total Q . Os elementos fora da diagonal principal na matriz do hamiltoniano são calculados como relatado anteriormente equação 3.121.

As funções $\text{PI}(Q)$ são tomadas na forma

$$\text{PI}(Q) = d_0 + d_1 Q + d_2 Q^2 \quad (3.187)$$

sendo d_0 , d_1 e d_2 parâmetros que dependem do átomo e do orbital. Naturalmente, d_0 é a energia de ionização do átomo no estado neutro.

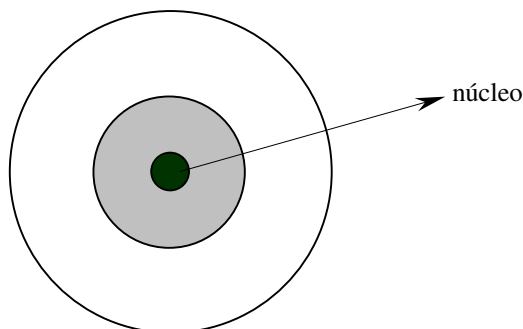
O termo energia de ionização refere-se à energia necessária para remover um elétron de um dado orbital de um átomo com uma configuração ou estado de valência específico. Para os sistemas monoelétrônicos $x = \text{H}$, He^+ e Li^{2+} a energia de ionização

$PI = E_{x^+} - E_x$ depende somente da carga do “core”, que se constitui do número atômico Z , e do número quântico principal n ,

$$PI = 13,6 \text{ eV} \frac{Z^2}{n^2} \quad (3.188)$$

No processo de auto-consistência na carga, os elementos da diagonal principal do hamiltoniano, $h_{\mu\mu}$ são constituídos do PI dos átomos quando estes possuem uma carga total Q . Em cada iteração, durante a auto-consistência na carga, os elementos da diagonal principal do hamiltoniano são calculados e um novo PI dos átomos é obtido. Este novo PI será utilizado como os elementos da diagonal principal do hamiltoniano $h_{\mu\mu}$ na próxima iteração. A convergência será atingida quando os $h_{\mu\mu}$ calculados na última iteração forem iguais aos $h_{\mu\mu}$ da iteração anterior.

No caso dos elementos Li, Be^+ , ..., Ne^{7+} do segundo período da tabela periódica, podemos supor que um elétron $(ns)^1$ se move em um campo efetivo de uma carga $(Z - s)$ do “core” formado pelos elétrons mais internos. s é um parâmetro referente ao “core”. (Figura 3.2)



A energia de ionização de átomos com um elétron de valência ns fica, então,

$$PI = 13,6 \text{ eV} \frac{(Z - s)^2}{n^2}, \quad (3.189)$$

ou,

$$PI = 13,6 \text{ eV} \cdot \frac{1}{n^2} \cdot Z^2 - 13,6 \cdot 2 \cdot \left(\frac{s}{n^2} \right) \cdot Z + 13,6 \cdot \left(\frac{s}{n} \right)^2. \quad (3.190)$$

Durante a auto consistência na carga, um processo de controle é empregado. A ocupação dos orbitais s, p, e d são somadas separadamente em cada átomo. Estas ocupações resultantes são controladas de acordo com a equação:

$$\eta_r^{entrada_{K+1}} = \eta_r^{entrada_K} + \lambda (\eta_r^{saída_K} - \eta_r^{entrada_K}), \quad (3.191)$$

η é a ocupação do orbital s, p ou d indexado por r no K -ésimo ciclo de consistência. λ é um parâmetro de controle.

Capítulo 4

Modelos e Parâmetros Teóricos

Neste capítulo, os modelos e parâmetros teóricos foram utilizados para descrever propriedades dos polímeros semicondutores tais como: estruturas de níveis e bandas de energia, densidades de estados eletrônicos, populações de Mulliken dos orbitais moleculares e cristalinos, densidades de carga e espectros de absorção óptica. Utilizamos os métodos citados no Capítulo 3 implementados na forma dos códigos GAUSSIAN-94 [5], ICON-EDiT-2000 [46] BICON-CEDiT-2000 [6] e WIEN2k [7].

4.1 Código GAUSSIAN-94

O Gaussian-94 é um código computacional “ab initio” de química quântica para cálculos teóricos de moléculas. Utilizamos este código para o cálculo das propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas de monômeros de PPP, PPV, MEH-PPV e BEH-PPV (Figura 4.1). Estes materiais em sua forma molecular permitem “prever” propriedades de sua natureza cristalina. Como estas moléculas são sistemas de camada fechada, não possuem elétrons desemparelhados (Tabela 4.I). Logo, adotamos o método teórico Hartree Fock restrito (RHF) e utilizamos funções base STO-3G. Estas funções base fazem parte de um conjunto mínimo de funções base STO-KG, são centradas nos núcleos dos átomos e consistem na expansão dos orbitais de Slater em um número K de gaussianas. As posições dos átomos foram especificadas em coordenadas cartesianas e otimizadas para sua geometria de equilíbrio. O critério de convergência dos cálculos foi estabelecido em 10^{-8} , correspondendo ao desvio máximo permitido para qualquer

elemento da matriz densidade entre iterações sucessivas no cálculo autoconsistente (SCF).

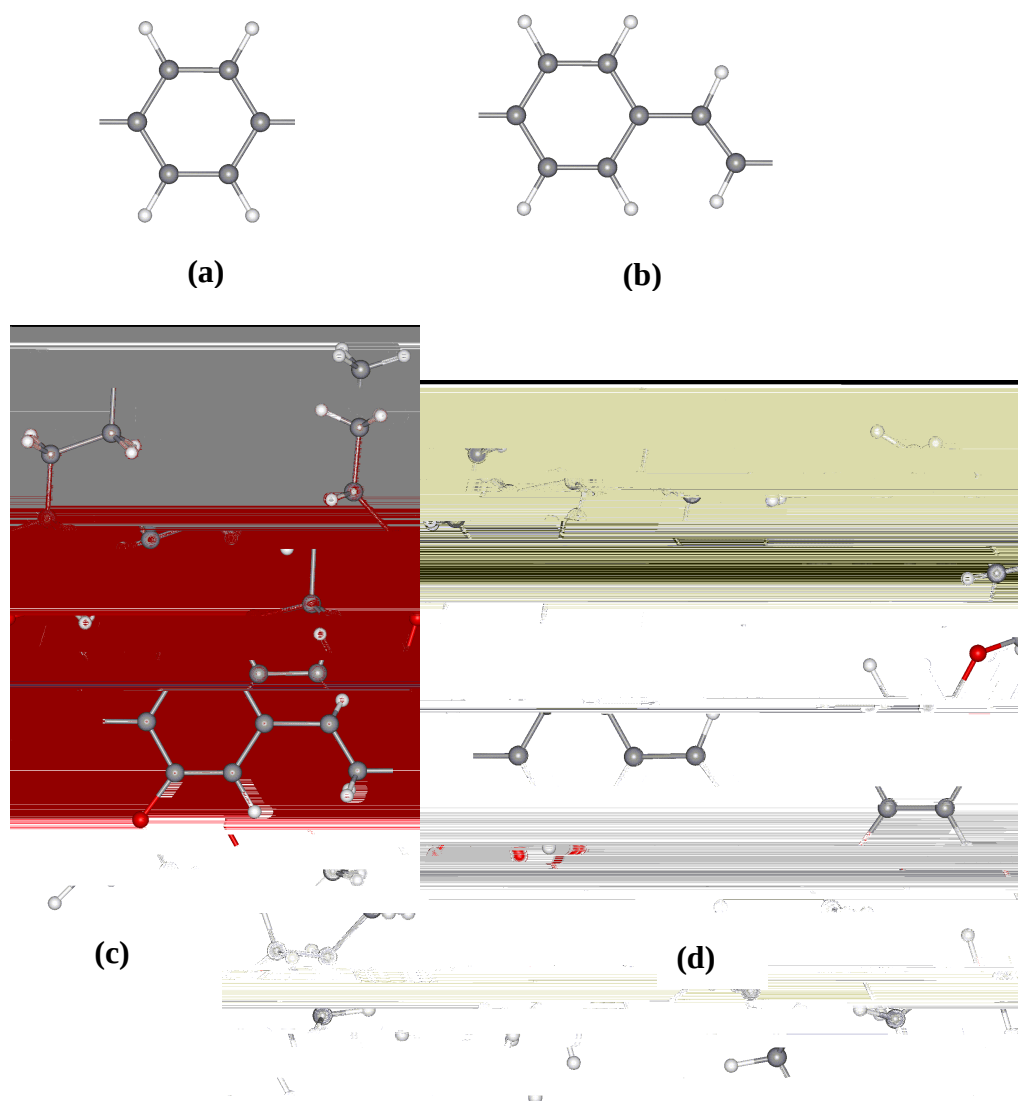


Figura 4.1: Monômero de PPP (a), PPV (b), MEH-PPV (c) e BEH-PPV (d).

Tabela 4.I: Número de elétrons de valência de cada monômero calculado.

Monômeros	Nº de elétrons de valência	Fórmula Molecular
PPP	28	C_6H_4
PPV	38	C_8H_6
MEH-PPV	106	$C_{17}H_{26}O_2$
BEH-PPV	148	$C_{24}H_{40}O_2$

4.2 Código ICON-EDiT-2000

Realizamos cálculos semi-empíricos de química quântica para os monômeros dos polímeros semicondutores. Para estes cálculos adotamos o código ICON-EDiT-2000. Definimos as posições atômicas das moléculas em coordenadas cartesianas e os parâmetros k e δ da equação de Wolfsberg-Helmholz (equação 3.122) utilizados foram 1,0 e $0,35 \text{ \AA}^{-1}$, respectivamente. As integrais $\int \psi^2 d\tau$ 0.012 Tc 3.992 0 bd 0.768 Tw (z)Tj5 -0.12 Tc 5.23984

4.3 Código BICON-CEDiT-2000

Para as estruturas cristalinas, realizamos cálculos semi-empíricos de química quântica com o código BICON-CEDiT-2000. Nestes cálculos, adotamos o modelo de células unitárias com o eixo c paralelo ao eixo de translação da cadeia polimérica. Para o PPP, foram utilizadas células unitárias ortorrômbricas com os grupos espaciais Pccn (cadeia única) e Pbam (Figura 4.2).

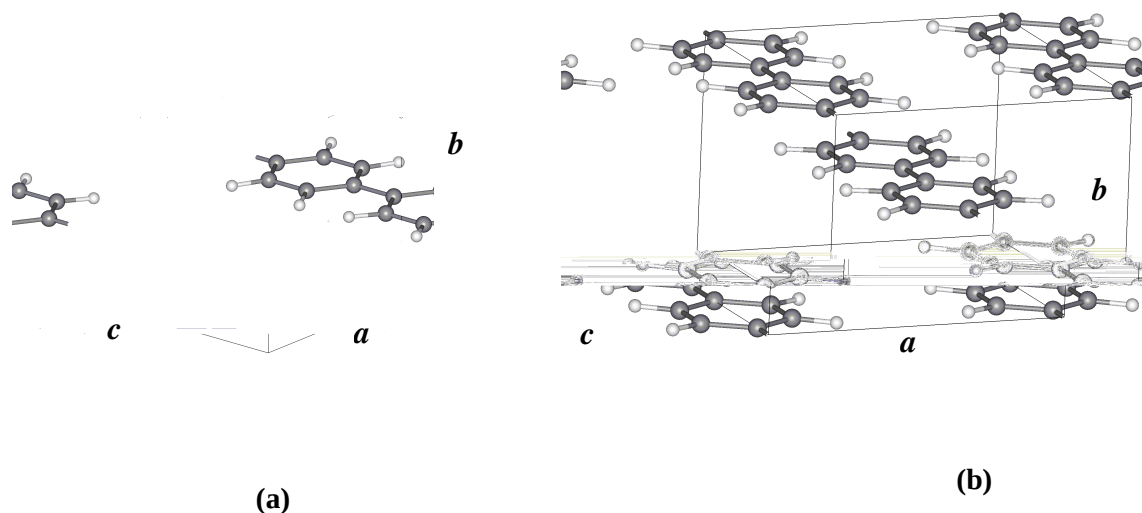


Figura 4.2: Células unitárias ortorrômbricas do PPP: (a) grupo espacial Pccn, (uma única cadeia), (b) grupo espacial Pbam.

Para o PPV foi utilizada uma célula unitária ortorrômbrica com o grupo espacial Pccn (Figura 4.3).

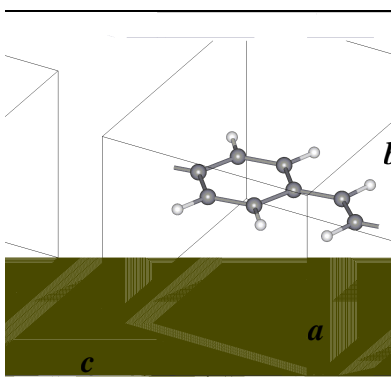


Figura 4.3: Célula unitária do PPV, ortorrômbrica com grupo espacial Pccn.

Para os polímeros MEH-PPV e BEH-PPV o grupo espacial P_1 foi adotado em células unitárias ortorrômbricas de acordo com a figura 4.4.

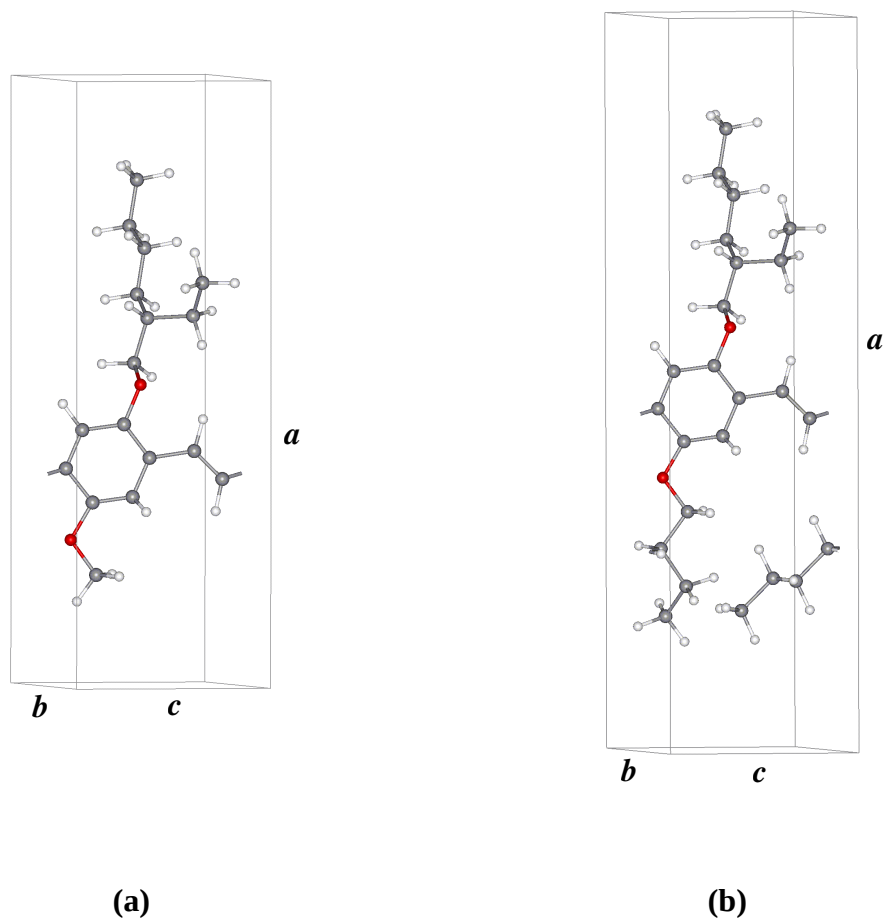


Figura 4.4: Células unitárias ortorrômbricas do MEH-PPV (a) e BEH-PPV (b).

Os parâmetros das células unitárias foram considerados de acordo com os dados da Tabela 4.IV. A posição dos átomos nas células unitárias foram obtidas em coordenadas fracionárias geradas por programas em linguagem Fortran que elaboramos (Apêndices A e B) e visualizados pelo “software” WebLab versão 4.0.

Tabela 4.IV: Parâmetros estruturais adotados para as células unitárias no BICON-CEDIT.

Polímero	Célula Unitária	Grupo Espacial	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
PPP	Ortorrômbica	Pccn	7,00	7,00	8,41	90,00	90,00	90,00
	Ortorrômbica	Pbam	7,78	5,52	8,48	90,00	90,00	90,00
PPV	Ortorrômbica	Pccn	7,0	7,0	6,35	90,00	90,00	90,00
MEH-PPV	Ortorrômbica	P ₁	20,00	15,00	6,49	90,00	90,00	90,00
BEH-PPV	Ortorrômbica	P ₁	25,00	15,00	6,51	90,00	90,00	90,00

A célula unitária do PPP, no grupo espacial Pccn, (Figura 4.2) foi otimizada por minimização da energia total variando o comprimento de ligação entre os átomos de carbono que estão no eixo principal da cadeia polimérica e ligam os anéis de fenil adjacentes. No PPV, o comprimento de ligação que foi variado, liga o anel de fenil ao grupo vinil. Os outros comprimentos de ligação, tanto no PPP quanto no PPV, foram mantidos constantes dentro da célula unitária. Os parâmetros *a* e *b* das células unitárias nos grupos espaciais Pccn e P₁ foram adotados de forma não haver interações entre a cadeia de uma célula unitária e as cadeias de células unitárias vizinhas (Tabela 4.IV). O parâmetro *c* da célula unitária foi tomado como o comprimento de um oligômero otimizado contendo 2 anéis de fenil no PPP e um anel de fenil e um segmento vinil no PPV. Para a célula unitária do PPP no grupo espacial Pbam, adotamos os parâmetros *a* e *b* de medidas experimentais [64]. O parâmetro *c* foi obtido da mesma forma que no grupo espacial Pccn. Para o MEH-PPV e BEH-PPV, o parâmetro *c* da célula unitária foi tomado pelo comprimento do eixo principal de seus monômeros otimizado pelo código Gaussian na base STO-3G.

No código BICON-CEDiT, a periodicidade da estrutura cristalina foi truncada em oito células unitárias vizinhas em cada uma das direções x,y e z. Este valor foi obtido com a variação do número de células unitárias vizinhas nas três direções em função da energia total (Figura 4.5). Este valor foi suficiente para descrever as propriedades destes materiais em um tempo computacional (CPU) bastante pequeno.

Utilizamos funções “single zeta” do tipo Slater (STO) para os átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio (Tabela 4.II). Para os átomos de carbono, utilizamos o estado excitado $3s$ em que os parâmetr

4.4 Código WIEN2k

O código WIEN2k foi utilizado para os cálculos de primeiros princípios do estado sólido do PPP e PPV. Usamos o método auto-consistente LAPW para a obtenção de propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas destes materiais. Adotamos os dados de gás de elétrons gerados por Ceperley-Alder [54] para utilização na LDA. As esferas “muffin-tin” foram tomadas, para os átomos de carbono e hidrogênio com os raios $R_C = 1.27\text{\AA}$ e $R_H = 0.77\text{\AA}$. Estes valores estão entre 5 e 20% do tamanho do parâmetro de rede (Tabela 4.V), o que é compatível com a condição das esferas não se superporem. $R_{k_{\max}} = 3.5$ foi estabelecido com o cálculo de convergência da energia total para o PPP no grupo espacial Pccn (Figura 4.7).

No método LAPW, as célula unitária do PPP e a do PPV foram otimizadas por minimização de energia total da mesma forma que no BICON-CEDiT. O parâmetro c da célula unitária, que está na direção do eixo de translação da cadeia polimérica, foi obtido variando o comprimento de ligação entre os anéis de fenil adjacentes no PPP. No PPV, esta variação foi na ligação entre o anel de fenil e o grupo vinil. Os outros comprimentos de ligação permaneceram constantes.

Tabela 4.V: Parâmetros estruturais adotados para as células unitárias nos cálculos LAPW.

Polímero	Célula Unitária	Grupo Espacial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
PPP	Ortorrômbica	Pccn	7,00	7,00	8,62	90,00	90,00	90,00
	Ortorrômbica	Pbam	7,78	5,52	8,54	90,00	90,00	90,00
PPV	Ortorrômbica	Pccn	7,00	7,00	6,67	90,00	90,00	90,00

As componentes do momento angular no interior das esferas para a expansão da densidade de carga e expansões do potencial foram tomadas até $\ell = 4$. Na região intersticial o número de ondas planas foi de 2917 e 2591 para o PPP nos grupos espaciais Pccn e Pbam, respectivamente. Para o PPV no grupo espacial Pccn, o número de ondas planas foi 2197. Adotamos um critério de convergência para as energias das bandas e para as energias totais igual a 10^{-6} eV [55].

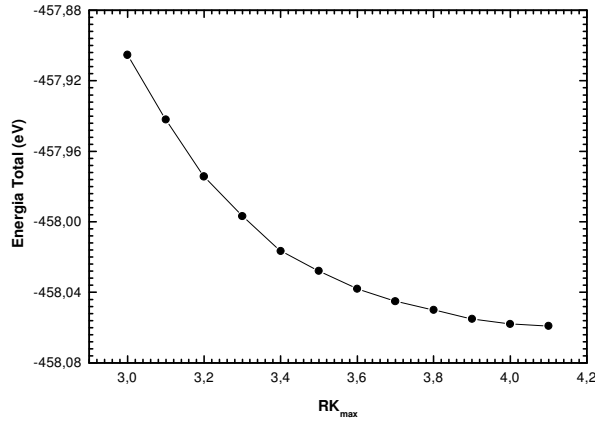


Figura 4.7: Convergência do $Rk_{\max}$ em função da energia total para o PPP no grupo espacial Pccn.

Para a integração numérica da zona de Brillouin (BZ) (Figura 4.6), existem vários métodos na literatura.[114] Em nossos cálculos, utilizamos o método dos tetraedros conforme implementado no código WIEN2k. Neste método, a BZ (Figura 4.6) é dividida em tetraedros e a matriz do hamiltoniano é diagonalizada nos vértices de cada tetraedro na zona de Brillouin irreduzível (IBZ). Existem vários cálculos em que uma integração sobre a zona de Brillouin tem que ser feita: cálculo da densidade de estados (DOS), cálculo do coeficiente de absorção óptica, cálculo do nível de Fermi, etc. Para cada um destes cálculos, um número apropriado de pontos $\vec{K}$ é necessário para que se possa atingir a convergência. Na Figura 4.8, temos a convergência da energia total com relação ao número de pontos $\vec{K}$ na IBZ para o PPP no grupo espacial Pccn. Consideramos em nossos cálculos 16 pontos $\vec{K}$ na IBZ. Como os cálculos de DOS e coeficiente de absorção óptica necessitam de mais pontos $\vec{K}$ para uma melhor descrição, utilizamos 100 pontos $\vec{K}$ para estes cálculos.

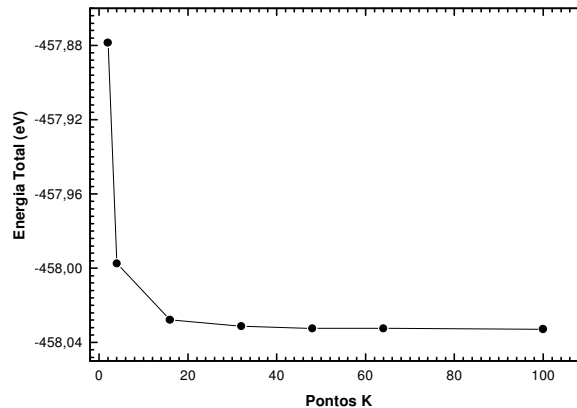


Figura 4.8: Cálculo da convergência da energia total do PPP, no grupo espacial Pccn, em relação ao número de pontos $\vec{K}$ utilizados.

Capítulo 5

Experimentos de Absorção Óptica e Fotoluminescência

Neste capítulo descrevemos os procedimentos que foram utilizados nos experimentos de absorção óptica e fotoluminescência em filmes finos de PPP, PPV, MEH-PPV e BEH-PPV. Estes experimentos foram realizados no Laboratório de Semicondutores e Polímeros do Departamento de Física do Instituto de Ciências Exatas - ICEX da Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG e no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear – CDTN.

5.1 - Amostras Utilizadas

As amostras de PPV e PPP utilizadas foram preparadas no Grupo de Polímeros Prof. Bernhard Gross do Instituto de Física da USP de São Carlos - IFSC - USP pelos professores Dr. Roberto Faria e Dra. Débora Gonçalves, respectivamente. As amostras de MEH-PPV e BEH-PPV utilizadas foram preparadas no Instituto de Polímeros e Sólidos Orgânicos da Universidade da Califórnia - Estados Unidos e no Departamento de Física do ICEX-UFMG pelo Prof. Dr. Luiz Alberto Cury.

5.2 – Preparação das Amostras

Muitos métodos de síntese foram desenvolvidos desde a descoberta das propriedades condutoras e semicondutoras dos polímeros orgânicos conjugados [1-3] e muitas propriedades dos filmes finos dependem das técnicas e dos precursores empregados em sua preparação.

Os polímeros condutores, em sua forma conjugada, são materiais pouco solúveis nos solventes orgânicos e minerais tornando o processamento de filmes finos muito difícil. Isto, provavelmente, explica porque rotas de síntese direta usando o benzeno ou seus derivados como reagentes iniciais não produzem o PPP e o PPV [9,15].

Os filmes finos de PPP que utilizamos foram sintetizados por deposição eletroquímica. Esta deposição foi feita em um substrato de vidro coberto com um filme de óxido de estanho dopado com índio (ITO). Este substrato é altamente transparente e muito utilizado para medidas elétricas e espectroscópicas. Para a síntese do PPP, foi utilizada uma célula eletroquímica contendo soluções de acetonitrila (ACN) com o sal tetra-n-butil perclorato de amônia (TBAClO₄) a uma concentração de 0,01 mol L⁻¹ e bifenila (C₁₂H₁₀) a uma concentração de 0,1 mol L⁻¹. Com esta técnica, foi possível obter uma amostra do filme de PPP com uma coloração marrom.

As amostras dos filmes de PPV foram sintetizadas a partir de uma solução aquosa precursora do polieletrólito sulfônico poli(cloreto de xilideno tetrahidrotiofeno) (PTHT) e dodecilbenzeno sulfônico (DBS). A conversão da solução precursora em solução polimérica de PPV se deu por tratamento térmico em uma estufa a vácuo a uma temperatura de 200°C por um período de 2 h. Os filmes finos foram preparados por “spin-coating” em substrato de vidro a 1000 rpm. Foram produzidas amostras que apresentaram a cor amarela esverdeada.

As soluções de MEH-PPV e BEH-PPV e algumas amostras dos filmes finos foram preparadas no Instituto de Polímeros e Sólidos Orgânicos (IPOS - Santa Barbara - California) nos Estados Unidos. Nestas soluções poliméricas, de alto grau de concentração (10 mg/ml), utilizou-se o xileno, solvente orgânico que permite a secagem rápida dos filmes em camadas muito finas. Foi utilizada uma câmara seca (“glove box”) contendo uma atmosfera inerte de gás argônio, impedindo que o oxigênio fosse incorporado à solução durante o processo de deposição dos filmes. A deposição foi feita sobre substratos de vidro por “spin-coating” a 1000 rotações por minuto. Todo este procedimento possibilitou a preparação de filmes finos com menor possibilidade de haver efeitos de fotooxidação causados pela inserção de centros "carbonilas". Tanto as amostras poliméricas de MEH-PPV quanto as de BEH-PPV apresentaram a cor alaranjada brilhante muito semelhantes, sendo difícil identificá-las somente pela cor. Algumas soluções de MEH-PPV e BEH-PPV e filmes correspondentes também foram preparados na sala limpa do Departamento de Física da UFMG. Nestes casos,

utilizamos o clorofórmio como solvente, com os filmes fabricados por “dropped-casting” sobre substratos de vidro.

5.3 – Equipamentos Utilizados

As medidas de absorção óptica foram realizadas no Laboratório de Semicondutores e Polímeros do ICEx-UFMG, por meio de um espectrofotômetro de marca Jenway modelo 6400, que possui uma fonte de radiação com emissão na faixa de 320 a 900 nm. Esta fonte é parte de um sistema que inclui uma rede de difração e um jogo de espelhos e lentes que direciona e converge o feixe de luz que incide sobre a amostra. Para as medidas com variações de temperatura, foi usado um criostato a “dedo frio”, de marca Jannis, inserido no compartimento de amostra do espectrofotômetro e conectado a um reservatório de hélio gasoso. A temperatura da amostra foi medida por meio de um sensor de silício calibrado e fixado a ela. Os espectros de absorção óptica medidos foram visualizados no monitor de um microcomputador utilizando um programa em linguagem Visual Basic desenvolvido pelo Prof. Dr. Roberto Nogueira do Departamento de Física – ICEx – UFMG.

As medidas de fotoluminescência com variação de temperatura foram realizadas no mesmo laboratório; utilizamos um laser de íons de argônio (Ar^+) como fonte de excitação da amostra. As amostras foram situadas dentro de um criostato de imersão conectado a um reservatório de hélio líquido. Um bloqueador (“chopper”), com controle de frequência, foi usado para modular a incidência do laser e servir, assim, como referência para o “lock-in” na medida de luz emitida. A luz emitida pela amostra foi introduzida na fenda de entrada de um espectrômetro de marca Spex, modelo 1702/04, e detectada por meio de uma fotomultiplicadora, localizada na fenda de saída. O sinal de fotoluminescência detectado pela fotomultiplicadora foi enviado ao “lock-in”, onde foi filtrado com base na frequência de referência do bloqueador. Este sinal foi então enviado ao voltímetro acoplado a um microcomputador, através de uma placa GPI-BRS 232.

No CDTN, foram realizadas medidas de absorção num espectrofotômetro, de marca UV – 2401 PC UV- VIS Shimadzu, com uma fonte de radiação com emissão numa faixa mais larga, de 190 a 900 nm.

5.4 – Descrição das Medidas

5.4.1 Absorção Óptica

As medidas de absorção óptica foram realizadas em todas as amostras descritas na secção 5.3. No PPV, MEH-PPV e BEH-PPV estas medidas foram realizadas no Laboratório de Semicondutores e Polímeros da UFMG e no PPP foi realizada no CDTN. A Figura 5.1 mostra um diagrama da montagem experimental utilizada.

O primeiro passo na realização das medidas de absorção óptica das amostras de PPV, MEH-PPV e BEH-PPV foi a obtenção de um espectro de transmissão óptica do substrato (vidro) em temperatura ambiente (298 K). Este espectro é utilizado como linha de referência para correção automática dos resultados obtidos para o sistema constituído do filme fino mais o substrato. Em seguida, as amostras foram montadas no “dedo frio” e introduzidas no criostato. O criostato foi ajustado de modo que o feixe de luz incidisse perpendicularmente à amostra. Durante a realização dos experimentos, os espectros de absorção óptica foram obtidos, via aquisição de dados por um microcomputador, em uma escala de comprimento de onda versus densidade óptica num intervalo de 320 a 800 nm. Uma varredura com passo $\Delta\lambda = 0,2$ nm foi considerada adequada para estas amostras.

Nas medidas a baixa temperatura, procedeu-se à abertura do fluxo de hélio líquido do reservatório para dentro do criostato. O abaixamento gradativo da temperatura da amostra era monitorado por um controlador de temperatura PID (proporcional – integral – derivativo), cuja função era a de contrabalancear o fluxo gasoso frio por um fluxo de calor criado por um forno resistivo na base do dedo-frio. O controle balanceado das taxas de calor e frio permitiu o controle exato da temperatura da amostra. A tensão medida do sensor de silício, conectado diretamente sobre a amostra, permitiu a medida da temperatura da amostra através de uma curva de calibração tensão - temperatura. Uma série de medidas, com variação da temperatura de 298 K a 35 K, com intervalo de 20 K, durava cerca de oito horas.

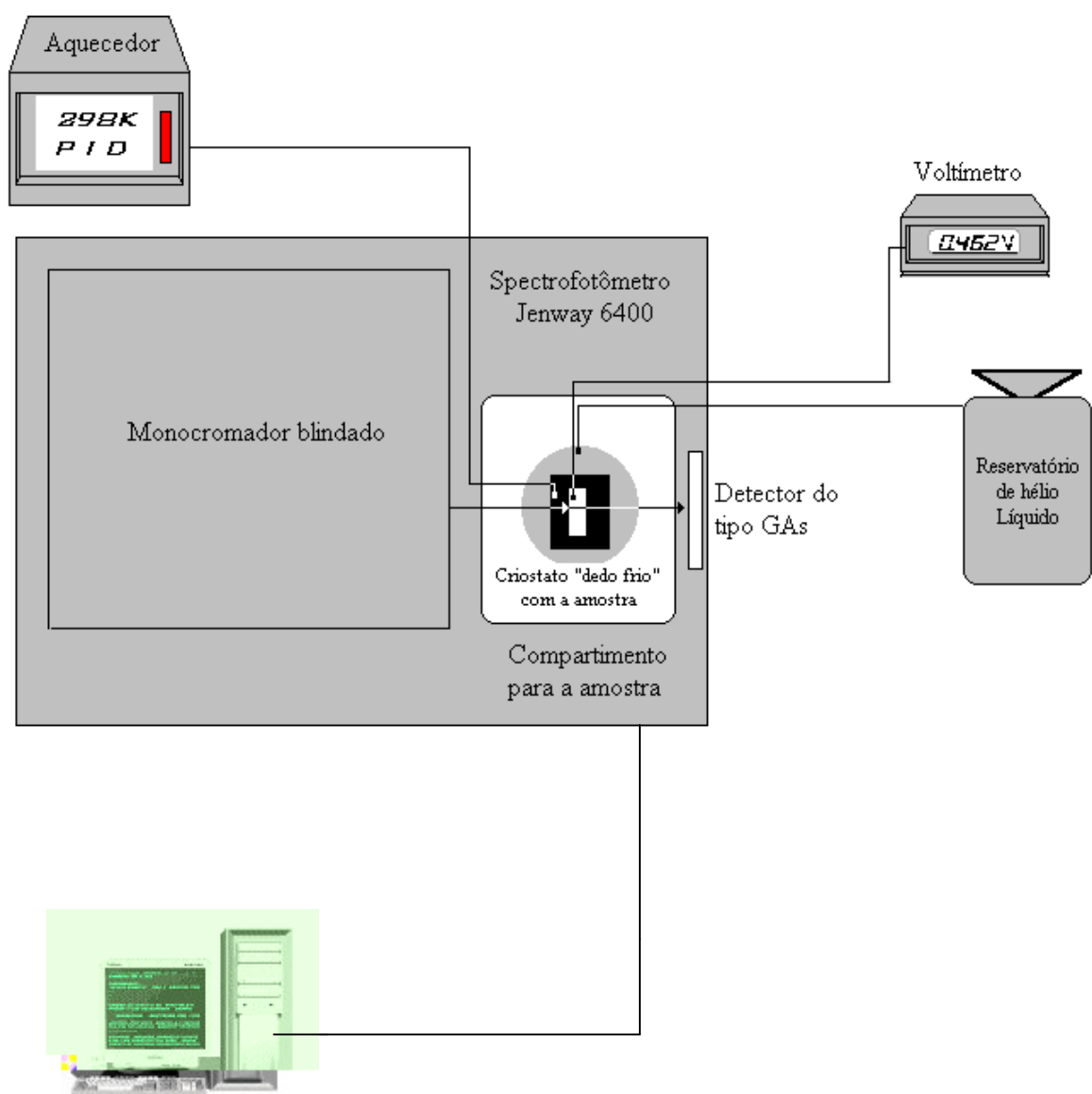


Figura 5.1: Esquema do sistema utilizado para realização de medidas de absorção óptica no Laboratório de Semicondutores e Polímeros (UFMG).

Para as amostras de PPP os experimentos de absorção óptica foram realizados no CDTN pois sua absorção óptica apresenta-se muito próxima da região do ultravioleta, não sendo possível de ser medida no espectrofotômetro do Depto de Física - ICEX - UFMG. Obtivemos um gráfico de comprimento de onda versus densidade óptica num intervalo de 190 a 800 nm, com passo $\Delta\lambda = 0,2$ nm.

5.4.2 Fotoluminescência

O sistema no qual obtivemos as medidas de fotoluminescência das amostras dos filmes de PPV, MEH-PPV e BEH-PPV é ilustrado na Figura 5.2.

Regulamos a potência do laser excitador, via a inserção de filtros neutros no caminho óptico do feixe, para um valor relativamente baixo de 440 μW , afim de evitar danos na amostra devido a alta intensidade do feixe. A frequência do bloqueador (“chopper”) foi fixada em 105 Hz. Após o conjunto de filtros neutros, introduzimos uma lente biconvexa de distância focal $f = 5.0$ cm, uma lente cilíndrica de $f = 10$ cm e uma fenda variável, cuja largura foi fixada em 2mm. Este sistema de lentes e fenda no braço anterior ao criostato tinha como função transformar o feixe laser numa tira laser incidente na amostra (ver Figura 5.2). A luz emitida pela amostra foi então convergida para dentro da fenda de entrada do espectrômetro, cuja largura foi fixada em 400 microns. Esta convergência do feixe emitido deu-se através de duas lentes biconvexas, sendo que a primeira ($f = 10$ cm) foi colocada perto da amostra a uma distância focal e a segunda ($f = 30$ cm) foi colocada perto da fenda de entrada do espectrômetro SPEX a uma distância focal. Um filtro de cor foi colocado próximo à fenda de entrada do espectrômetro SPEX a fim de barrar qualquer luz espalhada proveniente do laser. Neste espectrômetro, o feixe luminoso emitido passa por uma grade de difração e é direcionado para a fenda de saída onde encontra-se conectada a fotomultiplicadora (Figura 5.2). A intensidade de luminescência enviada pela fotomultiplicadora é detectada em forma de uma fotocorrente que é amplificada e convertida para um sinal de voltagem por meio de um “lock-in”. O “lock-in” age como um filtro de frequência eliminando qualquer sinal espúrio que por acaso esteja incidindo dentro da fenda de entrada do espectrômetro fora da frequência de referência. Os sinais luminescentes detectados, assim, na mesma frequência de excitação, são enviados a um voltímetro acoplado ao microcomputador que registra o sinal de luminescência em função do comprimento de onda. Nas medidas a baixas temperaturas procedemos conforme descrito na parte das medidas de absorção.

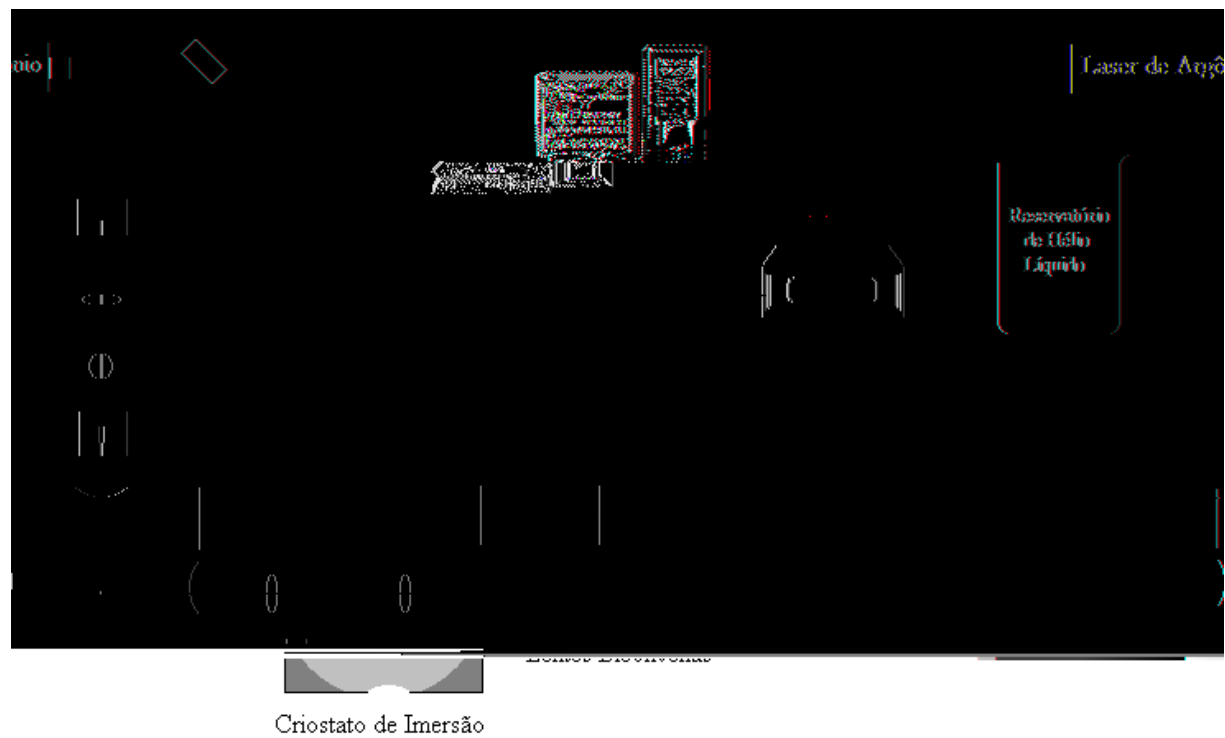


Figura 5.2: Esquema do sistema utilizado para a realização das medidas de fotoluminescência.

Capítulo 6

Resultados, Análises e Discussões

Neste capítulo, apresentamos os nossos resultados teóricos e experimentais. Fazemos uma análise e discussão destes resultados.

6.1 – Resultados Teóricos

6.1.1 – Resultados, análises e discussões para o oligômero de PPP, bifenil.

O bifenil é o menor oligômero de PPP contendo 2 anéis de fenil (Figura 6.1). O conhecimento de suas propriedades tanto estruturais quanto eletrônicas e ópticas pode favorecer o entendimento destas propriedades em oligômeros com maior número de anéis bem como do PPP no estado sólido. Além disso, seus cálculos requerem um pequeno tempo computacional quando comparado aos oligômeros com maior número de anéis e o PPP no estado sólido.

Nos cálculos para o oligômero com os anéis localizados no mesmo plano, consideramos a simetria D_{2h} e para o oligômero com os anéis localizados em planos diferentes consideramos a simetria D_2 .

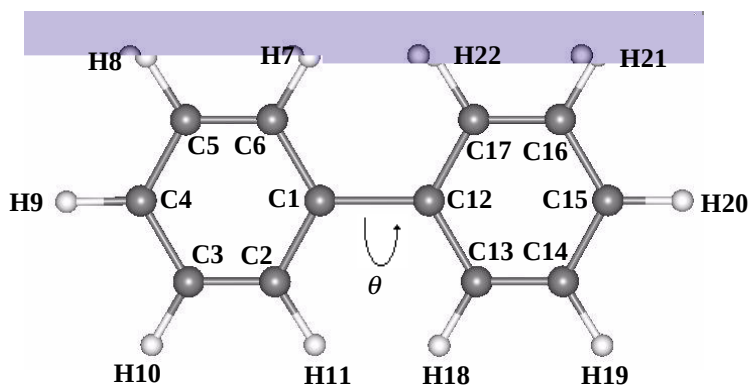


Figura 6.1: Definição dos parâmetros estruturais do bifenil.

A geometria foi otimizada por minimização de energia total tanto pelo método HF STO-3G (conjunto mínimo de funções base) quanto pelo método EHMO. No método HF utilizamos o método da força que, segundo Pulay [64], deve ser usado para cálculos “ab initio” de constantes de força e geometrias de equilíbrio. Neste método, diferencia-se a energia analiticamente e a força agindo na direção q_i é calculada:

$$f_i = -\frac{\partial E}{\partial q_i}.$$

A geometria de equilíbrio é determinada, permitindo-se a relaxação das coordenadas nucleares, até que as forças líquidas se anulem. Para o cálculo EHMO os parâmetros estruturais otimizados foram obtidos utilizando o método Simplex [65-67], implementado no código ICON-EDiT. Este método, na forma de um algoritmo, busca o mínimo de uma hiper superfície de energia.

Na Tabela 6.I apresentamos nossos resultados

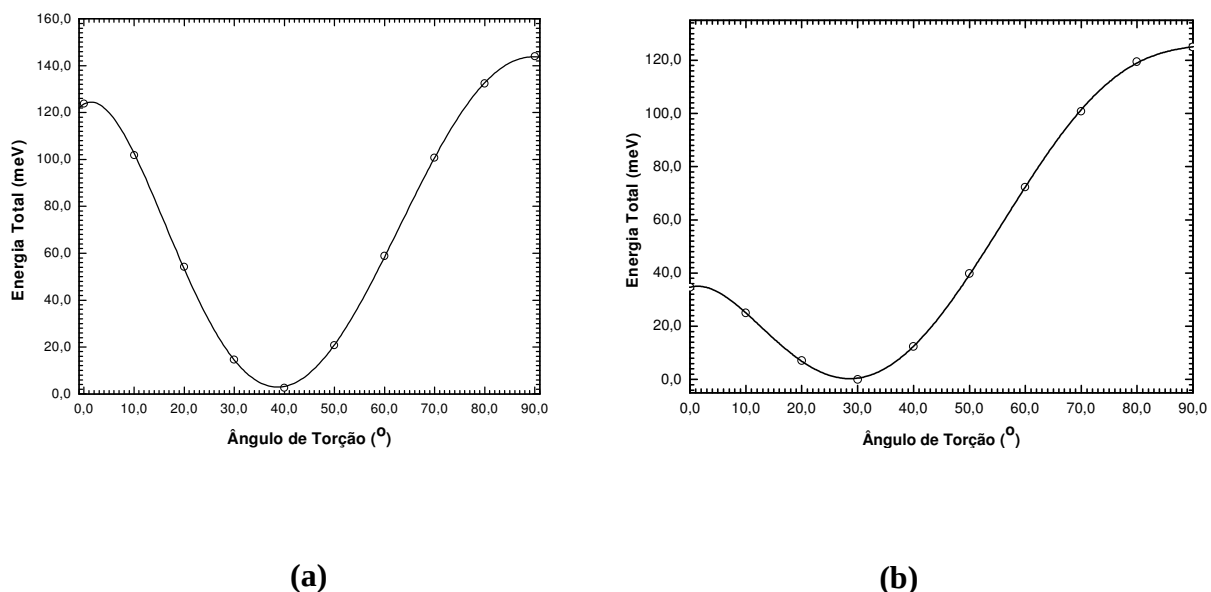


Figura 6.2: Variação da energia total em meV com o ângulo de torção (θ). (a) método HF e (b) método EHMO.

Esta diferença entre o valor teórico e o experimental pode estar relacionada à temperatura, aos efeitos de empacotamento e às interações existentes entre as cadeias poliméricas no estado sólido. Estes parâmetros não foram incluídos nos cálculos. Os valores de θ obtidos para o dímero estão consistentes com os dados experimentais e teóricos apresentados na Tabela 6.I e com o valor de 32° que Almlöf [59] obteve em um cálculo *ab initio* utilizando uma função base “double-zeta” (duas funções base para cada elétron). Neste cálculo as conformações planar e perpendicular mostraram-se menos estáveis que a conformação otimizada cerca de 0,05 eV (1,2 kcal/mol) e 0,2 eV (4,5 kcal/mol), respectivamente. Em nossos cálculos, esta variação foi de 0,084 eV (1,9 kcal/mol) e 0,099 eV (2,28 kcal/mol) para o método HF e 0,003 eV (0,07 kcal/mol) e 0,125 eV (2,9 kcal/mol) com o método EHMO. Uma razão para o mínimo de energia do oligômero ser na conformação em que θ é diferente de 0° deve estar relacionada a dois efeitos competitivos entre si: i) as interações de repulsão entre os átomos de hidrogênio localizados nas posições *orto* dos anéis (H7 e H22, H11 e H18) não favorecem a planaridade do bifênol e, ii) a conjugação dos orbitais *p*, que deslocaliza os elétrons π , favorece a planaridade da estrutura. As interações entre os átomos de hidrogênio são alteradas com a variação de θ . Para $\theta = 0^\circ$, a distância entre os átomos de hidrogênio localizados nas posições *orto* de anéis de fenil adjacentes é 1,84 Å para o cálculo HF e 1,79 Å para o cálculo EHMO. Quando θ é variado até a conformação de energia mínima, esta distância chega a 2,28 Å para o HF e 2,20 Å para o EHMO. Nesta posição,

as interações entre os átomos de hidrogênio são menores e favorecem a conformação com os anéis em planos diferentes. O comprimento de ligação C1-C12 entre os anéis está relacionado ao valor de θ na Tabela 6.II. Pode-se inferir uma correlação do valor de C1-C12 com a interação espacial entre os átomos de hidrogênio à medida que θ varia: o maior valor desta ligação é para $\theta = 0^\circ$ correspondendo aos átomos de hidrogênio estarem mais próximos um do outro e, conseqüentemente, com uma maior repulsão entre si. O menor valor de C1-C12 para o HF é de 1,507Å e para o EHMO é de 1,529Å, ambos obtidos para a conformação de energia mínima em que os átomos de hidrogênio localizados na posição *orto* dos anéis adjacentes possuem a maior distância entre si.

Tabela 6.II: Variação do comprimento de ligação C1-C12 em função θ para os métodos HF e EHMO.

Ângulo de Torção ($^\circ$)	HF (Å)	EHMO (Å)
0	1,514	1,536
10	1,513	1,534
20	1,510	1,531
30	1,508	1,529
40	1,507	1,530
50	1,508	1,534
60	1,510	1,538
70	1,512	1,542
80	1,514	1,544
90	1,515	1,546

No contexto da área a que se referem os polímeros semicondutores, conhecer a evolução do potencial de ionização (PI), do “gap” de energia (GE) e das larguras das bandas (LB) com a variação de θ é fundamental para a caracterização destes materiais do ponto de vista estrutural, eletrônico e óptico. O GE determina as propriedades elétricas intrínsecas do material; quando subtraído do PI fornece a afinidade eletrônica (AE) que é um parâmetro importante no processo de dopagem do tipo *n*. O PI indica se determinado dopante é capaz de ionizar totalmente ou parcialmente uma cadeia polimérica [9]. Com a LB, temos uma idéia da deslocalização eletrônica ao longo do polímero. Esta deslocalização pode ser relacionada à mobilidade dos portadores de carga que aparecem na banda de energia mais alta preenchida.

Estas propriedades foram estudadas nos cálculos do bifenil desde a conformação planar até a conformação perpendicular ($\theta = 90^\circ$). O PI foi aproximado pelo negativo da energia do orbital molecular ocupado de mais alta energia (HOMO). O GE foi aproximado pela diferença de energia entre o HOMO e o orbital molecular

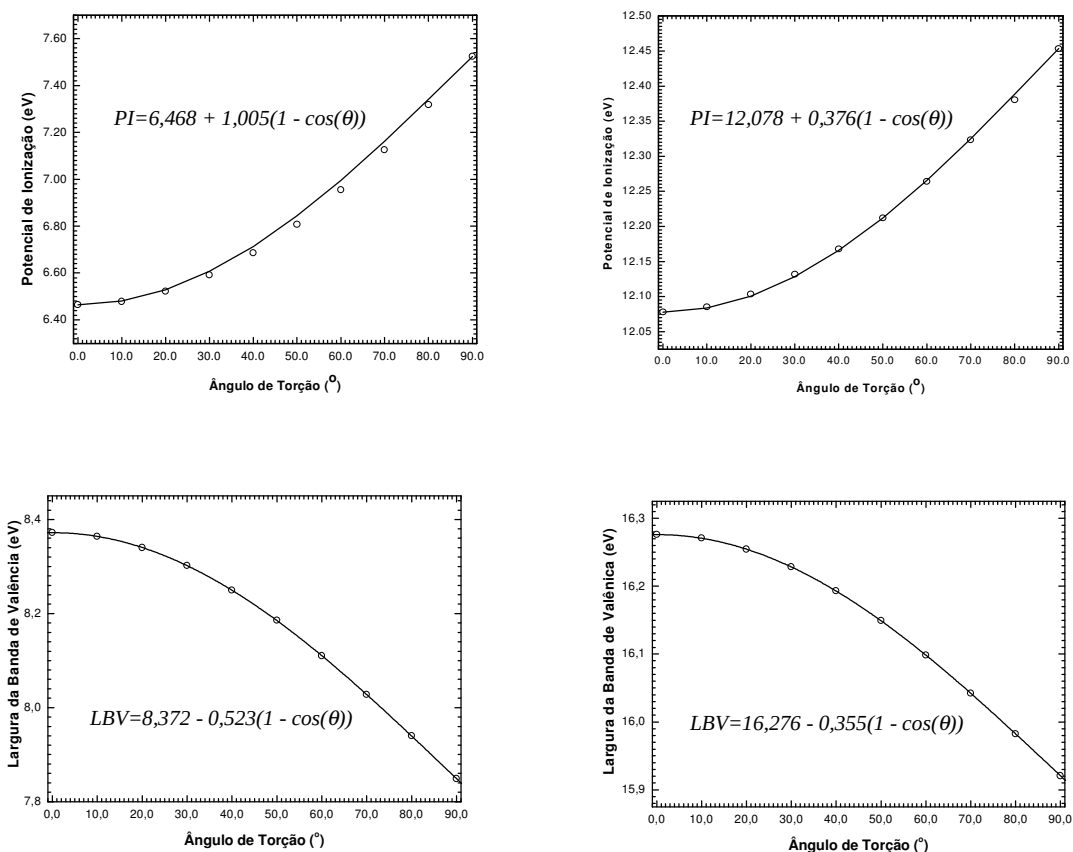
desocupado de mais baixa energia (LUMO). A LBV foi tomada como sendo o valor da largura da banda de valência descrita pelos orbitais $2s$ e $2p$.

O oligômero de PPP em sua geometria planar com 2 anéis de fenil apresentou um PI de 6,47 eV quando calculado pelo HF e 12,08 eV pelo EHMO. Estes valores variam com θ e são determinados na aproximação do teorema de Koopmans (equação 3.60). No método HF, quando se compara a conformação perpendicular com a conformação planar um aumento de 1,005 eV é observado para o PI. Para o método EHMO este aumento é de 0,376 eV (Tabela 6.III).

A evolução do PI, LBV e GE com θ pode ser bem ajustada por uma função cosseno [62] da forma:

$$\Omega_{\theta} = \Omega_0 + [\Omega_{90} - \Omega_0][1 - \cos(\theta)] \quad (6.1)$$

em que Ω_{θ} é o valor do PI, LBV ou GE. Esta variação indica que as interações eletrônicas entre os anéis de fenil adjacentes diminuem da mesma forma que diminuem os “overlaps” dos orbitais atômicos π entre os anéis (Figura 6.3).



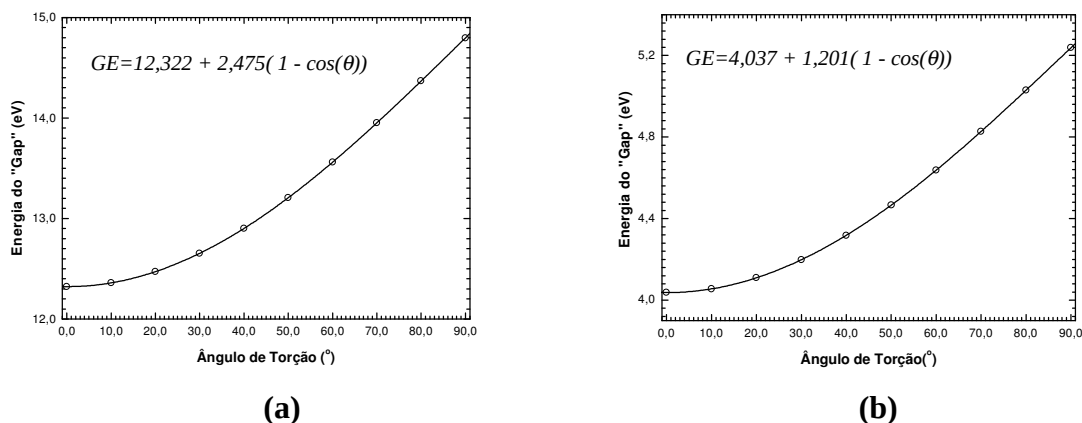


Figura 6.3: Variação do PI, LBV e GE com θ . (a) método HF e (b) EHMO. A linha contínua indica o ajuste feito pela função cosseno.(Equação 6.1).

Tabela 6.III: Variação do PI, GE e LBV com θ para os métodos HF e EHMO.

θ (°)	HF			EHMO		
	PI (eV)	GE (eV)	LBV (eV)	PI (eV)	GE (eV)	LBV (eV)
0	6,468	12,322	8,372	12,078	4,037	16,276
10	6,501	12,365	8,346	12,085	4,061	16,270
20	6,546	12,480	8,266	12,104	4,122	16,255
30	6,619	12,657	8,150	12,132	4,219	16,230
40	6,717	12,889	8,142	12,168	4,347	16,197
50	6,838	13,176	8,130	12,212	4,504	16,156
60	6,979	13,515	8,096	12,264	4,687	16,107
70	7,139	13,906	8,036	12,323	4,894	16,049
80	7,314	14,338	7,953	12,380	5,121	15,994
90	7,473	14,797	7,849	12,454	5,238	15,921

Para os valores de θ igual a $38,80^\circ$ no método HF e $28,90^\circ$ no método EHMO o PI aumentou cerca de 0,207 eV e 0,056 eV em relação a conformação planar, respectivamente (Tabela 6.III).

A Tabela 6.III apresenta a evolução do PI, LBV e GE conforme a variação de θ . Comparando os valores do PI e os valores do GE nos cálculos para $\theta = 0^\circ$ e $\theta = 20^\circ$ pode-se prever que a torção de $22,7^\circ$, quando no estado sólido, resulta em uma variação pequena nas propriedades eletrônicas deste material. No bifenil, o PI varia cerca de 0,078 eV para o cálculo HF e 0,026 eV para o EHMO entre a conformação planar e a conformação com $\theta = 20^\circ$ e o GE varia de 0,158 eV e 0,085 eV para os métodos HF e EHMO, respectivamente. O PI de 6,468 eV (Tabela 6.III) calculado na conformação planar com o método HF se compara aos valores experimentais de 7,0 – 7,1 eV obtido

na literatura [60]. No cálculo EHMO o valor de 12,078 eV obtido é maior do que o valor HF calculado e o experimental obtido na literatura. Isto está relacionado à parametrização do EHMO. A LBV também varia com θ . No método HF uma redução de 0,523 eV foi obtida entre as conformações planar e perpendicular. No EHMO esta redução foi de 0,355 eV (Tabela 6.III). A redução da LBV está relacionado com a diminuição do “overlap” entre os orbitais π dos anéis de fenil adjacentes que altera as dispersões das bandas de energia. Isto pode ser analisado pelo modelo de uma partícula numa caixa em que os seus níveis de energia variam de acordo com a largura da caixa.

Na Figura 6.4, apresentamos os diagramas da estrutura de energia de um-elétron para os valores de θ entre 0° e 90° . Na figura 6.4a, os valores do GE calculados para o oligômero de PPP pelo método HF apresentam uma diferença significativa quando comparado ao método EHMO e a outros métodos encontrados na literatura [58]. Esta diferença é devida ao método HF superestimar o valor do GE quando este é aproximado pela diferença entre os orbitais HOMO e LUMO. Na realidade, o modo correto de calcular o GE seria a diferença entre a energia total do primeiro estado excitado e a energia total do estado fundamental (Δ SCF). Este procedimento é mais sofisticado, envolvendo interação de configuração (CI) que requer um maior tempo computacional. Na Figura 6.4b apresentamos os diagramas da estrutura de um-elétron com o método EHMO. Rabias *et al.* [61], utilizando o método semiempírico Austim Model 1 (AM1) obtiveram os valores para o GE de 3,44 eV e 5,63 eV em $\theta = 0^\circ$ e 90° , respectivamente. Em nossos cálculos obtivemos 4,04 eV e 5,24 eV com o EHMO. Na Figura 6.4, a energia dos níveis variam à proporção que θ vai de 0° para 90° . Os orbitais π tornam-se menos deslocalizados entre os anéis e o GE aumenta de 2,47 eV no HF e 1,27 eV no EHMO.

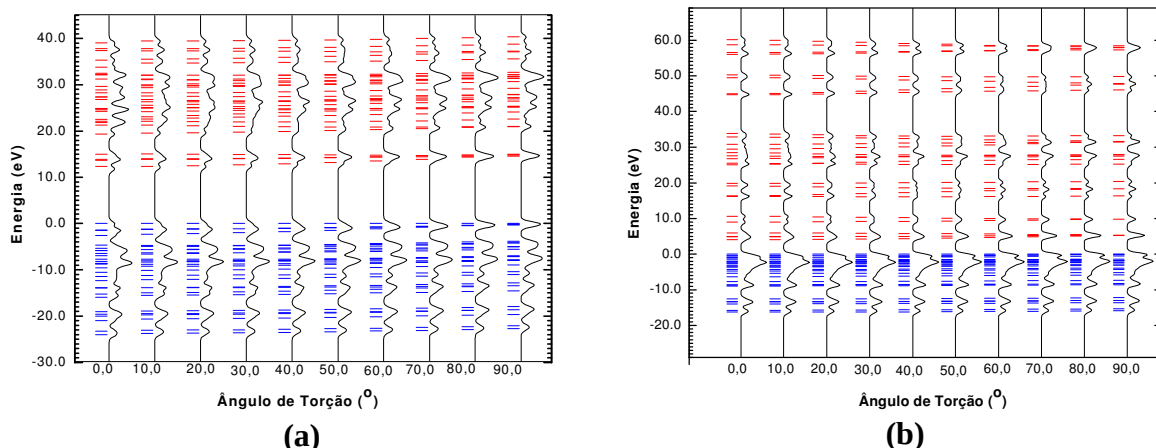


Figura 6.4: Diagramas da estrutura de energias de um elétron com as respectivas densidades de estados (DOS) para os valores de θ entre 0° e 90° . (a) método HF, (b) método EHMO. Energia referida à energia do HOMO.

Na conformação planar do bifenil, o HOMO e o LUMO apresentam um caráter totalmente π (Figuras 6.5 e 6.6). À proporção que a conformação planar dos anéis é alterada para atingir a conformação perpendicular, surgem contribuições dos orbitais σ que se misturam às contribuições dos orbitais π . Nas Figuras 6.5 e 6.6, apresentamos as funções de onda do HOMO e do LUMO nas formas bidimensional (2D) e tridimensional (3D) obtidas pelo método HF. Na conformação com $\theta = 0^\circ$, o “overlap” entre os orbitais π é máximo e totalmente simétrico possibilitando a maior deslocalização dos elétrons ao longo da cadeia. Para os ângulos de $38,80^\circ$ e 90° , os orbitais apresentam-se menos simétricos. Os “overlaps” entre os orbitais tornam-se menores e os elétrons menos deslocalizados. O mínimo de “overlap” entre os orbitais é para $\theta = 90^\circ$, pois estão perpendiculares entre si. Nas Tabelas 6.IV e 6.V, apresentamos as contribuições dos orbitais atômicos π e σ para os autovetores HOMO e LUMO do oligômero de PPP nos ângulos de 0° ; $38,80^\circ$ e 90° com o método HF e 0° ; $28,90^\circ$ e 90° com o método EHMO.

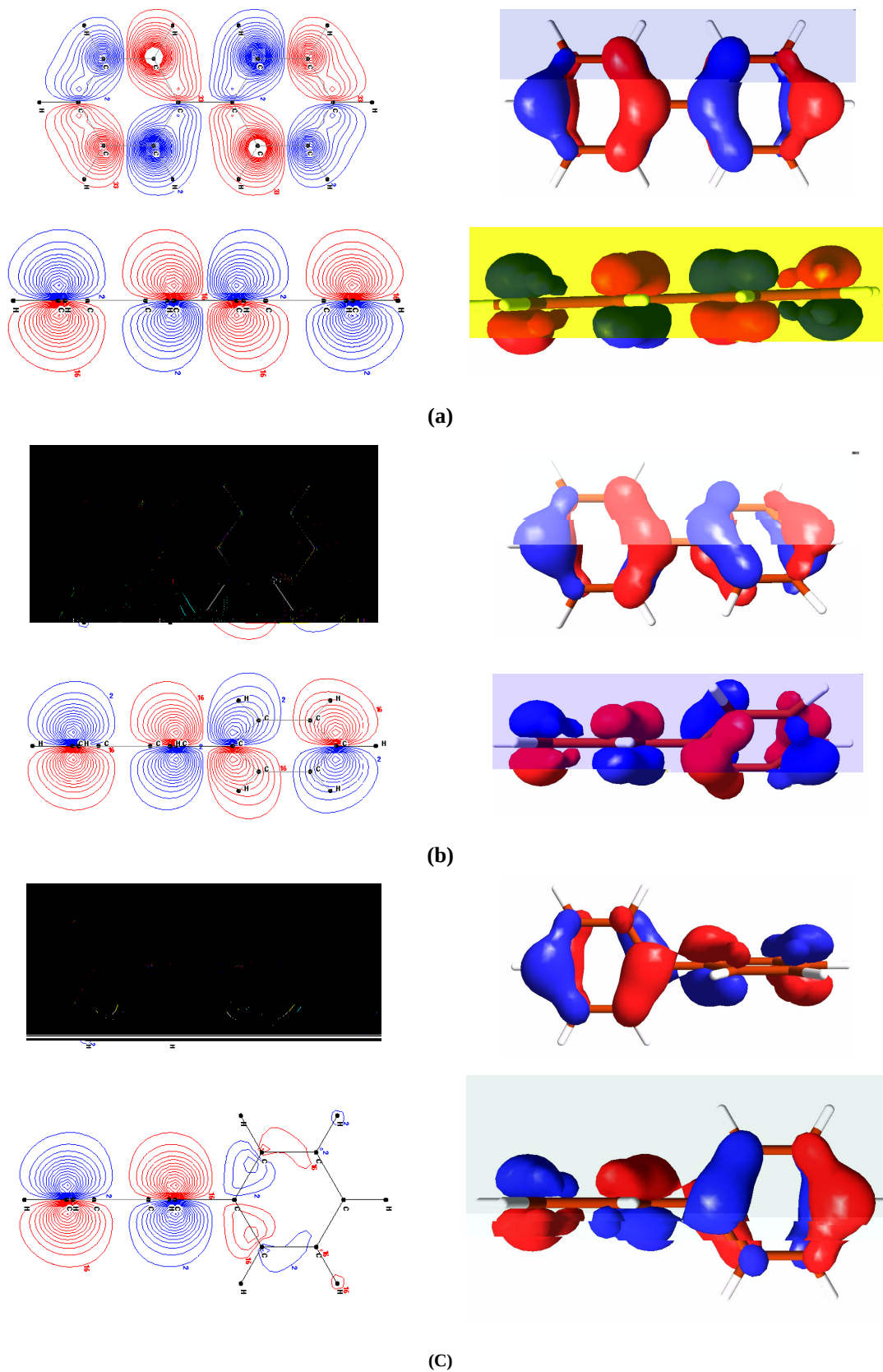


Figura 6.5: Função de onda HF, bidimensional e tridimensional, para o HOMO do dímero de PPP nos planos paralelo e perpendicular a um dos anéis, respectivamente, nos ângulos (a) $0,0^\circ$; (b) $38,80^\circ$ e (c) 90° .

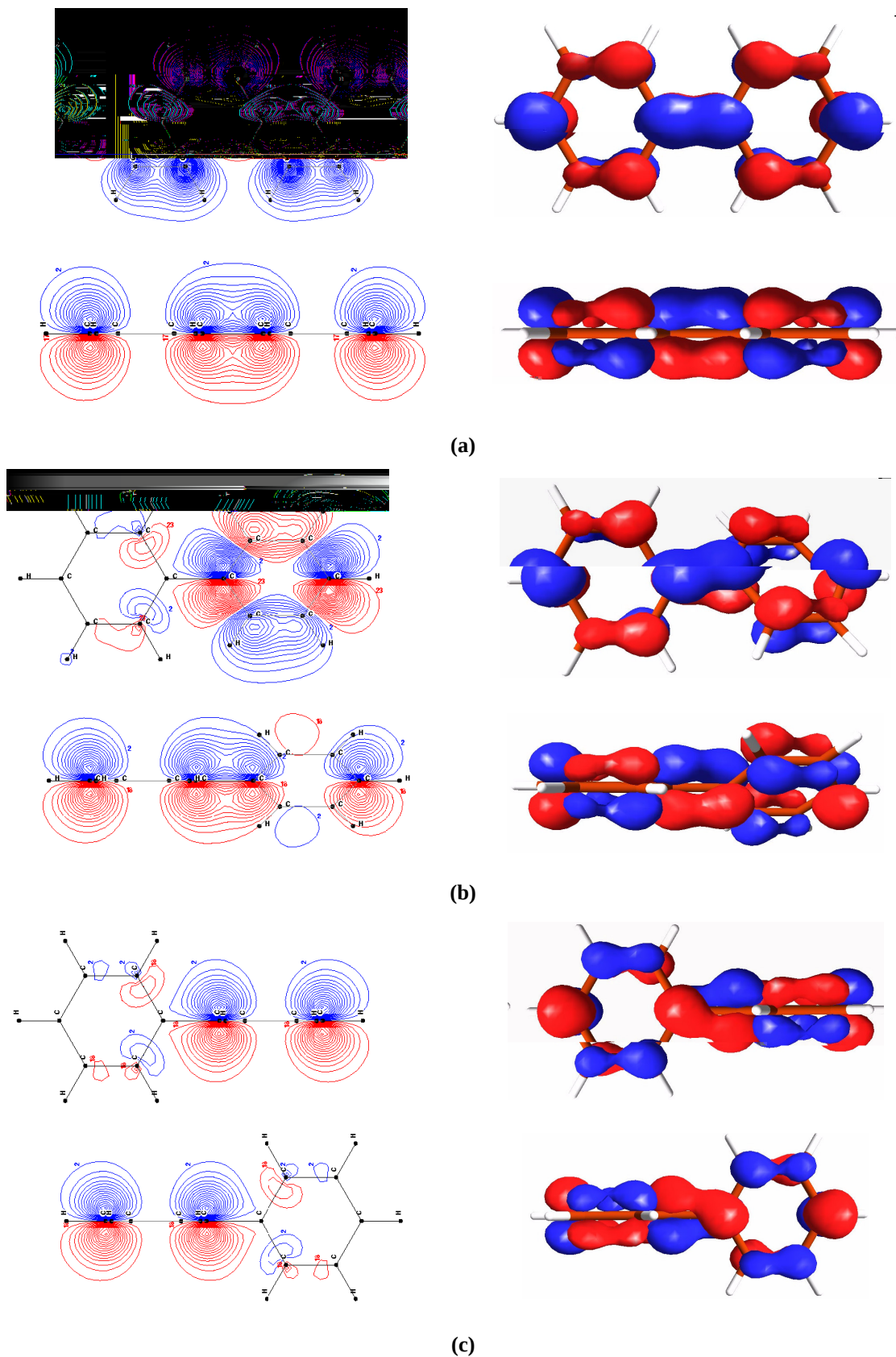


Figura 6.6: Função de onda HF, bidimensional e tridimensional, para o LUMO do dímero de PPP nos planos perpendicular e paralelo a um dos anéis, respectivamente, nos ângulos (a) 0.0° ; (b) $38,8^\circ$ e 90° .

Tabela 6.IV: Contribuição dos orbitais atômicos para o autovetor HOMO e LUMO do dímero de PPP com o método HF.

HOMO ($\theta = 0,0^\circ$)					
Átomos	1s	2s	2px	2py	2pz
C1	0,0	0,0	0,0	0,0	-0,36058
C2-C6	0,0	0,0	0,0	0,0	-0,26063
C3-C5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,14789
C4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,37778
H7-H22	0,0	-	-	-	-
H8-H21	0,0	-	-	-	-
H9-H20	0,0	-	-	-	-
H10-H19	0,0	-	-	-	-
H11-H18	0,0	-	-	-	-
C12	0,0	0,0	0,0	0,0	0,36058
C14-C16	0,0	0,0	0,0	0,0	-0,14789
C15	0,0	0,0	0,0	0,0	-0,37778
C13-C17	0,0	0,0	0,0	0,0	0,26063
(a)					
LUMO ($\theta = 0,0^\circ$)					
Átomos	1s	2s	2px	2py	2pz
C1-C12	0,0	0,0	0,0	0,0	0,41792
C2- C6-C13-C17	0,0	0,0	0,0	0,0	-0,30528
C3- C5-C14-C16	0,0	0,0	0,0	0,0	-0,17222
C4-C15	0,0	0,0	0,0	0,0	0,44226
H7-H11-H18-H22	0,0	-	-	-	-
H8-H10-H19-H21	0,0	-	-	-	-
H9-H20	0,0	-	-	-	-
(b)					
HOMO ($\theta = 38,8^\circ$)					
Átomos	1s	2s	2px	2py	2pz
C1	0,0	0,0	0,0	0,08831	-0,35176
C2	0,00614	-0,02560	-0,02142	0,09002	-0,23338
C3	-0,00247	0,00973	0,01274	-0,04908	0,14586
C4	0,0	0,0	0,0	-0,10967	0,36211
C5	0,00247	-0,00973	-0,01274	-0,04908	0,14586
C6	-0,00614	0,02560	0,02142	0,09002	-0,23338
H7-H22	-0,00256	-	-	-	-
H8-H21	0,00876	-	-	-	-
H9-H20	0,0	-	-	-	-
H10-H19	-0,00876	-	-	-	-
H11-H18	0,00256	-	-	-	-
C12	0,0	0,0	0,0	0,08831	0,35176
C13	0,00614	-0,02560	0,02142	0,09002	0,23338
C14	-0,00247	0,00973	-0,01274	-0,04908	-0,14586
C15	0,0	0,0	0,0	-0,10967	-0,36211
C16	0,00247	-0,00973	0,01274	-0,04908	-0,14586
C17	-0,00614	0,02560	-0,02142	0,09002	0,23338
(c)					
LUMO ($\theta = 38,8^\circ$)					
Átomos	1s	2s	2px	2py	2pz
C1	0,0	0,0	0,0	-0,11344	0,41154
C2	0,00646	-0,03255	-0,01380	0,11535	-0,26930
C3	-0,00239	0,01197	0,00995	0,05513	-0,17452
C4	0,0	0,0	0,0	-0,12646	0,42893
C5	0,00239	-0,01197	-0,00995	0,05513	-0,17452
C6	-0,00646	0,03255	0,01380	0,11535	-0,26930
H7-H18	0,00216	-	-	-	-
H8-H19	0,01067	-	-	-	-
H9-H20	0,0	-	-	-	-
H10-H21	-0,01067	-	-	-	-
H11-H22	-0,00216	-	-	-	-
C12	0,0	0,0	0,0	0,11344	0,41154
C13	-0,00646	0,03255	-0,01380	-0,11535	-0,26930
C14	0,00239	-0,01197	0,00995	-0,05513	-0,17452
C15	0,0	0,0	0,0	0,12645	0,42893
C16	-0,00239	0,01197	-0,00995	-0,05513	-0,17452
C17	0,00646	-0,03255	0,01380	-0,11535	-0,26930
(d)					

HOMO ($\theta = 90,0^\circ$)

Átomos	1s	2s	2px	2py	2pz
C1	0,0	0,0	-0,22950	0,29581	0,0
C2	0,01176	-0,04795	-0,17255	0,10423	0,04270
C3	-0,00463	0,01769	0,13540	-0,11851	-0,02436
C4	0,0	0,0	0,25781	-0,27036	0,0
C5	0,00463	-0,01769	0,13540	-0,11851	0,02436
C6	-0,01176	0,04795	-0,17255	0,10423	-0,04270
H7-H18	-0,00997	-	-	-	-
H8-H19	0,02210	-	-	-	-
H9-H20	0,0	-	-	-	-
H10-H21	-0,02210	-	-	-	-
H11-H22	0,00997	-	-	-	-
C12	0,0	0,0	-0,22950	-0,29581	0,0
C13	-0,01176	0,04795	-0,17255	-0,10423	0,04270
C14	0,00463	-0,01769	0,13540	0,11851	-0,02436
C15	0,0	0,0	0,25781	0,27036	0,0
C16	-0,00463	0,01769	0,13540	0,11851	0,02436
C17	0,01176	-0,04795	-0,17255	-0,10423	-0,04270

(e)

LUMO ($\theta = 90,0^\circ$)

Átomos	1s	2s	2px	2py	2pz
C1	0,0	0,0	0,30637	0,35145	0,0
C2	-0,01474	0,07668	0,19919	-0,12644	-0,02970
C3	0,00574	-0,02932	0,16321	-0,15858	0,02385
C4	0,0	0,0	-0,32085	0,32897	0,0
C5	-0,00574	0,02932	0,16321	-0,15858	-0,02385
C6	0,01474	-0,07668	0,19919	-0,12644	0,02970
H7-H22	0,00064	-	-	-	-
H8-H21	-0,02020	-	-	-	-
H9-H20	0,0	-	-	-	-
H10-H19	0,02020	-	-	-	-
H11-H18	-0,00064	-	-	-	-
C12	0,0	0,0	-0,30637	0,35145	0,0
C13	-0,01474	0,07668	-0,19919	-0,12644	0,02970
C14	0,00574	-0,02932	-0,16321	-0,15858	-0,02385
C15	0,0	0,0	0,32085	0,32897	0,0
C16	-0,00574	0,02932	-0,16321	-0,15858	0,02385
C17	0,01474	-0,07668	-0,19919	-0,12644	-0,02970

(f)

Tabela 6.V: Contribuição dos orbitais atômicos para o autovetor HOMO e LUMO do dímero de PPP com o método EHMO.

HOMO ($\theta = 0,0^\circ$)					
Átomos	1s	2s	2px	2py	2pz
C1	-	0,0	0,0	0,0	-0,3321
C2-C6	-	0,0	0,0	0,0	-0,2684
C3-C5	-	0,0	0,0	0,0	0,1340
C4	-	0,0	0,0	0,0	0,3689
H7-H22	0,0	-	-	-	-
H8-H21	0,0	-	-	-	-
H9-H20	0,0	-	-	-	-
H10-H19	0,0	-	-	-	-
H11-H18	0,0	-	-	-	-
C12	-	0,0	0,0	0,0	0,3321
C13-C17	-	0,0	0,0	0,0	0,2684
C14-C16	-	0,0	0,0	0,0	-0,1340
C15	-	0,0	0,0	0,0	-0,3689
(a)					
LUMO ($\theta = 0,0^\circ$)					
Átomos	1s	2s	2px	2py	2pz
C1-C12	-	0,0	0,0	0,0	0,3982
C2-C13-C6-C17	-	0,0	0,0	0,0	-0,3089
C3-C14-C5-C16	-	0,0	0,0	0,0	-0,1615
C4-C15	-	0,0	0,0	0,0	0,4349
H7-H18-H11-H22	0,0	-	-	-	-
H8-H19-H10-H21	0,0	-	-	-	-
H9-H20	0,0	-	-	-	-
(b)					
HOMO ($\theta = 28,90^\circ$)					
Átomos	1s	2s	2px	2py	2pz
C1	-	0,0	0,0	0,0322	-0,3314
C2	-	-0,0108	-0,0234	0,0273	-0,2603
C3	-	0,0037	0,0084	-0,0059	0,1359
C4	-	0,0	0,0	-0,0049	0,3645
C5	-	-0,0037	-0,0084	-0,0059	0,1359
C6	-	0,0108	0,0234	0,0273	-0,2603
H7-H22	-0,0066	-	-	-	-
H8-H21	0,0127	-	-	-	-
H9-H20	0,0	-	-	-	-
H10-H19	-0,0127	-	-	-	-
H18-H11	0,0066	-	-	-	-
C12	-	0,0	0,0	0,0322	0,3314
C13	-	-0,0108	0,0234	0,0273	0,2603
C14	-	0,0037	-0,0084	-0,0059	-0,1359
C15	-	0,0	0,0	-0,0049	-0,3645
C16	-	-0,0037	0,0084	-0,0059	-0,1359
C17	-	0,0108	-0,0234	0,0273	0,2603
(c)					
LUMO ($\theta = 28,90^\circ$)					
Átomos	1s	2s	2px	2py	2pz
C1	-	0,0	0,0	-0,0088	0,4042
C2	-	-0,0134	-0,0202	0,0315	-0,2975
C3	-	0,0023	0,0030	0,0002	-0,1684
C4	-	0,0	0,0	-0,0056	0,4342
C5	-	-0,0023	-0,0030	0,0002	-0,1684
C6	-	0,0134	0,0202	0,0315	-0,2975
H7-H18	0,0016	-	-	-	-
H8-H19	0,0104	-	-	-	-
H9-H20	0,0	-	-	-	-
H10-H21	-0,0104	-	-	-	-
H11-H22	-0,0016	-	-	-	-
C12	-	0,0	0,0	0,0088	0,4042
C13	-	0,0134	-0,0202	-0,0315	-0,2975
C14	-	-0,0023	0,0030	-0,0002	-0,1684
C15	-	0,0	0,0	0,0056	0,4342
C16	-	0,0023	-0,0030	-0,0002	-0,1684
C17	-	-0,0134	0,0202	-0,0315	-0,2975
(d)					

HOMO ($\theta = 90,0^\circ$)

Átomos	1s	2s	2px	2py	2pz
C1	-	0,0	-0,1769	0,3199	0,0
C2	-	-0,0276	-0,2120	0,0880	0,0609
C3	-	0,0104	0,1301	-0,09780	-0,0211
C4	-	0,0	0,2364	-0,2706	0,0
C5	-	-0,0104	0,1301	-0,09780	0,0211
C6	-	0,0276	-0,2120	0,0880	-0,0609
H7-H18	-0,0291	-	-	-	-
H8-H19	0,0410	-	-	-	-
H9-H20	0,0	-	-	-	-
H10-H21	-0,0410	-	-	-	-
H11-H22	0,0291	-	-	-	-
C12	-	0,0	-0,1769	-0,3199	0,0
C13	-	0,0276	-0,2120	-0,0880	0,0609
C14	-	-0,0104	0,1301	0,09780	-0,0211
C15	-	0,0	0,2364	0,2706	0,0
C16	-	0,0104	0,1301	0,09780	0,0211
C17	-	-0,0276	-0,2120	-0,0880	-0,0609

(e)

LUMO ($\theta = 90,0^\circ$)

Átomos	1s	2s	2px	2py	2pz
C1	-	0,0	0,0	0,0	0,0
C2	-	0,0	0,2876	-0,2876	0,0
C3	-	0,0	0,2909	-0,2909	0,0
C4	-	0,0	0,0	0,0	0,0
C5	-	0,0	0,2909	-0,2909	0,0
C6	-	0,0	0,2876	-0,2876	0,0
H7-H22	0,0	-	-	-	-
H8-H21	0,0	-	-	-	-
H9-H20	0,0	-	-	-	-
H10-H19	0,0	-	-	-	-
H11-H18	0,0	-	-	-	-
C12	-	0,0	0,0	0,0	0,0
C13	-	0,0	-0,2876	-0,2876	0,0
C14	-	0,0	-0,2909	-0,2909	0,0
C15	-	0,0	0,0	0,0	0,0
C16	-	0,0	-0,2909	-0,2909	0,0
C17	-	0,0	-0,2876	-0,2876	0,0

(f)

Nas variações de θ entre os anéis, investigamos a evolução das propriedades ópticas do oligômero de PPP. Na Figura 6.7a e 6.7b, apresentamos as curvas da primeira energia de transição óptica HF e EHMO, respectivamente. Estas curvas são funções lorentzianas com largura média de 0,5 eV.

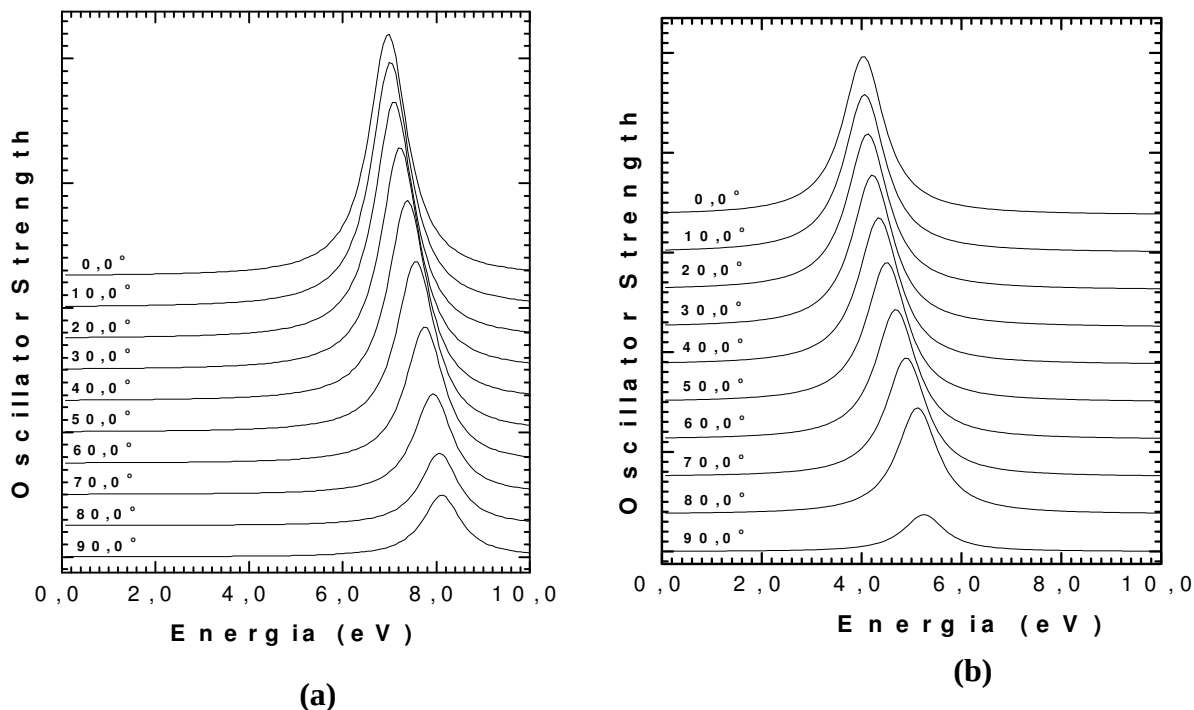


Figura 6.7: Espectro de absorção óptica teórico da primeira energia de transição óptica do oligômero de PPP calculado pelos métodos: (a) HF e (b) EHMO.

Nas transições ópticas do bifenil, as variações estruturais relacionadas com o aumento de θ proporcionam um “shift” da primeira energia de transição óptica, HOMO $\rightarrow$ LUMO, para energias mais altas. Este “blue-shift” (Figura 6.7) é explicado pela natureza da deslocalização da função de onda do HOMO e LUMO que está envolvida principalmente na descrição dos estados excitados mais baixos. À medida que o “overlap” dos orbitais π diminui quando θ vai de 0° para 90°, a função de onda do HOMO e do LUMO tornam-se menos deslocalizadas. No bifenil, a transição HOMO $\rightarrow$ LUMO é polarizada e paralela ao longo do eixo molecular de acordo com a simetria D_{2h} .

Na Tabela 6.VI, apresentamos a variação da primeira energia de transição óptica e do “oscillator strength” (OS) em função do ângulo θ . Pode-se observar que a menor

energia refere-se à conformação planar em que o OS tem a maior contribuição da componente z da polarização da luz que é paralela ao eixo molecular. Em $\theta = 90^\circ$, há uma variação da primeira energia de transição óptica de 1,145 eV para o HF e de 1,203 eV para o EHMO e a intensidade do OS torna-se menor em cerca de 24% em ambos os métodos. Zoger *et al.* [63] obtiveram com INDO/SCI, 4,92 eV para a primeira energia de transição óptica e 0,72 para o OS em um dímero de PPP.

Tabela 6.VI: Variação da energia da primeira transição óptica do “oscillator strength” do dímero de PPP em função do ângulo de torção θ .

θ	HF		EHMO	
	Energia (eV)	"Oscillator Strength"	Energia (eV)	"Oscillator Strength"
0,0	6,973	0,6117	4,037	1,0001
10,0	7,022	0,6192	4,061	0,9959
20,0	7,101	0,5989	4,122	0,9827
30,0	7,226	0,5619	4,218	0,9597
40,0	7,384	0,5063	4,346	0,9256
50,0	7,565	0,4323	4,503	0,8790
60,0	7,755	0,3444	4,687	0,8199
70,0	7,932	0,2541	4,893	0,7498
80,0	8,067	0,1830	5,120	0,6702
90,0	8,118	0,1556	5,248	0,2330

Estes valores são comparáveis aos valores de 4,202 eV e 0,9621 que obtivemos utilizando o método EHMO para $\theta = 28,9^\circ$, conformação de mínima energia para o bifenil.

Analogamente ao PI, LBV e GE (Figura 6.3), o OS pode ser ajustado por uma função cosseno [62], como mostrado na equação 6.1.

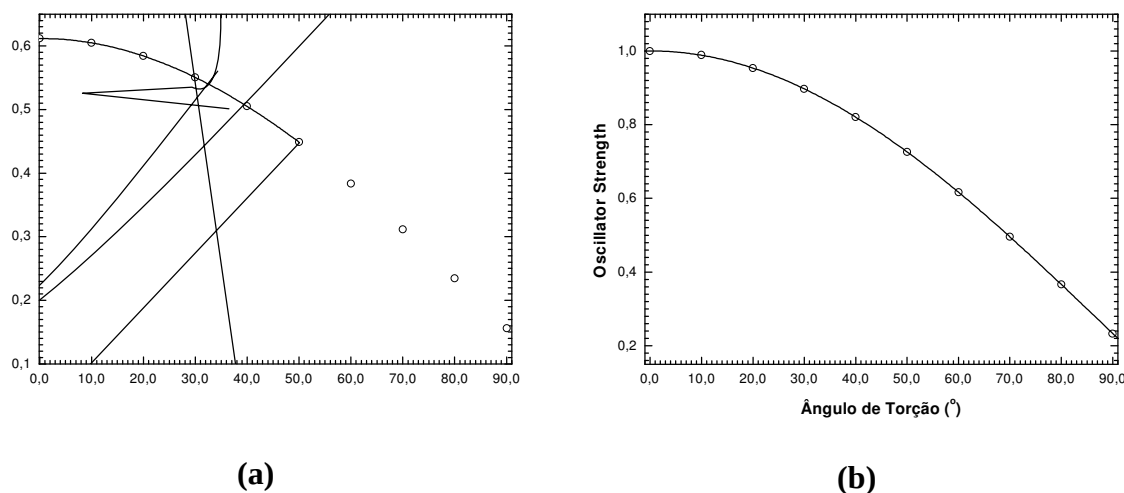


Figura 6.8: Variação do OS em função de θ . (a) método HF e (b) método EHMO. A linha contínua indica o ajuste feito pela equação 6.1.

Como na variação da LBV, o OS decresce monotonicamente com o ângulo de torção tanto para o HF como para o EHMO.

6.1.2 – Resultados, análises e discussões do PPP cristalino

Para identificar o comportamento do PPP no empacotamento cristalino, estudamos suas cadeias poliméricas no estado sólido com os grupos espaciais Pccn – uma única cadeia e Pbam (Figura 4.2). Para estes grupos, as coordenadas atômicas dos anéis de fenil foram tomadas conforme definidas na Figura 6.1 e os parâmetros estruturais do PPP, otimizados pelos métodos LAPW e EHCO. Na Tabela 6.VII apresentamos os parâmetros estruturais obtidos e comparamos a outros resultados teóricos e experimentais encontrados na literatura.

Observamos que nossos cálculos, dados encontrados na literatura [70,71] e experimentos de reflexão de raio X [68] apresentam um aumento de cerca de 2% do comprimentos de ligação C5-C6 para o C6-C1. Esta diferença de 2% é pequena quando comparada à diferença de cerca de 13% encontrada entre os comprimentos de ligação C5-C6 e C6-C1 e o comprimento de ligação C1-C12 (Tabela 6.VII). Cálculos do bifenil, que realizamos, e dados cristalográficos, de oligômeros do PPP, mostram que os comprimentos de ligação dentro dos anéis são menores do que os comprimentos de ligação entre os anéis em cerca de 7,5% (Tabela 6.I). Já nos cálculos cristalinos com o grupo espacial Pccn, obtivemos uma diferença entre os comprimentos de ligação dentro dos anéis e entre os anéis de cerca de 5% com o LAPW e 14% com o EHCO. A variação do ângulo de ligação C1-C2-H11 indica que há uma deformação do anel de fenil que pode ser devida à interação entre os átomos de hidrogênio nas posições *ortho* dos anéis de fenil adjacentes.

No empacotamento cristalino do PPP, a principal diferença encontrada entre as cadeias poliméricas isoladas (Pccn) e a sua estrutura cristalina cadeia dupla (Pbam) está relacionada a θ . O valor de θ encontrado é sistematicamente maior no grupo espacial Pccn do que no grupo Pbam (Tabela 6.VII). O valor de θ , menor no grupo espacial Pbam, é proporcionado pelas interações entre as cadeias poliméricas favorecendo uma estrutura menos torcida deste material [69,70].

Na Figura 6.9, descrevemos a variação da energia total por célula unitária no grupo espacial Pccn, calculada para θ indo de 0° a 90°. No grupo espacial Pbam, adotamos para θ uma média experimental, tanto para os cálculos LAPW, quanto do EHCO (Tabela 6.VII). No grupo espacial Pccn, o valor de θ encontrado para a conformação de energia mínima foi de 28,14° para o LAPW e de 23,46° para o EHCO.

Tabela 6.VII: Comparação dos parâmetros estruturais do PPP otimizados pelos métodos LAPW (LDA) e EHCO nos grupos espaciais Pccn e Pbam com dados experimentais e teóricos encontrados na literatura.

Parâmetros	Expt. [68]	Pccn					Pbam		
		EHCO	LDA (PZ) [79]	LAPW Wien2k	LAPW Wien93[72]	EHCO	P.Potencial Abinit [83]	LAPW Wien2k	LAPW Wien93[72]
C5-C6 (Å)	1,356-1,409	1,369	1,394	1,372	1,378	1,369	1,373	1,378	1,375
C6-C1 (Å)	1,371-1,425	1,384	1,394	1,407	1,399	1,384	1,396	1,398	1,398
C1-C12 (Å)	1,469-1,505	1,586	1,473	1,456	1,456	1,586	1,451	1,455	1,450
C6-H7 (Å)	0,960-1,129	1,057	1,098	1,100	1,100	1,057	1,092	1,100	1,100
C3-C5 (Å)	2,342-2,405	2,386							

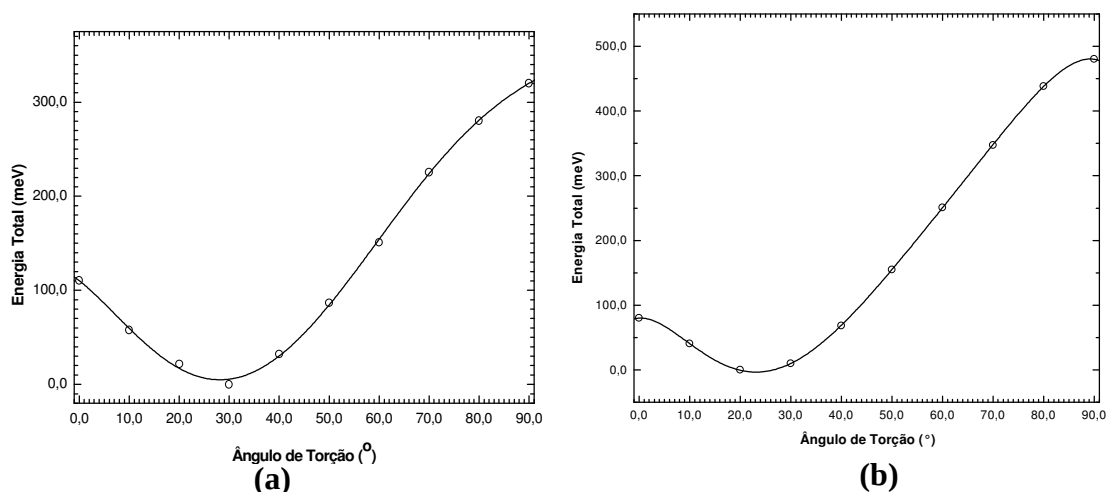
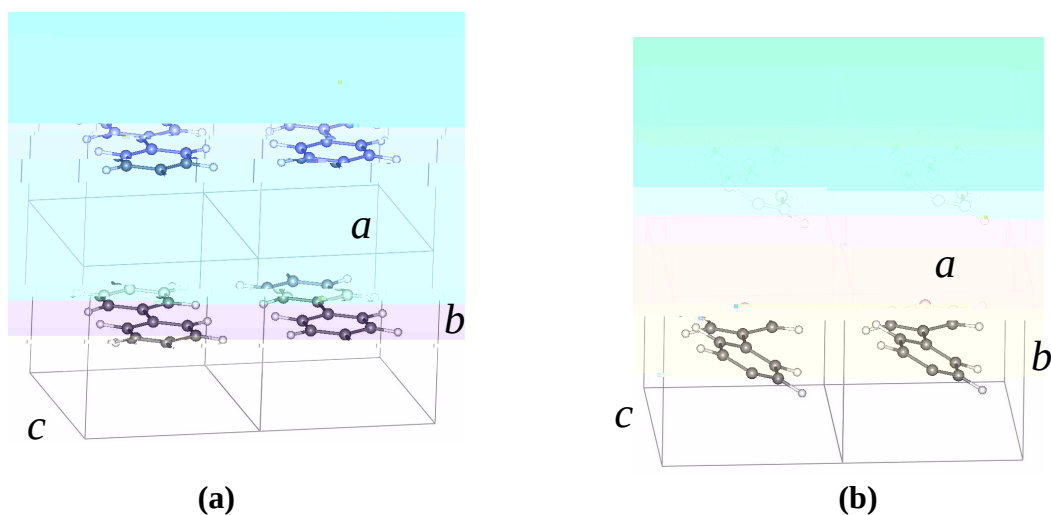


Figura 6.9: Variação da energia total em função do ângulo de torção calculado pelos métodos: (a) LAPW e (b) EHCO na simetria Pccn.

Comparando estes resultados com os resultados dos cálculos do bifênol nos métodos HF e EHMO, observamos que θ é menor na estrutura cristalina com grupo espacial Pccn pois, mesmo no cálculo de cadeias simples no estado sólido existem efeitos de empacotamento e interações fracas entre as cadeias diminuindo o ângulo de torção entre os anéis. Neste grupo espacial, a diferença da energia total mínima entre as conformações planar e 28,14° no LAPW apresentou uma diminuição de cerca de 110 meV. No EHCO, esta diminuição da energia total tomada entre as conformações planar e de 23,46° é de cerca de 82 meV. O empacotamento de cadeias poliméricas no estado sólido produz interações entre os anéis de diferentes cadeias em um material tridimensional, favorecendo uma estrutura com ângulo de torção menor. Este ângulo menor, em parte é devido ao equilíbrio da repulsão entre as cadeias.



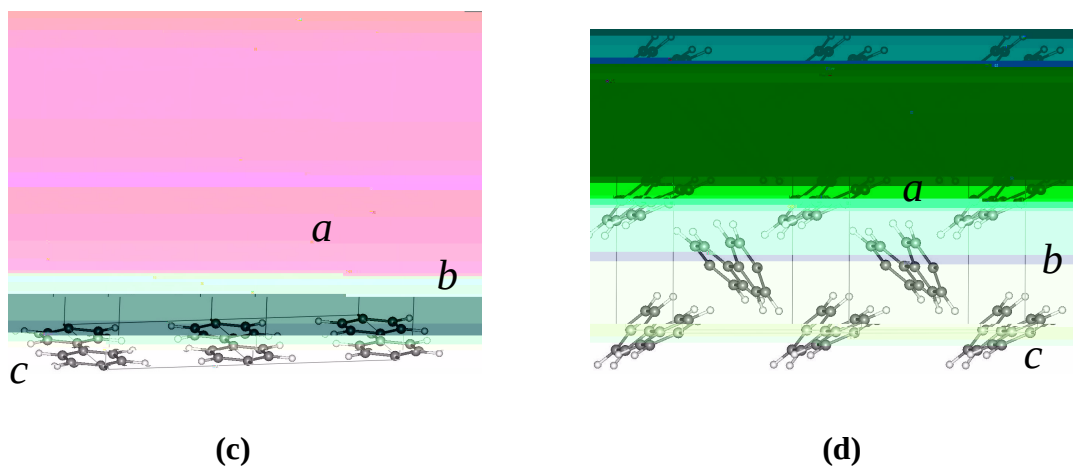
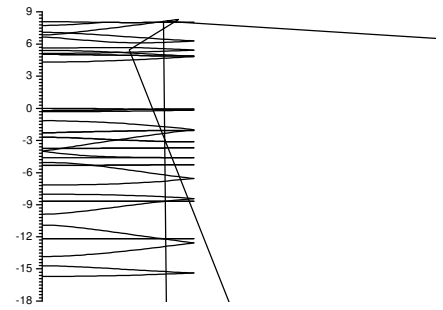
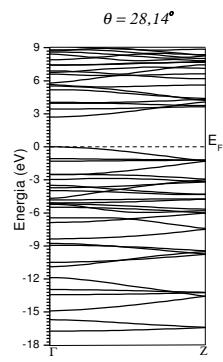
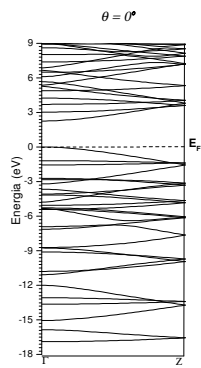


Figura 6.10: (a) PPP no grupo espacial Pccn, contendo 4 células unitárias e ângulo de torção $\theta = 0^\circ$; (b) PPP no grupo espacial Pccn, contendo 4 células unitárias e ângulo de torção $\theta = 30^\circ$; (c) PPP no grupo espacial Pbam, contendo 4 células unitárias com ângulo de torção $\theta = 0^\circ$ e $\phi_c = 0^\circ$. (d) PPP no grupo espacial Pbam, contendo 4 células unitárias com ângulo de torção $\theta = 30^\circ$ e

A diferença encontrada para θ entre os grupos espaciais Pccn e Pbam está relacionada à interação entre as cadeias vizinhas. No grupo espacial Pccn, as interações entre as cadeias são menores do que no grupo espacial Pbam devido a distância existente entre elas (Figura 6.10a e 6.10b). As interações entre os átomos de hidrogênio localizados na posição *orto* faz com que os anéis de uma mesma cadeia polimérica fiquem torcidos um em relação ao outro pois, as distâncias entre eles são menores e as interações maiores. Devido a interação entre as cadeias, no grupo espacial Pbam, elas apresentam um ângulo de inclinação (ϕ_c e ϕ_c') em relação a base da célula unitária (*a-c*) (Figura 6.10d). ϕ_c é o ângulo formado entre os átomos de carbono de um anel de fenil e o plano (*a-c*). $\phi_c' = \phi_c + \theta$ corresponde ao ângulo dos anéis de fenil que se alternam na mesma cadeia polimérica.

Medidas de raios X [70] para estruturas cristalinas de PPP tanto quanto para seus oligômeros mostram que os anéis adjacentes são torcidos um em relação ao outro por um valor entre 20° e 30° . Este valor está de acordo com os resultados que obtivemos para ambos os métodos.

Na figura 6.11, descrevemos as estruturas de bandas de energia calculadas no grupo espacial Pccn.



(a)

Os orbitais cristalinos das bandas de simetria π são construídos dos orbitais atômicos px dos átomos de carbono e são perpendiculares ao plano da cadeia polimérica. Descrevemos na figura 6.13 a topologia dos orbitais px no centro Γ ($\vec{k} = 0$) e na extremidade Z ($\vec{k} = \pi/a$) da primeira zona de Brillouin.

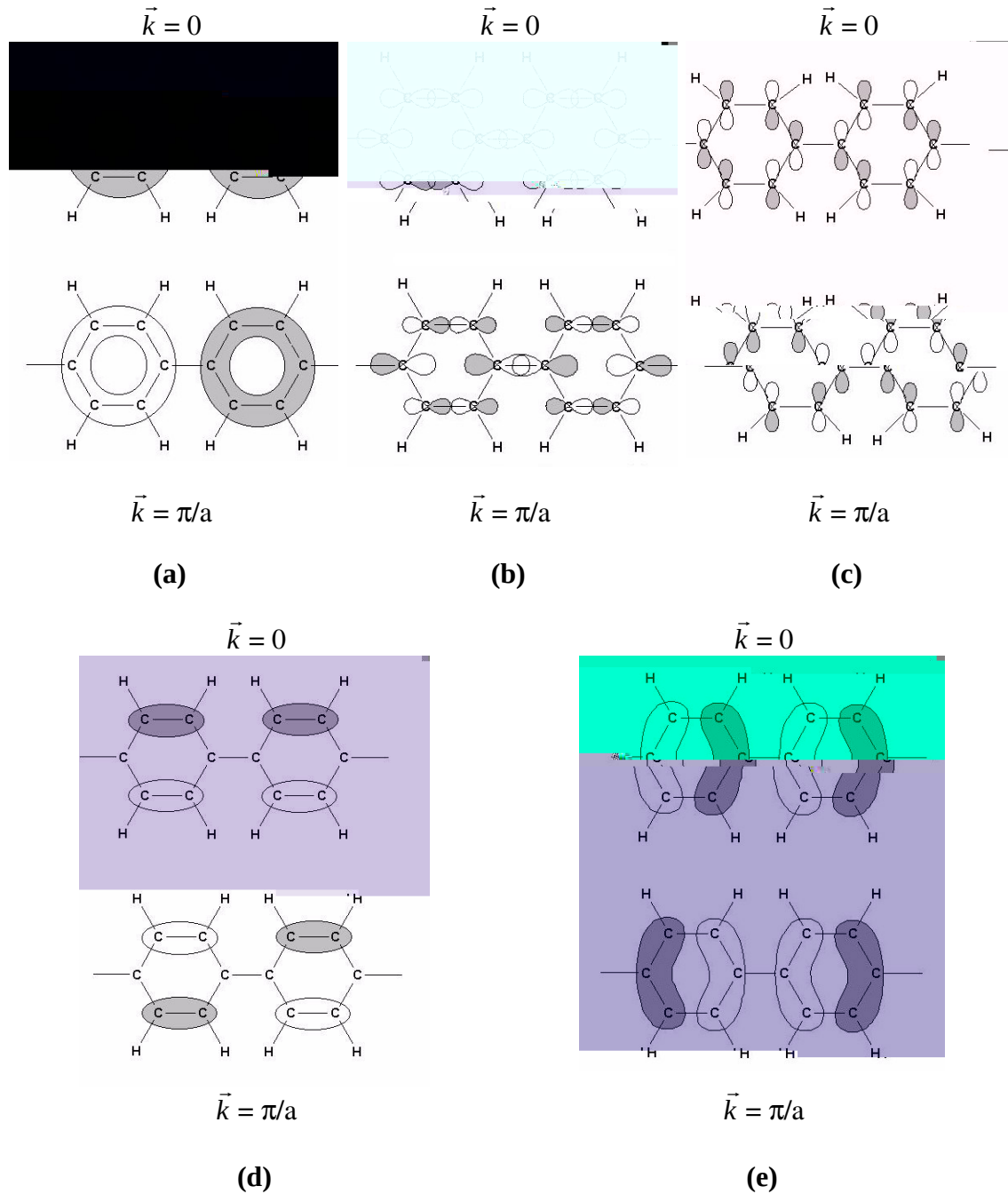


Figura 6.13: Representação esquemática da topologia dos orbitais cristalinos do PPP referentes às bandas de energia: (a) 10 (b) 11, (c) 12, (d) 13 e (e) 14.

As topologias destas bandas bem como as dispersões de energia associadas a elas, são entendidas quando consideramos as várias formas de combinação dos orbitais moleculares π das unidades de fenil que se repetem ao longo da cadeia polimérica. Na Figura 6.12, a banda de energia 13 apresenta uma dispersão de energia de 0,381 eV para o LAPW e 0,522 eV para o EHCO. Isto indica que as interações entre os anéis de fenil adjacentes são pequenas. Na banda de energia 14, a situação em Γ é antiligante. À medida que se passa do ponto Γ em direção ao ponto Z, o caráter ligante aumenta (Figura 6.13.e) e a energia associada a um elétron diminui. O oposto acontece com a banda 10 (Figuras 6.12a e 6.13a). Nesta banda de energia, o caráter ligante diminui de Γ em direção ao ponto Z e a energia associada a um elétron aumenta.

Os estados de uma-partícula da banda de energia 11 são principalmente constituídos dos orbitais atômicos p_z que estão orientados ao longo do eixo da cadeia, ao passo que as principais contribuições para a banda de energia 12 são dos orbitais atômicos p_x figura 6.13c.

Os orbitais cristalinos de 1 a 4 do fundo da banda de valência são constituídos principalmente dos orbitais atômicos s dos átomos de carbono que descrevem as ligações σ forte C-C. As ligações C-H estão associadas com as bandas 6 a 10 e 12. A contribuição dos orbitais atômicos p_z é maior nos orbitais cristalinos das bandas 8 a 10 do que nas bandas mais profundas.

As estruturas de bandas de energia com ângulos rotacionais diferentes de 0° estão representadas nas figuras 6.11a e 6.11b. Embora elas apresentem um padrão de curvas de dispersão semelhante, algumas bandas possuem larguras menores devido a diminuição das interações entre os orbitais π ocasionada pela torção. No entanto, nessas estruturas não há um plano de simetria especular que permita a distinção entre as bandas de simetria σ e π , desta forma, contribuições dos orbitais p_y estão presentes nas bandas de energia 10, 13 e 14 dessas estruturas e as contribuições dos orbitais atômicos p_x estão presentes na banda de energia 18. Estas contribuições são tanto maiores quanto maior for a variação de θ . Para $\theta = 90^\circ$, os estados na banda de valência localizados no centro e nas bordas da zona de Brillouin apresentam uma variação entre o “gap” direto $\Gamma\Gamma$ e o indireto $Z\Gamma$ de 0,58 eV para o LAPW e 0,34 eV para o EHCO (Figura 6.11).

Para um melhor entendimento da estrutura eletrônica do PPP, realizamos cálculos da densidade de estados (DOS) no grupo espacial P_{ccn} que apresentamos nas Figuras 6.14a e 6.14b. Os picos que vão de A-C correspondem aos estados originários

das bandas de energia σ mais profundas da banda de valência. O pico D possui contribuições de várias bandas de energia, sendo que as maiores são provenientes das bandas σ mais altas ocupadas e das bandas de energia π mais baixas ocupadas. O pico E corresponde principalmente aos estados das duas bandas π estreitas. As outras duas bandas π mais altas ocupadas também contribuem para o pico E. Finalmente o pico F é devido aos estados da banda π mais alta ocupada.

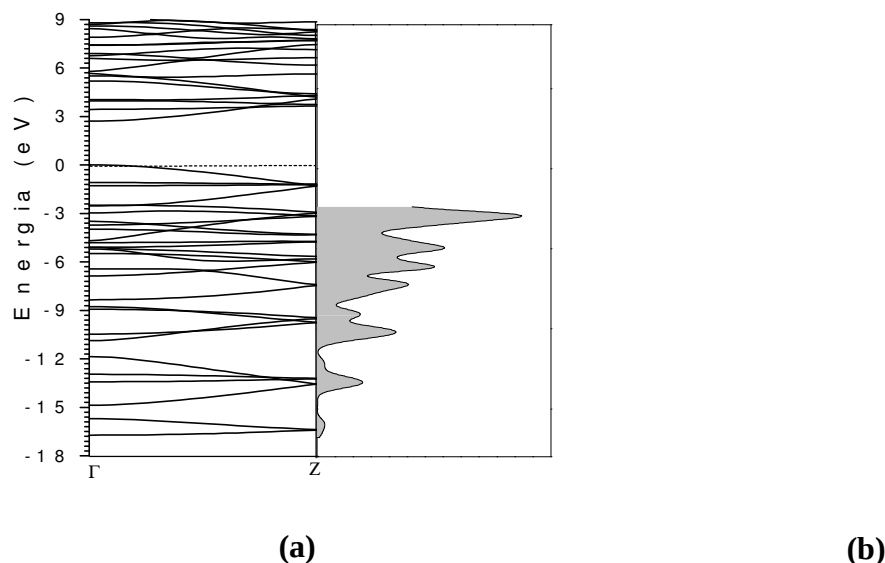


Figura 6.14: Estruturas de bandas de energia do PPP para (a) $\theta = 28,14^\circ$ (LAPW) e (b) $\theta = 23,46^\circ$ (EHCO).

Com base na DOS do PPP, podemos obter informações sobre o caráter das ligações entre os átomos da cadeia polimérica. Para isso, investigamos a “Crystal Orbital Overlap Population” (COOP). A COOP é caracterizada por uma média das energias em um determinado intervalo da DOS total [82], as energias são multiplicadas pela contribuição da população de “overlap” dos orbitais moleculares presentes neste intervalo de energia (Figura 6.15). A população de “overlap” [85] entre dois átomos, utilizada como uma medida da “força” de ligação entre eles depende do número total de orbitais moleculares ocupados que possuem orbitais pertencentes a eles. Separa-se em cada orbital molecular a população de “overlap” total entre os dois átomos. Na Figura 6.15 apresentamos os espectros COOP do PPP calculado com o EHCO nas estruturas com grupo espacial Pccn. Estes espectros são das ligações C1-C12 que ligam os anéis de fenil e entre o par de átomos de hidrogênio H7-H22 que estão localizados na posição *orto* dos anéis de fenil adjacentes. Para a ligação C1-C12, os espectros apresentam características que são predominantemente ligantes (+) na banda de valência e

antiligantes (-) na banda de condução. No topo da banda de valência, à medida que θ varia de 0° a 90° , estas contribuições passam de antiligante para ligante. No fundo da banda de condução, as contribuições são ligantes, à medida que vamos para energias mais altas temos contribuições antiligantes. Em 90° , como os orbitais estão ortogonais entre si, a contribuição da COOP para C1-C12 na banda de condução é quase nula (Figura 6.15d). Para os átomos de hidrogênio H7 e H22, a variação de θ entre 0° e 90° proporciona um aumento da distância entre eles. Isto faz com que as contribuições para a COOP na banda de valência diminuam até tornarem-se nulas em 90° . Nesta posição, não há interação entre os átomos de hidrogênio localizados na posição *orto*.

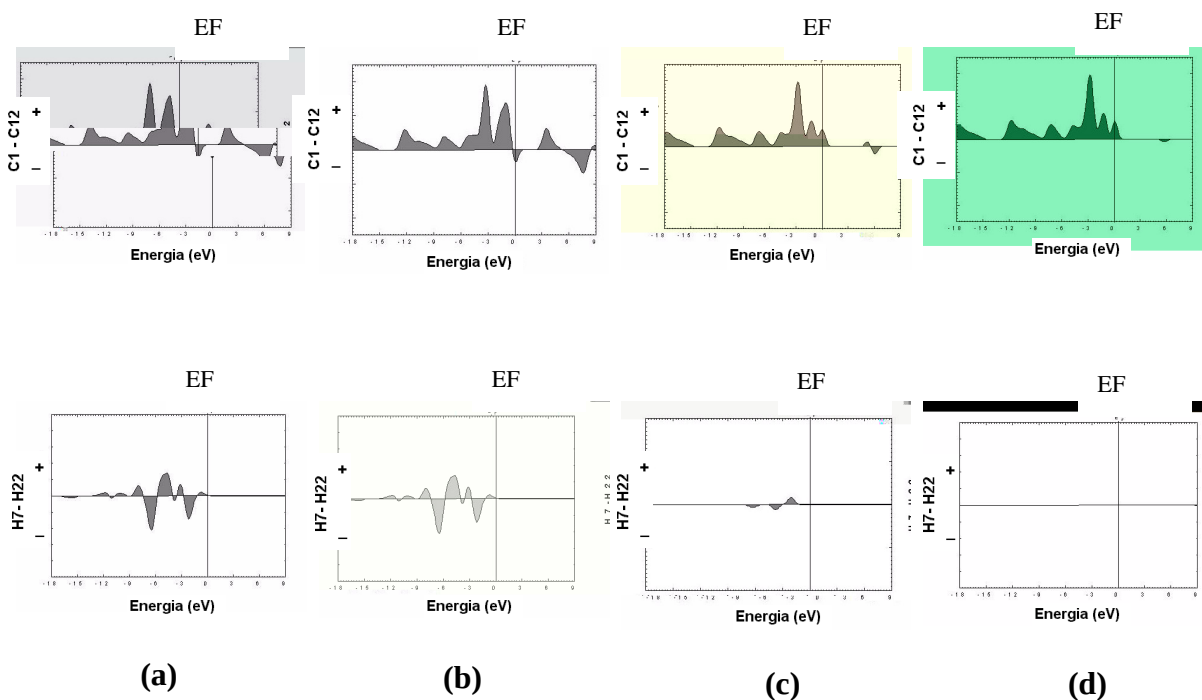
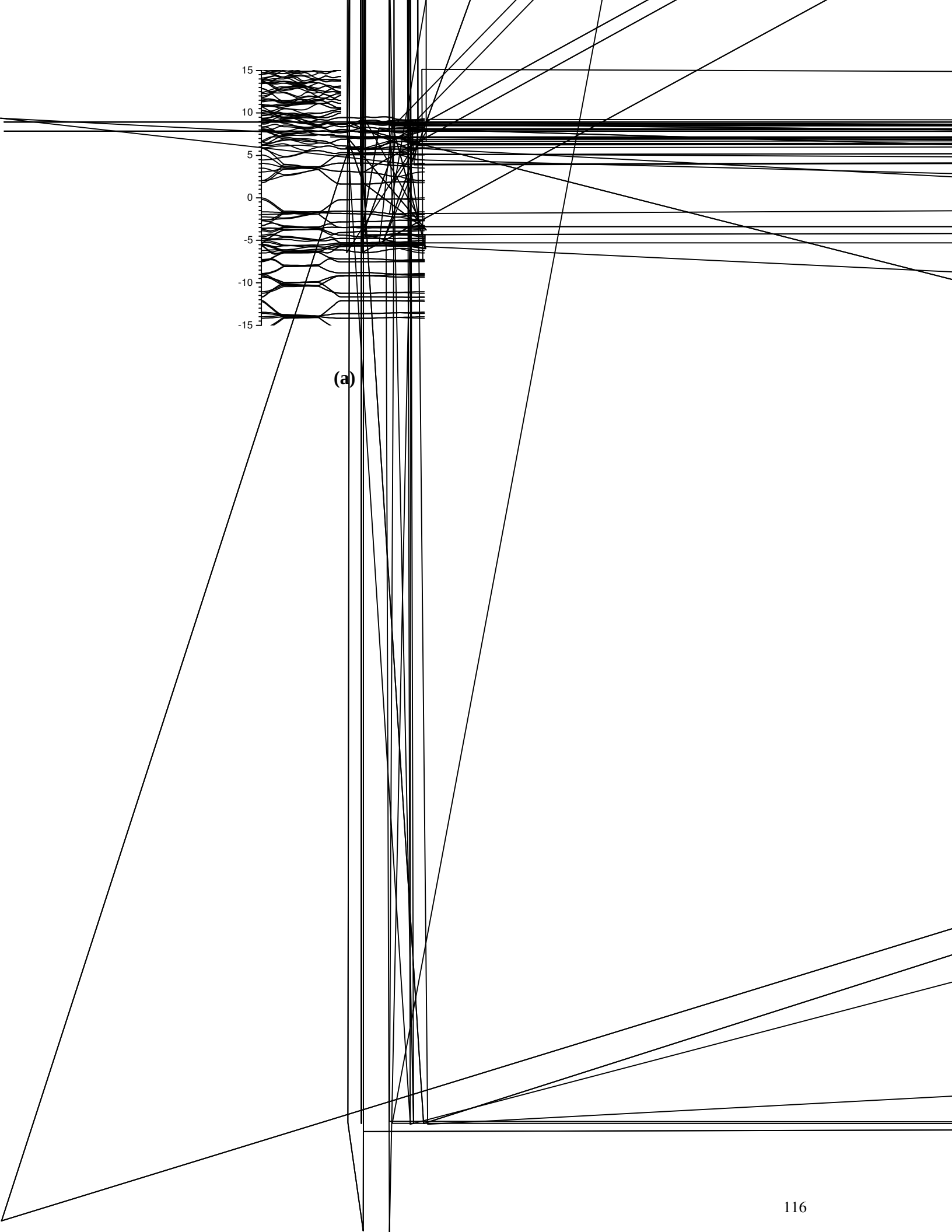


Figura 6.15: COOP do PPP para a ligação C1-C12 dos anéis de fenil adjacentes e entre o par de átomos de hidrogênio H7-H22: (a) $\theta = 0,0^\circ$, (b) $23,46^\circ$, (c) $80,0^\circ$ e (d) $90,0^\circ$.

Nas figuras 6.16a e 6.16b, apresentamos as estruturas de bandas de energia do PPP cristalino no grupo espacial Pbam. O GE obtido para a configuração de menor energia é de 1,78 eV para o LAPW e 3,3 eV para o EHCO.



(a)

que o estado mais profundos da banda de condução, em $\vec{k} = Y$, tenha uma energia mais baixa do que em X e Γ , ao passo que a energia da mais alta banda de valência ocorre no centro da zona de Brillouin Γ (Figura 4.6). Desta forma, o GE do PPP cristalino no grupo espacial Pbam é indireto e mais baixo que o GE direto em cerca de 0,20 eV no LAPW. No cálculo EHCO este GE indireto não foi obtido, mas para ambos os métodos as estruturas de banda de energia se comparam bem. Em um cristal perfeito, o gap indireto reduz significativamente a eficiência da emissão radiativa, pois, este processo de emissão envolve pelo menos um fóton para garantir a conservação de momento. Na Tabela 6.VIII apresentamos os valores da LBV, LBC e GE para nossos cálculos nas conformações com $\theta = 0^\circ$, 90° e o ângulo para energia mínima. Comparamos nossos resultados a outros resultados teóricos e dados experimentais encontrados na literatura.

Tabela 6.VIII: Propriedades eletrônicas do PPP “single-chain” no grupo espacial Pccn calculadas com os métodos LAPW e EHCO comparadas a outros métodos e dados experimentais encontrados na literatura.

	θ	PI (eV)	LBV (eV)	LBC (eV)	GE(eV)
LDA (LAPW-Wien2k) ^a	0,0	5,06	1,57	1,65	2,25
	28,14	5,35	1,32	1,35	2,71
	90,0	7,35	0,06	0,51	4,31
LDA (LAPW-Wien93) [72]	0,0		1,60		2,2
LDA (PZ) [79]	0,0	4,71	3,38	3,77	1,99
	34,8	4,93	2,58	2,86	2,54
	90,0	6,00	0,41	1,16	4,30
EHCO ^a	0,0	12,17	1,14	1,52	3,12
	23,46	12,28	1,03	1,33	3,34
	90,0	12,59	0,42	0,11	5,05
VEH [62]	0,0	5,5	3,9		3,2
	22,7	5,6	3,5		
	90,0	6,9	0,2		
HF [76]	22,7	6,95	4,91		
HF (DZP) [76]	22,7	7,97	4,55	4,72	8,51
HF + /MP2 [76]	22,7	7,71	4,12	5,22	4,88
Expt. (UPS sólido) [78]		5,65	3,5		2,8
Expt. (UPS gás) [78]		6,95	2,9		3,4
Expt. (ECPS) [57]		5,42			2,84

^a nossos resultados

No PI (Tabela 6.VIII), tomamos nossos resultados tanto para o LAPW quanto para o EHCO do grupo espacial Pccn. Um aumento de 2,29 eV é obtido quando são comparadas as conformações com $\theta = 0^\circ$ e 90° no LAPW. Para o EHCO o PI apresentou uma menor variação, aumentou 0,42 eV. Miao *et al.* [79] obtiveram uma diferença de 1,29 eV com a LDA(PZ) enquanto que Brédas *et al.* [62] encontraram uma diferença de 1,4 eV usando o método “Valence Effective Hamiltonian (VEH) pseudopotential”. Nossos resultados para o mínimo de energia são comparáveis às medidas de UPS (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy) sólido [78] e medidas de ECPS [57] que resultam em 5,65 eV e 5,42 eV, respectivamente.

Na Figura 6.17, apresentamos as variações das propriedades eletrônicas do PPP no grupo espacial Pccn em função de θ .

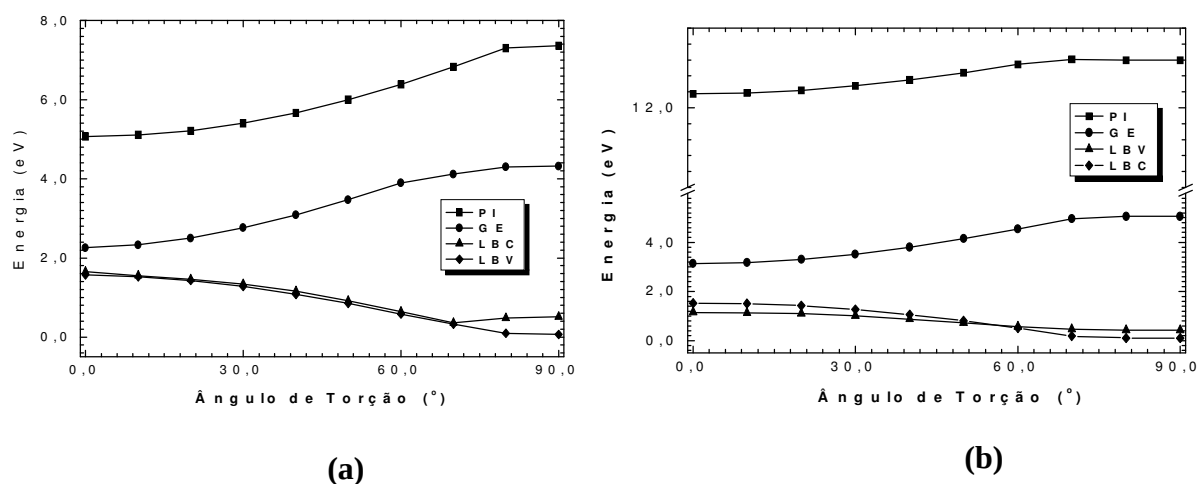


Figura 6.17: Variação do PI, GE, LBV e LBC em função de θ utilizando os métodos: (a) LAPW e (b) EHCO.

Na Figura 6.17, observamos que as curvas apresentam-se fortemente correlacionadas. O aumento de θ resulta na diminuição da conjugação π entre os anéis de fenil ocasionando uma diminuição da LBV e da LBC, e aumento do PI e do GE.

Aplicamos aqui o mesmo modelo da função cosseno empregado para os oligômeros de PPP (equação 6.1). Esta equação, ajustada para a dependência de θ com o PI, pode, da mesma forma, ser ajustada tanto para a LBV como para a LBC (Figura 6.18).

Para a LBV e LBC, observamos que qualquer modificação estrutural que aumentar o valor de θ , resultará em uma diminuição na mobilidade dos condutores de

carga devido a diminuição da largura das bandas de energia e alterações em suas formas.

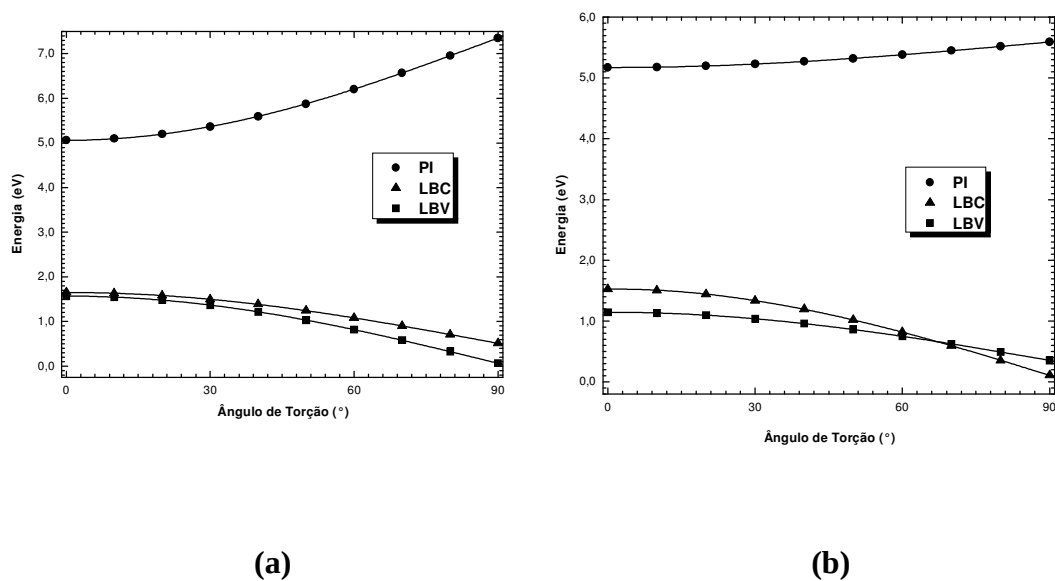


Figura 6.18: Evolução do PI, LBV e LBC em função de θ entre os anéis calculados pelos métodos : (a) LAPW e (b) EHCO.

Além das variações de θ , os vários processos de síntese e polimerização existentes podem conduzir a alterações estruturais das cadeias poliméricas. Para a investigação destes efeitos, realizamos cálculos com o método EHCO variando os parâmetros estruturais do PPP. Primeiramente, variamos o comprimento de ligação entre os anéis de fenil adjacentes C1-C12. Em seguida, foi variado o comprimento de ligação entre os átomos de carbono C5 e C6 pertencente ao do anel de fenil. Os outros parâmetros internos foram deixados fixos, tomados como uma média dos valores experimentais [68]. C5-C6 = 1,38Å; C6-C1 = 1,40Å; C1-C12 = 1,48Å e C1-C2-H11 = 118,4°. O ângulo de torção de torção θ , foi fixado em 0°, 90° e 22,7° (que é o valor experimental para a configuração mais estável). As variações que aplicamos nestes parâmetros estruturais são da ordem de 2%. Na figura 6.19, apresentamos os resultados obtidos para estes cálculos.

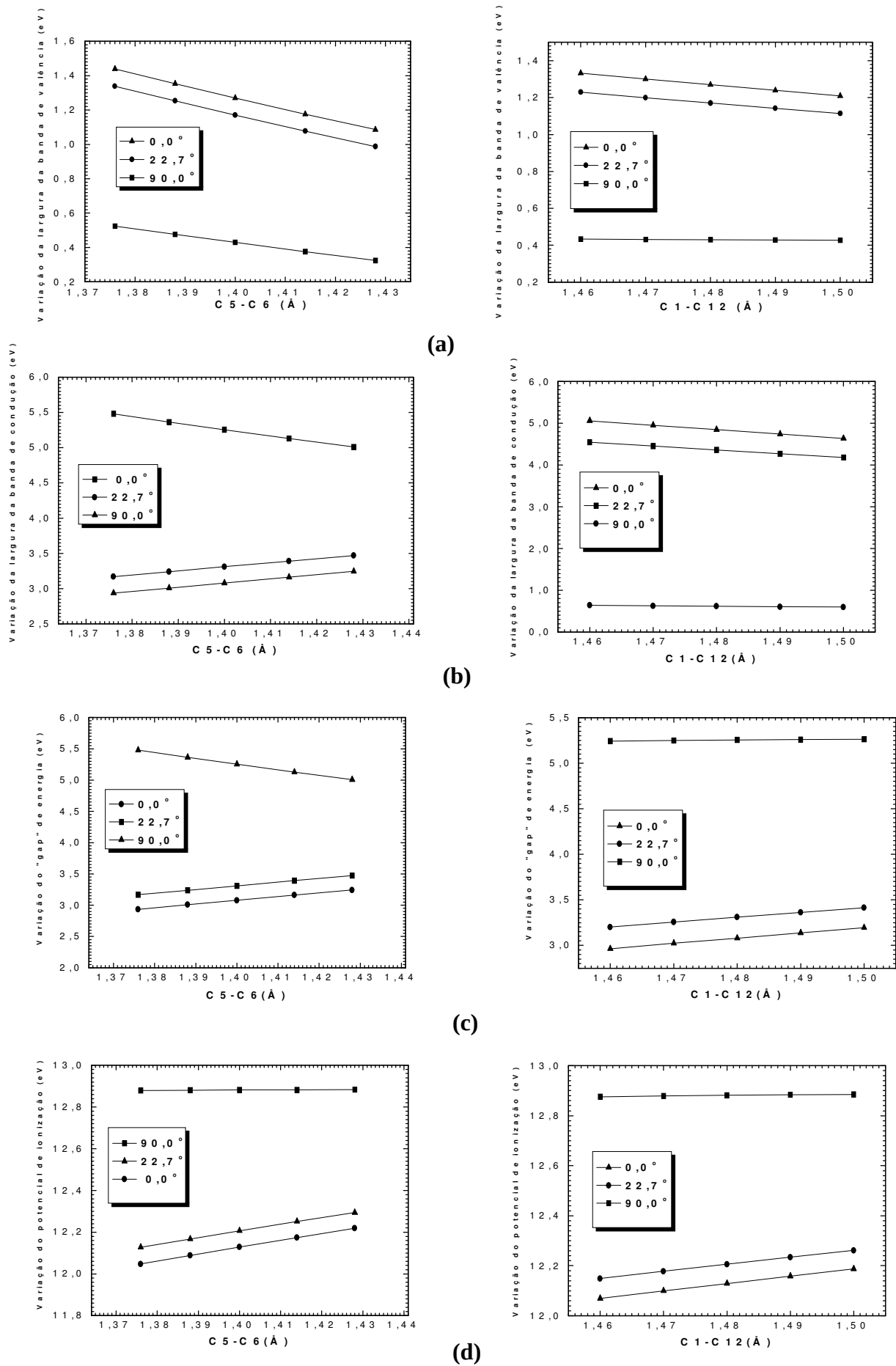


Figura 6.19: Variação das propriedades eletrônicas do PPP (a) LBV, (b) LBC, (c) GE e (d) PI, em função da alteração dos parâmetros estruturais C1-C12 e C5-C6 para $\theta = 0^\circ; 22.7^\circ$ e 90° .

Para pequenas variações na ligação C1-C12 descritas na figura 6.19, as variações correspondentes de PI, LBV, LBC e GE são semelhantes às aquelas ocorridas com a variação de θ na figura 6.17. Como pode ser observado, o GE e o PI aumentam quase que linearmente com o aumento desta ligação ao passo que a LBV e a LBC diminuem. A variação de 1,46Å a 1,50Å para a ligação C1-C12, proporcionou uma variação no “gap” de energia de 3,2 eV para 3,42 eV em $\theta = 22,7^\circ$. Apresentamos, também, na Figura 6.19 as variações das propriedades eletrônicas do PPP em relação ao comprimento de ligação C5-C6. Estes resultados são muito similares aos resultados obtidos para o C1-C12, exceto para a LBV e LBC que apresentam maiores variações com o aumento da ligação C5-C6. Aumentando o comprimento de ligação C5-C6 de 1,376Å a 1,427Å observamos que a LBC aumentou cerca de 0,3 eV para $\theta = 22,7^\circ$. O GE e o PI diminuíram com o aumento da ligação C5-C6 para o ângulo de 90° e aumentam para o ângulo de $22,7^\circ$. Desta forma, observamos que para pequenas alterações ocorridas nestes materiais, há uma alteração significativa em suas propriedades eletrônicas.

Para entender as modificações ocorridas nas bandas de energia em relação às variações dos comprimentos de ligação C1-C12, C5-C6 e C6-C1, foi utilizado um modelo “tight-binding” (TB) [79,80], usando somente as interações entre os vizinhos mais próximos juntamente com a constante de acoplamento universal determinada por Harrison [81]. Neste modelo, os orbitais moleculares são os de um anel perfeito de benzeno. No entanto, para considerar a influência das variações da ligação C5-C6 dentro dos anéis, em que $C5-C6 \neq C6-C1$, funções base de Bloch são construídas por meio de teoria de perturbações de primeira ordem. Desta forma, uma matriz 6x6 do hamiltoniano pode ser obtida usando as funções de Bloch construídas a partir dos orbitais dos anéis de benzeno. Como as 6 bandas de energia π são monotônicas, as características das bandas de energia bem como a LBV, LBC, o PI e o GE podem ser obtidos resolvendo esta matriz somente em pontos de alta simetria na zona de Brillouin, Γ ($\vec{k} = 0$) e Z ($\vec{k} = \pi$). Nestes pontos a matriz do hamiltoniano é reduzida a duas submatrizes bidimensional e duas unidimensional. Da diagonalização destas submatrizes obtemos os autovalores para os pontos de alta simetria da zona de Brillouin. Tomando os autovalores E_j , em que j se refere à banda de energia no ponto $\vec{k} = 0$ e fazendo $C1-C12 = d$, $C5-C6 = l_2$ e $C6-C1 = l_1$ temos [79-81]:

$$E_{1,4}^{\vec{k}=0} = \varepsilon_p - \frac{V_l}{2} - \frac{V_l'}{4} - \frac{V_d}{3} \cos \theta \mp \frac{3V_l}{2} \sqrt{\left(1 - \frac{8}{81} \frac{V_d}{V_l} \frac{V_l'}{V_l} \cos \theta + \frac{1}{9} \frac{V_l'}{V_l}\right)^2 + \frac{8}{81} \left(\frac{V_d}{V_l} \cos \theta\right)^2} \quad (6.2)$$

e

$$E_{1,4}^{\vec{k}=0} = \varepsilon_p + \frac{V_l}{2} + \frac{V_l'}{4} + \frac{V_d}{3} \cos \theta \pm \frac{3V_l}{2} \sqrt{\left(1 - \frac{8}{81} \frac{V_d}{V_l} \frac{V_l'}{V_l} \cos \theta + \frac{1}{9} \frac{V_l'}{V_l}\right)^2 + \frac{8}{81} \left(\frac{V_d}{V_l} \cos \theta\right)^2}, \quad (6.3)$$

em que V_l, V_{l_2} e V_d são as constantes de acoplamento relacionadas aos comprimentos de ligação, C6-C1, C5-C6 e C1-C12, respectivamente. V_l' é dado pela diferença entre V_{l_2} e V_l .

Para $\vec{k} = \pi$, os resultados são obtidos invertendo os sinais dos termos que contém $\cos \theta$ nas equações acima.

Devido ao fato de as diferenças entre os comprimentos de ligação C1-C12, C6-C1 e C5-C6 serem muito pequenas, os valores de V_d , V_l e V_{l_2} são próximos entre si.

Então, os termos $\frac{8}{81} \left(\frac{V_d}{V_l}\right)^2$, $\frac{8}{81} \left(\frac{V_l'}{V_l}\right)^2$ e $\frac{1}{9} \left(\frac{V_l'}{V_l}\right)^2$ são muito menores do que 1. Assim,

numa aproximação razoável, a raiz quadrada pode ser reduzida a 1. Considerando esta aproximação obtemos:

(a) o “gap” de energia:

$$E_g = E_3(\vec{k} = 0) - E_4(\vec{k} = 0) \cong -2V_l + \frac{V_l'}{2} + 2\frac{V_d}{3} \cos \theta, \quad (6.4)$$

(b) o potencial de ionização:

$$PI = -E_4(\vec{k} = 0) \cong -\varepsilon_p - V_l + \frac{V_l'}{4} + \frac{V_d}{3} \cos \theta, \quad (6.5)$$

(c) a largura das bandas:

$$LB = |E_i(\vec{k} = 0) - E_i(\vec{k} = \pi)| = -\frac{2V_d}{3} \cos \theta. \quad (6.7)$$

Em que ε_p é a energia do orbital p_x do átomo de carbono.

Na Tabela 6.IX, apresentamos os valores dos parâmetros ε_p , V_d e V_l obtidos a partir de nossos cálculos LAPW e EHCO, para o PPP no grupo espacial Pccn, comparados a valores obtidos por Mial *et al.* [80] a partir de um cálculo LDA (PZ). A diferença obtida entre os valores LAPW e EHCO refere-se à parametrização do método hückel.

Tabela 6.IX: Comparação dos parâmetros “tight binding” obtidos a partir dos métodos LAPW, EHCO e do LDA (PZ) [80].

Parâmetros Tight Binding	LAPW	PZ [80]	EHCO
V_d (eV)	-4,81	-5,07	-1,71
$V_l - \frac{V_l'}{4}$ (eV)	-3,31	-2,69	-2,14
ε_p (eV)	-3,29	-3,72	-10,61

Calculamos das equações 6.5 e 6.6, as características das bandas de energia do PPP em 10 diferentes ângulos de torção (Figura 6.20). Nossos resultados obtidos são consistentes com os resultados dos métodos LAPW e EHCO na maioria das regiões das curvas, exceto em torno do caso extremo do ângulo de 90° (Figura 6.18). Nesta conformação, os anéis vizinhos são perpendiculares entre si, o que ocorre da mesma forma com os orbitais p_z dos átomos de carbono destes anéis. O aumento do acoplamento entre os orbitais p_z e os híbridos sp^2 dos átomos de carbono vizinhos que estão agora no mesmo plano em $\theta = 90^\circ$, não são descritos no modelo “tight-binding”. Quando este acoplamento torna-se efetivo, pode-se esperar que a largura das bandas aumente novamente. Este aumento pode ser observado nos cálculos LAPW e EHCO acima de 70° (Figura 6.17).

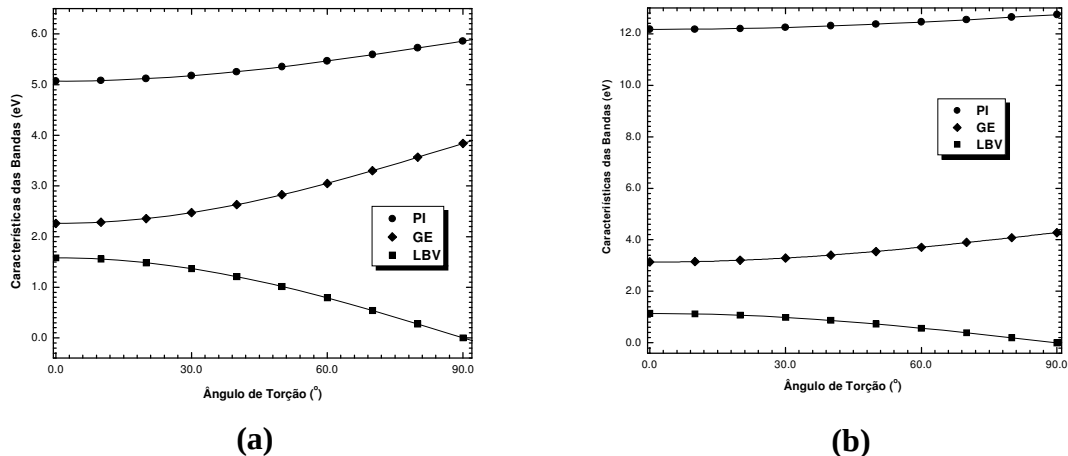


Figura 6.20: Evolução do PI, LBV, LBC e GE calculados pelas equações 6.5 e 6.6 para o PPP com os parâmetros (a) do LAPW e (b) EHCO.

As curvas do PI apresentadas nas Figuras 6.20a e 6.20b, apresentam o mesmo comportamento que a curva do PI obtida pelo LAPW e pelo EHCO figura 6.18a e 6.18b. Além disso, como as derivadas do GE e PI em relação aos coeficientes de acoplamento e as derivadas dos coeficientes de acoplamento em relação ao comprimento de ligação C1-C12 são positivas, e as derivadas das larguras de bandas de energia com relação aos coeficientes de acoplamento são negativas, concluímos que quando os comprimentos de ligação entre os anéis de fenil vizinhos aumentam, o GE e o PI também aumentam enquanto que a LBV e a LBC diminuem. No entanto, para pequenas deformações dos comprimentos de ligação, uma dependência linear é esperada (Figura 6.19).

No PPP, a variação destes parâmetros geométricos pode ser obtida pela aplicação de uma força externa ou pela substituição dos átomos de hidrogênio por grupos laterais. Em geral, espera-se que substituições que aumentem o GE devam conduzir a uma diminuição da LBV e da LBC ocasionando uma diminuição na mobilidade dos portadores de carga.

As propriedades ópticas do PPP cristalino no grupo espacial Pbam foram estudadas na conformação de energia mínima. Na Figura 6.21 apresentamos o espectro das três componentes, ϵ_a , ϵ_b e ϵ_c , da parte imaginária do tensor dielétrico.

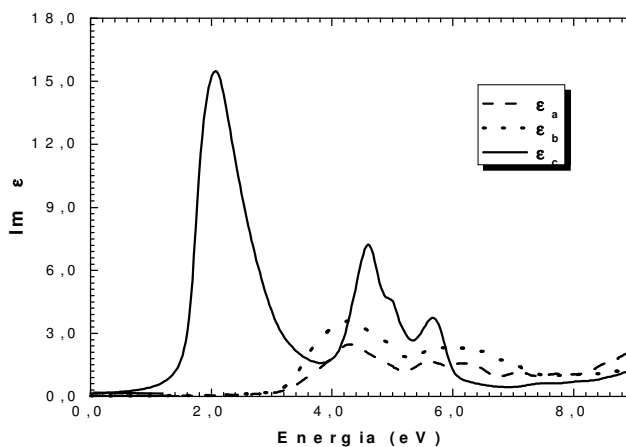


Figura 6.21: Componentes ϵ_a , ϵ_b e ϵ_c da constante dielétrica do PPP no grupo espacial Pbam. Com ϵ_a na direção *a*, ϵ_b na direção *b* e ϵ_c na direção *c* da célula unitária.

Na figura 6.21, os cálculos predizem uma forte anisotropia entre as componentes do tensor dielétrico paralelo e perpendicular a direção da cadeia. Se considerarmos, em

energia zero a razão entre as partes reais, $\text{Re}(\epsilon)$ na direção c e $\text{Re}(\epsilon)$ na direção a , do tensor dielétrico, (Figura 6.22), como uma medida da anisotropia obtemos o valor 2,4. Ambrosch-Draxl *et al.* [72] obtiveram o valor 2,5.

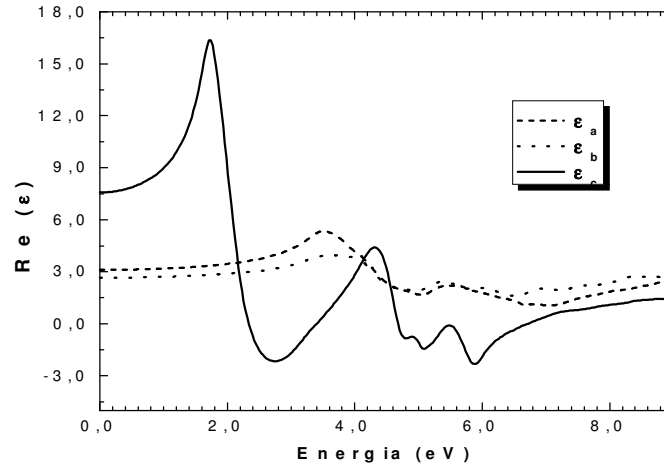


Figura 6.22: Parte Real do tensor dielétrico (ϵ_a , ϵ_b e ϵ_c) do PPP no grupo espacial Pbam.

Comparando este valor ao de 4,2 encontrado para o *trans*-poliacetileno (*trans*-CH)_x [84] verificamos que o PPP apresenta uma grande anisotropia, todavia, menor do que a do (*trans*-CH)_x. Na Figura 6.21, observamos que a maior diferença entre as componentes do tensor dielétrico está na existência de uma banda de absorção larga na direção ϵ_c quando comparamos as componentes $\text{Im}(\epsilon)$ do tensor dielétrico. Esta banda pode ser atribuída a transições $\pi \rightarrow \pi^*$ naquela direção. Na $\text{Im}(\epsilon)$ do tensor dielétrico temos picos de absorção em 2,0 eV, 4,8 eV e 5,8 eV. Estas transições podem ser identificadas da estruturas de bandas da Figura 6.16. As bandas de energia no plano $\Gamma \rightarrow X \rightarrow S \rightarrow Y \rightarrow \Gamma$ da zona de Brillouin (Figura 4.6), perpendicular à direção da cadeia, possuem pouca dispersão e dão origem a uma alta densidade de transições HOMO $\rightarrow$ LUMO com energias de cerca de 2,0 eV. Os estados da banda de valência e de condução no segundo plano $Z \rightarrow U \rightarrow R \rightarrow T \rightarrow Z$ da zona de Brillouin (Figura 4.6), perpendicular à direção da cadeia, são separados por “gaps” de energia de cerca de 4,8 eV o que conduz ao outro pico na curva $\text{Im}(\epsilon)$.

Nas Figuras 6.23 e 6.24, apresentamos os espectros de absorção óptica Pccn e Pbam calculados pelos métodos LAPW e EHCO, respectivamente.

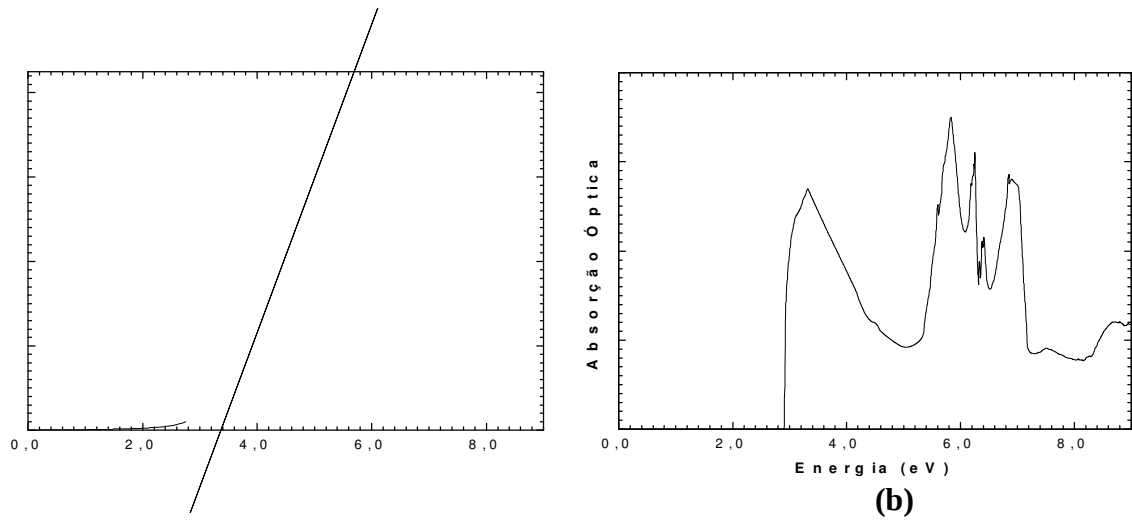


Figura 6.23: Espectros de absorção óptica do PPP nos grupos espaciais (a) Pccn e (b) Pbam calculados pelo método LAPW.

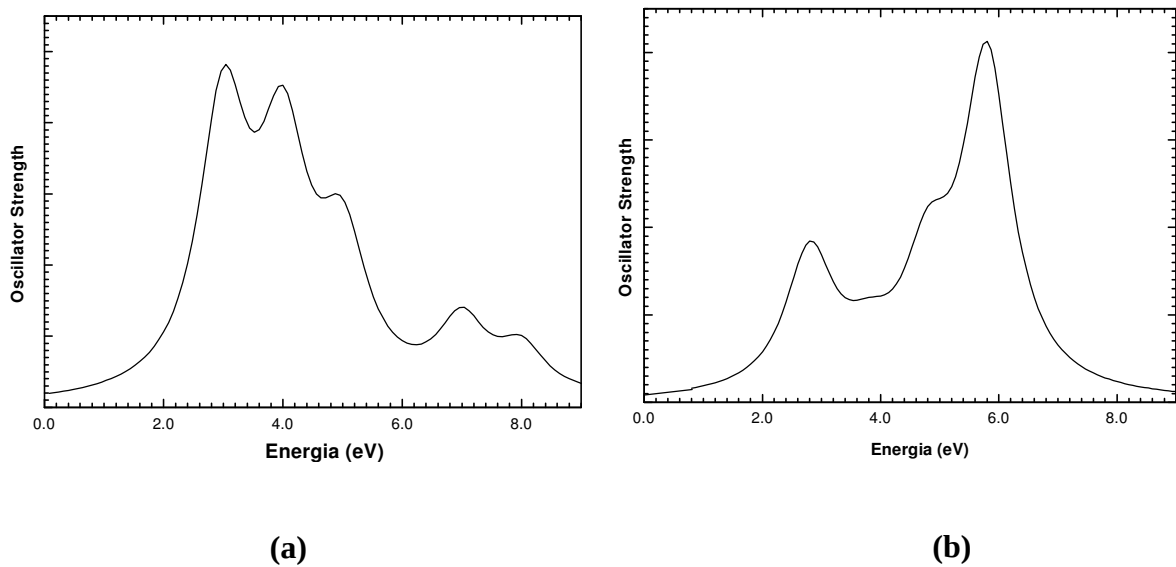
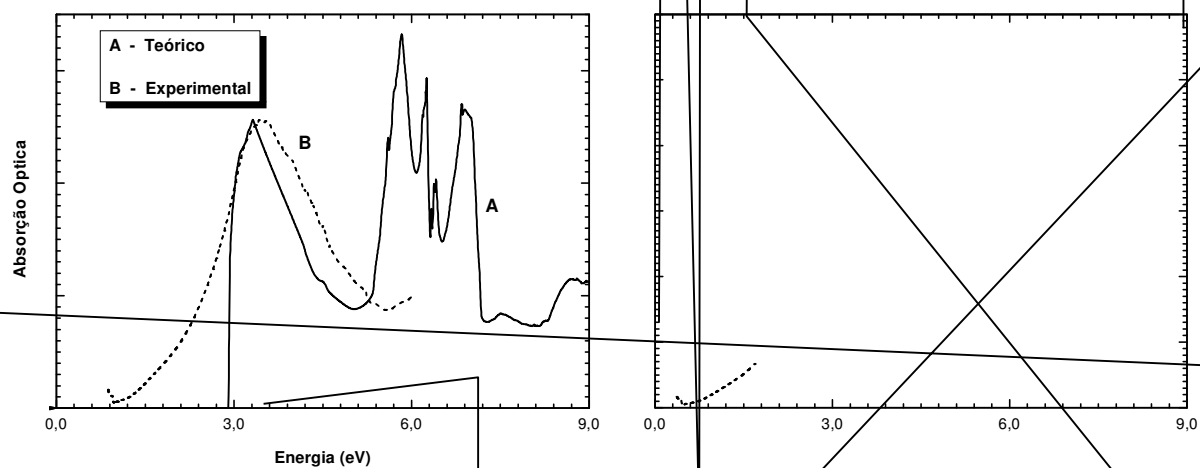


Figura 6.24: Espectros de absorção óptica do PPP nos grupos espaciais (a) Pccn e (b) Pbam calculados pelo método EHCO.

Na Figura 6.25, comparamos os espectros teóricos aos espectros que obtivemos em nossas medidas de absorção óptica do PPP. Os espectros foram ajustados pelo ponto

de inflexão obtido pela segunda derivada, tanto das curvas teóricas quanto da experimental. A comparação tanto entre os resultados teóricos quanto os resultados teóricos e as medidas experimentais é consistente, considerando o fato de que nos resultados teóricos vários parâmetros tais como temperatura, “excitons”, desordem e comprimento das cadeias não foram considerados na realização dos cálculos.



6.1.3 – Resultados, análises e discussões para o monômero de PPV, o *trans*-estilbeno.

Do ponto de vista de sua estrutura molecular, o PPV bem como seu monômero podem ser considerados copolímeros alternados de unidades que se repetem do poliacetileno (PA) e do PPP. Em nossos cálculos, adotamos o monômero de PPV *trans*-estilbeno (Figura 6.26), na simetria C_{2h} na conformação planar e simetria C_2 na conformação em que os anéis de fenil e o grupo vinil ocupam planos diferentes.

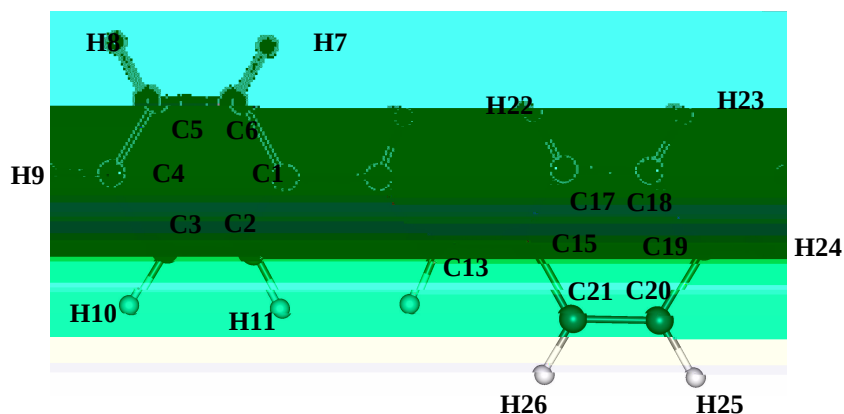


Figura 6.26: monômero de PPV, *trans*-estilbeno.

Na conformação planar, a geometria do monômero foi otimizada por minimização de energia total utilizando os métodos HF e EHMO. Na Tabela X apresentamos nossos resultados e comparamos com dados teóricos e experimentais encontrados na literatura [87,88].

Tabela X: Parâmetros estruturais do *trans*-estilbeno otimizados pelos métodos Hückel (EHMO) e Hartree Fock (HF) comparados com dados experimentais e teóricos obtidos da literatura.

Parâmetros	Exp. [87]	EHMO	AM1 [88]	HF	HF [88]
C5-C6 (Å)	1,391	1,401	1,392	1,385	1,383
C6-C1 (Å)	1,401	1,413	1,405	1,396	1,394
C2-C1 (Å)	1,406	1,412	1,402	1,396	1,394
C1-C12 (Å)	1,472	1,536	1,453	1,497	1,476
C13-C15 (Å)	1,473	1,536	1,453	1,498	1,477
C12-C13 (Å)	1,336	1,343	1,344	1,314	1,325
C6-H7 (Å)	1,080	1,063	1,101	1,082	1,073
H11-H14 (Å)	2,050	2,169	2,037	2,123	2,129
H16-H22 (Å)	2,052	2,169	2,037	2,124	2,128
<C5-C6-C1 (°)	121,20	120,28	120,80	121,00	121,20
<C3-C2-C1 (°)	120,50	120,18	120,70	120,80	120,80
<C2-C1-C6 (°)	118,10	119,72	118,50	118,20	118,10
<C2-C1-C12 (°)	123,40	121,63	122,90	122,80	123,50
<C1-C12-C13 (°)	126,00	124,59	125,40	126,90	126,70
<C1-C12-H16(°)	117,70	113,19	114,20	114,20	113,90

Nossos resultados apresentados na Tabela X concordam com outros resultados teóricos e dados experimentais da literatura e apresentam uma variação em cerca de 2% entre os métodos que utilizamos.

Na conformação planar as distâncias H11-H14 e H16-H22 são menores em comparação ao dobro do raio de Van der Waals do átomo de hidrogênio (2,4 Å) [87]. Isto ocasiona uma repulsão entre os átomos de hidrogênio conduzindo a ângulos relativamente grandes entre os átomos C1-C12-C13 e C2-C1-C12 (Tabela X). Os comprimentos de ligação C1-C12 e C13-C15, que ligam o grupo vinil ao anel de fenil, também estão relacionados com as interações entre os átomos de hidrogênio do grupo vinil e dos anéis de fenil. Estes são os maiores comprimentos de ligação do monômero e apresentam uma diferença de cerca de 2,6% entre os métodos que utilizamos. Esta diferença pode estar relacionada à conjugação e deslocalização dos elétrons π na molécula e à repulsão entre os átomos de hidrogênio H11-H14 e H16-H22 na simetria C_{2h} . O. Lhost e J. L. Brédas [87] utilizaram o CHARM, método semiempírico de mecânica molecular, e obtiveram 1,516 Å para o comprimento de ligação C1-C12. Comparado a nossos cálculos com o EHMO obtivemos um valor cerca de 1,3% maior.

Usando a conformação de energia mínima, obtida na simetria C_{2h} , realizamos cálculos da energia total variando θ , o ângulo entre os anéis de fenil e o grupo vinil, de 0° a 90°, esta variação de θ foi feita girando, em sentidos oposto, os anéis de fenil ligados ao grupo vinil. Todos os outros parâmetros estruturais do monômero permaneceram fixos. A conformação mais estável foi encontrada em $\theta = 19,7^\circ$ para o cálculo HF e $16,9^\circ$ para o cálculo EHMO (Figura 6.27). Estes valores são maiores quando comparados aos valores experimentais de $3^\circ - 7^\circ$ encontrados para o PPV no estado sólido [88]. No estado sólido, dados experimentais bem como cálculos e análises estruturais atribuem esta diferença aos efeitos de empacotamento e interações entre as cadeias, pois elas estão próximas umas das outras. Na literatura, experimentos para determinar a estrutura geométrica de monômeros isolados de *trans*-estilbeno, na fase gasosa, apresentam conclusões divergentes: Traetteberg *et al.* [88] observaram em experimentos de difração de elétrons a 200° C um valor de $\theta = 31^\circ \pm 5^\circ$, enquanto que Spangler *et al.* [89,90] e Champagne *et al.* [91], com experimentos de fluorescência, observaram uma estrutura planar para estes monômeros.

Na Figura 6.27, apresentamos as curvas de energia total em função do ângulo de torção. Estas curvas apresentam uma barreira de potencial entre o ângulo de energia

mínima e a conformação planar de cerca de 0,007 eV (0,15 kcal/mol) em ambos os métodos. O. Lhost and J. L. Brédas [87] utilizando os métodos HF e AM1 obtiveram uma barreira de potencial de 0,0087 eV (0,2 kcal/mol) para estas conformações. Na estrutura cristalina, as interações entre as cadeias e os efeitos de empacotamento podem vencer esta barreira de potencial e conduzir a uma estrutura em que as cadeias possuem $\theta = 0^\circ$.

Comparando as conformações planar e perpendicular, um aumento de 226,65 meV e 341,04 meV foram obtidas (Figura 6.27). Estes valores correspondem a barreiras de potencial de 5,2 kcal/mol e 7,8 kcal/mol e são muito altas em relação a conformação de energia mínima. A curva de energia total calculada pelo EHMO (Figura 6.27b) embora apresente o mesmo comportamento físico da curva calculada com o HF (Figura 6.27a), ela subestima o valor da barreira de potencial HF para $\theta = 90^\circ$ em 114,39 meV, ou seja, 2,6 kcal/mol.

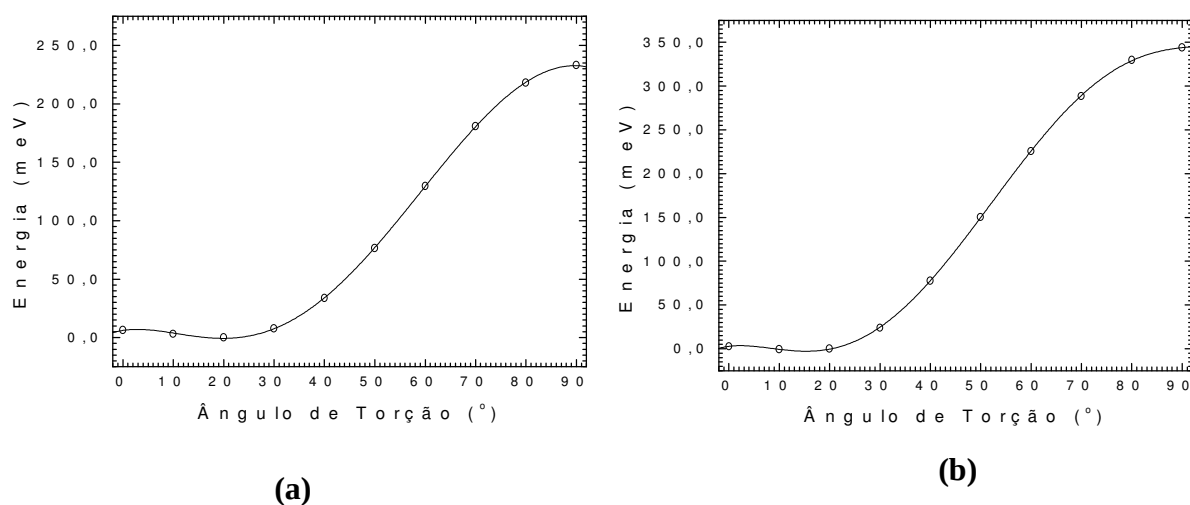


Figura 6.27: Variação da energia total em meV com o ângulo de torção (θ). (a) método HF e (b) método EHMO.

Na conformação de energia mínima a distância dos átomos H11-H14 e H16-H22 do grupo vinil e dos anéis de fenil são maiores; isto faz com que as interações entre estes átomos diminua, mas ainda favorece uma estrutura em que os anéis de fenil e o grupo vinil esteja em planos diferentes. Quando comparamos a estrutura do PPP à do PPV, observamos que a distância entre os átomos de hidrogênio dos anéis de fenil do

PPV são maiores. No PPV os anéis de fenil são separados pelo grupo vinil tornando a distância entre estes átomos de hidrogênio cerca de 63 % maior do que no PPP. Estas distâncias contribuem para a redução das interações dos átomos de hidrogênio dos anéis no PPV. No PPP há uma maior interação entre os átomos de hidrogênio que possuem a menor distância quando localizados na posição *orto*.

Na Figura 6.28, apresentamos os diagramas da estrutura de energia de um-elétron em que θ varia entre 0° e 90° . Nestes diagramas os níveis de energia foram ajustados tomando o HOMO como o zero de energia.

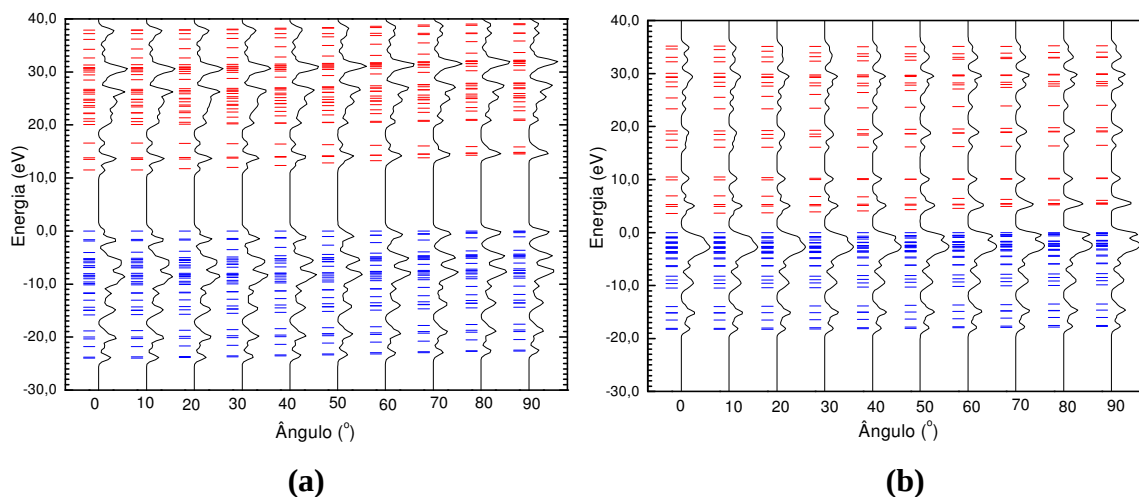


Figura 6.28: Diagramas da estrutura de energia de um elétron com as respectivas densidades de estados (DOS). (a) método HF, (b) método EHMO.

Nas Figuras 6.28a e 6.28b, há uma evolução dos níveis de energia da banda de valência e da banda de condução. Isto está relacionado aos “overlaps” dos orbitais π dos átomos de carbono que diminuem à medida que θ aumenta. Isto resulta em um aumento do confinamento dos elétrons π em uma determinada região da molécula. Com a variação de θ , há um aumento do GE (entre o HOMO e o LUMO) fazendo com que maior energia seja necessária para as excitações HOMO-LUMO e, conseqüentemente, a emissão de luz terá comprimento de onda diminuindo em função de θ . Nestes diagramas, os níveis de energia mais profundos da banda de valência estão relacionados com os orbitais $2s$ dos átomos de carbono. Próximo a estes níveis, tanto na Figura 6.28a quanto 6.28b, há um GE interno de cerca de 3,0 eV. Estes GE podem ser utilizados no estudo de transições ópticas em altas energias, tais como raios X ou raios γ . Já o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução possuem um caráter de orbitais $2p$.

Para as densidades de estados (DOS) tanto na banda de valência quanto na banda de condução há alterações ocasionadas pela variação de θ . No topo da banda de valência e no fundo da banda de condução há uma variação na intensidade dos picos da DOS quando θ é variado de 0° a 90° . As alterações dos ângulos de torção fazem com que os níveis de energia das bandas de valência e condução desloquem em direção a energias mais altas, alterando as propriedades eletrônicas destes materiais.

As modificações ocorridas nas propriedades eletrônicas e ópticas foram estudadas levando em consideração as variações de θ . Obtivemos os valores do PI, GE e LBV desde a conformação planar até a conformação perpendicular com $\theta = 90^\circ$.

Na Figura 6.29, apresentamos a evolução do PI com o ângulo de torção. Estes valores do PI foram tomados como uma aproximação, de acordo com o teorema de Koopmans (equação 3.60). Na conformação planar, obtivemos um PI de 6,08 eV com o cálculo HF. Eckhardt *et al.* [57] obtiveram os valores teórico 5,21 eV e experimental $5,11 \pm 0,03$ eV utilizando o “Valence Effective Hamiltonian (VEH) pseudopotential” e espectroscopia de potencial eletroquímico (ECPs), respectivamente.

Comparando as conformações planar e perpendicular, as variações ocasionadas por θ tornam maior a energia necessária para a ionização do *trans*-estilbeno. Em nossos cálculos, para $\theta = 90^\circ$ o PI foi aumentado de 1,301 eV e 0,527 eV em relação a conformação planar (Figura 6.29). Para a conformação de energia mínima, em $\theta = 19,7^\circ$ e $\theta = 16,5^\circ$, há um aumento de 0,09 eV e 0,02 eV em relação a conformação planar.

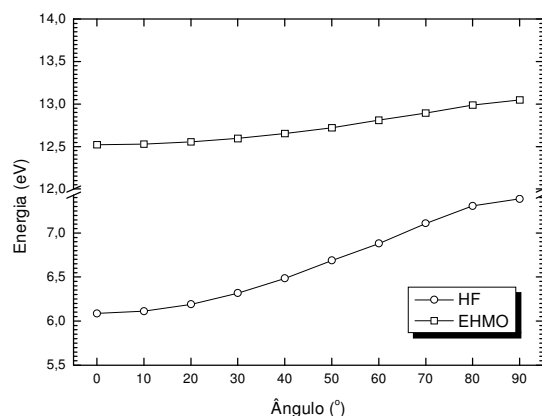


Figura 6.29: Variação do potencial de ionização (PI) em função do ângulo de torção.

O GE do monômero foi aumentado de 3,021 eV e 1,752 eV quando comparadas as conformações com $\theta = 0^\circ$ e $\theta = 90^\circ$ nos métodos HF e EHMO, respectivamente (Figura 6.30).

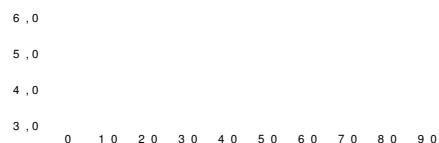


Figura 6.31: Variação da largura da banda de valência (LBV) em relação ao ângulo de torção.

Na conformação de energia mínima, a LBV diminui de 0,10 eV e 0,023 eV em relação a conformação planar. Esta variação de cerca de 0,4 % e 0,1 % para os cálculos HF e o EHMO, é pequena, pois os “overlaps” entre os orbitais π nesta conformação ainda são grandes e as bandas de energia apresentam-se muito dispersas.

No estado sólido, as variações das propriedades eletrônicas que ocorrem entre a conformação planar e a conformação de energia mínima do PPV são consideradas pequenas. Devido a este fato, muitos estudos consideram o PPV com $\theta = 0^\circ$ [74].

Nas Figuras 6.32 e 6.33, são mostradas a função de onda do HOMO e do LUMO do *trans*-estilbeno. Estas funções de onda possuem uma combinação dos orbitais π dos átomos de carbono perpendicular ao plano da estrutura que apresentam um caráter ligante (π) e antiligante (π^*), respectivamente. Nestas figuras as funções de onda do HOMO e do LUMO foram mostradas num plano paralelo e perpendicular ao plano do monômero em suas formas bidimensional (2D) e tridimensional (3D). Na conformação com $\theta = 0^\circ$, os “overlaps” entre os orbitais são simétricos possibilitando uma maior deslocalização dos elétrons π ao longo da molécula. Para θ igual a $19,7^\circ$ e $16,5^\circ$ os “overlaps” entre os orbitais tornam-se menores e menos simétricos, conseqüentemente, os elétrons ficam menos deslocalizados. Para $\theta = 90^\circ$ os “overlaps” são mínimos.

Nas Tabelas XI e XII, apresentamos as contribuições dos orbitais π e σ para os autovetores HOMO e LUMO do *trans*-estilbeno nos ângulos de 0° , 90° e na conformação de energia mínima ($\theta = 19,7^\circ$). Observamos que à proporção que θ varia de 0° a 90° as contribuições dos orbitais π aumentam e as dos orbitais σ diminuem à medida que θ aumenta. Para a conformação de 90° os orbitais π dos anéis encontram-se perpendiculares aos orbitais π dos grupo vinil. Em $\theta = 0^\circ$, na simetria C_{2h} , a maior contribuição dos orbitais atômicos *pz* para os autovalores são obtidas dos átomos de carbono C12 e C13 pertencentes ao grupo vinil. Já nos anéis, a maior contribuição é dada pelos átomos C4 e C19. Ao variarmos θ , obtemos contribuições dos orbitais **2s** para os autovetores tanto dos átomos de carbono quanto dos átomos de hidrogênio. Em $\theta = 19,7^\circ$, para o método HF, e em $16,5^\circ$ para o método EHMO, os átomos de carbono C4 e C19 são os que continuam com a maior contribuição dos orbitais atômico *pz* tanto para o HOMO quanto para o LUMO. Nestas conformações, os átomos de hidrogênio H16 e H14, do grupo vinil, apresentam a maior contribuição do orbital atômico **1s**. Para $\theta = 90^\circ$, em ambos os métodos, é observada uma variação na contribuição dos orbitais para os autovetores. Tanto para o HOMO quanto para o LUMO, os átomos de carbono

C1, C15 e C4, C19 localizados na posição *para*, são os que apresentam a maior contribuição em *py*.

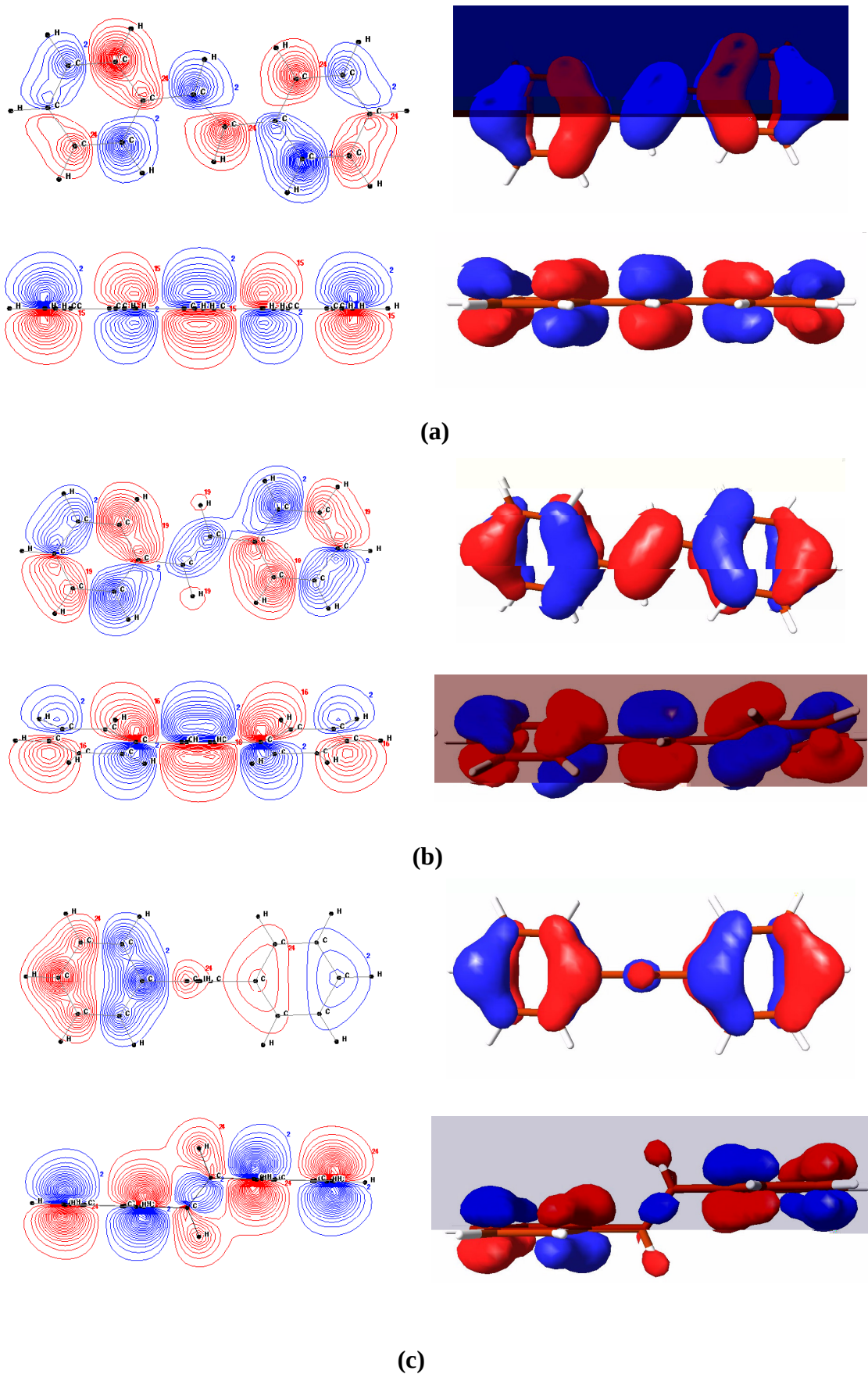


Figura 6.32: Função de onda HF, bidimensional e tridimensional, para o HOMO do *trans*-estilbeno nos planos paralelo e perpendicular à molécula: (a) 0,0°; (b) 19,7° e (c) 90°.

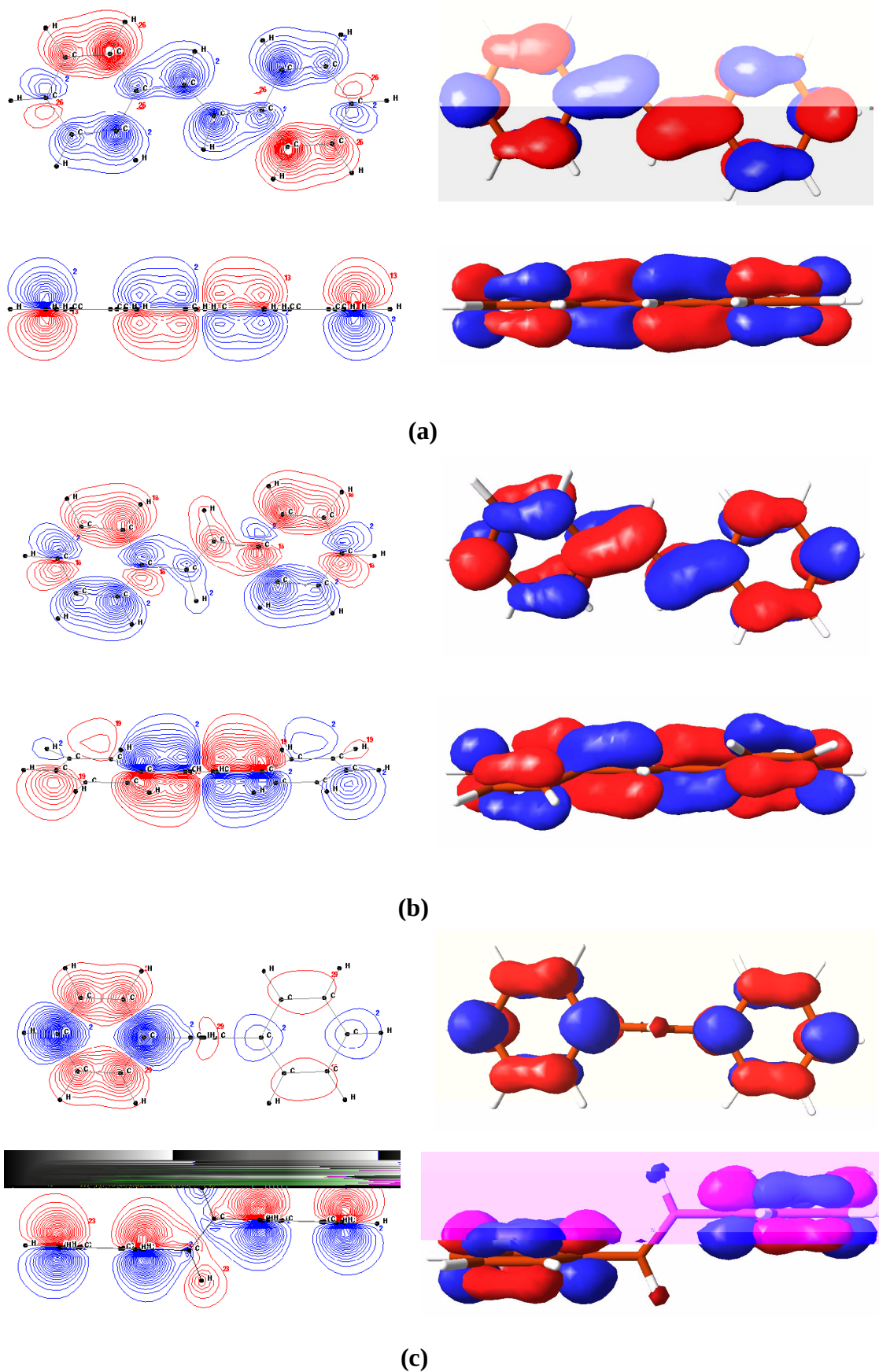


Figura 6.33: Função de onda HF, bidimensional e tridimensional, para o LUMO do *trans*-estilbeno nos planos paralelo e perpendicular à molécula: (a) $0,0^\circ$; (b) $19,7^\circ$ e (c) 90° .

TabelaXI: Contribuição dos orbitais atômicos para os autovetores HOMO e LUMO do *trans*-estilbeno com método HF.

HOMO ($\theta = 0^\circ$)

Átomos	1s	2s	2px	2py	2pz
C12-C13	0,0	0,0	0,0	0,0	0,37960
C1-C15	0,0	0,0	0,0	0,0	-0,29139
C2-C17	0,0	0,0	0,0	0,0	-0,23495
C3-C18	0,0	0,0	0,0	0,0	0,11175
C4-C19	0,0	0,0	0,0	0,0	0,31357
C6-C21	0,0	0,0	0,0	0,0	-0,22967
C5-C20	0,0	0,0	0,0	0,0	0,11633
H	0,0	-	-	-	-

(a)

LUMO ($\theta = 0^\circ$)

Átomos	1s	2s	2px	2py	2pz
C12	0,0	0,0	0,0	0,0	0,59621
C13	0,0	0,0	0,0	0,0	-0,59621
C1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,23495
C15	0,0	0,0	0,0	0,0	-0,23495
C2	0,0	0,0	0,0	0,0	-0,05771
C17	0,0	0,0	0,0	0,0	0,05771
C3	0,0	0,0	0,0	0,0	-0,29908
C18	0,0	0,0	0,0	0,0	0,29908
C4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,38703
C19	0,0	0,0	0,0	0,0	-0,38703
C6	0,0	0,0	0,0	0,0	-0,03295
C21	0,0	0,0	0,0	0,0	0,03295
C5	0,0	0,0	0,0	0,0	-0,28027
C20	0,0	0,0	0,0	0,0	0,28027
H	0,0	-	-	-	-

(b)

HOMO ($\theta = 19,7^\circ$)

Átomos	1s	2s	2px	2py	2pz
C12	-0,00268	0,00990	-0,00443	-0,01886	0,37583
C13	-0,00268	0,00990	0,00443	0,01886	0,37583
C1	0,00035	-0,00088	0,04853	0,07119	-0,28117
C15	0,00035	-0,00088	-0,04853	-0,07119	-0,28117
C2	0,00302	-0,01277	0,04478	0,07661	-0,21596
C17	0,00302	-0,01277	-0,04478	-0,07661	-0,21596
C3	-0,00111	0,00430	-0,01910	-0,03438	0,10495
C18	-0,00111	0,00430	0,01910	0,03438	0,10495
C4	-0,00027	0,00111	-0,05908	-0,08189	0,29690
C19	-0,00027	0,00111	0,05908	0,08189	0,29690
C6	-0,00410	0,01723	0,05968	0,05595	-0,21035
C21	-0,00410	0,01723	-0,05968	-0,05595	-0,21035
C5	0,00164	-0,00654	-0,03146	-0,02751	0,11372
C20	0,00164	-0,00654	0,03146	0,02751	0,11372
H10-H23	-0,00495	-	-	-	-
H11-H22	0,00290	-	-	-	-
H8-H25	0,00508	-	-	-	-
H7-H26	-0,00074	-	-	-	-
H14-H16	-0,02200	-	-	-	-
H9-H24	-0,00122	-	-	-	-

(c)

LUMO ($\theta = 19,7^\circ$)

Átomos	1s	2s	2px	2py	2pz
C12	-0,00319	0,01739	0,00896	-0,01731	0,42997
C13	0,00319	-0,01739	-0,00896	-0,01731	-0,42997
C1	0,00173	-0,00950	-0,06540	-0,07690	0,31292
C15	-0,00173	0,00950	-0,06540	-0,07690	-0,31292
C2	0,00449	-0,02252	0,04877	0,08165	-0,24128

C17	-0,00449	0,02252	0,04877	0,08165	0,24128
C3	-0,00161	0,00793	0,03288	0,03243	-0,13326
C18	0,00161	-0,00793	0,03288	0,03243	0,13326
C4	0,00035	-0,00175	-0,06957	-0,09321	0,34361
C19	-0,00035	0,00175	-0,06957	-0,09321	-0,34361
C6	-0,00392	0,01979	0,07123	0,07983	-0,25355
C21	0,00392	-0,01979	0,07123	0,07983	0,25355
C5	0,00150	-0,00731	0,01877	0,03548	-0,11306
C20	-0,00150	0,00731	0,01877	0,03548	0,11306
H10	-0,00441	-	-	-	-
H23	0,00441	-	-	-	-
H11	0,00166	-	-	-	-
H22	-0,00166	-	-	-	-
H8	0,00647	-	-	-	-
H25	-0,00647	-	-	-	-
H7	0,00102	-	-	-	-
H26	-0,00102	-	-	-	-
H14	-0,02556	-	-	-	-
H16	0,02556	-	-	-	-
H9	0,00110	-	-	-	-
H24	-0,00110	-	-	-	-

(d)

HOMO ($\theta = 90^\circ$)					
Átomos	1s	2s	2px	2py	2pz
C12	-0,01182	0,04223	-0,03155	-0,09523	-0,00780
C13	-0,01182	0,04223	0,03155	0,09523	-0,00780
C1	0,00090	-0,00276	0,21326	0,30401	0,00394
C15	0,00090	-0,00276	-0,21326	-0,30401	0,00394
C2	-0,00077	0,00297	0,12956	0,16834	-0,00151
C17	-0,00077	0,00297	-0,12956	-0,16834	-0,00151
C3	0,00044	-0,00162	-0,09956	-0,12895	-0,00064
C18	0,00044	-0,00162	0,09956	0,12895	0,00064
C4	0,00001	-0,00012	-0,21720	-0,29510	-0,00292
C19	0,00001	-0,00012	0,21720	0,29510	-0,00292
C6	-0,00028	0,00092	0,11697	0,15390	0,00216
C21	-0,00028	0,00092	-0,11697	-0,15390	0,00216
C5	0,00028	-0,00101	-0,11083	-0,14564	-0,00115
C20	0,00028	-0,00101	0,11083	0,14564	-0,00115
H10-H23	0,00198	-	-	-	-
H11-H22	0,00132	-	-	-	-
H8-H25	0,00111	-	-	-	-
H7-H26	0,00181	-	-	-	-
H14-H16	-0,10897	-	-	-	-
H9-H24	-0,00118	-	-	-	-

(e)

LUMO ($\theta = 90,0^\circ$)					
Átomos	1s	2s	2px	2py	2pz
C12	0,01541	-0,08684	0,02943	0,08066	0,00371
C13	-0,01541	0,08684	0,02943	0,08066	-0,00371
C1	-0,00727	0,03869	0,30685	0,35039	0,00226
C15	0,00727	-0,03869	0,30685	0,35039	-0,00226
C2	0,00102	-0,00486	-0,13936	-0,18795	0,00644
C17	-0,00102	0,00486	-0,13936	-0,18795	-0,00644
C3	-0,00119	0,00611	-0,12884	-0,18415	-0,00005
C18	0,00119	-0,00611	-0,12884	-0,18415	0,00005
C4	-0,00048	0,00269	0,26948	0,36321	0,00332
C19	0,00048	-0,00269	0,26948	0,36321	-0,00332
C6	0,00098	-0,00453	-0,14741	-0,19771	-0,00955
C21	-0,00098	0,00453	-0,14741	-0,19771	0,00955
C5	-0,00118	0,00606	-0,12082	-0,17301	-0,00355
C20	0,00118	-0,00606	-0,12082	-0,17301	0,00355
H10	-0,00464	-	-	-	-
H23	0,00464	-	-	-	-
H11	-0,00730	-	-	-	-
H22	0,00730	-	-	-	-

H8	-0,00455	-	-	-	-
H25	0,00455	-	-	-	-
H7	-0,00733	-	-	-	-
H26	0,00733	-	-	-	-
H14	0,10900	-	-	-	-
H16	-0,10900	-	-	-	-
H9	0,00007	-	-	-	-
H24	-0,00007	-	-	-	-

(f)

Tabela XII: Contribuição dos orbitais atômicos para os autovetores HOMO e LUMO do *trans*-estilbeno com método EHMO.

HOMO ($\theta = 0^\circ$)

Átomos	1s	2s	2px	2py	2pz
C12-C13	-	0,0	0,0	0,0	-0,3896
C1-C15	-	0,0	0,0	0,0	0,2632
C2-C17	-	0,0	0,0	0,0	0,2465
C3-C18	-	0,0	0,0	0,0	-0,0955
C4-C19	-	0,0	0,0	0,0	-0,3191
C6-C21	-	0,0	0,0	0,0	0,2376
C5-C20	-	0,0	0,0	0,0	-0,1097
H	0,0	-	-	-	-

(a)

LUMO ($\theta = 0^\circ$)

Átomos	1s	2s	2px	2py	2pz
C12	-	0,0	0,0	0,0	-0,4705
C13	-	0,0	0,0	0,0	0,4705
C1	-	0,0	0,0	0,0	-0,2980
C15	-	0,0	0,0	0,0	0,2980
C2	-	0,0	0,0	0,0	0,2813
C17	-	0,0	0,0	0,0	-0,2813
C3	-	0,0	0,0	0,0	0,1048
C18	-	0,0	0,0	0,0	-0,1048
C4	-	0,0	0,0	0,0	-0,3607
C19	-	0,0	0,0	0,0	0,3607
C6	-	0,0	0,0	0,0	0,2630
C21	-	0,0	0,0	0,0	-0,2630
C5	-	0,0	0,0	0,0	0,1309
C20	-	0,0	0,0	0,0	-0,1309
H	0,0	-	-	-	-

(b)

HOMO ($\theta = 16,5^\circ$)

Átomos	1s	2s	2px	2py	2pz
C12	-	-0,0031	-0,0177	0,0160	0,3890
C13	-	-0,0031	0,0177	-0,0160	0,3890
C1	-	0,0023	0,0143	-0,0585	-0,2580
C15	-	0,0023	-0,0143	0,0585	-0,2580
C2	-	-0,0080	-0,0209	-0,0841	-0,2282
C17	-	-0,0080	0,0209	0,0841	-0,2282
C3	-	0,0037	0,0118	0,0299	0,0934
C18	-	0,0037	-0,0118	-0,0299	0,0934
C4	-	-0,0009	-0,0024	0,0884	0,3050
C19	-	-0,0009	0,0024	-0,0884	0,3050
C6	-	0,0050	0,0066	-0,0797	-0,2218
C21	-	0,0050	-0,0066	0,0797	-0,2218
C5	-	-0,0006	0,0017	0,0341	0,1039
C20	-	-0,0006	-0,0017	-0,0341	0,1039
H10-H23	-0,0095	-	-	-	-
H11-H22	-0,0009	-	-	-	-
H8-H25	0,0046	-	-	-	-
H7-H26	-0,0063	-	-	-	-
H14-H16	0,0182	-	-	-	-
H9-H24	0,0040	-	-	-	-

(c)

LUMO ($\theta = 16,5^\circ$)

Átomos	1s	2s	2px	2py	2pz
C12	-	-0,0040	-0,0040	0,0103	0,4692
C13	-	0,0040	-0,0040	0,0103	-0,4692
C1	-	0,0010	0,0010	0,0920	0,2894
C15	-	-0,0010	0,0010	0,0920	-0,2894
C2	-	-0,0067	-0,0101	-0,0967	-0,2608
C17	-	0,0067	-0,0101	-0,0967	0,2608

C3	-	0,0013	0,0014	-0,0309	-0,1053
C18	-	-0,0013	0,0014	-0,0309	0,1053
C4	-	0,0005	0,0006	0,1001	0,3477
C19	-	-0,0005	0,0006	0,1001	-0,3477
C6	-	0,0076	0,0117	-0,0882	-0,2460
C21	-	-0,0076	0,0117	-0,0882	0,2460
C5	-	-0,0016	-0,0024	-0,0378	-0,1273
C20	-	0,0016	-0,0024	-0,0378	0,1273
H10	-0,0060	-	-	-	-
H23	0,0060	-	-	-	-
H11	-0,0002	-	-	-	-
H22	0,0002	-	-	-	-
H8	0,0056	-	-	-	-
H25	-0,0056	-	-	-	-
H7	0,0015	-	-	-	-
H26	-0,0015	-	-	-	-
H14	0,0177	-	-	-	-
H16	-0,0177	-	-	-	-
H9	-0,0004	-	-	-	-
H24	0,0004	-	-	-	-

(d)

HOMO ($\theta = 90^\circ$)					
Átomos	1s	2s	2px	2py	2pz
C12	-	-0,0178	-0,1331	0,1257	0,0015
C13	-	-0,0178	0,1331	-0,1257	0,0015
C1	-	0,0160	0,1152	-0,3397	-0,0005
C15	-	0,0160	-0,1152	0,3397	-0,0005
C2	-	-0,0057	-0,0477	-0,2089	0,0253
C17	-	-0,0057	0,0477	0,2089	0,0253
C3	-	0,0105	0,0508	0,1530	0,0014
C18	-	0,0105	-0,0508	-0,1530	0,0014
C4	-	-0,0031	-0,0147	0,3501	0,0002
C19	-	-0,0031	0,0147	-0,3501	0,0002
C6	-	-0,0055	-0,0473	-0,2073	-0,0245
C21	-	-0,0055	0,0473	0,2073	-0,0245
C5	-	0,0104	0,0508	0,1541	-0,0016
C20	-	0,0104	-0,0508	-0,1541	-0,0016
H10-H23	-0,0222	-	-	-	-
H11-H22	-0,0188	-	-	-	-
H8-H25	-0,0218	-	-	-	-
H7-H26	-0,0184	-	-	-	-
H14-H16	0,0570	-	-	-	-
H9-H24	0,0299	-	-	-	-

(e)

LUMO ($\theta = 90^\circ$)					
Átomos	1s	2s	2px	2py	2pz
C12	-	-0,0233	-0,0277	0,0460	-0,0001
C13	-	0,0233	-0,0277	0,0460	0,0001
C1	-	0,0037	0,0082	0,4688	0,0000
C15	-	-0,0037	0,0082	0,4688	0,0000
C2	-	-0,0012	-0,0020	-0,2353	0,0034
C17	-	0,0012	-0,0020	-0,2353	-0,0034
C3	-	0,0007	0,0015	-0,2295	0,0001
C18	-	-0,0007	0,0015	-0,2295	-0,0001
C4	-	0,0004	0,0007	0,4675	0,0000
C19	-	-0,0004	0,0007	0,4675	0,0000
C6	-	-0,0012	-0,0020	-0,2275	-0,0033
C21	-	0,0012	-0,0020	-0,2275	0,0033
C5	-	0,0007	0,0015	-0,2365	-0,0001
C20	-	-0,0007	0,0015	-0,2365	0,0001
H10	-0,0011	-	-	-	-
H23	0,0011	-	-	-	-
H11	-0,0014	-	-	-	-
H22	0,0014	-	-	-	-
H8	-0,0011	-	-	-	-

H25	0,0011	-	-	-	-
H7	-0,0013	-	-	-	-
H26	0,0013	-	-	-	-
H14	0,0902	-	-	-	-
H16	-0,0902	-	-	-	-
H9	0,0006	-	-	-	-
H24	-0,0006	-	-	-	-

(f)

Variando θ de 0° a 90° entre os anéis de fenil e o seguimento vinil, estudamos a evolução da absorção óptica do *trans*-estilbeno com os métodos HF e o EHMO (Figuras 6.34a e 6.34b). Nestas curvas apresentamos a variação da intensidade da primeira transição óptica deste monômero. Estas curvas são funções lorentzianas com largura média de 0,5 eV.

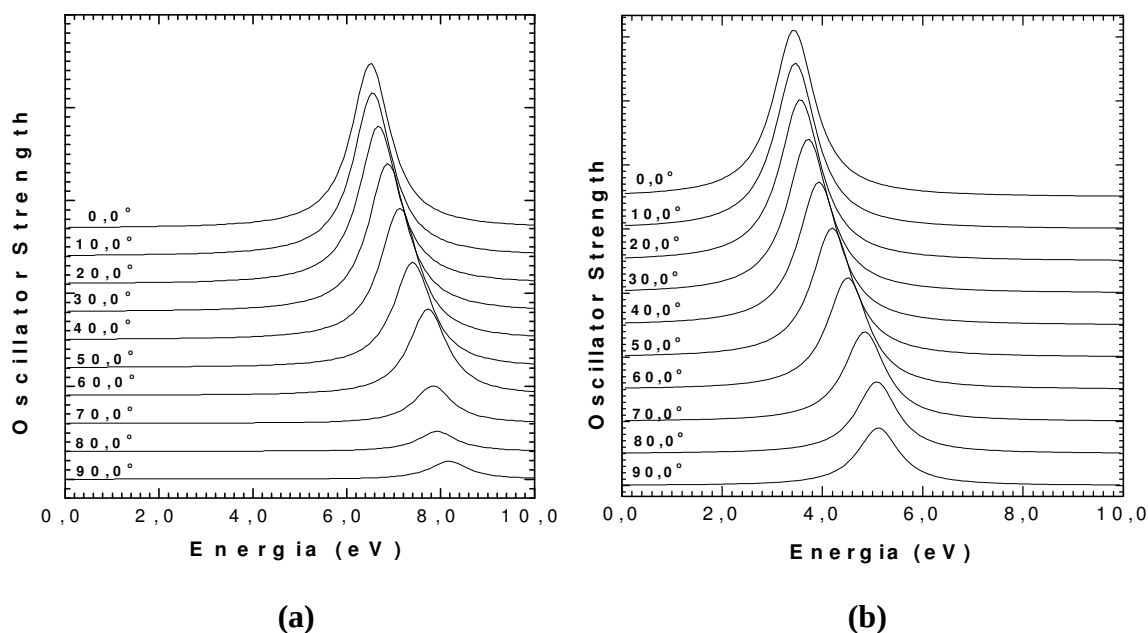


Figura 6.34: Absorção óptica teórica da primeira transição do monômero de PPV, *trans*-estilbeno, calculada pelos métodos: (a) HF e (b) EHMO.

Nos espectros, a mais baixa energia de transição óptica que ocorre do HOMO $\rightarrow$ LUMO, apresenta um “shift” para energias mais altas. Este “shift” de energia está relacionado a uma diminuição da deslocalização da função de onda do HOMO e LUMO, devido ao “overlap” dos orbitais π , quando θ varia de 0° a 90° . Apresentamos na Tabela XIII, a variação desta energia de transição óptica e do correspondente “oscillator strength” (OS). No método HF, da conformação planar para a conformação com $\theta = 90,0^\circ$, a energia da transição óptica aumentou cerca de 1,67 eV enquanto que o OS diminuiu cerca, de 87%. Para o cálculo EHMO obtivemos um aumento da energia de cerca de 0,85 eV e o OS diminuiu cerca de 70%.

Na Tabela XIII, em ambos os métodos, a menor energia para a primeira transição óptica está relacionada à conformação planar (menor “gap” de energia). O OS listado apresenta uma maior contribuição da componente z da polarização da luz (paralela ao eixo molecular).

Tabela XIII: Variação da energia da primeira transição óptica e do “oscillator strength” do *trans*-estilbeno em função do ângulo de torção θ .

θ	HF		EHMO	
	Energia (eV)	Oscillator Strength (u. a.)	Energia (eV)	Oscillator Strength (u. a.)
0,0	6,512	1,3967	3,431	1,2289
10,0	6,555	1,3829	3,463	1,2186
20,0	6,679	1,3386	3,559	1,1874
30,0	6,875	1,2545	3,716	1,1331
40,0	7,127	1,1141	3,930	1,0541
50,0	7,405	0,8921	4,196	0,9503
60,0	7,734	0,7315	4,506	0,8215
70,0	7,839	0,3175	4,769	0,6472
80,0	7,928	0,1706	5,078	0,4108
90,0	8,177	0,1534	5,129	0,3708

Na conformação de energia mínima do *trans*-estilbeno, os valores obtidos para θ = 19,7° (HF)

6.1.4 – Resultados, Análises e Discussões do PPV Cristalino

Na estrutura cristalina do PPV, os parâmetros internos da cadeia polimérica no grupo espacial Pccn foram tomados conforme a Figura 6.36 e otimizados pelos métodos LAPW e EHCO. Na Tabela XIV apresentamos os parâmetros otimizados e comparamos a outros resultados teóricos e a dados experimentais encontrados na literatura [57,93,94].

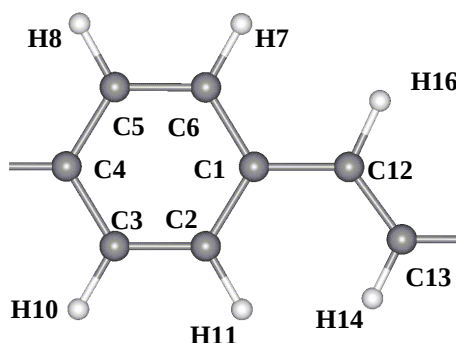


Figura 6.36: monômero de PPV.

Tabela XIV: Comparação dos parâmetros estruturais do PPV otimizados pelos métodos Hückel (EHCO) e LAPW (LDA), no grupo espacial Pccn (cadeia única), com resultados experimentais e teóricos da literatura.

Parâmetros	Exp. [93]	EHCO	MNDO [57]	LAPW	LDA (PZ) [94]
C5-C6 (Å)	1,387	1,330	1,406	1,411	1,383
C6-C1 (Å)	1,397	1,382	1,420	1,409	1,411
C2-C1 (Å)	1,394	1,386	1,420	1,414	1,414
C1-C12 (Å)	1,469	1,398	1,481	1,418	1,443
C12-C13 (Å)	1,318	1,299	1,350	1,398	1,361
C6-H7 (Å)	1,020	1,078	1,050	1,103	1,104
<C5-C6-C1 (°)	120,60	119,10	121,50	119,70	121,60
<C3-C2-C1 (°)	121,40	118,70	121,40	123,00	121,10
<C2-C1-C6 (°)	117,80	122,10	117,00	117,30	117,30
<C2-C1-C12 (°)	-	121,63	124,10	123,10	123,50
<C1-C12-C13 (°)	126,70	126,59	126,30	124,10	126,30
<C1-C12-H16 (°)	116,10	115,80	-	116,7	115,00

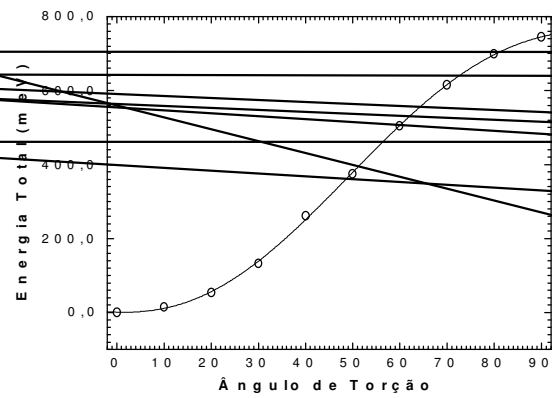
Os resultados obtidos nos cálculos LAPW e EHCO, quando comparados aos dados experimentais, apresentam diferenças que estão entre 0,5 a 6%. Entre os métodos teóricos *ab initio* esta diferença é cerca de 3% e entre os semiempíricos 5%. O comprimento de ligação C12-C13 é caracterizado por um caráter de dupla ligação e, quando comparado aos comprimentos de ligação que estão dentro dos anéis de fenil, apresenta uma diferença de cerca de 6% para o cálculo EHCO e 1,4% para o cálculo

LAPW. Dentro dos anéis de fenil, os comprimentos de ligação variam em cerca de 3% e 0,8% para os métodos EHCO e LAPW, respectivamente. Comparando o comprimento de ligação que liga o grupo vinil ao anel de fenil com os comprimentos de ligação dentro do anel de fenil, obtemos uma diferença de cerca de 4,8% para o EHCO e 0,5% para o LAPW. Estas variações dos comprimentos de ligação indicam que o PPV possui uma conformação planar com ressonância do tipo quinóide, ou seja, dentro dos anéis os comprimentos de ligação C5-C6 e C3-C2 possuem comprimento menor que os outros comprimentos de ligação dentro do anel, apresentando características de dupla ligação. Desta forma, a ressonância do tipo benzenóide não ocorre dentro do anel [14]. Na ausência da ressonância quinóide, os anéis deveriam apresentar um ângulo de torção para minimizar a interação entre os átomos de hidrogênio *orto*, dos anéis de fenil, com os átomos de hidrogênio do grupo vinil. Além disso, um aumento do ângulo C1-C12-C13 aumenta a distância entre estes átomos de hidrogênio e diminui a interação entre eles, favorecendo uma conformação planar.

No empacotamento cristalino do PPV, ou seja na forma condensada de múltiplas cadeias, a principal diferença obtida entre o PPV no grupo espacial Pccn (cadeias isoladas) e seu oligômero *trans*-estilbeno está relacionada a θ . O valor de θ encontrado para o oligômero nos métodos utilizados é de 16,9° para EHMO e 19,7° para o HF. Em nossos cálculos com o PPV, tanto no EHCO quanto no LAPW obtivemos $\theta = 0^\circ$. Este valor está de acordo com medidas de fluorescência de Champagne *et al.* [7] e com cálculos teóricos de Capaz *et al.* [94] que obtiveram um valor de $\theta = 0^\circ$ para PPV utilizando LDA (PZ).

A conformação planar do PPV é consistente com seu caráter quinóide e, maior quando comparado ao PPP. Isto ocorre pelo fato de que no PPV somente dois átomos de hidrogênio, por anel de fenil, interagem com os átomos de hidrogênio do grupo vinil, ao passo que no PPP a interação é maior pois ocorre entre os quatro átomos de hidrogênio localizados na posição *orto*. Além disso, um grau de liberdade a mais, representado pelo ângulo C1-C12-C13 no seguimento vinil, favorece a estrutura planar, minimizando a repulsão entre os átomos de hidrogênio.

Na Figura 6.37 apresentamos a variação da energia total por célula unitária do PPV no grupo espacial Pccn, calculada pelos métodos LAPW e EHCO, com θ variando de 0° a 90°. Nestes cálculos, a diferença entre a conformação planar $\theta = 0$ e com $\theta = 90^\circ$ é de 614,98 meV para o LAPW e 745,07 meV para o EHCO.



Nas Figuras 6.38a e 6.38b descrevemos as estruturas de banda de energia do PPV calculadas pelos métodos EHCO e LAPW no grupo espacial P_{63}/m com $\theta = 0^\circ$.

Nestas estruturas, o PPV apresenta um “gap” de energia direto Z e os seus 38 elétrons de valência estão distribuídos em 19 bandas de energia preenchidas. As duas bandas de energia próximas a 4,0 eV no cálculo LAPW e 5,0 eV no EHCO são as bandas de energia mais baixas desocupadas, π^* ; as bandas de energia 17 e 18 e a mais alta próxima no topo da banda de valência, banda de energia 19, são ocupadas π , e as duas anteriores, bandas 15 e 16, são as mais altas bandas de energia ocupadas σ .

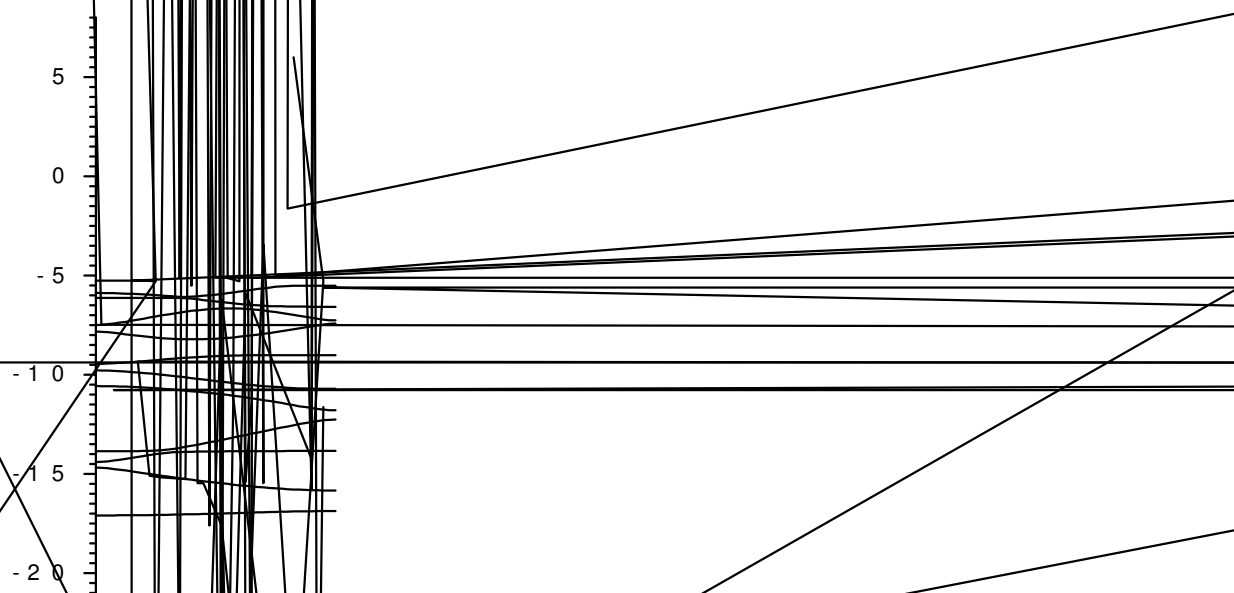


Figura 6.38: Estruturas de bandas de energia do PPV calculadas pelos métodos: (a) LAPW e (b) EHCO.

Como o PPV é caracterizado por um grupo vinil ligado entre os anéis de fenil, seus orbitais π , que no PPP são duplamente degenerados separam-se em dois orbitais, como um resultado da perda de simetria (Figuras 6.11 e 6.38). No PPP, a banda de energia 13 está localizada nos átomos de carbono *orto*, ou seja, ela consiste de estados localizados (Figura 6.13d). No PPV, a função de onda que tem uma intensidade diferente de zero nos átomos de carbono *para*, a que o grupo vinileno é ligado ao anel de fenil, interage com os estados π do grupo vinileno (Figura 6.39), conduzindo à geração da banda de energia 19 com dispersão de 1,86 eV. Nesta banda, há contribuições do anel de fenil e do grupo vinil. Devido a ausência de simetria dentro da célula unitária, as bandas de energia 18 e 19 quase cruzam próximo ao centro da zona de Brillouin (ponto Γ).

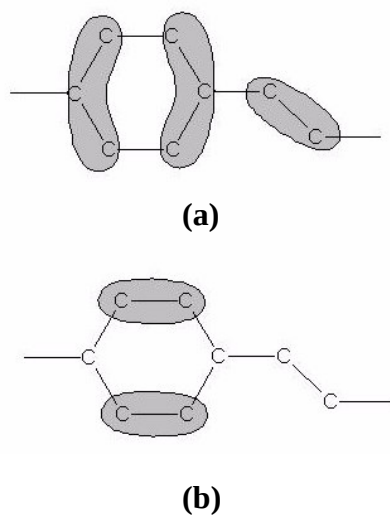


Figura 6.39: Origem das bandas de energia π : (a) deslocalizada e (b) localizada.

A diferença de energia entre as bandas de energia 19 e 18 do topo da banda de valência no ponto Z é cerca de 1,86 eV e 1,72 eV para os cálculos LAPW e EHCO, respectivamente. A largura da banda de energia 17 é cerca de 0,98 eV para o método LAPW e 0,87 eV para o método EHCO, isto é, a banda de energia 17, também apresenta grande deslocalização como a banda de energia 19. A banda de energia 14, localizada próximo a -4,7 eV no LAPW e -3,6 eV no EHCO é de simetria π . Sua largura é cerca de 0,54 eV e 0,30 eV para os métodos LAPW e EHCO, respectivamente.

Nestes cálculos de estrutura eletrônica do PPV, obtivemos com o LAPW um GE de 2,07 eV e com o EHCO 2,28 eV. Lögdlund *et al.* [96] obtiveram 2,27 eV utilizando

o VEH pseudopotencial. Em nossas medidas de absorção óptica de filmes de PPV, bem orientados, obtivemos um máximo do primeiro pico de absorção óptica em 2,42 eV enquanto que Halliday *et al.* [97] obtiveram em suas medidas de absorção óptica para o PPV um valor de 2,5 eV.

Na estrutura coplanar, a DOS do PPV, calculadas a partir da estrutura de bandas do LAPW e do EHCO, é apresentada na Figura 6.40.

Na DOS do PPV, os picos A-C são originários dos elétrons das bandas de energia σ do fundo da banda de valência e correspondem a orbitais s dos átomos de carbono e dos átomos de hidrogênio. O pico D é originário das contribuições das quatro bandas de energia σ mais altas, e a mais baixa banda π . O pico E é derivado da banda de energia π que está mais próxima ao topo da banda de valência e apresenta uma pequena dispersão 0,25 eV (LAPW) e 0,11 eV (EHCO) próximo ao centro da zona de Brillouin. Esta banda de energia corresponde aos níveis eletrônicos totalmente localizados nas ligações entre os átomos de carbono *orto*, dentro dos anéis de fenil (Figura 6.39b), e resultam em picos com uma intensidade alta devido à existência de muitos estados por unidade de energia somente nesta banda. O pico F é derivado da parte mais alta da banda π no topo da banda de valência.

está relacionado aos átomos de carbono do grupo vinil (C12-C13) e nas Figuras 6.41c e d o espectro é dos átomos de hidrogênio do anel de fenil localizados na posição *orto* e os átomos de hidrogênio do grupo vinil (H7-H16 e H11-H14).

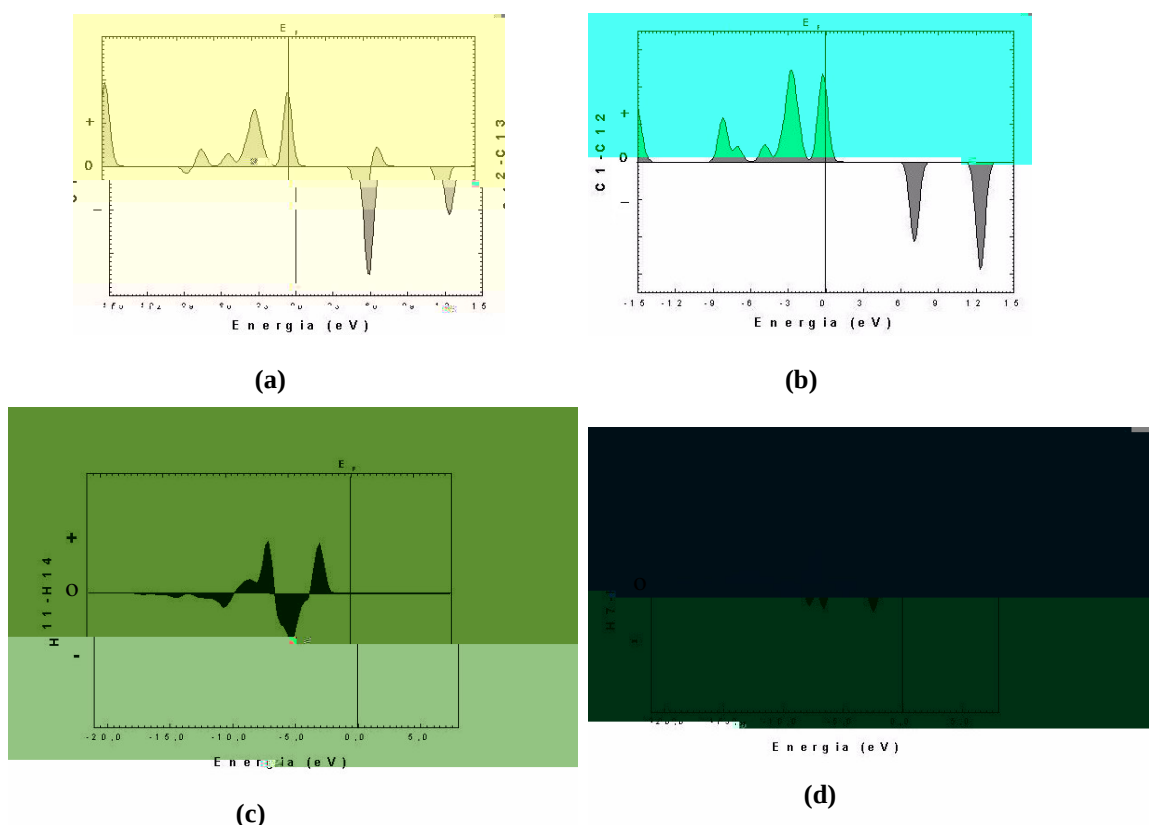


Figura 6.41: COOP das ligações do PPV: (a) C1-C12, (b) C12-C13, (c) H11-H14 e (d) H7-H16. Contribuições ligantes (+), antiligantes (-).

Para o comprimento de ligação C1-C12, o espectro da COOP apresenta contribuições que são ligantes na banda de valência e antiligantes na banda de condução. Para o comprimento de ligação C12-C13 há contribuições ligantes na banda de condução e antiligante na banda de valência. Comparando os espectros da COOP dos comprimentos de ligação C1-C12 e C12-C13, observamos que há uma variação tanto nas intensidades quanto nas características ligante e antiligante destas ligações. Isto ocorre porque o par de átomos de carbono C1-C12 apresenta um comprimento de ligação maior (1,398 Å) do que o par átomos de carbono C12-C13, do grupo vinil, que apresenta um comprimento de ligação menor (1,299 Å). Para o par de átomos H11-H14 (Figura 6.41c) e H7-H16 (Figura 6.41 d) as contribuições para a banda de valência apresentam características que são tanto ligantes quanto antiligantes. Estas características podem estar relacionadas as interações entre os átomos de hidrogênio.

Para par de átomos H11-H14, as contribuições tanto ligante quanto antiligante apresentam uma maior intensidade do que as contribuições do par de átomos H7-H16, porque a distância entre estes átomos é menor (cerca de 1,96 Å) do que a distância entre os átomos H7-H16 (cerca de 2,35 Å). Na banda de condução as contribuições para estes comprimentos de ligação são nulas até cerca de 8,0 eV.

Apresentamos na Tabela XV as propriedades eletrônicas do PPV, os valores do PI, LBV, LBC e GE obtidos pelos métodos LAPW e EHCO. Na conformação de equilíbrio $\theta = 0^\circ$, o valor do GE calculado, 2,28 eV no EHCO é menor do que 2,42 eV que obtivemos em nossos experimentos de absorção óptica. Para o LAPW, obtivemos um GE de 2,07 eV. Nossos resultados se comparam ao valor de 2,27 eV encontrado em Lögdund *et al* [96] utilizando o VEH pseudopotencial e 2,55 eV de Pichler *et al* [98] com medidas de absorção óptica. Fahlman *et al* [99] obtiveram um GE de cerca de 3,0 eV com medidas de UPS.

Tabela XV: Comparação das propriedades eletrônicas do PPV obtidas pelos métodos LAPW e EHCO.

	LAPW	EHCO
LBV (eV)	1,84	1,75
LBC (eV)	1,91	2,67
PI (eV)	4,98	11,55
GE (eV)	2,07	2,28

A conjugação entre os resultados que obtivemos pelos métodos LAPW e o EHCO mostra que o método semiempírico pode fornecer resultados que se comparam aos resultados de métodos *ab initio* bastante sofisticados e da mesma forma com medidas experimentais. A eficiência do método semiempírico está relacionada à sua boa parametrização.

Na Tabela XV, o PI obtido pelo método LAPW é menor em cerca de 2,6 % quando comparado aos PI de 5,11 eV obtido por Eckhardt *et al* [57] em medidas de ECPS.

Os métodos de síntese dos polímeros condutores e semicondutores podem proporcionar alterações estruturais em suas cadeias poliméricas, bem como defeitos

estruturais e desordem nos filmes finos. Para investigar as alterações provocadas nas propriedades eletrônicas do PPV por pequenas alterações de sua estrutura molecular, variamos os parâmetros estruturais C1-C12 e C5-C6 do PPV e realizamos cálculos com o método EHCO. Nestes cálculos, os parâmetros estruturais foram tomados pela média dos valores experimentais constantes na Tabela XIV, e o valor de θ foi considerado 0° . As variações aplicadas a estes parâmetros estruturais foram da ordem de 2%. Na Figura 6.42 apresentamos os resultados obtidos para estes cálculos. Observamos que para pequenas variações dos comprimentos de ligação C1-C12 e C5-C6, o PI e o GE aumentaram cerca de 0,12 eV e 0,21 eV, respectivamente, ao passo que a LBV diminuiu 0,34 eV e a LBC, 0,62 eV.

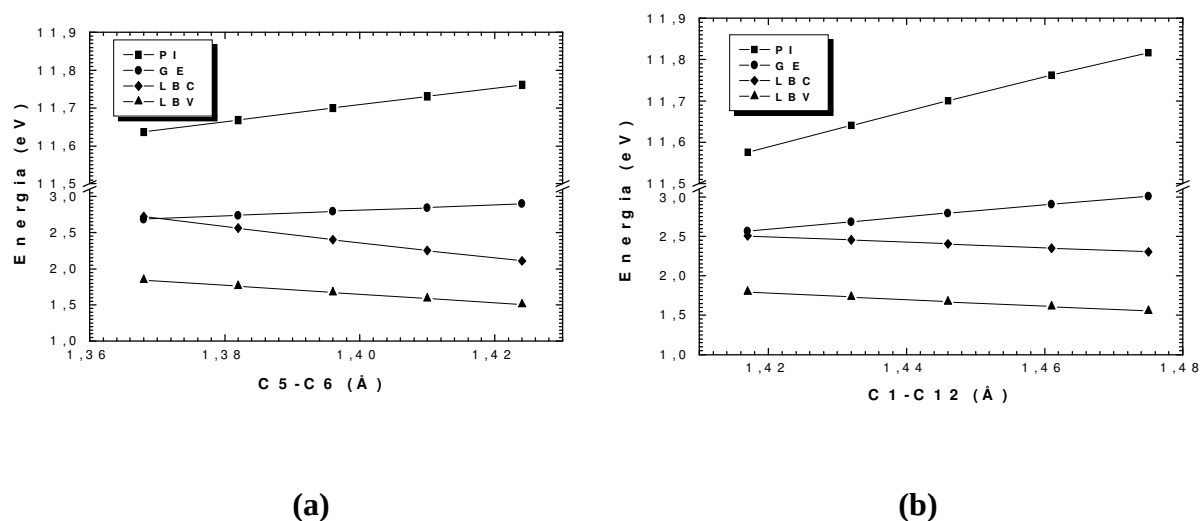


Figura 6.42 : Variação do PI, GE, LBC, LBV para o PPV em função dos comprimentos de ligação: (a) C5-C6 e (b) C1-C12.

Aumentando o comprimento de ligação C1-C12 e mantendo o C1-C6 constante, o PI aumenta 0,24 eV e o GE 0,44 eV. Para a LBV e a LBC há um decréscimo em energia de 0,20 eV e 0,24 eV, respectivamente.

Analogamente ao PPP, estudamos as propriedades ópticas do PPV cristalino na conformação em que $\theta = 0^\circ$. Apresentamos na Figura 6.43 as três componentes da parte imaginária do tensor dielétrico do PPV no grupo espacial Pccn. Observamos que há uma anisotropia entre estas componentes do tensor dielétrico. Considerando a razão entre as partes reais $\text{Re}(\epsilon)$ na direção c e $\text{Re}(\epsilon)$ na direção a do tensor dielétrico (Figura

6.44) como uma medida da anisotropia óptica, um valor de cerca de 3,34 é obtido para esta razão. Este valor é cerca de 39% maior que o valor obtido para o PPP, e indica que o PPV, como o PPP, possui uma grande anisotropia. Quando compara à do (trans-CH)_x [80], a anisotropia do PPV é apenas 25 % menor.

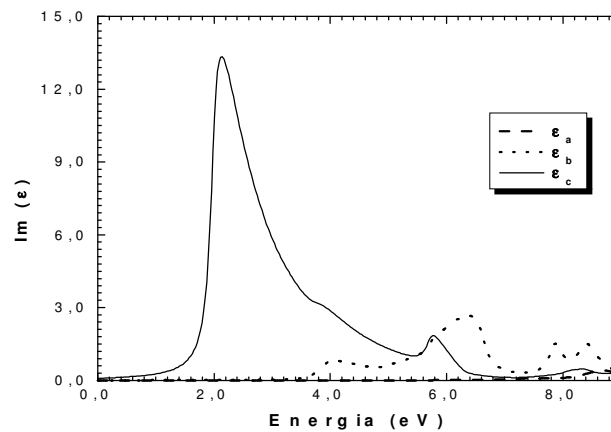


Figura 6.43: Componentes ϵ_a , ϵ_b , ϵ_c da constante dielétrica do PPV, no grupo espacial Pccn. Com ϵ_a na direção a , ϵ_b na direção b e ϵ_c na direção c da célula unitária.

Na Figura 6.43 observamos que a maior diferença entre as componentes do tensor dielétrico está na existência de uma banda de absorção larga na direção ϵ_c . Esta banda é atribuída a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ na direção ϵ_c . Na $\text{Im}(\epsilon)$ da constante dielétrica temos picos de absorção em 2,0 eV, 3,8 eV e 5,88 eV.

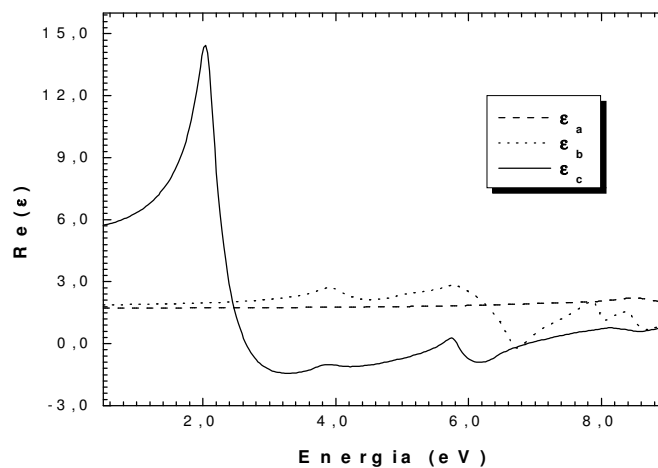


Figura 6.44: Parte real da constante dielétrica (ϵ_a , ϵ_b , ϵ_c) do PPV no grupo espacial Pccn. Com ϵ_a na direção a , ϵ_b na direção b e ϵ_c na direção c da célula unitária.

Nas Figuras 6.45a e 6.45b apresentamos os espectros de absorção óptica do PPV calculados pelos métodos LAPW e EHCO no grupo espacial Pccn. Fazemos uma comparação entre estes espectros de absorção óptica teóricos com nossos dados experimentais (Figura 6.46). Nestas comparações, os espectros foram ajustados pelo ponto de inflexão, obtido por meio da derivada segunda tanto das curvas teóricas quanto das experimentais. Na absorção óptica obtida pelo LAPW, observamos um ombro largo que inicia em torno de 2,0 eV, enquanto que na absorção óptica obtida pelo EHCO temos um pico em torno de 2,2 eV; esta transição óptica de menor energia esta relacionada às bandas de energia que possuem uma maior dispersão e estão próximas ao nível de Fermi, ou seja, transições $\pi \rightarrow \pi^*$ para os elétrons deslocalizados ao longo da cadeia polimérica. O pico de absorção próximo a 6,0 eV, tanto no EHCO quanto no LAPW, corresponde a transições de elétrons π localizados em um único anel de fenil. Os picos de absorção óptica em 4,23 eV no LAPW e 4,66 eV no EHCO correspondem a transições ópticas de estados deslocalizados π para estados localizado π^* e localizado π^* para deslocalizado π .

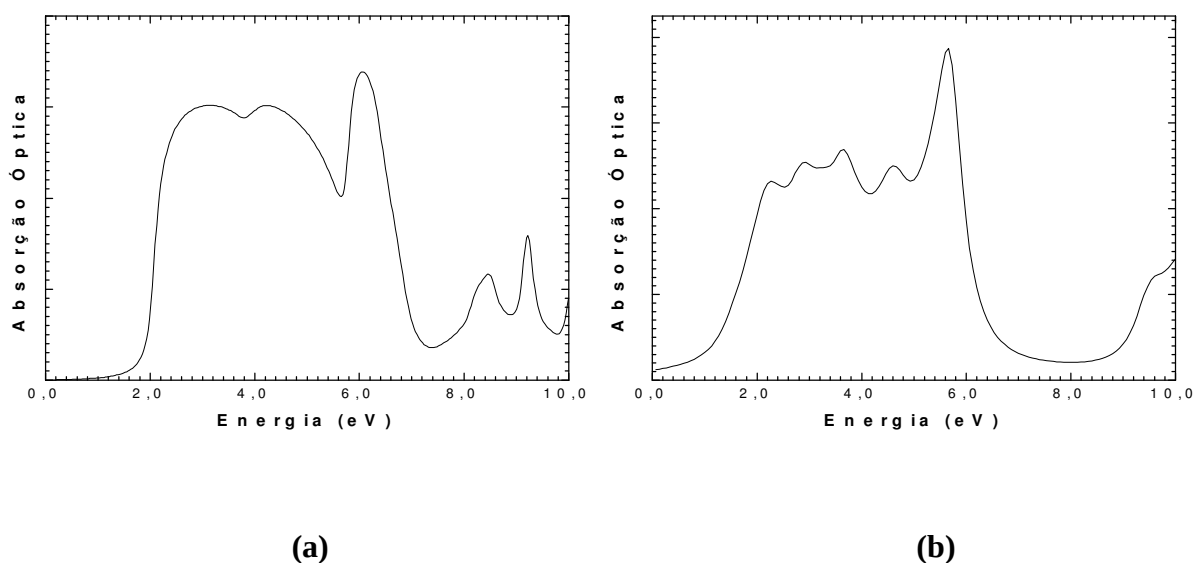
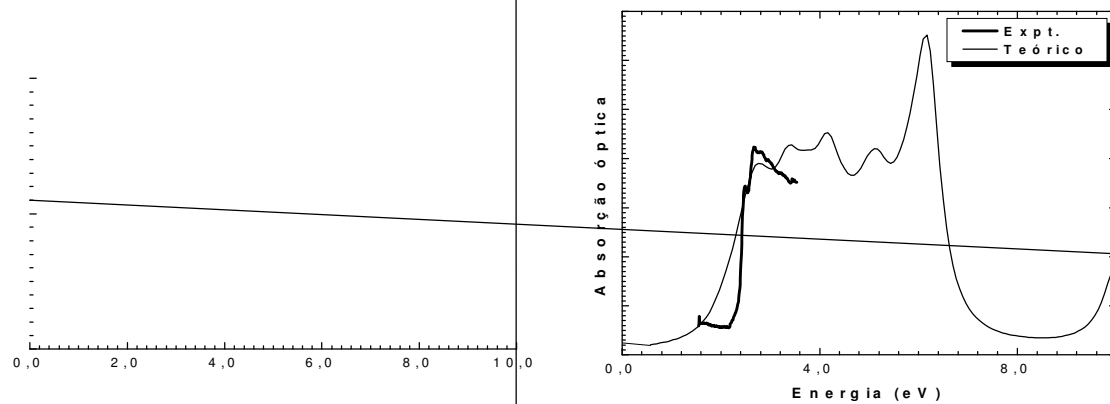


Figura 6.45: Espectros de absorção óptica do PPV no grupo espacial Pccn calculados pelos métodos: (a) LAPW e (b) EHCO.

Os espectros de absorção óptica teóricos calculados para uma cadeia única infinita, no grupo espacial Pccn, sem possuir uma distribuição de comprimentos de cadeias e sem a presença de defeitos que certamente estão presentes nas amostras

usadas não foram consideradas. Por outro lado, o espectro experimental foi obtido a 53 K e é comparado a espectros teóricos que correspondem a 0 K. Tais fatores limitam as comparações que podem ser feitas destes espectros.



6.1.5 – Resultados, análises e discussões para os monômeros de MEH-PPV e BEH-PPV.

Os cálculos dos monômeros de MEH-PPV e BEH-PPV (Figura 6.47) foram realizados utilizando os métodos HF e EHMO. A geometria dos monômeros foi otimizada por minimização da energia total pelo método HF usando a base STO-3G. Na Tabela XVI apresentamos nossos resultados e os comparamos aos valores obtidos para o monômero de PPV também otimizado pelo HF usando STO-3G.

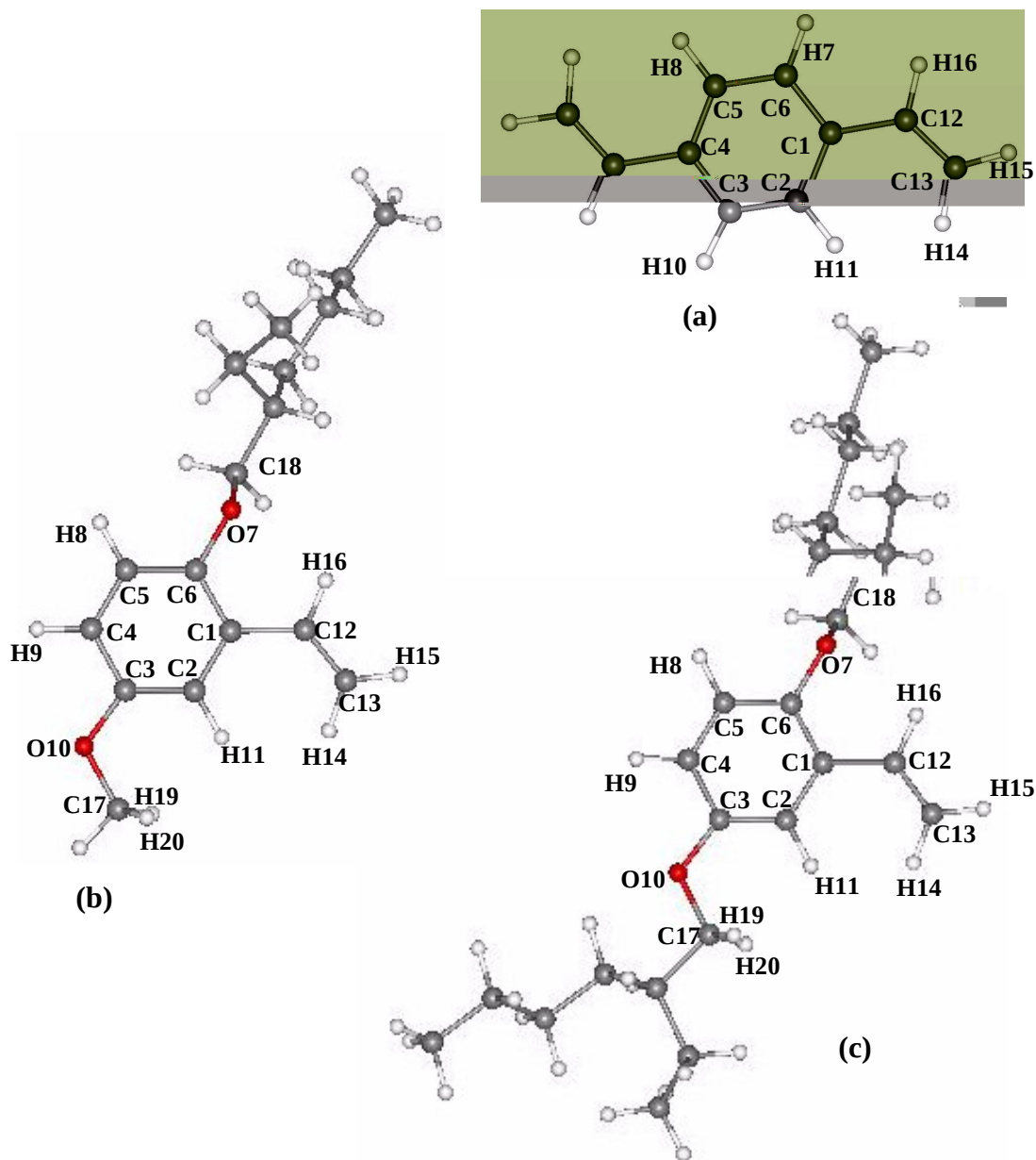


Figura 6.47: Monômero de: (a) PPV, (b) MEH-PPV e (c) BEH-PPV.

Tabela XVI: Comparação entre os parâmetros estruturais dos monômeros de PPV, MEH-PPV e BEH-PPV otimizados pelo método Hartree Fock usando a base STO-3G.

Parâmetros	PPV	MEH-PPV	BEH-PPV
C5-C6 (Å)	1,385	1,398	1,398
C6-C1 (Å)	1,396	1,398	1,398
C2-C1 (Å)	1,396	1,398	1,399
C1-C12 (Å)	1,497	1,497	1,497
C3-C2 (Å)	1,384	1,387	1,387
C3-C4 (Å)	1,386	1,402	1,403
C4-C5 (Å)	1,387	1,375	1,374
C12-C13 (Å)	1,314	1,313	1,313
C6-O7 (Å)	-	1,411	1,412
C18-O7 (Å)	-	1,442	1,443
C3-O10 (Å)	-	1,401	1,399
C17-O10 (Å)	-	1,432	1,435
C2-H11 (Å)	1,082	1,082	1,082
H11-H14 (Å)	2,123	2,138	2,138
H11-H19 (Å)	-	2,319	2,298
H11-H20 (Å)	-	2,319	2,301
<C3-O10-C17 (°)	-	114,9	115,2
<C6-O7-C18 (°)	-	111,1	111,0
<C5-C6-O7 (°)	-	120,2	119,9
<C2-C3-O10 (°)	-	126,1	126,2
<C5-C6-C1 (°)	121,0	119,9	119,8
<C4-C3-C2 (°)	120,1	119,4	119,3
<C5-C4-C3 (°)	119,5	120,2	120,2
<C6-C5-C4 (°)	120,4	120,5	120,6
<C3-C2-C1 (°)	120,8	120,9	121,0
<C2-C1-C6 (°)	118,2	119,1	119,1
<C2-C1-C12 (°)	122,8	122,0	122,0
<C1-C12-C13 (°)	126,9	126,9	126,8
<C1-C12-H16 (°)	114,2	113,6	113,7

Os parâmetros estruturais otimizados dos monômeros de MEH-PPV e BEH-PPV apresentam uma variação entre 0,07% e 1% quando comparados aos parâmetros estruturais otimizados do monômero de PPV. Os comprimentos de ligação C3-C4 e C5-C6 do PPV são aumentados em cerca de 1%, quando o átomo de hidrogênio do C6 e o átomo de hidrogênio do C3 é substituído pelo grupo alcoxi. Os ângulos de ligação C5-C6-C1 e C2-C1-C6 são os que apresentam uma maior variação, que está relacionada à alteração do comprimento de ligação C5-C6. A diferença entre os parâmetros estruturais do MEH-PPV e do BEH-PPV está relacionada à variação do comprimento das cadeias laterais e à posição que elas ocupam nos anéis de fenil destes monômeros. Para θ , tomado como a torção entre o grupo vinil e o anel de fenil, obtivemos o valor 0°, ou seja, uma estrutura planar. Esta coplanaridade entre o anel de fenil e o grupo vinil pode

ser interpretada pela formação de pontes de hidrogênio entre os átomos de oxigênio dos grupos alcoxi localizados nas posições *meta* e *orto* e o grupo vinil ligado ao anel de fenil. Nestas substituições, os efeitos de repulsão entre o átomo de hidrogênio e o grupo vinil dão origem a pontes de hidrogênio que favorecem uma estrutura mais estável na conformação planar. Lhost *et al.* [87] em um cálculo utilizando HF-321G do *trans*-estilbeno possuindo grupos metoxi como cadeias laterais, obtiveram também uma estrutura planar com sendo a mais estável.

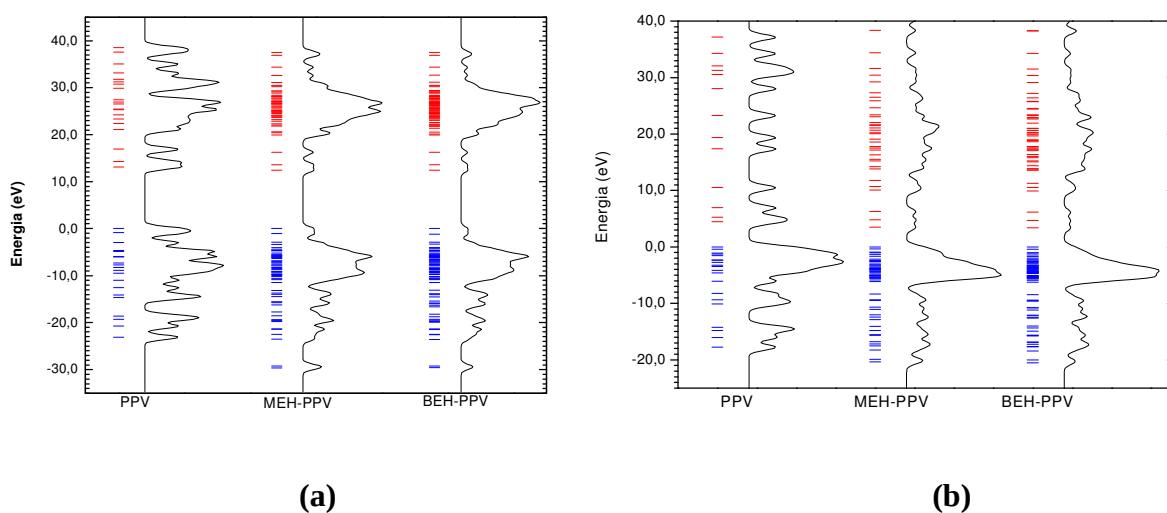


Figura 6.48: Diagramas das estruturas de energia de um elétron para o PPV, MEH-PPV e BEH-PPV calculados pelo método HF (a) e pelo método EHMO (b).

Na Figura 6.48, apresentamos os diagramas das estruturas de energia de um-elétron para os monômeros de PPV, MEH-PPV e BEH-PPV. Vemos que os derivados do PPV apresentam níveis de energia mais profundos que o PPV. Estes níveis de energia estão relacionados aos orbitais $2s$ dos átomos de oxigênio que possuem energias mais profundas do que os orbitais dos átomos de carbono. Nestes diagramas, os níveis de energia são referidos à energia do HOMO. Nos monômeros de PPV, MEH-PPV e BEH-PPV, os níveis deslocalizados formam bandas com níveis de energias muito próximas. Uma característica destas bandas é que à medida que o número de moléculas no oligômero aumenta, as bandas de níveis de energia tornam-se mais largas, isto resulta na alteração de GE entre o HOMO e o LUMO para menores energias. Estas bandas de energia também proporcionam um aumento nas densidades de estados do MEH-PPV e BEH-PPV quando comparadas à do PPV.

No monômero de PPV há uma mistura de níveis π , deslocalizados sobre toda a molécula, com níveis π localizados no anel de fenil. Os níveis π localizados são caracterizados por pequenos coeficientes LCAO nos átomos de carbono nas posições 1 e 4 (*para*) do anel de fenil e nos átomos de carbono do grupo vinil. No entanto, os níveis localizados ocupados tornam-se estabilizados ou desestabilizados dependendo do caráter ligante ou antiligante provocado pela troca entre os orbitais atômicos π do átomo de carbono substituído e os orbitais do átomo de oxigênio do grupo alcoxi. Como consequência, ocorre um “splitting ” dos níveis π localizados do MEH-PPV e BEH-PPV. O caráter doador dos grupos alcoxi, leva a uma total desestabilização dos níveis mais alto ocupados e dos níveis mais baixo desocupados do MEH-PPV e do BEH-PPV em relação ao PPV. Esta desestabilização, no entanto, é assimétrica, ou seja, o HOMO apresenta uma maior variação de energia do que o LUMO.

Na conformação de equilíbrio dos monômeros de MEH-PPV e BEH-PPV, realizamos cálculos de estrutura eletrônica com os métodos HF e EHMO e obtivemos os valores para o PI, GE e LBV apresentados na Tabela XVII.

Tabela XVII: PI, LBV e GE para os monômeros de PPV, MEH-PPV e BEH-PPV calculados pelos métodos HF e EHMO.

	HF			EHMO		
	PPV	MEH-PPV	BEH-PPV	PPV	MEH-PPV	BEH-PPV
PI (eV)	6,846	6,246	6,190	12,899	11,710	11,601
LBV (eV)	23,121	29,646	29,697	17,770	20,372	20,497
GE (HOMO-LUMO) (eV)	13,105	12,446	12,386	4,443	3,492	3,380

As variações das propriedades eletrônicas entre os monômeros podem ser atribuídas a dois fatores: i) a presença das cadeias laterais que alteram os parâmetros estruturais dos monômeros de MEH-PPV e BEH-PPV em relação ao PPV e ii) a desestabilização do HOMO causada pela interação entre os átomos de oxigênio dos grupos alcoxi e o anel de fenil. Observamos que estas alterações são significativas do ponto de vista óptico e eletrônico destes materiais. O PI do BEH-PPV é diminuído em cerca de 9,5 % no cálculo *ab initio* e em cerca de 10% no semiempírico quando comparado ao PPV. No MEH-PPV esta diminuição é menor, cerca de 8,7% e 9,2% para os métodos HF e EHMO, respectivamente. Entre os dois derivados do PPV, a variação

das cadeias laterais conduzem a uma pequena redução no PI destes compostos. Nos cálculos HF e EHMO, o BEH-PPV apresentou um PI cerca de 0,9% menor do que o MEH-PPV.

Para a LBV, consideramos os níveis de energia relacionados aos orbitais **2s** e **2p** dos átomos de carbono e **1s** dos átomos de hidrogênio. Verificamos que o MEH-PPV possui uma banda de valência 22% mais larga que a banda de valência do PPV quando calculado pelo HF ao passo que no EHMO esta diferença é de 12,77%. Para o BEH-PPV, como esperado, devido a um maior número de átomos, a variação é maior, cerca de 22,14% e 13,3% para os métodos HF e EHMO, respectivamente.

Os átomos de hidrogênio nas posições *orto* e *meta* do monômero de PPV, quando substituídos por grupos alcoxi, proporcionam, nos cálculos HF, uma diminuição de cerca de 5,2% no GE dos monômeros de MEH-PPV e BEH-PPV quando comparados ao GE do PPV. No caso do EHMO, esta diminuição é mais significativa, cerca de 22%. Esta redução do GE do MEH-PPV e do BEH-PPV é explicada pela desestabilização do orbital mais alto ocupado, HOMO, provocada pela sua interação antiligante com o orbital π do átomo de oxigênio do grupo alcoxi.

No estudo das propriedades eletrônicas destes materiais, utilizamos o método HF para o cálculo da densidade de carga total. Obtivemos i) a função de onda do HOMO e do LUMO, ii) a densidade de carga total menos a densidade de carga atômica (átomos isolados) e iii) as densidades eletrônicas de “overlap”.

Na Figura 6.49 apresentamos a densidade de carga total para o monômero de PPV (Figura 6.49 (a)), MEH-PPV (Figura 6.49 (b)) e BEH-PPV (Figura 6.49(c)). Esta densidade é expressa na forma

$$\psi^* \psi_{Total} = \sum C_i^* C_i \phi_i^* \phi_i + \sum C_j^* C_j \phi_j^* \phi_j + \sum C_i^* C_j \phi_i^* \phi_j \quad (6.7)$$

em que C_i e C_j são os coeficientes LCAO dos átomos i e j .

Nestas figuras, a maior concentração de carga está localizada sobre os átomos de oxigênio que são mais eletronegativos do que os átomos de carbono e hidrogênio e possuem maior número de elétrons na sua camada de valência (6 elétrons). (A aparente ausência das curvas de densidade eletrônica total nas cadeias laterais é devida ao fato de que a maioria dos átomos destas cadeias não estão no mesmo plano dos átomos de

carbono do anel de fenil tomados no plano desta página para o esboço da densidade de carga total).

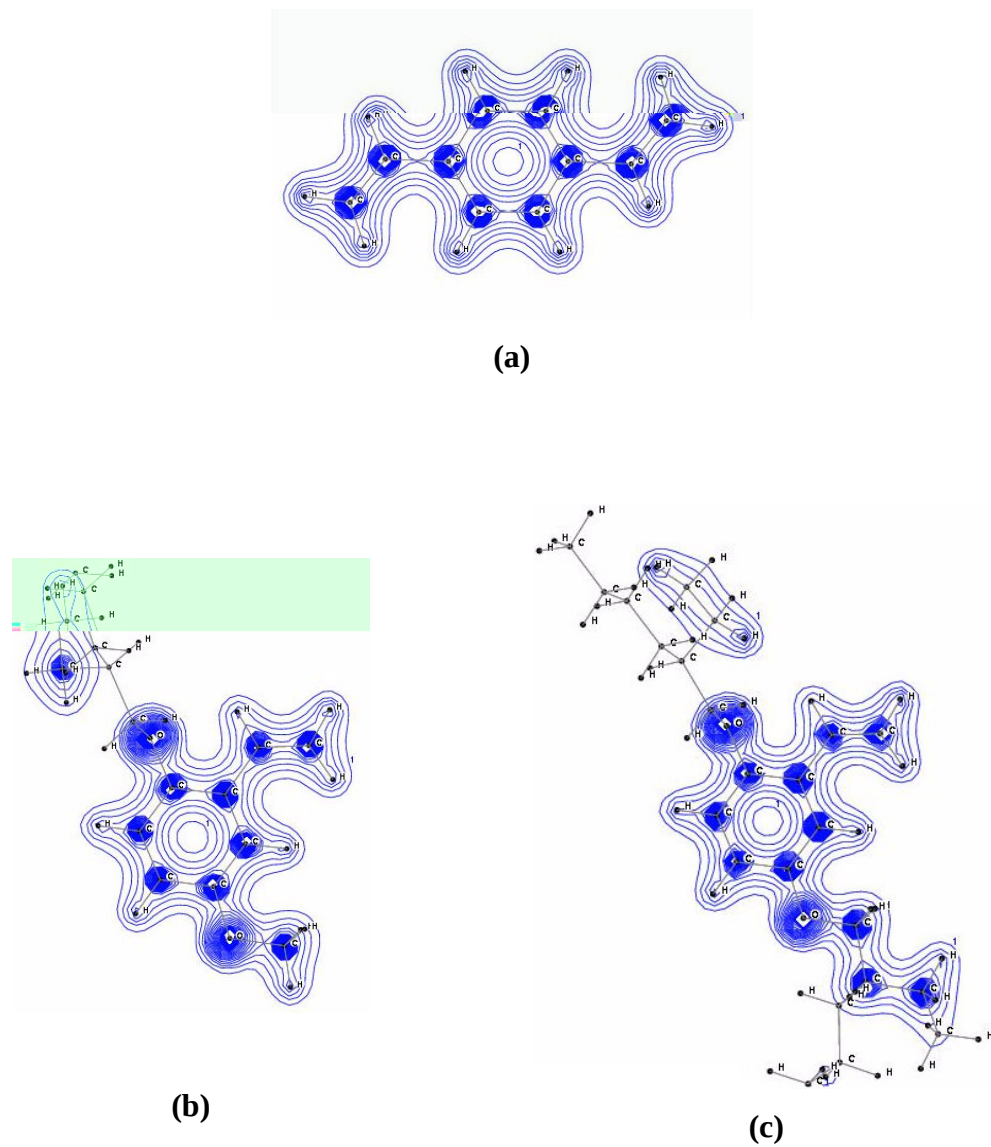


Figura 6.49: Densidade de carga total: (a) PPV; (b) MEH-PPV e (c) BEH-PPV.

A diferença entre a densidade de carga total da molécula e a densidade de carga dos átomos isolados, Equação 6.8, é apresentada na Figura 6.50.

$$\psi^* \psi = (\sum C_i^* C_i \phi_i^* \phi_i + \sum C_j^* C_j \phi_j^* \phi_j) - (\sum \phi_i^* \phi_i) - (\sum \phi_j^* \phi_j) \quad (6.8)$$

Esta densidade tem um valor predominantemente negativo. Parte dela é transferida para a densidade de “overlap” interatômico. Nesta densidade, os átomos de oxigênio apresentam um “lone-pair” devido aos seus 2 elétrons a mais que possui na camada de valência.

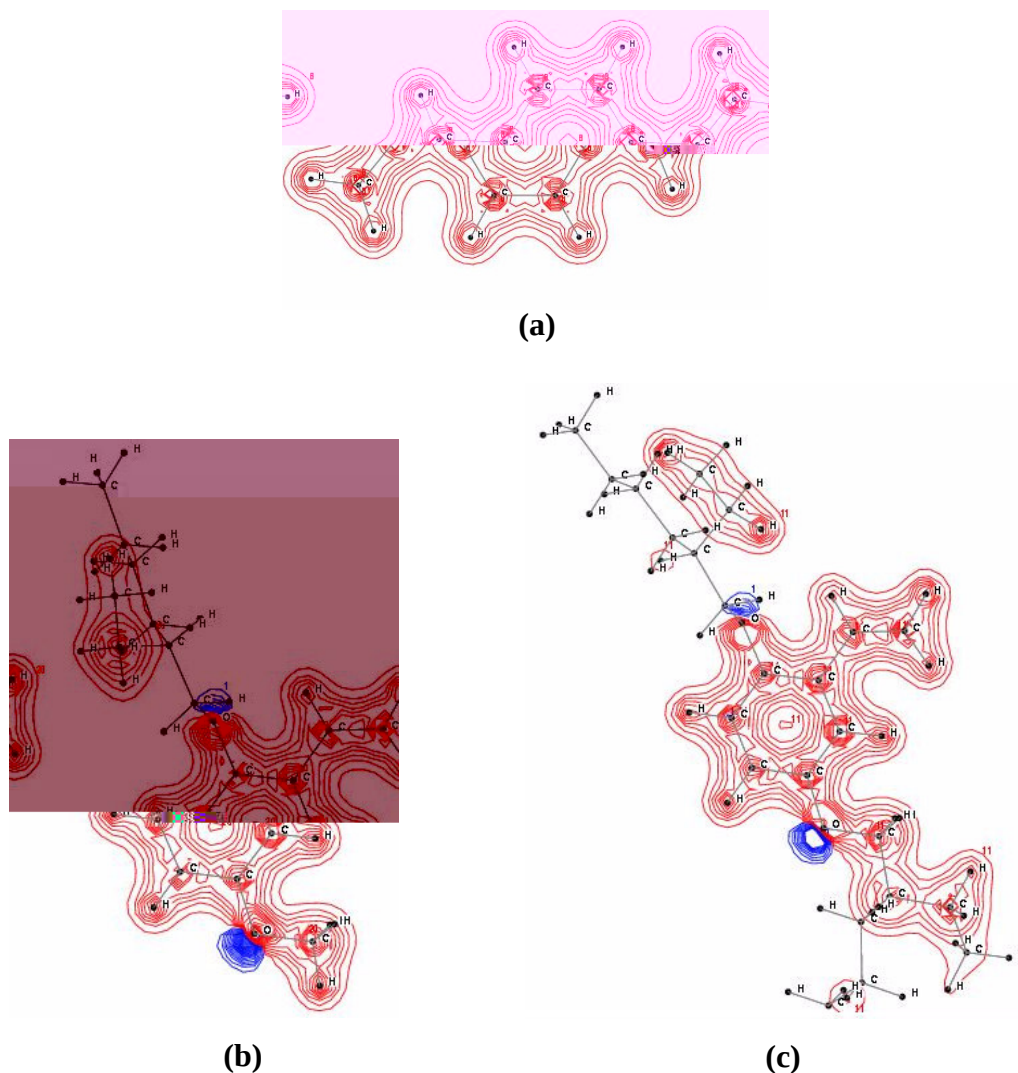


Figura 6.50: Densidade de carga total menos a soma das densidades de carga dos átomos isolados: (a) PPV; (b) MEH-PPV e (c) BEH-PPV.

Na figura 6.51 apresentamos a densidade de carga dos átomos nas moléculas menos a densidade de carga dos átomos isolados tomados como uma média esférica. Nesta densidade a contribuição do “overlap” interatômico é diferente de zero. Nesta

densidade, temos um conhecimento melhor de como as ligações entre os átomos na molécula são formadas. Podemos indicar de onde os elétrons saíram e para onde eles foram para a formação das ligações químicas. Na figura 6.51, observamos que há um aumento da densidade entre as ligação C-C e C-H. Este aumento é ocasionado pelos elétrons que são deslocados para os eixos C-C e C-H em que são compartilhados pelos átomos para que sejam formadas as ligações.

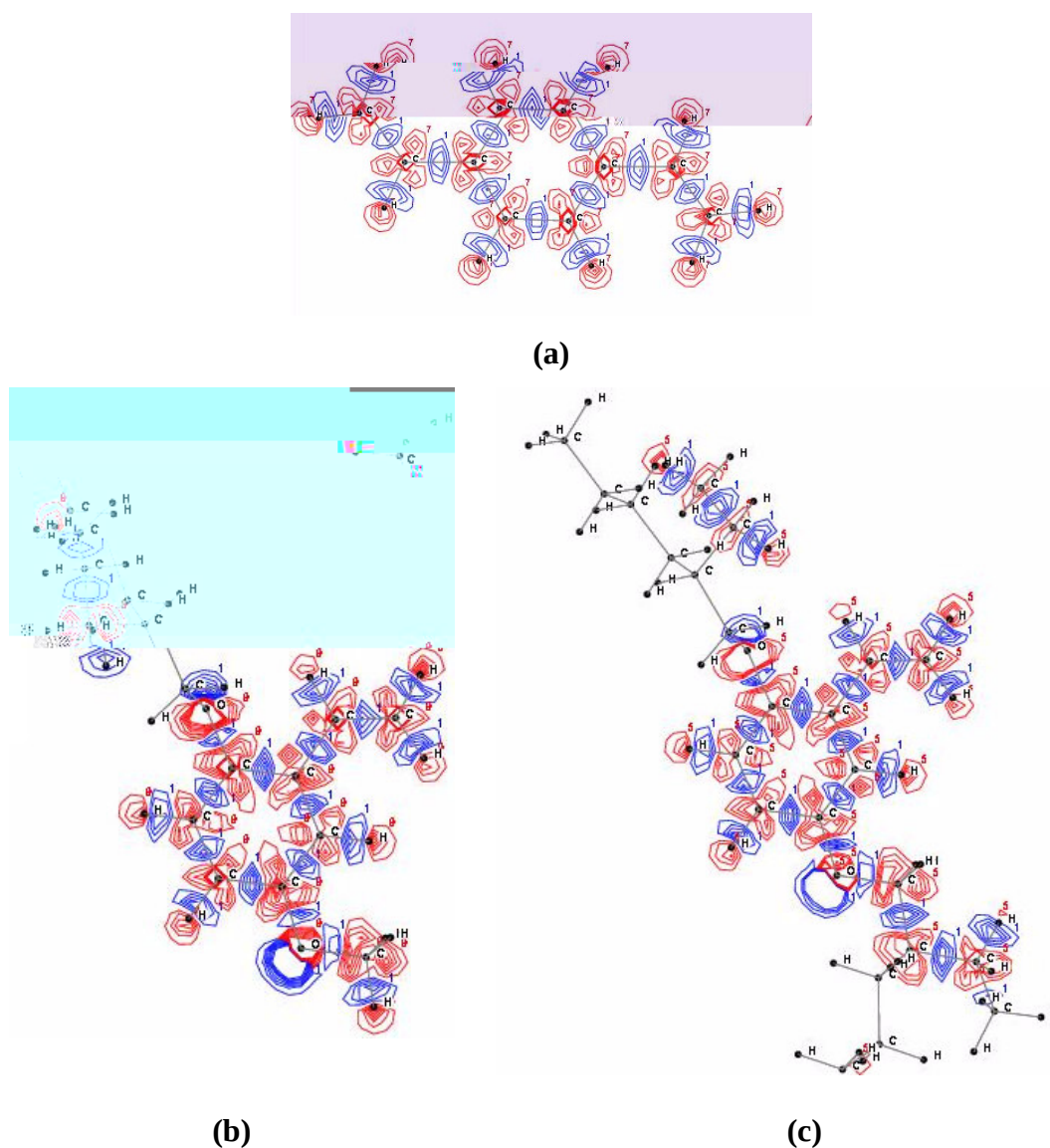


Figura 6.51: Densidade de carga total menos densidade de carga atômica (densidade de ligação): (a) PPV; (b) MEH-PPV e (c) BEH-PPV.

Nos comprimentos de ligação C-O, as densidades apresentam um aumento da densidade localizada fora do eixo de ligação. Este resultado, está ligado à simetria dos

átomos de oxigênio. Estes átomos possuem uma simetria no estado fundamental pouco esférica devido ao fato de os 4 elétrons de valência preencherem o orbital p . Quando é subtraída uma média atômica esférica nestes átomos, uma das 3 direções px , py ou pz contribui com menos carga do que as outras. Isto resulta em uma distribuição da densidade de carga assimétrica

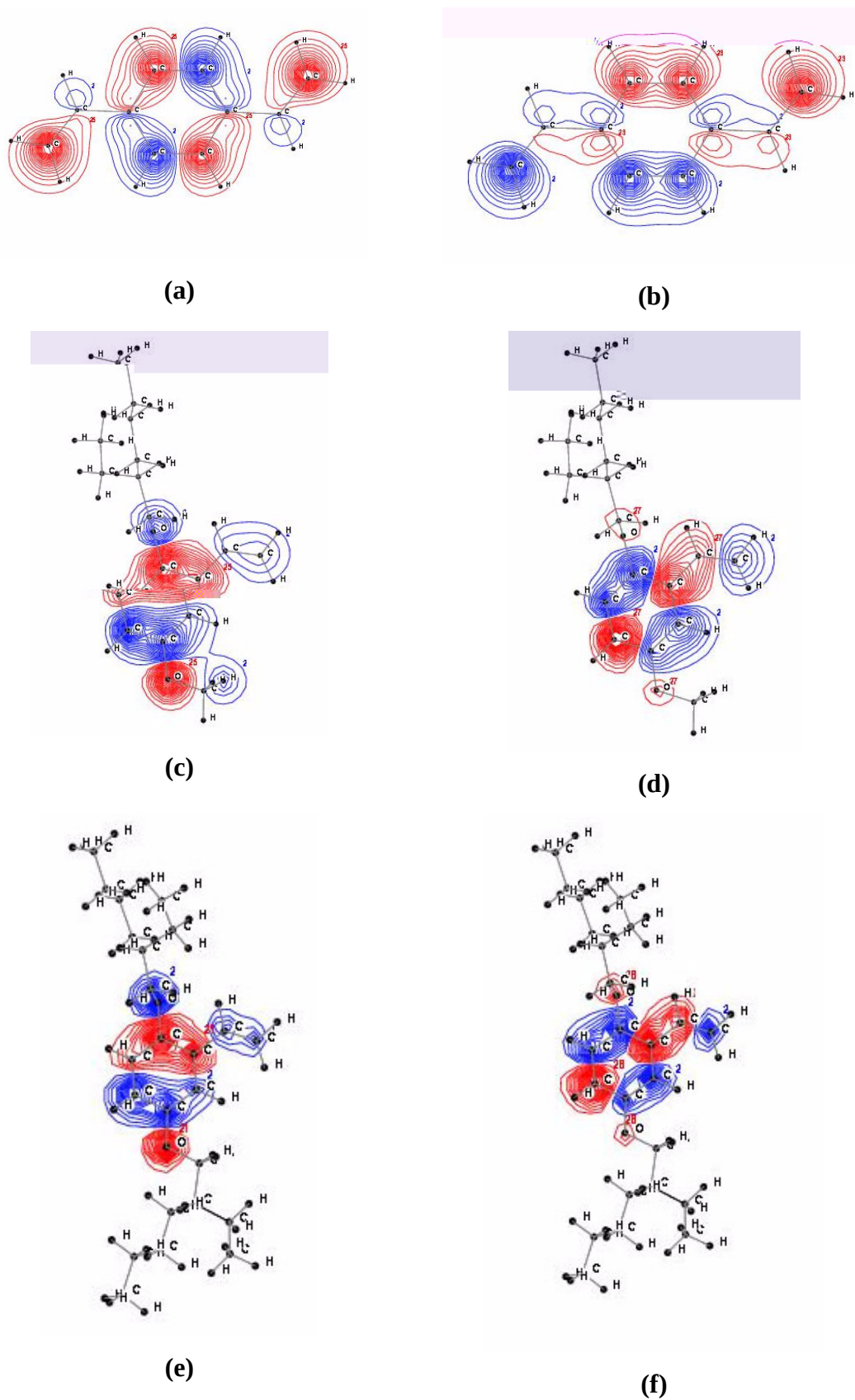


Figura 6.52: Função de onda: (a) HOMO PPV; (b) LUMO PPV; (c) HOMO MEH-PPV e (d) LUMO MEH-PPV; (e) HOMO BEH-PPV e (f) LUMO BEH-PPV.

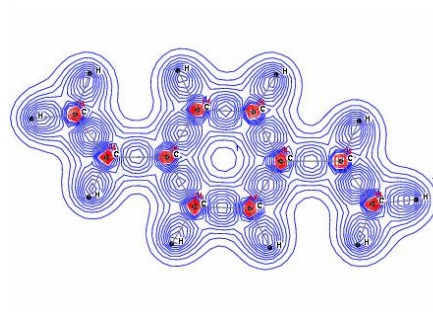
As interações entre os grupos alcoxi e o anel de fenil apresentam um caráter antiligante tanto no HOMO quanto no LUMO. Este caráter proporciona uma desestabilização destes orbitais. Na Tabela XVIII, apresentamos uma comparação entre as contribuições dos orbitais atômicos *pz* para os autovetores HOMO e LUMO. A maior contribuição para o HOMO é do orbital *pz* do átomo C6, que liga o anel de fenil ao grupo alcoxi.

Para o LUMO, a maior contribuição também está ligada ao orbital *pz* do átomo C1, que liga o anel de fenil ao grupo vinil. A contribuição para o HOMO do átomo de carbono C4 aumenta do MEH-PPV para o BEH-PPV e aumenta cerca de 1,8% em relação à contribuição para o HOMO do C5 no BEH-PPV. O contrário ocorre com o átomo de carbono C5. No grupo vinil, a maior contribuição está relacionada com o C13 que está saturado por 2 átomos de hidrogênio. Em relação as cadeias laterais, tanto no MEH-PPV quanto no BEH-PPV a maior contribuição para o HOMO e o LUMO é proveniente do O10. No HOMO os átomos de oxigênio O10 possuem uma contribuição de cerca de 16% menor que a contribuição do C6.

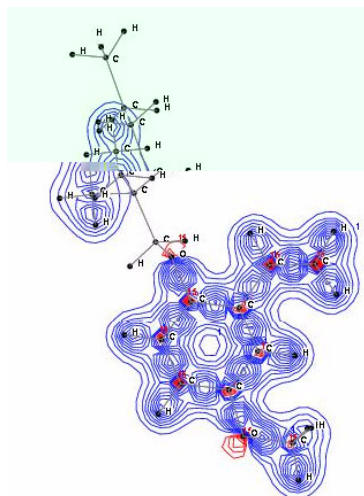
Em relação à densidade de “overlap” interatômica, observamos nas Figura 6.53 que há uma maior densidade entre os átomos. Esta densidade representa as ligações fortes σ entre os átomos. A densidade de “overlap” é obtida subtraindo a soma da densidade dos átomos isolados da densidade dos átomos na molécula, ou seja,

$$\begin{aligned} \psi * \psi_{overlap} = & (\sum C_i * C_i \phi_i * \phi_i + \sum C_j * C_j \phi_j * \phi_j + \sum C_i * C_j \phi_i * \phi_j) - \\ & - (\sum C_i * C_i \phi_i * \phi_i) - (\sum C_j * C_j \phi_j * \phi_j), \end{aligned} \quad (6.9)$$

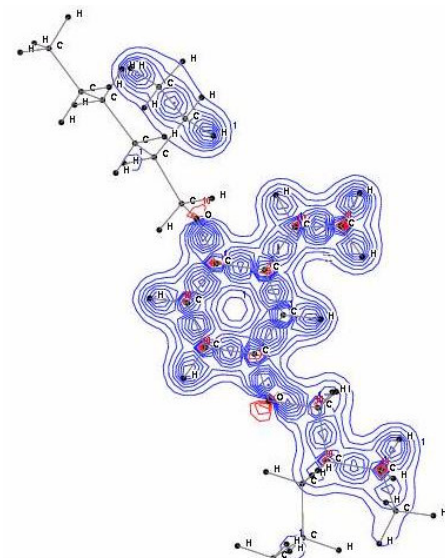
a densidade dos átomos isolados torna-se nula. Restando somente a densidade de “overlap”.



(a)



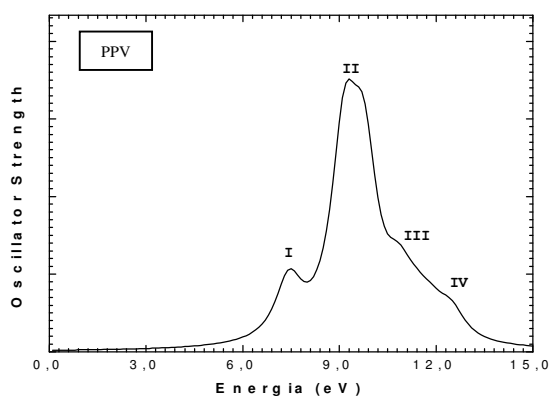
(b)



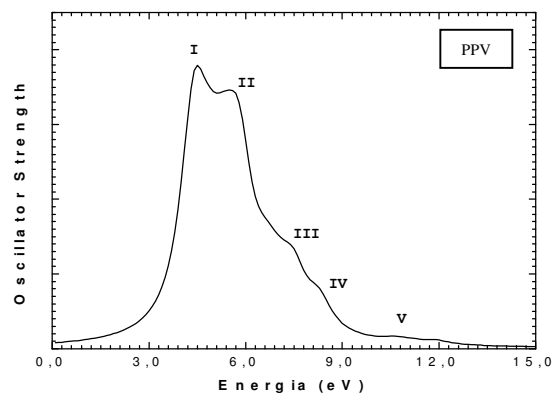
(c)

Figura 6.53: Densidade de “overlap” interatômico: (a) PPV; (b) MEH-PPV e (c) BEH-PPV.

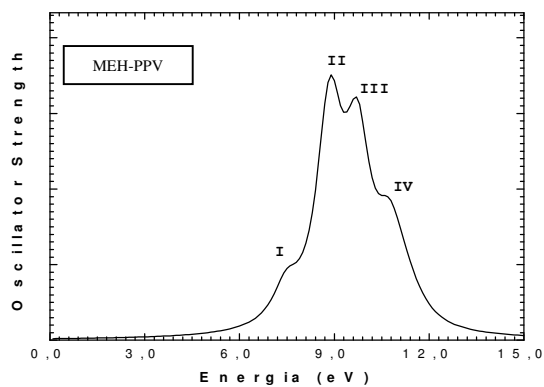
Na Figura 6.54, apresentamos os espectros de absorção óptica dos monômeros de PPV e seus derivados calculados pelos métodos HF e EHMO.



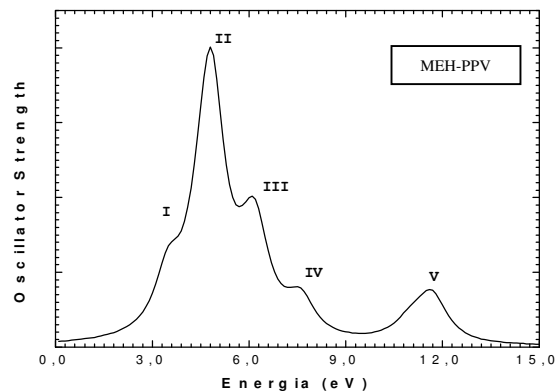
(a)



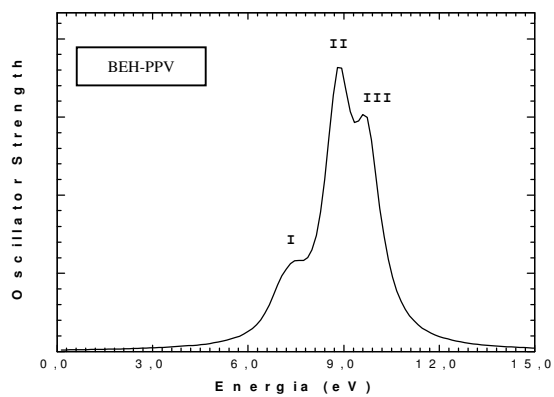
(d)



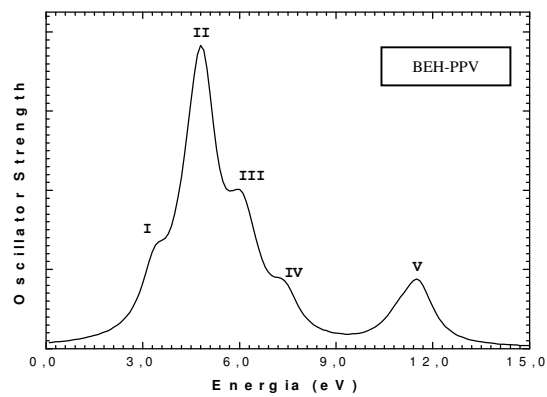
(b)



(e)



(c)



(f)

Figura 6.54: Espectros de absorção óptica dos monômeros do PPV, MEH-PPV e BEH-PPV calculados pelo método HF (a), (b) e (c) e pelo método EHMO (d), (e) e (f), respectivamente.

Observamos que no intervalo de 0 eV a 15,0 eV, os espectros de absorção óptica destes polímeros são dominados por vários picos. Na Tabela XIX fazemos uma comparação entre as energias destes picos nos dois métodos utilizados. A mais baixa energia de absorção, referida como pico I, é descrita principalmente pelas excitações do HOMO para o LUMO que são ambos delocalizados sobre toda a molécula. Em nossos cálculos, este pico foi obtido em 7,81 eV com o cálculo HF e 4,52 eV com o cálculo EHMO para um monômero de PPV. Cornil *et al.* [100] em um oligômero de PPV contendo seis unidades obteve um pico de 3,24 eV utilizando o VEH pseudopotencial. Com a adição das cadeias laterais no PPV, este pico de absorção apresentou um “red-shift” tanto no MEH-PPV quanto no BEH-PPV, sendo que, a maior variação ocorrida foi em torno de 24% no BEH-PPV utilizando o EHMO (Tabela XIX). As maiores variações das transições ópticas ocorridas em baixas energias acontecem no BEH-PPV. Neste polímero as cadeias laterais apresentam um número maior de átomos do que o MEH-PPV. Isto torna a banda de valência do BEH-PPV mais larga e o GE mais estreito.

Tabela XIX: Comparação entre os pico de absorção óptica do PPV e seus derivados, calculados pelos métodos HF e EHMO.

	HF			EHMO		
	PPV	MEH-PPV	BEH-PPV	PPV	MEH-PPV	BEH-PPV
Pico I (eV)	7,81	7,62	7,46	4,52	3,69	3,42
Pico II (eV)	9,32	8,98	8,81	5,71	4,80	4,80
Pico III (eV)	10,91	9,70	9,61	7,40	6,22	6,11
Pico IV (eV)	12,53	10,71		8,24	7,65	7,40
Pico V (eV)				12,0	11,72	11,51

A segunda absorção óptica, pico II, é mais complexa de ser descrita. Ela resulta da interação entre várias configurações envolvendo, em todos os casos, somente níveis deslocalizados π e π^* . Em nossos cálculos, este pico apresentou um “red-shift” de 0,17 eV (1,89%) no cálculo HF quando comparadas as variações deste pico entre o MEH-PPV e o BEH-PPV. No EHMO, a energia deste pico de absorção não apresentou nenhuma alteração entre estes dois polímeros. Comparando o PPV ao MEH-PPV e ao BEH-PPV, este pico de absorção óptica apresentou um “red-shift” de 0,34 eV e 0,51 eV, respectivamente, no cálculo HF. A terceira absorção, pico III, é descrita por transições ópticas misturadas, ou seja, transições ópticas envolvendo tanto níveis π

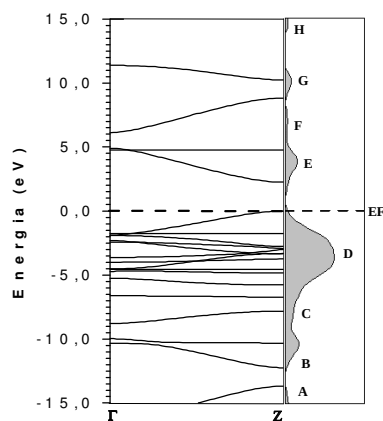
localizados quanto deslocalizados. No MEH-PPV e BEH-PPV é formada por superposição de três bandas de absorção envolvendo contribuições variadas de diferentes tipos de excitações, ou seja, deslocalizada π para deslocalizada π^* ($d \rightarrow d^*$), deslocalizada π para localizada π^* ($d \rightarrow l^*$) e localizada π para deslocalizada π^* ($l \rightarrow d^*$) (Figura 2.8). Na Tabela XIX, em cálculo HF, este pico apresentou uma diminuiu de 1,21 eV (11 %) entre o PPV e o MEH-PPV e 0,09 eV (1 %) entre o MEH-PPV e o BEH-PPV. No EHMO uma maior redução ocorreu para as duas comparações 16 % e 1,8%, respectivamente. Na quarta banda de absorção, pico IV, somente transições entre estados localizados são envolvidas. Neste pico de absorção, obtivemos um “red-shift” de 14,52% entre o PPV e o MEH-PPV com o HF, ao passo que no EHMO esta variação do pico foi menor, 7,16%. No pico V relacionado a transições de mais altas energias, um “red-shift” de 0,28 eV foi obtido do PPV com o MEH-PPV e 0,49 eV entre o PPV e o BEH-PPV. Este pico de absorção óptica refere-se a transições entre estados localizados e deslocalizados mais profundos.

Os picos I, II e III obtidos no MEH-PPV com o EHMO em 3,69 eV, 4,8 eV e 6,22 eV, respectivamente, se comparam aos valores de 2,4; 3,7 e 4,7 obtidos por Chandross *et al.* [101] com medidas de absorção óptica em filmes finos.

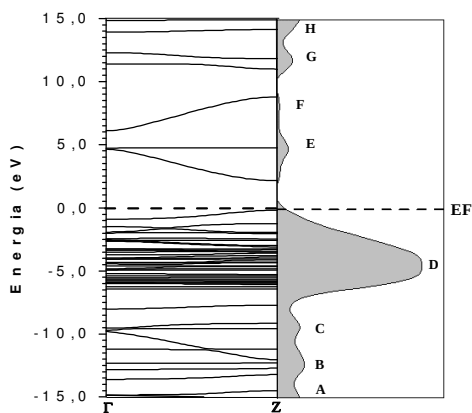
6.1.6 – Resultados, Análises e Discussões para MEH-PPV e BEH-PPV cristalinos.

No estado sólido, estudamos as propriedades eletrônicas e ópticas do MEH-PPV e BEH-PPV, pelo método EHCO, a partir dos parâmetros estruturais de seus monômeros otimizados pelo método HF na base STO-3G, constantes da Tabela XVI.

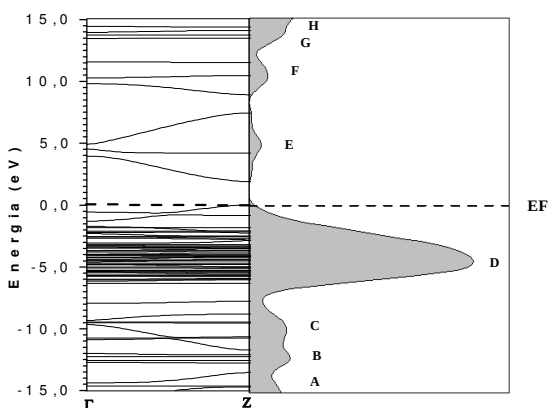
Na Figura 6.56, apresentamos as estruturas de bandas de energia e DOS do MEH-PPV (Figura 6.56b) e BEH-PPV (Figura 6.56c). Estas bandas de energia foram calculadas na direção Γ - Z da Zona de Brillouin (Figuras 4.4 e 4.6) e são comparadas à estrutura de bandas de energia e DOS do PPV (Figura 6.56a).



(a)



(b)



(c)

Figura 6.56: Estruturas de bandas de energia com as respectivas DOS: (a) PPV, (b) MEH-PPV e (c) BEH-PPV

Nestas estruturas, a banda de valência do MEH-PPV está composta de 52 bandas de energia onde estão distribuídos seus 104 elétrons de valência (Figura 6.56b) e a banda de valência do BEH-PPV é composta de 73 bandas de energia onde estão distribuídos os seus 146 elétrons de valência. Estas bandas preenchidas são resultantes dos orbitais moleculares π e σ duplamente ocupados dentro da célula unitária. Tanto no MEH-PPV quanto no BEH-PPV, as 3 bandas de energia mais próximas ao nível de Fermi (topo da banda de valência), apresentam um caráter de simetria π dos átomos de carbono e oxigênio, ao passo que para energias mais profundas o caráter das bandas de energia é totalmente σ proveniente dos orbitais $2s$ dos átomos de oxigênio. Nesta comparação, a presença dos grupos alcoxi proporciona um efeito de desestabilização sobre as bandas π mais altas ocupadas da banda de valência (HOMO) correspondente a interação antiligante entre os átomos de carbono do anel de fenil e o átomo de oxigênio da cadeia lateral. Estas bandas de energia apresentam contribuições semelhantes do anel de fenil e do grupo vinil e são totalmente deslocalizadas ao longo de toda a estrutura polimérica, derivando-se diretamente dos níveis HOMO degenerados do anel de fenil. A penúltima banda π próxima ao topo da banda de valência apresenta uma dispersão de 0,11 eV para o PPV, de 0,23 eV para o MEH-PPV e de 0,44 eV para o BEH-PPV. Esta banda caracteriza-se pelos níveis eletrônicos totalmente localizados nas ligações entre os átomos de carbono *orto* dos anéis de fenil e dos grupos alcoxi no qual os níveis eletrônicos entre os átomos também estão totalmente localizados. Comparando a estrutura de bandas de energia, observamos que estas bandas de energia se afastam e apresentam uma separação de 0,58 eV e 0,73 eV no centro da zona de Brillouin, respectivamente. Esta separação está ligada à desestabilização do HOMO devida ao caráter antiligante das interações entre o anel de fenil e as funções de onda dos grupos alcoxi. Nestes grupos, os átomos de oxigênio são os que mais fortemente desestabilizam as bandas de energia mais alta ocupadas. Esta desestabilização faz com que a energia da banda plana mais próxima do topo da banda de valência seja localizada em -1,48 eV no MEH-PPV e -1,30 eV no BEH-PPV, enquanto que no PPV, esta banda de energia localiza-se em -1,72 eV. Na Figura 6.56b, entre -6,5 eV e -2,0 eV há uma mistura de bandas de energia com caráter π e σ dos átomos de carbono e oxigênio, e σ dos átomos de hidrogênio. Na Figura 6.56c, a concentração destas bandas é maior e está entre -6,3 eV e -2,0 eV.

Na DOS calculada para cada uma das estruturas de bandas de energia, observamos algumas características relacionadas a estes polímeros: i) Os picos A-C são originados dos elétrons das bandas de energia σ localizadas em altas energias de ligação. ii) O pico D apresenta contribuições tanto das bandas mais alta ocupadas de simetria π quanto das bandas σ dos átomos de carbono, oxigênio e hidrogênio. iii) A densidade do pico D influenciada com a adição das cadeias laterais. iv) Na banda de condução, os picos E e F são originários das bandas π^* mais baixa desocupadas enquanto que os picos G e H são das bandas de energia com contribuições π^* e σ^* dos átomos de carbono e oxigênio, e σ^* dos átomos de hidrogênio.

Para obtermos informações sobre o caráter das ligações entre os átomos das cadeias poliméricas de MEH-PPV e BEH-PPV, investigamos a população de “overlap” dos orbitais cristalinos (COOP) destes materiais.

Na Figura 6.57 apresentamos os espectros da contribuição dos orbitais cristalinos individuais para a COOP do PPV, MEH-PPV e BEH-PPV: i) ligação C1-C12 localizadas entre o anel de fenil e o grupo vinil, ii) ligação C12-C13 localizadas no grupo vinil e iii) ligação C-O localizadas na posição em que os radicais alcoxi são ligados ao anel de fenil. Todos os espectros apresentam características que são na sua maioria ligantes na banda de valência e antiligantes na banda de condução. Para a ligação C-O no MEH-PPV e BEH-PPV, o espectro da COOP apresenta um caráter antiligante próximo ao nível de Fermi (Figura 6.57c). Isto evidencia o fato de que as cadeias laterais alcoxi desestabilizam o topo da banda de valência. Os níveis localizados próximos ao topo da banda de valência, tornam-se estabilizados ou desestabilizados. Isto depende do caráter ligante ou antiligante da interação entre os orbitais atômicos do átomo de carbono substituído e do orbital π do átomo de oxigênio. No caso do MEH-PPV e BEH-PPV, os níveis de energia próximos ao topo da banda de valência tendem a ter uma desestabilização, pois, o caráter das ligações entre os átomos de carbono e oxigênio em ambos os compostos é antiligante. Para as ligações C1-C12, a densidade da COOP é reduzida do PPV para o MEH-PPV e BEH-PPV tanto na banda de valência quanto de condução (Figura 6.57a). Para a ligação C12-C13, do grupo vinil, as densidades da COOP apresentam variações do PPV para o MEH-PPV e BEH-PPV (Figura 6.57b). Nesta COOP, No fundo da banda de valência do PPV existem contribuições antiligantes, ao passo que no MEH-PPV e BEH-PPV esta contribuição é

nula. No PPV e no MEH-PPV, há uma contribuição ligante na banda de condução sendo que no BEH-PPV esta contribuição não existe na banda de condução.

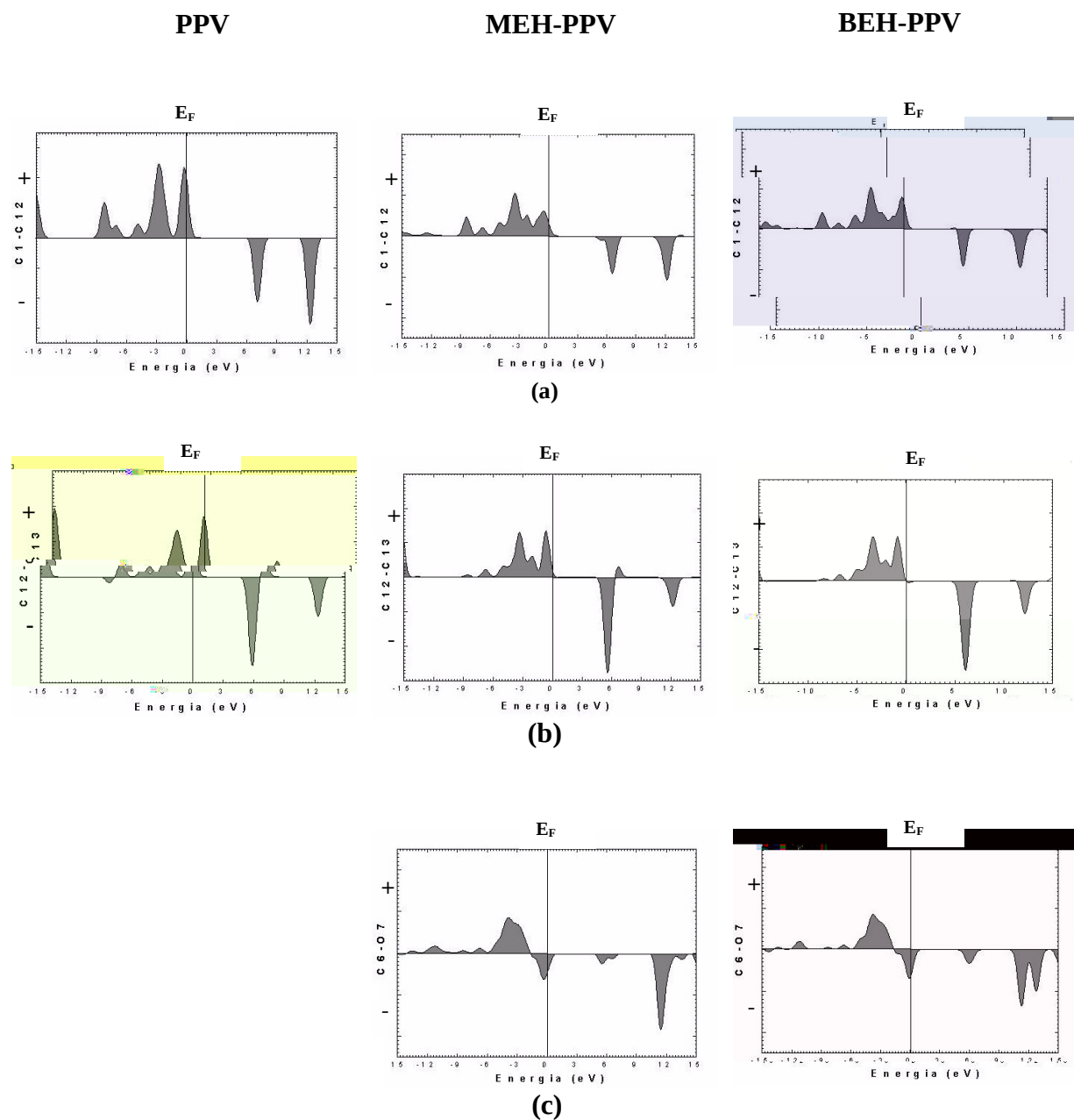


Figura 6.57: Comparação dos COOPs, ligante (+) e antiligante (-) calculados pelo método EHCO para as ligações: (a) C1-C12, (b) C12-C13 e (c) C6-O7 do PPV, MEH-PPV e BEH-PPV.

Na Tabela XX, apresentamos as principais propriedades eletrônicas do PPV, MEH-PPV e BEH-PPV. A LBV, tomada como a diferença de energia da última banda preenchida nos pontos Γ e Z, apresenta uma diminuição no MEH-PPV de cerca de 49 % quando comparada à do PPV. Em relação ao BEH-PPV esta redução é de 68%. Para a banda de condução, foi obtida uma menor energia para a largura desta banda (Tabela XX). A redução de cerca de 15 % entre a LBC do PPV e a do MEH-PPV é menor do que a redução da LBC cerca de 21 % encontrado entre o PPV e o BEH-PPV.

Tabela XX: PI, LBV, LBC e GE para o PPV, MEH-PPV e BEH-PPV cristalinos, calculados pelo método EHCO

	PPV	MEH-PPV	BEH-PPV
PI (eV)	11,55	11,08	11,01
LBV (eV)	1,75	0,89	0,56
LBC (eV)	2,67	2,26	2,09
GE (eV)	2,28	2,10	1,99

Para o PI uma diminuição em torno de 4 % foi obtida para o MEH-PPV e para o BEH-PPV quando comparados ao PPV. Eckhardt *et al.* [57] utilizando a espectroscopia de potencial eletroquímico (ECPS) observaram uma redução de 7,63% para o PI do poli (2,5 dimetoxi-fenileno vinileno) (PDMPV) em relação ao PPV após a introdução das cadeias laterais alcoxi. Em seus experimentos com PPP e PPV, Eckhardt *et al.* observaram que as curvas do PI apresentaram uma diminuição de 0,3 eV entre PPP e o PPV. Em nossos cálculos esta redução foi cerca de 0,6 eV para o EHCO e cerca de 0,1 eV para o LAPW. Após a introdução de cadeias laterais alcoxi, no PPV, Eckhardt *et al.* observaram que esta diferença foi aumentada para 0,7 eV. Assim concluíram que a introdução do segmento vinileno induz uma alteração de cerca de 0,3 eV no PI e a do grupo alcoxi, que possui forte caráter doador de elétrons, 0,4 eV,. Em nossos cálculos com o EHCO, após a introdução dos grupos alcoxi, no PPV foi observado que o seu PI foi reduzido de 0,47 eV para o MEH-PPV e 0,54 eV para o BEH-PPV.

Tanto a desestabilização do HOMO e LUMO proporcionada pelas interações antiligantes entre o grupo alcoxi e o PPV quanto as modificações estruturais ocasionadas pela presença das cadeias laterais contribuem para a variação do GE.

Compostos poliméricos baseados em anéis aromáticos (fenileno, tiofeno e pirrol) que possuem um estado fundamental não degenerado, apresentam uma diminuição do GE em função do aumento do caráter quinoidal de sua estrutura [22]. As pequenas variações em torno de 2% apresentadas entre os parâmetros estruturais do PPV, MEH-PPV e BEH-PPV proporcionam uma diminuição de cerca de 7 % entre o GE do PPV em comparação com o MEH-PPV e 12,71% em relação ao BEH-PPV. Fahlman *et al.* [99] com medidas de UPS obtiveram um GE de cerca de 2,50 eV para o MEH-PPV. Em nossos experimentos com medidas de absorção óptica, encontramos um GE de 2,18 eV e 2,12 eV para o MEH-PPV e BEH-PPV, respectivamente. Estes resultados comparados a medida do GE que obtivemos para o PPV (2,42 eV) diminuem cerca de 10 % e 13% (Tabela XXI). Nossos resultados teóricos e experimentais mostram uma concordância dentro de 0,8% a 6,5%.

Tabela XXI: Comparação entre o GE teórico (EHCO) e experimental medidos por absorção óptica com resultados experimentais encontrados na literatura.

	PPV	MEH-PPV	BEH-PPV
GE (EHCO)(eV)	2,28	2,10	1,99
GE (nossos exp.)(eV)	2,42	2,18	2,12
GE (Exp.)(eV)	2,50 ^a	2,18 ^b	2,20 ^c

^a [98], ^b [13] e ^c [102]

As propriedades ópticas de grande parte dos polímeros conjugados são caracterizadas por bandas de absorção largas proporcionadas pela presença de defeitos das cadeias poliméricas, variado comprimento de conjugação e a grande desordem intrínseca destes materiais. Para os picos de absorção óptica com menor energia estas características dificultam a sua definição precisa e introduzem uma incerteza na determinação do GE [57].

Na Figura 6.58, apresentamos os espectros de absorção óptica do PPV, MEH-PPV e BEH-PPV calculados pelo EHCO.

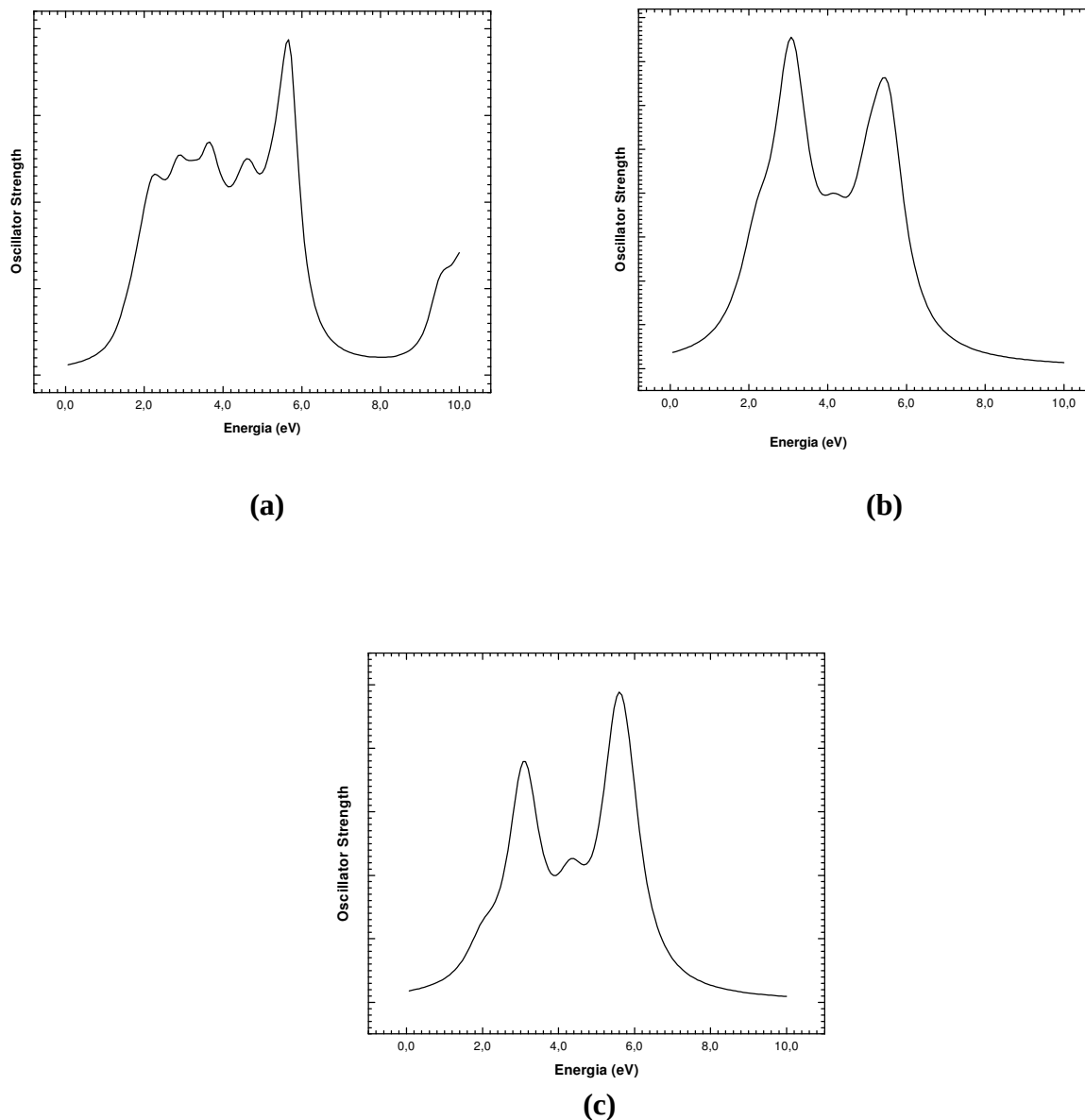


Figura 6.58: Espectros de absorção óptica teóricos: (a) PPV, (b) MEH-PPV e (c) BEH-PPV.

Os espectros de absorção óptica do MEH-PPV e do BEH-PPV apresentam uma forma bastante similar, possuem um “ombro” em baixa energia seguido por um rápido aumento na absorção óptica. Este “ombro” em baixa energia (~2,0 eV), corresponde às transições eletrônicas entre os estados não localizados que caracterizam o GE óptico do material. O pico de energia de absorção localizado em 2,28

eV no PPV, desloca-se para energias mais baixas (“red-shift”) quando as cadeias laterais são introduzidas na estrutura polimérica. O “red-shift” encontrado entre a primeira transição óptica do PPV e o MEH-PPV é de 0,18 eV. Para o BEH-PPV este valor está de 0,29 eV (Tabela XXI).

Nos espectros de absorção óptica do MEH-PPV e do BEH-PPV há um pico de energia de menor intensidade em cerca de 4,2 eV. Miller *et. al* [103], em experimentos de absorção óptica do MEH-PPV, obtiveram este pico de menor intensidade energia em 3,7 eV. Este pico é descrito pelas excitações ópticas $l \rightarrow d^*/d \rightarrow l^*$ (Figura 6.59), que podem ocorrer devido à quebra de simetria da conjugação de cargas (simetria elétron-buraco) provocada pela introdução de cadeias laterais na estrutura do PPV.

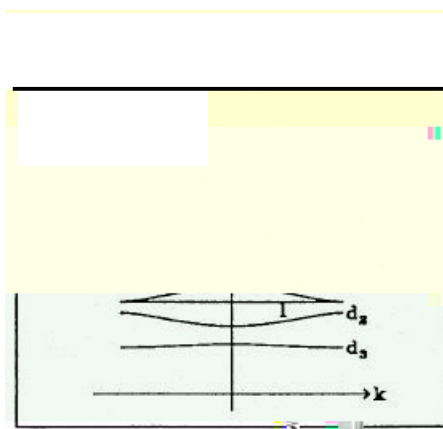
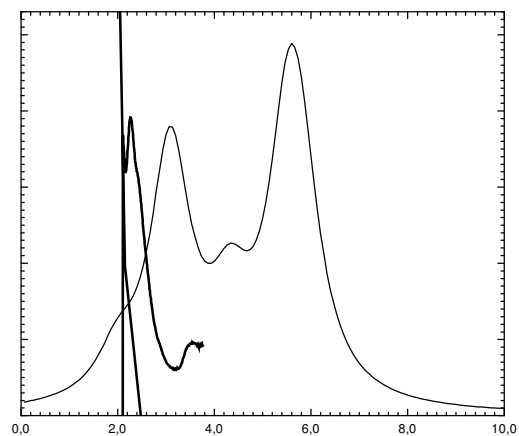
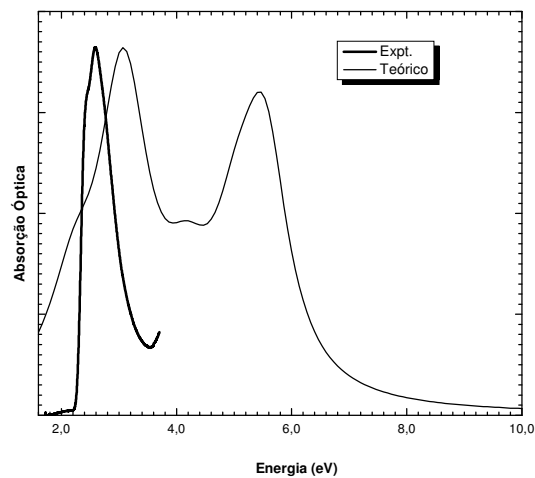
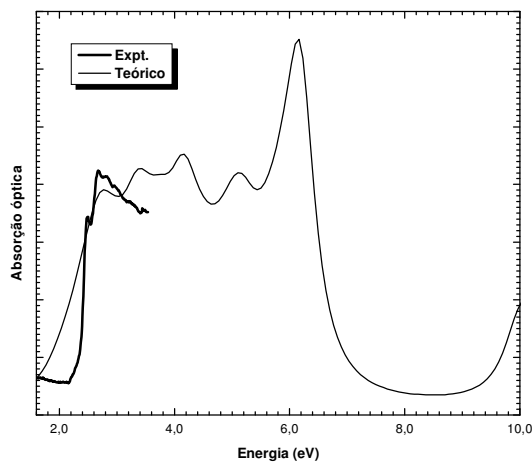


Figura 6.59: Estrutura eletrônica do PPV. As letras d indicam estados deslocalizados e l estados localizados π e π^* .

Figura 6.60, apresentamos as comparações entre cada um de nossos espectros de absorção óptica teórico com o respectivo experimental. Estas comparações foram feitas ajustando o ponto de inflexão com menor energia dos espectros de absorção óptica do PPV, MEH-PPV e BEH-PPV. As diferenças observadas entre os espectros teóricos e experimentais podem ser atribuídas a efeitos de temperatura, defeitos estruturais das amostras, ligações cruzadas (“cross-links”), etc. Estes fatores, naturalmente, não são considerados nos cálculos teóricos. Por outro lado, os espectros experimentais obtidos a 53 K (PPV), 44 K (MEH-PPV) e 33 K (BEH-PPV) são comparados a espectros teóricos que correspondem a 0 K. Tais fatores limitam as comparações que podem ser feitas destes espectros.

Nos espectros teóricos foi possível obter um intervalo de energia até 10 eV. Para os espectros experimentais, este procedimento não foi possível devido a energia de excitação do “laser” ser de aproximadamente 4,0 eV.



6.2 – Resultados experimentais, análises e discussões

6.2.1 – Análise da energia conformacional das cadeias poliméricas nas amostras.

Para obter uma estimativa da energia conformacional das cadeias poliméricas nas amostras, podemos calcular tanto na absorção óptica quanto na fotoluminescência, as curvas de ajuste de Arrhenius para a variação da energia do pico de zero-fónon em função da temperatura. Estas curvas do ajuste podem ser obtidas pela expressão empírica [104],

$$E = E_0 + \frac{\Delta}{n_0 e^{\varepsilon/kT}}, \quad (6.10)$$

em que, E_0 é o valor do GE na absorção óptica ou fotoluminescência, Δ é um parâmetro de ajuste que depende do material polimérico, n_0 representa o comprimento de conjugação efetivo em altas temperaturas, k é a constante de Boltzman e ε , a energia responsável por mudanças na conformação da cadeia polimérica. O termo $n_0 e^{\varepsilon/kT}$ descreve, em termos da desordem conformacional, o aumento do comprimento de conjugação das cadeias poliméricas com a redução da temperatura [104,105].

Definindo Δ/n_0 como ΔE , e E_0 como sendo a energia do pico zero-fónon, podemos obter a energia conformacional das cadeias poliméricas de nossas amostras em função da variação da temperatura.

Com a diminuição da temperatura, o comprimento de conjugação efetivo das cadeias, $n_0 e^{\varepsilon/kT}$, aumenta, proporcionando uma maior deslocalização dos elétrons π . Isto conduz a uma diminuição da energia dos picos de absorção óptica em baixas temperaturas. Para a fotoluminescência, a redução de temperatura não conduz a uma grande variação da energia dos picos de emissão quando comparada à absorção óptica pois, em temperaturas mais elevadas (temperatura ambiente), os responsáveis pelo processo de fotoluminescência já são as cadeias poliméricas com maior comprimento de conjugação. [26,104].

6.2.2 – Análise do “gap” de energia nos espectros de absorção óptica

Na análise dos espectros de absorção óptica experimentais, consideraremos a aproximação de um-elétron [106]; o PPP é um material de “gap” de energia indireto e o PPV é de “gap” de energia direto.

(a) “Gap” de energia direto

Na equação da função dielétrica, $\varepsilon(E) = \varepsilon_1(E) + i\varepsilon_2(E)$, temos que:

$$\varepsilon_2(E) = \frac{4e^2\hbar^2}{\pi\mu^2E^2} |P_{CV}(E)|^2 J_{CV}(E) \quad (6.11)$$

em que $\varepsilon_2(E)$ é a parte imaginária da função dielétrica do sólido, P_{CV} é o elemento de matriz do momento entre os estados da banda de valência e a banda de condução, μ a massa efetiva e J_{CV} a densidade conjunta de transições entre a banda de valência e de condução. Considerando o elemento de matriz P_{CV} aproximadamente constante, podemos obter a “forma de linha” de $\varepsilon_2(E)$.

Os casos em que as transições são proibidas na aproximação do dipolo elétrico, podemos tomar a dependência dos elementos de matriz com $\vec{k}$ e expandir em torno de um ponto $\vec{k}$ na banda de condução ($\vec{k}_C$),

$$P_{CV}(\vec{k}) = P_{CV}(\vec{k}_C) + \sum_{j=1}^3 \left(\frac{\partial P_{CV}(\vec{k})}{\partial k_j} \right)_{\vec{k}=\vec{k}_C} (k_j - k_{Cj}) + \dots \quad (6.12)$$

e considerar apenas o termo linear. Desta forma, obtemos $\varepsilon_2(E)$ para transições diretas proibidas do sólido

$$\varepsilon_2(E) \propto \left| \frac{\partial P_{CV}(\vec{k})}{\partial |\vec{k}|} \right|^2 (E - E_0)^{3/2}. \quad (6.13)$$

Este resultado entra em contraste com a dependência da raiz quadrada da energia na equação

$$\varepsilon_2(E) = \frac{A}{E^2} \left[(E - E_0)^{1/2} H(\chi_0 - 1) + \frac{1}{2} (E - E_0 - \Delta_0)^{1/2} H(\chi_{s0} - 1) \right] \quad (6.14)$$

para transições diretas permitidas, em que H é a função de Heaviside, $A = \frac{4}{3} \left(\frac{3}{2} \mu \right)^{3/2} P^2$,

$$\chi_0 = \frac{E + i\Gamma}{E_0}, \quad \chi_{s0} = \frac{E + i\Gamma}{E_0 + \Delta_0}, \quad \Gamma \text{ é a constante de alargamento das transições, } \frac{E_0}{E_0 + \Delta_0},$$

μ a massa efetiva e P os elementos da matriz momento.

É observado que ε_2 é muito menor para as transições proibidas pois, nestas transições somente há contribuição dos elementos de matriz de primeira ordem em $\vec{k}$.

O coeficiente absorção óptica $\alpha(E)$ depende da função dielétrica $\varepsilon(E)$ da forma

$$\alpha(E) = \frac{4\pi}{\lambda} k(E), \quad (6.15)$$

em que λ é o comprimento de onda da luz no vácuo e $k(E)$ é o coeficiente de extinção, também denominado de índice de atenuação.

O índice de refração complexo $n^*(E)$ é dado por

$$n^*(E) = n(E) + ik(E) = [\varepsilon_1(E) + i\varepsilon_2(E)]^{1/2} \quad (6.16)$$

em que $n(E)$ é a parte real do índice de refração.

Da equação 6.16 temos que,

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2, \quad \varepsilon_2 = 2nk \quad \text{e} \quad (6.17)$$

das equações 6.16 e 6.17 obtemos

$$n(E) = \left[\frac{[\varepsilon_1(E)^2 + \varepsilon_2(E)^2]^{1/2} + \varepsilon_1(E)}{2} \right]^{1/2} \quad \text{e} \quad (6.18)$$

$$k(E) = \left[\frac{[\epsilon_1(E)^2 + \epsilon_2(E)^2]^{1/2} - \epsilon_1(E)}{2} \right]^{1/2}. \quad (6.19)$$

Na Figura 6.61 apresentamos esquematicamente as “formas de linha” da intensidade de absorção óptica $\alpha(E)$, para as transições por dipolo elétrico, no caso de “gap” de energia direto ((a) permitidas e (b) proibidas) no caso de “gap” de energia indireto ((c) permitidas e (d) proibidas) e no caso de uma banda de absorção induzida por uma impureza (e).

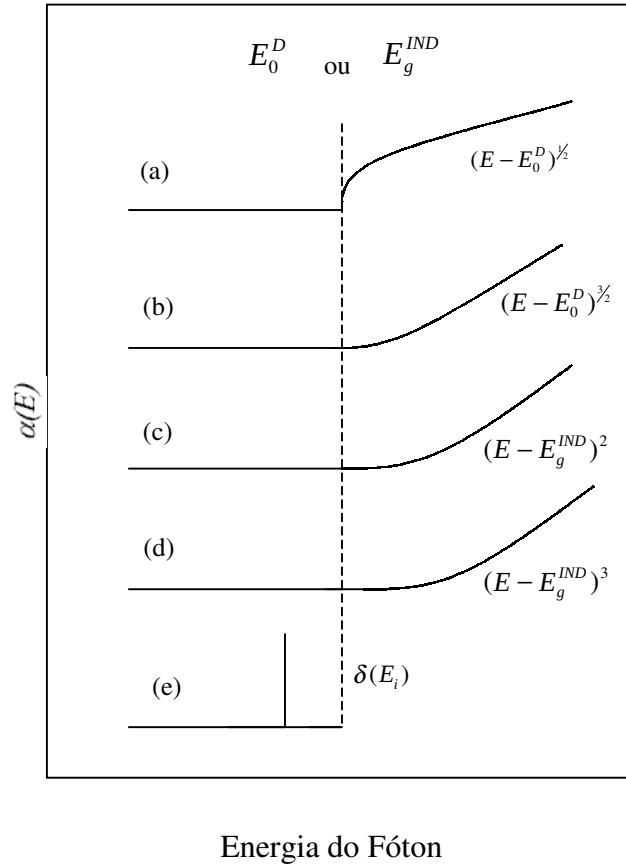


Figura 6.61: “Formas de linha” da intensidade de absorção óptica, $\alpha(E)$, para as transições de dipolo elétrico; “gap” direto: (a) permitida e (b) proibida; “gap” indireto: (c) permitida e (d) proibida; (e) banda de energia induzida por uma impureza.

(b) Gap” de energia indireto:

As transições entre os estados que não são verticais em um diagrama de energia-versus $\vec{k}$, são chamadas de transições indiretas.

Considerando o caso de transições ópticas indiretas entre bandas de energia e somando sobre os respectivos $\vec{k}$ na zona de Brillouin, é obtida a seguinte expressão para a parte imaginária da função dielétrica $\varepsilon_2(E)$ [106]:

$$\varepsilon_2(E) \begin{cases} \propto D n_q (E - E_g^{IND} + \hbar\omega_q) & \text{para } E > E_g^{IND} - \hbar\omega_q \\ = 0, & \text{para } E < E_g^{IND} - \hbar\omega_q \end{cases} \quad (6.20)$$

em que $\hbar\omega_q$ é a energia dos fónons envolvidos nas transições ópticas indiretas,

D é um parâmetro de força e $n_q = \frac{1}{e^{\hbar\omega_q/kT} - 1}$.

A absorção de luz inicia em $E = E_g^{IND} - \hbar\omega_q$. Outra contribuição para as transições ópticas indiretas está relacionada à emissão de um fónon e pode ser obtida usando o mesmo procedimento, em que a diferença está contida apenas no sinal da energia do fónon $\hbar\omega_q$ e que $n_q \rightarrow (n_q + 1)$.

As intensidades das transições indiretas permitidas dependem do quadrado da energia (equação 6.20). No caso em que as transições indiretas são proibidas, a análise é a mesma que para as transições diretas proibidas. Na equação 6.20, se o parâmetro D é trocado pela sua derivada primeira, um fator para primeira potência em E aparece, então, obtemos uma dependência cúbica na energia E ,

$$E(\varepsilon) \propto (n_q + \frac{1}{2} \mp \frac{1}{2})(E - E_g^{ID} \pm \hbar\omega_q)^3. \quad (6.21)$$

Sendo assim, nos 4 casos possíveis de transições ópticas temos os seguintes expoentes da energia: i) $\frac{1}{2}$, para o caso de “gap” direto com transições ópticas permitidas (equação 6.14), ii) $\frac{3}{2}$, para o caso de “gap” direto com transições ópticas

proibidas (equação 6.13), iii) 2, para o caso de “gap” indireto com transições ópticas permitidas (equação 6.20) e iv) 3, para o caso de “gap” indireto com transições ópticas proibidas (equação 6.21). (Figura 6.61). Estas análises são usadas freqüentemente para distinguir experimentalmente os diferentes tipos de transições ópticas.

No estudo de nossos espectros de absorção óptica utilizamos estas análises para obter experimentalmente o “gap” de energia do PPP e do PPV. Comparamos nossos resultados com resultados teóricos que obtivemos com diferentes métodos e, também, com outros resultados experimentais encontrados na literatura.

6.2.3 – Absorção óptica do PPP

O espectro de absorção óptica do filme de PPP descrito no Capítulo 5 é apresentado na Figura 6.62. Este espectro apresenta uma absorção máxima em 3,9 eV que se compara ao valor de 3,87 eV, resultado experimental para a absorção máxima obtido na literatura (Figura 6.63) [107].

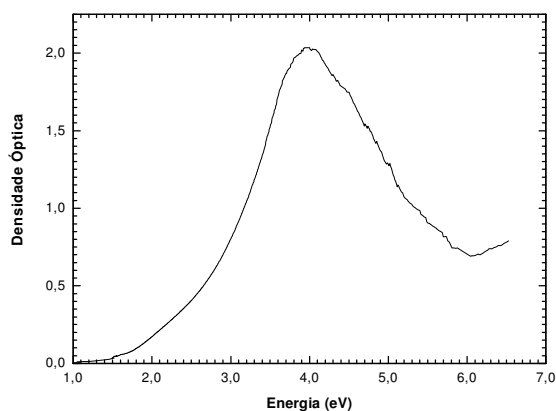


Figura 6.62: Espectro de absorção óptica do filme de PPP em 300K.

Outros autores [9], obtiveram valores entre 3,26 e 3,17 eV para a absorção máxima e um “ombro” entre 2,92 eV e 2,82 eV para filmes finos de PPP depositados em lâminas condutoras. Esta discrepância que ocorre entre os valores experimentais para o máximo de absorção pode ser interpretada como sendo devida a diferentes distribuições de comprimentos de conjugação entre as cadeias, e dos pesos moleculares das amostras. Outros fatores que também podem justificar as diferenças entre os espectros de absorção óptica, são os defeitos estruturais e a oxidação parcial das amostras [9].

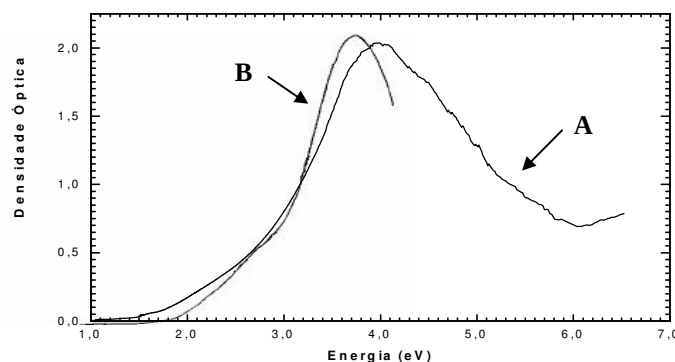
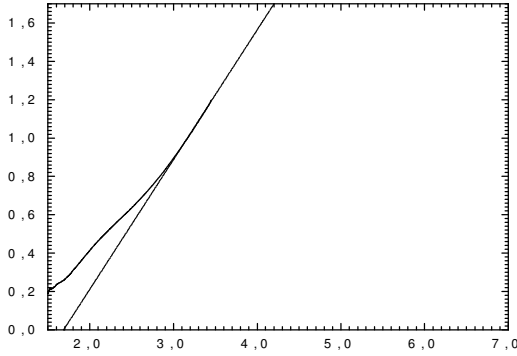


Figura 6.63: Comparação entre os espectros experimentais de absorção óptica do PPP: A) medida que realizamos. B) medida em um filme de PPP depositado por processo eletroquímico em ITO [103].

Em nossos cálculos, utilizando o método LAPW, obtivemos para o PPP, no grupo espacial Pbam, um “gap” de energia indireto, ΓY , 0,2 eV maior do que o “gap” de energia direto $\Gamma \Gamma$. Para analisar o espectro de absorção óptica experimental do PPP examinamos as dependências de $\alpha^{1/2}$ e α^3 com a energia do fóton (Figura 6.64).



Na Figura 6.64a há um comportamento linear entre $\alpha^{1/2}$ e a energia E , no intervalo de 3,0 a 3,6 eV. Ajustando uma reta neste intervalo, obtemos um valor de energia igual a 1,68 eV para $\alpha^{1/2} = 0$. Este valor de energia deve ser atribuído a um “gap” indireto no PPP. Por outro lado, na Figura 6.64b, observamos que há um relacionamento linear entre α^3 e a energia E no intervalo de 3,35 a 3,45 eV. Ajustando uma reta neste intervalo, obtemos um valor de energia igual a 3,26 eV para $\alpha^3 = 0$. Este valor deve ser atribuído a um “gap” direto do PPP. Comparando os resultados experimentais, observamos que há uma diferença de energia de 1,55 eV entre o “gap” de energia direto e o indireto. Este resultado está em desacordo quando comparado com o valor de 0,2 eV obtido com o LAPW. Comparando nosso espectro de absorção óptica

a outro obtido na literatura (Figura 6.63), observamos que o pico de absorção da amostra que utilizamos apresenta uma largura média de cerca de 2,0 eV, ao passo que o espectro obtido da literatura [107] possui uma largura média menor que 1,0 eV. Um pico de absorção óptica muito largo, como obtivemos em nossas medidas, é característico de amostras que apresentam defeitos, por exemplo, grande desordem, variado comprimento de conjugação das cadeias poliméricas alto grau de impurezas introduzidas durante o processo de polimerização e defeitos estruturais nas cadeias. Assim, inferimos que a amostra de PPP que utilizamos para a medida de absorção óptica não apresenta qualidade.

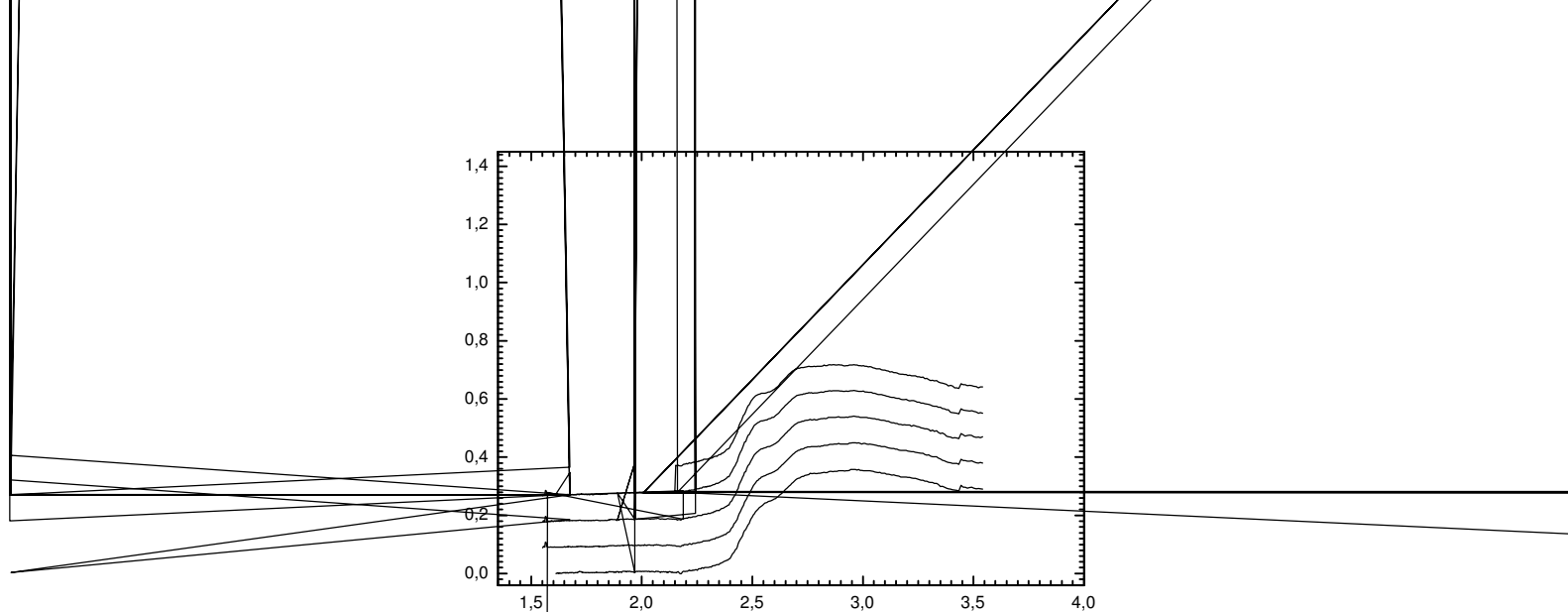
A diferença de 0,2 eV obtida teoricamente entre os “gaps” de energia direto e indireto do PPP é relativamente pequena. Neste caso, é de se esperar que qualquer alteração que ocorra no sistema, possa provocar alterações no “gap” de energia. Por outro lado, a ausência aparente de um ombro ou pico de absorção óptica, caracterizando um “gap” de energia indireto no espectro de absorção óptica experimental, pode indicar que durante o processo de absorção, a maior parte das cadeias poliméricas da amostra esta absorvendo diretamente, enquanto que o restante das cadeias absorve indiretamente. Isto faz com que o espectro de absorção óptica não apresente características de “gap” de energia indireto (Figura 6.62).

Desta forma, adotamos para o “gap” de energia direto de nossa amostra de PPP, o valor 3,26 eV.

As comparações entre o espectro de absorção óptica medido e os espectros teóricos obtidos pelos métodos LAPW e EHCO (Figuras 6.23b e 6.24b) apresentam uma concordância razoável, na energia do “gap”, 2,98 eV e 3,3 eV, respectivamente.

6.2.4 – Absorção óptica e fotoluminescência do PPV

Na Figura 6.65, apresentamos os espectros de absorção óptica e fotoluminescência do PPV em diferentes temperaturas. Os espectros foram deslocados verticalmente para uma melhor análise dos resultados. Em baixas temperaturas, os espectros de absorção exibem picos vibrônicos mais bem definidos, localizados próximos à extremidade da banda. Com o aumento da temperatura, estes picos tornam-se largos devido a desordem estrutural induzida pela temperatura. O mesmo comportamento é observado nos espectros de fotoluminescência.



(a)

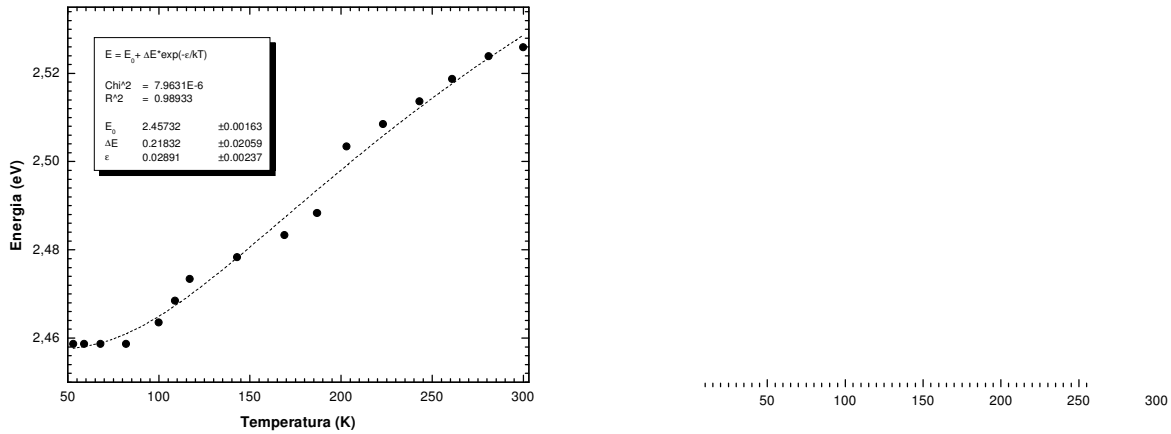
(b)

Figura 6.65: Espectro de absorção óptica (a) e fotoluminescência (b) do filme de PPV em diferentes temperaturas. Os espectros foram deslocados verticalmente em relação à curva de mais alta temperatura.

A largura do GE medida pela energia do pico de zero-fónon, em que as transições entre a banda de valência e a banda de condução são verticais e, então, não há emissão de fónons quando um elétron decai, foi obtida pela derivada segunda dos espectros de absorção óptica e fotoluminescência nas diferentes temperaturas (Figura 6.65). Nesta figura, observamos que tanto na absorção óptica quanto na

fotoluminescência, há uma dependência da energia do pico zero-fónon com a temperatura. Esta dependência proporciona um “red-shift” nos picos de absorção óptica e de fotoluminescência devido à diminuição do GE ocorrida com a redução da temperatura.

Na Figura 6.66 observamos que em baixas temperaturas a posição do pico de zero-fónon permaneceu constante até cerca de 80 K, na absorção óptica, e até 60 K na fotoluminescência. Acima destas temperaturas, é observado um “blue-shift”. Para Pichler *et al.* [98], em suas medidas de absorção óptica e fotoluminescência, as posições destes picos permaneceram constantes em baixas temperaturas, até cerca de 50 a 60 K, respectivamente. Eles atribuíram este “blue-shift” à elevação da temperatura que proporciona um aumento dos modos torcionais que atuam nas cadeias poliméricas, diminuindo a coplanaridade dos anéis de fenil ao longo da cadeia.



Nas inserções da Figura 6.66 apresentamos os ajustes de Arrhenius para a variação do pico de zero-fónon do PPV, em função da temperatura. Deste ajuste, o valor de $\Delta E = 0,218$ eV encontrado na absorção óptica, é maior do que $\Delta E = 0,179$ eV encontrado na fotoluminescência. Da equação 6.10, pode ser observado que para maiores valores de ΔE na absorção óptica, devemos ter menores valores para $n_0 e^{\frac{\epsilon}{kT}}$ pois, o valor de Δ , que depende do material polimérico, é o mesmo tanto na emissão quanto na absorção. Desta forma, concluímos que os menores comprimentos de conjugação são os que participam efetivamente na absorção óptica. Para a energia ϵ ,

(equação 6.10), o valor 0,029 eV, obtido na absorção óptica, é maior do que o da fotoluminescência, 0,028 eV. Esta é a energia necessária para efetivar mudanças na conformação das cadeias poliméricas. De acordo com Oliveira *et al.*[104], pode-se supor que é mais fácil reduzir o comprimento de conjugação, produzindo desordem térmica em um segmento de alto comprimento de conjugação (fotoluminescência), do que em um segmento com baixo comprimento de conjugação (absorção óptica), em que os elétrons já estão mais localizados. Assim, na absorção óptica podemos ter uma predominância de pequenos comprimentos de conjugação e, então, obter um maior valor para ε .

O PPV é um material que possui GE direto. Para a análise do GE óptico do PPV, obtido de seu espectro de absorção óptica, procedemos da mesma forma que no caso do PPP. Obtivemos um espectro da dependência de α^2 com a energia do fóton (E) (Figura 6.67). Um relacionamento linear entre α^2 e a energia (E) foi observado no intervalo de 2,44 eV a 2,55 eV. Para obtermos seu GE óptico, tomamos a dependência linear de $\alpha^2(E)$ e procuramos a energia para a qual $\alpha^2(E) = 0$ (Figura 6.67).

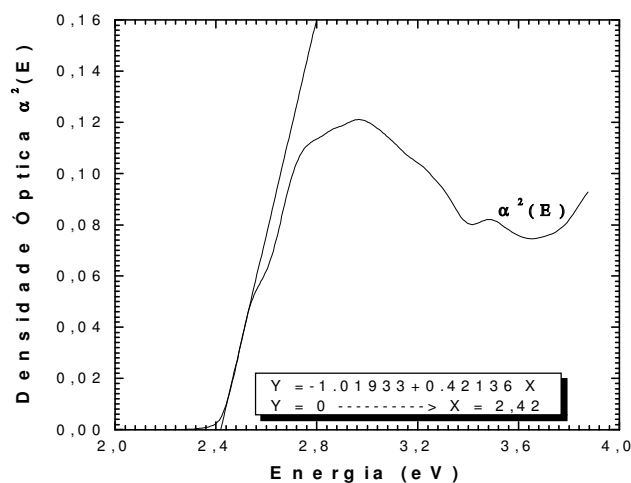


Figura 6.67: Dependência da densidade óptica α^2 com a energia E para o “gap” direto do PPV a 300 K.

Neste ajuste, extrapolando a extremidade da banda de absorção, obtivemos um GE de 2,42 eV. Este valor está em concordância com o GE obtido pelo ajuste de Arrhenius na absorção óptica (Figura 6.66) sendo cerca de 1 % menor. Comparando o GE de 2,42 eV obtido em nosso espectro de absorção óptica experimental (inserção da figura 6.66) com os GE teóricos de 2,07 eV e 2,28 eV obtidos com os métodos LAPW e EHCO, respectivamente, obtemos uma diferença de cerca de 5 %, entre o GE

experimental e o calculado pelo EHMO. Para o LAPW esta diferença é maior, cerca de 16 %. Bradley *et al.* [108] obtiveram com medidas de absorção óptica do PPV, a 300 K, um GE de 2,58 eV (Figura 6.68). Nosso resultado é cerca de 6 % menor.

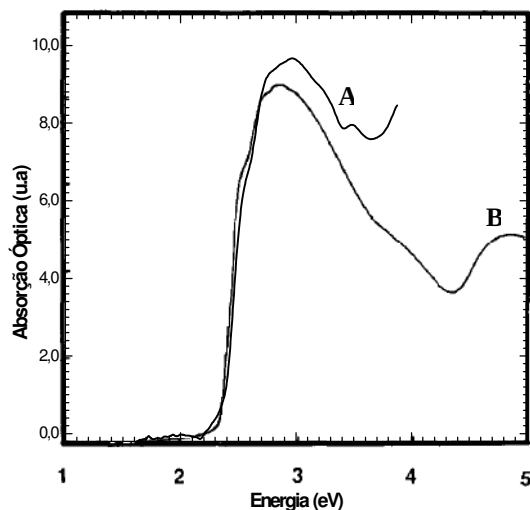


Figura 6.68: Comparação entre os espectros experimentais de absorção óptica do PPV: A) medida que realizamos. B) medida em um filme de PPV sintetizado por “spin-coating” em substrato de vidro [104].

Na Figura 6.69 apresentamos o “Stokes-shift” de nossas medidas do PPV em 300 K. Obtivemos um valor de 0,118 eV calculado pela diferença entre a mais alta energia de emissão na fotoluminescência e a mais baixa energia de absorção do espectro de absorção óptica. De análises mais detalhadas do “Stokes-shift” podem ser obtidas informações sobre os fónons que se acoplam às transições eletrônicas. Alguns autores [109,110] atribuem este “Stokes-shift” à difusão espectral de estados fotoexcitados em pequenos seguimentos de cadeias conjugadas com menores energias.

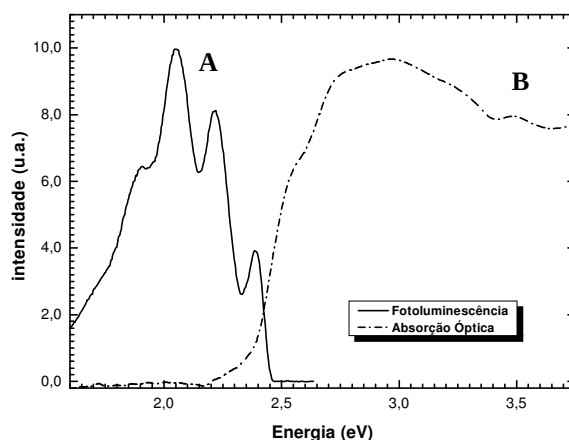
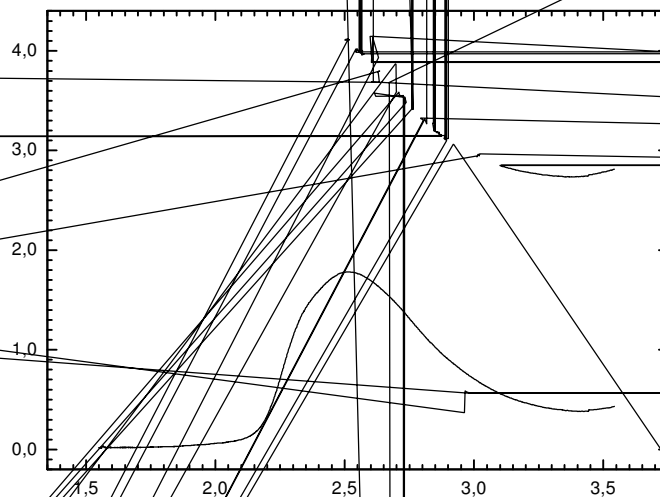


Figura 6.69: “Stokes-Shift” do PPV em 300 K: (A) fotoluminescência e (B) Absorção óptica.

6.2.5 – Absorção óptica e fotoluminescência do MEH-PPV

Na Figura 6.70, apresentamos os espectros de absorção óptica e fotoluminescência do MEH-PPV, em substrato de vidro, medidos em várias temperaturas.



(a)

(b)

Figura 6.70: Espectro de absorção óptica (a) e espectro de fotoluminescência (b) do filme de MEH-PPV em diferentes temperaturas. Os espectros foram deslocados verticalmente em relação à curva de mais alta temperatura.

Em baixas temperaturas, a absorção óptica do MEH-PPV apresenta um “ombro” em 2,23 eV relacionado ao pico de zero-fónon seguido por um pico de absorção máxima em 2,47 eV. Em altas temperaturas, a ausência “aparente” do pico de zero-fónon na absorção óptica pode estar relacionada à desordem estrutural das cadeias poliméricas devida ao aumento da temperatura. No espectro de fotoluminescência (Figura 6.70 b) a desordem estrutural das cadeias poliméricas é observada à medida que a temperatura aumenta, pois o pico de zero-fónon torna-se mais largo para altas temperaturas. Em torno de 1,86 eV, temos uma banda vibrônica larga em que fónons estão envolvidos.

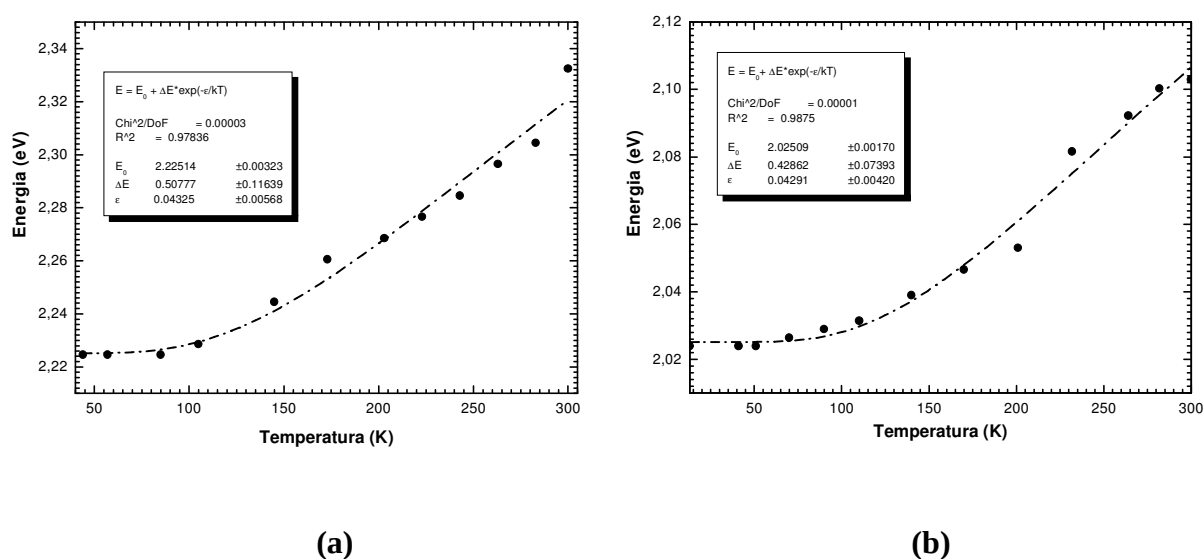


Figura 6.71: Variação da energia do pico de zero-fónon do MEH- PPV em função da temperatura juntamente com o ajuste de Arrhenius: (a) absorção e (b) fotoluminescência.

O comportamento do GE óptico do MEH-PPV medido pela variação da energia do pico de zero-fónon foi obtido a partir da derivada segunda dos espectros de absorção óptica e fotoluminescência nas diferentes temperaturas (Figura 6.71a) e 6.71b)). Do ajuste de Arrhenius de nossas medidas, obtivemos os valores para o GE medidos na absorção óptica e fotoluminescência de 2,23 eV e 2,03 eV, respectivamente. Estes valores apresentam um “Stokes-shift” de 0,20 eV em 300 K (Figura 6.72). Gettinger *et al.* [102], com medidas de absorção óptica em amostras de MEH-PPV, sintetizadas a partir de uma solução em que o solvente orgânico foi o xileno, obtiveram um “Stokes-shift” de 0,31 eV. A diferença apresentada entre os dois resultados pode estar

relacionada com a diferença entre os solventes usados na síntese das amostras, pois em nossas amostras o solvente utilizado foi o clorofórmio.

Para os parâmetros que caracterizam as propriedades conformacionais das cadeias poliméricas, contidas nas amostras de MEH-PPV, obtivemos, do ajuste de Arrhenius (Figura 6.71), um ΔE de 0,51 eV para a absorção óptica e 0,43 eV para a fotoluminescência. Para a energia ε , 0,0432 eV e 0,0429 eV foram obtidos para a absorção óptica e fotoluminescência, respectivamente. Tanto os valores de ΔE , quanto os de ε indicam, da mesma forma que no PPV, que, nas amostras de MEH-PPV, são os segmentos com os menores comprimentos de conjugação que participam do processo de absorção óptica. A menor energia necessária para efetuar mudanças conformacionais nas cadeias poliméricas, ε , é obtida na fotoluminescência. No processo de fotoluminescência os segmentos com maior comprimento de conjugação são os que efetivamente participam deste processo e por possuírem maior comprimento de conjugação, requerem menor energia para que sofram mudanças em sua conformação.

Na figura 6.71, a energia relativa ao pico de zero-fónon permanece constante em baixas temperaturas até cerca de 60 K tanto para a absorção óptica quanto para a fotoluminescência. Acima desta temperatura, um “blue-shift”, possivelmente proporcionado pelos modos torcionais, é observado da mesma forma que no PPV.

Comparando o GE do MEH-PPV, obtido pelo ajuste de Arrhenius, ao GE de 2,10 eV, calculado pelo EHCO, obtemos diminuição de cerca de 6% do GE calculado.

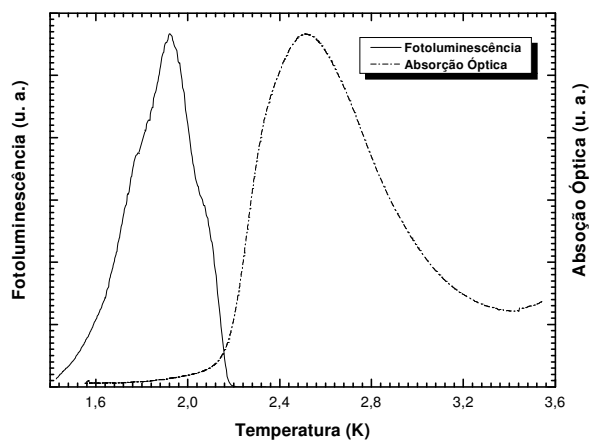


Figura 6.72: “Stokes-shift” do MEH-PPV em 300K

6.2.6 – Absorção óptica e fotoluminescência do BEH-PPV

Medidas de absorção óptica e PL em diferentes temperaturas do BEH-PPV em substrato de vidro são apresentadas na Figura 6.73. Na Figura 6.73a, a absorção óptica

é referente a uma amostra preparada no LPSO. Na Figura 6.73b, a absorção óptica refere-se à amostra preparada no Departamento de Física do ICEX-UFMG. Nestas figuras, o pico de zero-fónon, bem como as bandas vibrônicas, tornam-se mais largas com o aumento da temperatura.

Na absorção óptica da amostra do LPSO (Figura 6.73a) o pico de maior intensidade, em 2,36 eV, a 59 K, refere-se à segunda banda, ao passo que, nas amostras preparadas no Departamento de Física, o pico de zero-fónon, em 2,14 eV a 33 K, refere-se a primeira banda.

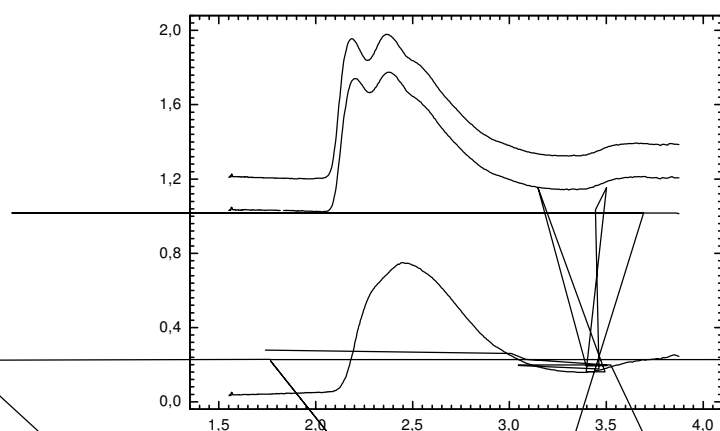


Figura 6.73: Espectro de absorção óptica: (a) sintetizado no LPSO e (b) sintetizado no Departamento de Física - UFMG. (c) espectro de fotoluminescência em diferentes temperaturas do filme de BEH-PPV sintetizado no LPSO. Os espectros foram deslocados verticalmente em relação a curva de mais alta temperatura.

Esta diferença entre as absorções ópticas destas amostras pode decorrer de fatores tais como: i) o tipo do solvente utilizado para a solução polimérica nos filmes; ii) processo de preparação dos filmes finos; iii) defeitos estruturais ocorridos pela incorporação de grupos carbonila nos filmes durante o processo de síntese.

Na fotoluminescência, a redução da temperatura proporcionou a separação da segunda banda vibrônica em dois picos. Segundo Oliveira *et al.* [104], isto é devido à recombinação, via processo de espalhamento por diferentes modos de fónons. Em baixas temperaturas, a energia do pico de zero-fónon é constantes até cerca de 50 K na fotoluminescência. Acima destas temperaturas, um “blue-shift” é observado como no PPV e MEH-PPV.

Nas amostras de BEH-PPV utilizadas, a rápida evolução e a diminuição da largura média do pico de zero-fonôn com a redução da temperatura (Figura 6.73c), indicam amostras de qualidade.

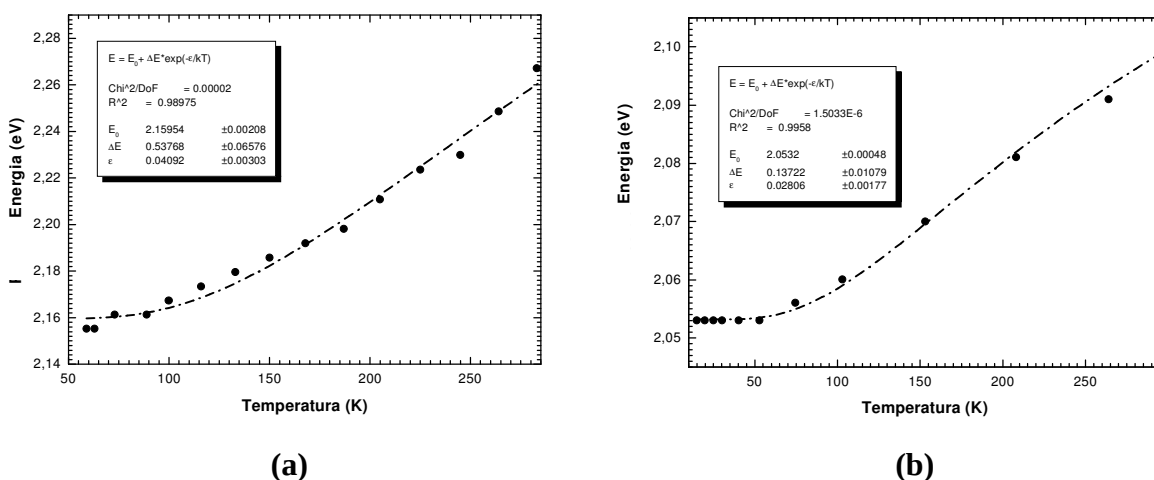


Figura 6.74: Variação da energia do pico de zero-fónon do BEH- PPV na amostra do LPSO em função da temperatura: (a) absorção e (b) fotoluminescência.

A dependência da energia do pico de zero-fónon com a temperatura obtida da derivada segunda dos espectros de absorção e fotoluminescência é apresentada na Figura 6.74. Esta dependência da energia do pico de zero-fónon, com a energia, indica que o GE do BEH-PPV é alterado pela variação da temperatura tornando-se menor para baixas temperaturas. Do ajuste de Arrhenius (Figura 6.74) obtivemos os valores de $\Delta E = 0,537$ eV para a absorção e $\Delta E = 0,137$ eV para a fotoluminescência. Destes valores, podemos inferir que há mais segmentos com maiores comprimentos de conjugação participando da fotoluminescência do que da absorção óptica. Os valores de ϵ , 0,041 eV e 0,028 eV, foram obtidos para a absorção e fotoluminescência,

respectivamente. Destes valores podemos estimar que a energia necessária para efetivar mudanças na conformação das cadeias poliméricas é maior para a absorção óptica do que para a fotoluminescência pois, são os maiores comprimentos de conjugação que participam da fotoluminescência. Comparando os parâmetros de ajuste da curva de Arrhenius da amostra do LPSO (Figura 6.74a) com os parâmetros obtidos nas amostras preparadas no Departamento de Física, (Figura 6.75), obtivemos uma redução de cerca de 30,0 % no ΔE e 9,8 % para o ϵ , e 0,9% para o GE .

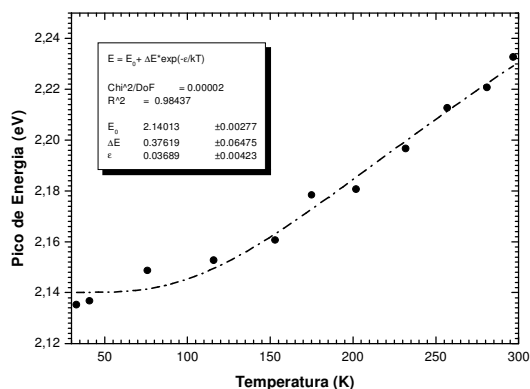


Figura 6.75: Variação da energia do pico de zero-fónon do BEH- PPV na amostra Departamento de Física em função da temperatura.

Entre a energia do pico de zero-fónon da absorção óptica e da fotoluminescência, um “Stokes-shift” de 0,11 eV foi encontrado (Figura 6.76). Comparando nosso resultado ao obtido por Gettinger *et. al* [102], de 0,24 eV, observamos que esta diferença de 0,13 eV pode ser devida a diferentes processos de síntese e polimerização das amostras.

Entre nossos resultados teórico e experimentais, observamos que o GE de 1,99 eV calculado é menor em cerca de 8,5 % do que o GE obtido nas medidas de absorção óptica na amostra do LPSO e 7,5 % na amostra preparada no Departamento de Física.

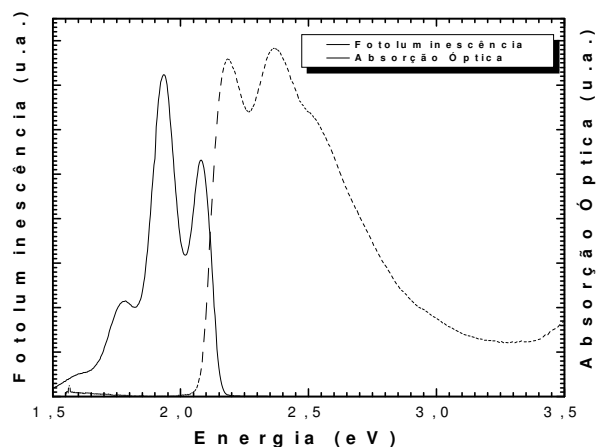


Figura 6.76: “Stokes-Shift” do BEH-PPV em 59K para a amostra do LPSO.

Esta diferença apresentada no GE entre as amostras sintetizadas nos diferentes laboratórios indicam que tanto os processos de síntese das amostras quanto os solventes orgânicos utilizados nas soluções poliméricas alteram as propriedades ópticas, estruturais e eletrônicas destes polímeros semicondutores.

Capítulo 7

Considerações Finais

Neste capítulo, reunimos os principais resultados e conclusões que decorrem de nosso trabalho.

- O espectro de absorção óptica experimental do PPP, a 300 K, apresenta um máximo em 3,90 eV e fornece um “gap” de energia direto de 3,26 eV.
- Os espectros de absorção óptica experimentais do PPV, MEH-PPV e BEH-PPV, a 300 K, apresentam máximos em 3,0 eV, 2,50 eV e 2,40 eV e fornecem “gaps” de energia diretos de 2,42 eV, 2,23 eV e 2,16 eV, respectivamente.
- As energias dos picos de zero-fônon do PPV, MEH-PPV e BEH-PPV, tanto nos espectros de absorção óptica quanto nos espectros de fotoluminescência, aumentam com a temperatura. Pode ser interpretado que a elevação da temperatura provoca um aumento na população dos modos de torção que, diminuem a coplanaridade dos anéis de fenil ao longo da cadeia polimérica, aumentando o “gap” de energia.
- As energias necessárias para provocar mudanças conformacionais nas cadeias poliméricas obtidas dos resultados experimentais do PPV, MEH-PPV e BEH-PPV são de cerca de 28 meV, 43 meV e 41 meV, respectivamente.

- A diferença entre a mais alta energia de emissão e a mais baixa de absorção (“Stokes-shifts”) é cerca de 118 meV, 200 meV e 107 meV para o PPV, MEH-PPV e BEH-PPV, respectivamente.
- Os resultados experimentais fornecidos pelas medidas de absorção óptica do PPP caracterizam uma amostra que não apresenta boa qualidade, ou seja, deve apresentar defeitos estruturais em suas cadeias poliméricas, bem como grande diversidade de comprimentos de conjugação, desordem interna e impurezas. Isto faz com que o pico de absorção seja bastante largo.
- A diferença entre os valores experimentais e teóricos dos “gaps” de energia para o PPP é cerca de 50% para o método LAPW e 1% para o EHCO; para o PPV, 16% (LAPW), 1% (EHCO); para o MEH-PPV, 6% (EHCO) e BEH-PPV, 8% (EHCO). A concordância entre os resultados teóricos e experimentais é boa. Em geral, para outros sistemas, o “gap” de energia fornecido pelo cálculo com o método LAPW é a metade do “gap” de energia experimental. Para o cálculo com o método EHCO esta pequena diferença é devido a sua boa parametrização.
- A conformação mais estável do oligômero de PPP, o bifenil, foi encontrada em $\theta = 38,80^\circ$ para o cálculo HF e $28,90^\circ$ para o cálculo EHMO. No estado cristalino, os valores obtidos foram de $23,46^\circ$ para o cálculo EHCO e $28,14^\circ$ para o cálculo LAPW.
- Para o monômero de PPV, o *trans*-estilbeno, a conformação mais estável foi obtida para $\theta = 19,7^\circ$ para o cálculo HF e $16,9$ para o cálculo EHMO. No estado cristalino, a conformação mais estável foi obtida em 0° .
- O comprimento de ligação C1-C12, que liga os anéis de fenil, no bifenil, está relacionado com θ . O maior comprimento desta ligação é para $\theta = 0^\circ$, correspondendo aos átomos de hidrogênio ortho dos anéis de fenil estarem mais próximos um do outro e, conseqüentemente, com maior repulsão entre eles.

- Para o monômero de PPV, na conformação planar, as distâncias H11-H14 e H16-H22, entre o grupo vinil e o anel de fenil, são menores cerca de 11% em comparação ao dobro do raio de van der Waals do átomo de hidrogênio. Isto ocasiona uma repulsão entre os átomos de hidrogênio conduzindo a ângulos relativamente grandes entre o grupo vinil e o anel de fenil (C1-C12-C13) e entre o anel de fenil e a ligação fenil-vinil (C2-C1-C12).
- PI do monômero de BEH-PPV é menor cerca de 9,5 % no cálculo HF e 10 % no cálculo EHMO quando comparado ao PPV. Já para o MEH-PPV, o PI apresenta-se menor, cerca de 8,7 % e 9,2% para ambos os cálculos, respectivamente.
- A introdução de cadeias laterais alcoxi no PPV, conduz, nos cálculos HF, a uma diminuição de cerca de 5% no GE tanto do monômero de MEH-PPV quanto no do BEH-PPV.
- No monômero de PPV, os picos de absorção óptica obtidos em 7,81 eV com o cálculo HF e 4,52 eV com o cálculo EHMO, apresentam um “shift” com a adição das cadeias laterais alcoxi. O maior “red-shift” foi observado no BEH-PPV utilizando o método EHMO.
- No cálculo HF, o PI e o GE do bifenil aumentam cerca de 13 % e 16 % da conformação planar para a perpendicular, respectivamente. No cálculo EHMO este aumento é cerca de 3 % e 22 %.
- No *trans*-estilbeno, com o método HF, o PI e o GE aumentaram cerca de 4% e 20% da conformação planar para a perpendicular e 17 % e 33 % no EHMO. Para a LBV, houve uma diminuição de 5% e 3 % para ambos os métodos, respectivamente.
- Tanto no bifenil quanto no *trans*-estilbeno, o HOMO e o LUMO apresentam um caráter totalmente ligante na conformação planar. Na conformação de energia mínima, há uma mistura de contribuições dos orbitais σ e π .

- As bandas de energia próximas ao nível de Fermi, tanto no MEH-PPV quanto no BEH-PPV, apresentam um caráter de simetria π dos átomos de carbono e oxigênio. Para as energias mais baixas, o caráter das bandas de energia é σ , proveniente dos orbitais s dos átomos de oxigênio.
- A presença dos grupos alcoxi proporciona um efeito de desestabilização sobre as bandas de energia mais alta ocupadas da banda de valência, devido à interação antiligante entre os átomos de carbono do anel de fenil e o átomo de oxigênio do grupo alcoxi. Estas bandas de energia π apresentam contribuições semelhantes do anel de fenil e do grupo vinil e são totalmente deslocalizadas ao longo de toda a cadeia polimérica.
- As propriedades eletrônicas do PPV são alteradas quando cadeias laterais são introduzidas em sua estrutura molecular. As propriedades eletrônicas do PPV, MEH-PPV e BEH-PPV obtidas pelos cálculos com o EHCO nos fornece uma diminuição no PI de cerca de 4 % quando comparados o PPV, o MEH-PPV e o BEH-PPV.
- Do PPV para o MEH-PPV, a largura da banda de valência e de condução diminui cerca de 49% e 15%, respectivamente nos cálculos com o EHCO. Entre o PPV e BEH-PPV a diminuição da largura destas bandas passa para 68% e 22%.
- Nos espectros de absorção óptica do MEH-PPV e do BEH-PPV, as cadeias laterais introduzem um pico de energia em torno de 4,2 eV.
- O pico em 4,2 eV introduzido pelas cadeias laterais é descrito pelas excitações ópticas $l \rightarrow d^*/d \rightarrow l^*$ que podem ocorrer devido à quebra de simetria induzida pelas cadeias laterais.
- Nos espectros de absorção óptica do PPV, MEH-PPV e BEH-PPV calculados pelo EHCO, ocorre um “red-shift” de cerca de 0,18 eV do PPV para o MEH-PPV e 0,29 eV do PPV para o BEH-PPV.

- O ângulo de torção θ obtido entre o grupo vinil e o anel de fenil nos derivados de PPV foi 0° . Em parte, esta coplanaridade pode ser explicada pela formação de pontes de hidrogênio entre os átomos de oxigênio do grupo alcoxi e os átomos de hidrogênio do grupo vinil que favorecem uma estrutura mais estável na conformação planar.
- Na DOS, os derivados do PPV apresentam níveis de energia mais profundos que o PPV. Estes níveis de energia estão relacionados aos orbitais $2s$ dos átomos de oxigênio que apresentam energias mais baixas do que os orbitais $2s$ dos átomos de carbono.
- A maior contribuição do orbital atômico p_z para os autovetores HOMO do MEH-PPV e BEH-PPV é do átomo de carbono C6 que está ligado ao átomo de oxigênio do grupo alcoxi. Para o LUMO, a maior contribuição é do átomo de carbono C1 que está ligado ao grupo vinil.
- Tanto no cálculo HF quanto no cálculo EHCO, a variação de θ de 0° para 90° proporciona um “shift” para o azul, na transição óptica do bifenil e do *trans*-estilbeno e a intensidade do “oscillator strength” diminui cerca de 75%.
- A COOP da ligação C1-C12 que liga os anéis de fenil no PPP, e o anel de fenil ao grupo vinil no PPV, apresenta características que são predominantemente ligantes na banda de valência e antiligantes na banda de condução.
- O par de átomos de hidrogênio H7-H22 do PPP, localizados na posição *orto* dos anéis de fenil, na conformação planar, apresenta contribuições ligantes e antiligantes na banda valência. Em 90° as contribuições são nulas.
- No PPP, uma dispersão nas bandas de energia de 0,5 eV ao longo da direção Γ - X, indica a existência de interações entre as cadeias poliméricas.
- As características das bandas de energia são alteradas conforme uma função cosseno do ângulo de torção, tanto nos cálculos com o LAPW quanto com o EHCO.

- Uma anisotropia óptica média de 2,4 e 3,34 foram obtidas para o PPP e o PPV, respectivamente, com o método LAPW. Estes valores são menores, em cerca de 42 % e 20 % respectivamente, que a anisotropia do *trans*-poliacetileno que é um material que apresenta alta anisotropia.
- No PPP, as bandas de energia que estão no plano $\Gamma \rightarrow X \rightarrow S \rightarrow Y \rightarrow \Gamma$ da zona de Brillouin perpendicular ao eixo da cadeia, possuem pouca dispersão e originam uma alta densidade de transições HOMO $\rightarrow$ LUMO com energias em torno de 1,8 eV.

Os métodos de Química Teórica e Física do Estado Sólido utilizados em nossos cálculos nos possibilitaram fazer um estudo detalhado das propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas dos polímeros semicondutores tanto nas abordagens semiempírica quanto “ab initio”. Com o método HF foi possível a realização de cálculos moleculares para todos os polímeros a nível “ab initio”. Com este método, usando base mínima, foi necessário um tempo computacional maior quando comparado ao método EHMO. Os resultados obtidos estão próximos do valor experimental e melhoram ainda mais se utilizarmos uma maior sofisticação da base de funções. O método EHMO, um método simples e semiempírico, é capaz de fornecer resultados qualitativos satisfatórios, consumindo um tempo de cálculo menor que do método HF. Esse método, em decorrência de sua boa parametrização, nos forneceu resultados que se compararam bem aos resultados de métodos “ab initio” e aos resultados experimentais. Por outro lado, os resultados das propriedades para as quais este método não está parametrizado, não é bom, apresenta discrepâncias. Os métodos EHCO e LAPW são métodos para cálculo no estado sólido; o LAPW, como o HF, consumiu maior tempo computacional que o EHCO, por ser um método “ab initio”. Para ambos os métodos as propriedades estudadas estão condizentes com os resultados teóricos encontrados na literatura e com os resultados experimentais que obtivemos.

Verificamos assim, de maneira geral, que as propriedades essenciais dos polímeros semicondutores, do ponto de vista teórico foram bem descritas tanto por métodos sofisticados, de primeiros princípios, quanto por métodos simples, semiempírico. Na conjugação dos métodos “ab initio” e semiempíricos, observamos que é possível descrever, com precisão, as características destes materiais com métodos

simples, semiempíricos que muitas vezes são fornecidos em pacotes de domínio público.

No que tange o lado experimental, constatamos que as observações que tivemos dentro de um laboratório, o acompanhamento do dia-a-dia de um experimental, e o colocar a “mão na massa” no laboratório contribuíram para complementar nossa formação profissional e enfatizar o caráter multidisciplinar adotado pelo curso de Pós-Graduação Multidisciplinar em Física, Química e Neurociência da UFSJ. Esta atividade experimental serviu-nos, também, para a comparação entre os resultados experimentais e teóricos que obtivemos. Esperamos que sejam úteis na interpretação de resultados futuros e na busca de novos materiais e novas tecnologias.

Referências Bibliográficas

- [1] Kungl. Vetenskapsakademien The Royal Swedish Academy of Sciences “*The 2000 Nobel Prize in Chemistry*”, Information for the Public, (2000).(<http://www.kva.se>)
- [2] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burn, A. B. Holmes. *Nature* **347**, 539 (1990).
- [3] R. H. Friend R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Brédas, M. Lögdlund, W. R. Salaneck, *Nature* **397**, 121 (1999).
- [4] A. Köhler, D. A. dos Santos, D. Beljonne, Z. Shuai, J. L. Brédas, A. B. Holmes, A. Kraus, K. Müllen, R. H. Friend, *Nature* **392**, 903 (1998).
- [5] J. Foresman, A. Frisch, “*Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods - A guide to using Gaussian*”, Gaussian, Inc. (1993) USA.
- [6] M. Brandle, R. Rytz, G. Calzaferri, “*BICON-CEDiT Extended-Hückel Band Structure and Crystal Eletronic Dipole induced Transitions Calculations*”, University of Bern, (1997) Switzerland.
- [7] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S. B. Trickey, *Comput. Phys. Commun.* **59**, 399 (1990).
- [8] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **578**, (1977).
- [9] H. S. Nalva, “*Handbook of Organic Conduitive Molecules and Polymers*”, John Wiley & Sons, (1997) New York.
- [10] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr. Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1098 (1977).
- [11] A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.* **125**, 11 (2002).
- [12] A. J. Heeger, *Synth. Met.* **125**, 23 (2001).
- [13] T. W. Hagler, K. Pakbaz, K. F. Voss, A. J. Heeger, *Phys. Rev.* **B44**, 8652 (1991).
- [14] D. D. C. Bradley *J. Phys. D: Appl. Phys.* **20**, 1389 (1987).
- [15] R. H. Friend, D. D. C. Bradley, T. D. Townsend, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **20**, 1367 (1987).
- [16] http://terravista.pt/nazare/1_077/fulereno/html

- [17] W. P. Su, J. R. Schrieffer, A. J. Heeger, Phys. Rev. Lett. **42**, 1698 (1979).
- [18] W. P. Su, J. R. Schrieffer, A. J. Heeger, Phys. Rev. **B22**, 2099 (1980).
- [19] A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer, W. P. Su, Rev. Mod. Phys., **60** 781 (1988).
- [20] N. Kirova. S. Brazovskii, A. R. Bishop, Synth. Met., **100**, 29 (1999).
- [21] J. L. Brédas, R. R. Chance, R. Silbery, Phys. Rev. **B26**, 5843 (1982).
- [22] J. L. Brédas, J. Chem. Phys., **82**, 3808 (1985).
- [23] J. M. Shaw, P. F. Seidler, IBM J. Res. & Dev., **45**, 3 (2001).
- [24] H. J. Brouwer, A. Hilberer, V. V. Krasnikov, M. Werts, J. Wildeman, G. Hadziioannou, Synth. Met., **84**, 881 (1997).
- [25] D. Braun, A. J. Heeger, Appl Phys. Lett., **58**, 1982 (1991).
- [26] G. Hadziioannou, P. F. van Hutten, in “*Semiconducting Polymers*”, edited by G. Hadziioannou and P. F. van Hutten Wiley-VCH (2000), New York.
- [27] http://www.inapg.inra.fr/ens_rech/siab/asteq/elba/lb_tech.htm
- [28] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, 3rd ed. Allyn and Bacon, Boston (1993).
- [29] W. L. Hehre, L. Random, P. V. R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley & Sons, (1986), New York.
- [30] http://www.chemkeys.com/bra/md/tdqq_4/metlca_1.
- [31] R. O. Jones, O. Gunnarsson, Rev. Mod. Phys. **61**, 689 (1989).
- [32] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B **136**, 864 (1964).
- [33] W. Kohn, J. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [34] J. F. Janak, Phys. Rev. B **18**, 7165 (1978).
- [35] J. P. Perdew, R. G. Parr, M. Levy, J. L. Balduz, Phys. Rev. Lett. **49**, 1691 (1982).
- [36] M. Levy, J. P. Perdew, V. Sahni, Phys. Rev. A **30**, 2745 (1984).
- [37] E. Wimmer, “*Density Functional Theory for Solids, Surfaces, and Molecules: From Energy Bands to Molecular Bonds*”, in “*Density Functional Methods in Chemistry*”, Edited by L. K. Labanowski, J. W. Aldzelm, p. 7, Springer-Verlag, (1991), New York.

- [38] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S. B. Trickey, *Comp. Phys. Comm.* **59**, 399 (1990).
- [39] R. Del Sole, R. Girlanda, *Phys. Rev. B* **48**, 11789 (1993).
- [40] J. Ashkenazi, J. W. E. Pickett, B. M. Klein, H. Krakauer, C. S. Wang, *Synth. Met.* **21**, 301 (1987).
- [41] P. Vogol, G. Leising, *Synth. Met.* **28**, 209 (1988).
- [42] E. Hückel, *Z. Physik* **70**, 204 (1931); **76**, 628 (1932).
- [43] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **35**, 210 (1930).
- [44] A. G. Turner, in *“Methods in Molecular Orbital Theory”*; Prentice-Hall, (1974), Inc: New Jersey.
- [45] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, **39**, 1397 (1963); *ibid*, **40**, 2474 (1963).
- [46] G. Calzaferri, ICON&INPUTC, Quantum Chemistry Program: QCMP N° 116, QCPE Bulletin Vol 12, N° 4, (1992), 73, update May (1993).
- [47] G. Calzaferri, R. Ritz, *J. Phys. Chem*, **100**, 11122 (1996).
- [48] G. Calzaferri, L. Forss, I. Kamber, *J. Phys. Chem.* **93**, 5366 (1989).
- [49] M. –H. Whangbo, M. Evain, T. Hughbanks, M. Kertesz, S. Wijeyesekera, C. Wilker, C. Zheng, R. Hoffmann, QCPE N° 571, *Extended-Hückel Molecular, Crystal and Properties Package*, Quantum Chemical Program Exchange (1989).
- [50] E. Steiner, *“The Determination and Interpretation of Molecular Wave Functions”*, Cambridge University Press, (1976) London.
- [51] H. Haug, S. W. Koch, *“Quantum Theory of the Optical and Electronic Properties of Semiconductors”*, World Scientific, (1990) Singapura.
- [52] G. Calzaferri and C. Marcolli, *J. Phys. Chem.*, **99**, 3895 (1995).
- [53] S. Alvarez, Tables of Parameters for extended-Hückel Calculations, Universitat de Barcelona (1989).
- [54] D. M. Ceperley and B. I. Alder, *Phys Rev. Lett.*, **45**, 566 (1980).
- [55] L. C. de Carvalho, C. N. dos Santos, H. W. L. Alves, J. L. A. Alves, *Microel. J.*, **34**, 623 (2003).
- [56] A. Almenningen, O. Bastiansen, L. Fernholt, B. N. Cyvin, S. J. Cyvin, S. Samdal, *J. Mol. Struct.* **128**, 59 (1985); O. Bastiansen, S. Samdal, *J. Mol. Struct.* **128**, 115 (1985); H. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **32**, 1340 (1959); V. J. Eaton, D. Steele, *J. Chem. Soc.* **69**, 1601 (1973); M. Akiyama, T. Watanabe, M. Kakihana, *J. Phys. Chem.*,

- 1752 (1986); R. M. G. Roberts, Magn. Reson. Chem. **23**, 52 (1985); S. Tsuzuki, K. Tanabe, J. Phys. Chem. **95**, 139 (1991).
- [57] H. Eckhardt, L. W. Shacklette, K. Y. Jen, R. L. Elsenbaumer; J. Chem. Phys. **91**, 1303 (1989).
- [58] J. L. Brédas, B. Thémans, M. André, Phys. Rev. B **26**, 6000 (1982).
- [59] J. Almlöf, Chem Phys. **6**, 135 (1974).
- [60] L. W. Shacklette, H. Eckhardt, R. R. Chance, G. G. Miller, D. M. Ivory, R. H. Baughman, J. Chem. Phys. **73**, 4098 (1980).
- [61] I. Rabias, C. Langlois, A. Provata, B. J. Howlin, D. N. Teodoros, Polymer **43**, 185 (2002).
- [62] J. L. Brédas, G. B. Street, B. Thémans, J. M. André, J. Chem. Phys. **83**, 1323 (1985).
- [63] E. Zoger, J. Cornil, G. Leising, J. L. Brédas, Phys. Rev. B **59**, 7957 (1999).
- [64] P. Pulay, Molec. Phys **17**, 197 (1969).
- [65] http://www.chemkeys.com/bra/md/peeo_6/mdoeq_1/metsim_4/metsim_4.htm
- [66] J. A. Nelder, R. Mead, Computer J., **7**, 308 (1965)
- [67] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery, “*Numerical Recipes in Fortran – The Art of Scientific Computing*”, Cambridge University Press, (1994) New York.
- [68] S. Sasaki, J. Polymer Sci B **30**, 293 (1992), J. L. Baudour, Y. Delugeard, P. Rivet, Acta Crystalogr. Sec. B **34**, 625 (1978), J. L. Baudour, H. Cailleau, W. B. Yelon, Acta Crystalogr. Sec. B **33**, 1773 (1977), H. M. Rietveld, E. N. Maslen, C. J. B. Clews, Acta Crystalogr. Sec. B **26**, 693 (1970).
- [69] J. L. Brédas, B. Thémans, J. G. Fripiat, J. M. André, R. R. Chance, Phys. Rev. B **29**, 6761(1984).
- [70] K. N. Baker, A. V. Fratini, T. Resch, H. C. Knachel, W. W. adams, E. P. Socci, B. L. Farmer, Polymer **34**, 1571 (1993).
- [71] L. Cuff, M. Kertesz, Macromolecules **27**, 762 (1994).
- [72] C. Ambrosch-Draxl, J. A. Majewski, P. Vogol, G. Leising, Phys. Rev. B **51**, 9668 (1995).
- [73] P. Vogol, D. K. Campbell, Phys. Rev. B **41**, 12797 (1990).
- [74] P. Gomes da Costa, R. G. Dandrea, E. M. Conwell, Phys. Rev. B **47**, 1800 (1993).

- [75] G. Froyer, Y. Pelous, G. Olliver, *Spring Ser. Solid State Sci.* **76**, 303 (1987).
- [76] F. Bolgar, W. Förner, E. Kapuy, J. Ladik, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **391**, 193 (1997).
- [77] B. Champagne, D. H. Mosley, J. G. Fripiat, J. M. André, *Phys. Rev. B* **54**, 2381 (1996).
- [78] K. Seki, U. O. Karlsson, R. Engelhardt, E. E. Koch, W. Schimidt, *Chem. Phys.* **91**, 459 (1984).
- [79] M. S. Miao, J. J. Ladik, J. W. Mintmire, *J. Chem. Phys.* **109**, 9623 (1998).
- [80] M. S. Miao, V. E. van Doren, P. E. van Camp, G. Straub, *Comput. Mater. Sci.* **573**, 1 (1997).
- [81] W. A. Harrison, “*Electronic structure and the Properties of Solids*”, Dover, 1989 New York,.
- [82] Mulliken, R. S. *J. Chem. Phys.* **23**, 1833 (1955).
- [83] R. L. de Souza, J. L. A. Alves, H. W. Leite Alves, *Mater. Sci. Eng. C a ser publicado* (2004).
- [84] P. Vogol, G. Leising, *Synth. Met.* **41-43**, 3437 (1991).
- [85] T. Hughbanks, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 3528 (1983)
- [86] A. Hoekstra, P. Meertens, A. Vos, *Acta Crystallogr. Sec. B* **31**, 2813 (1975).
- [87] O. Lhost, J. L. Brédas, *J. Chem. Phys.* **96**, 5279 (1992).
- [88] M. Traetteberg, E. B. Frantsen, F. C. Mijlhoff, A. Hoekstra, *J. Mol. Struct.* **26**, 57 (1975).
- [89] L. H. Spangler, R. Van Zee, T. S. Zwier, *J. Phys. Chem.* **91**, 2782 (1987).
- [90] L. H. Spangler, R. Van Zee, T. S. Zwier, *J. Phys. Chem.* **91**, 6077 (1987).
- [91] B. B. Champagne, J. F. Pfanstiel, D. F. Plusquellic, D. W. Pratt, W. M. van Herpen, W. L. Meerts, *J. Phys. Chem* **94**, 6 (1990).
- [92] D. Beljonne, Z. Shuai, J. Cornil, D. A. Dos Santos, J. L. Brédas, *J. Chem. Phys.* **111**, 2829 (1999).
- [93] C. J. Finder, M. G. Newton, N. L. Allinger, *Acta Cryst. B* **30**, 411 (1974).
- [94] R. B. Capaz, M. J. Caldas, *Phys Rev. B* **67**, 205205 (2003).

- [95] J. H. Simpson, D. M. Rice, F. E. Karasz, *J. Polym. Sci. Part. B: Polym Phys.* **30**, 11 (1992).
- [96] M. Lögdlund, W. R. Salaneck, F. Meyers, J. L. Brédas, G. A. Arbuckle, R. H. Friend, A. B. Holmes, G. Froyer, *Macrom.* **26**, 3815 (1993).
- [97] D. A. Halliday, P. L. Burn, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, O. Gelsen, A. B. Kraft, J. H. F. Martens, K. Pichler, *Adv. Mater.* **40**, 5 (1993).
- [98] K. Pichler, D. A. Halliday, D. D. C. Bradley, P. L. Burn, R. H. Friend, A. B. Holmes, *J. Phys: Condens. Matter* **5**, 7155 (1993).
- [99] M. Fahlman, M. Lögdlund, S. Stafström, W. R. Salaneck, R. H. Friend, P. L. Burn, A. B. Holmes, K. Kaeriyama, Y. Sonoda, O. Lhost, F. Meyers, J. L. Brédas, *Ma.35977 0 Td (c)6 L*

- [111] S. Doi, M. Kuwabara, T. Noguchi, T. Ohnishi, *Synth. Metal* **57**, 4174 (1993).
- [112] G. H. Wagnière, “*Introduction to Elementary Molecular Orbital Theory and to Semiempirical Methods*”- Springer – Verlag – (1976) New York.
- [113] C. Kittel, “*Introduction to Solid State Physics*” – John Wiley & Sons – (1996) New York.
- [114] P. E. Blöchl, O. Jepsen, K. Andersen, *Phys. Rev. B* **49**, 16223 (1994).

Apêndice A

Programa PPP. FOR

Elaboramos um programa que gera as coordenadas cartesianas e cristalinas do poli (*para*-fenileno) (PPP) nos grupos espaciais Pccn e Pbam. Este programa utiliza como “input” um arquivo montado, em que os valores dos parâmetros estruturais do PPP e da célula unitária deverão ser definidos. Sua execução é de modo interativo, monitor-teclado, via DOS.

As coordenadas cartesianas e cristalinas são geradas à partir dos parâmetros estruturais que irão definir as posições dos átomos em uma molécula de bifenil dentro da célula unitária.

Input:

Arquivo: exemplo.inp

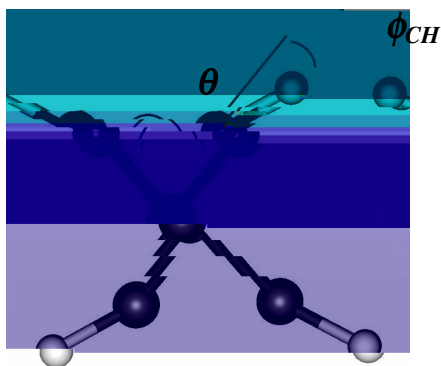
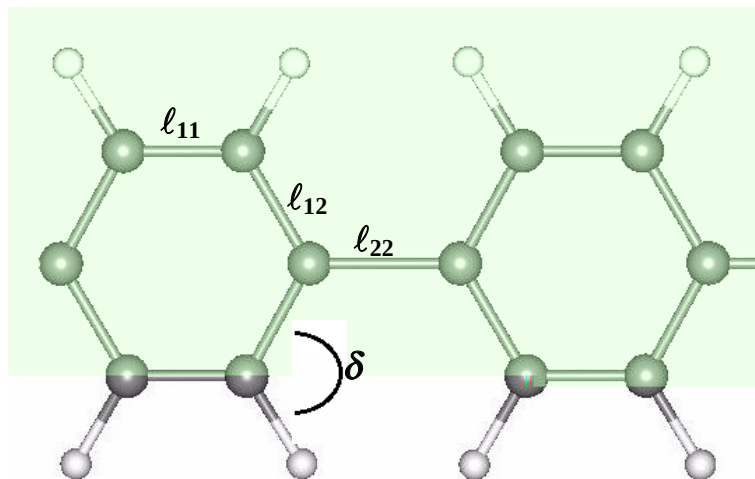
```
7.78 5.52 8.54      7.00 7.00 8.54    VA,VB,VC    (Parâmetros da célula unitária Pbam e Pccn)

1.36855    1.419    L_11    (01) (Comprimento de ligação entre C5-C6).
1.38387    1.305    L_12    (02) (Comprimento de ligação entre C6-C1).
2.38000    2.200    P      (03) (Distância entre C3-C5).
1.05706    1.030    L_CH   (04) (Comprimento de ligação C-H).
119.400    121.700 DELTA  (05) (Ângulo entre H-C-C).
0.00000    0.000    PHI_C  (06) (Ângulo entre os anéis de fenil e a base da célula unitária).
0.00000    0.000    PHI_CH (07) (Ângulo entre os átomos de hidrogênio e o plano dos átomos de
        carbono no anél de fenil).

1.36855    1.419    L_11'   (08) (Comprimento de ligação entre C5-C6).
1.38387    1.305    L_12'   (09) (Comprimento de ligação entre C6-C1).
2.38000    2.200    P'      (10) (Distância entre C3-C5).
1.05706    1.030    L_CH'   (11) (Comprimento de ligação C-H).
119.40000  121.70  delta'  (12) (Ângulo entre H-C-C).
0.00000    0.000    PHI_C'  (13) (Ângulo entre os anéis de fenil e a base da célula unitária)
0.00000    0.000    PHI_CH' (14) (Ângulo entre os átomos de hidrogênio e o plano dos átomos de
        carbono no anél de fenil).

1.450000   1.505    L_22    (15) (Comprimento de ligação entre C1-C12).
0.000000   0.000    THETA   (16) (Ângulo de torção entre os 2 anéis de fenil).

Pbam_i      Pccn_i
1)          (2)
```



A1.1: Parâmetros estruturais do PPP: (a) unidade que repete em uma cadeia de PPP. O plano contém o eixo da cadeia. (b) $\theta = 0.024 \text{ \AA}$

EXECUÇÃO DO PROGRAMA: (interativo monitor-teclado, via **DOS**)

(Obs.: O arquivo de entrada (exemplo.inp) deve estar no mesmo diretório do arquivo de execução do programa (PPP.exe)).

> PPP <Enter>

Como resultado, temos cinco arquivos de **output**:

1) Bifenil.xyz: Neste arquivo, temos as coordenadas cartesianas de acordo com os parâmetros indicados no arquivo de entrada (exemplo.inp). Com este arquivo pode-se visualizar a molécula de bifenil em qualquer “software” que lê arquivos com extensão XYZ (coordenadas cartesianas).

```

20
BIFENIL
C      .00000000000    .00000000000    .72500000000
C      .00000000000    .00000000000    3.5063432289
C      1.19000000000    .00000000000    1.4313966144
...
H      -2.1063050004    .00000000000    5.1357094933
H      -2.1063050004    .00000000000    7.5583201934

```

2) Pccn.xyz: Neste arquivo, definimos, em coordenadas cartesianas, a célula unitária do PPP no grupo espacial Pccn. Junto a estas coordenadas, estão as coordenadas cartesianas de oito átomos de oxigênio que estão localizados nos vértices da célula unitária.

```

28      (Número de átomos)
Pccn    (Grupo espacial)
C      3.50000000000    3.50000000000    .75250000000 (coordenadas carte-
C      3.50000000000    3.50000000000    3.5758147795  anas dos átomos na
C      4.60000000000    3.50000000000    1.4546573898  célula unitária).
...
O      .00000000000    .00000000000    .00000000000 (Cada átomo de oxi-
O      7.00000000000    .00000000000    .00000000000  gênio localiza-se
O      .00000000000    7.00000000000    .00000000000  em um dos oito ver-
O      .00000000000    .00000000000    8.54000000000  tices da célula
O      7.00000000000    .00000000000    8.54000000000  unitária).
O      7.00000000000    7.00000000000    8.54000000000
O      7.00000000000    7.00000000000    .00000000000
O      .00000000000    7.00000000000    8.54000000000

```

3) Pbam.xyz: Da mesma forma que o grupo espacial Pccn, o Pbam possui as coordenadas cartesianas de duas cadeias do PPP no grupo espacial Pbam. Junto a elas, temos as coordenadas de oito átomos de oxigênio que estão localizados nos vértices da célula unitária.

```

48      (Número de átomos)
Pbam    (Grupo espacial)
C      .00000000000    .00000000000    .72500000000 (coordenadas carte-
C      .00000000000    .00000000000    3.5063432289  anas dos átomos na
C      1.19000000000    .00000000000    1.4313966144  célula unitária).

```

```

C      1.19000000000    .00000000000    2.7999466144
...
O      .00000000000    .00000000000    .00000000000  (Cada átomo de oxi-
O      7.78000000000    .00000000000    .00000000000  gênio localiza-se
O      .00000000000    5.52000000000    .00000000000  em um dos oito ver
O      .00000000000    .00000000000    8.54000000000  tices da célula
O      7.78000000000    .00000000000    8.54000000000  unitária).
O      7.78000000000    5.52000000000    8.54000000000
O      7.78000000000    5.52000000000    .00000000000
O      .00000000000    5.52000000000    8.54000000000

```

4) Pccn_cell.dat: Neste arquivo temos as cordenadas cartesianas do PPP em angstroms (Å) e unidade atômicas (u. a.). Os parâmetros da célula unitária constantes no arquivo de entrada são apresentados em (Å) e (u. a.). Finalmente, temos as coordenadas cristalinas dos átomos na célula unitária e as coordenadas para o “input” do arquivo PPP.ehi para o cálculo do PPP cristalino com o grupo espacial Pccn no EHCO. O número de vizinhos desejados deverá ser acrescentado pelo usuário.

```

PPP ==> GRUPO ESPACIAL Pccn

```

```

NUMERO DE ATOMOS =      20

```

```

COORDENADAS CARTESIANAS EM ANGSTROMS

```

```

  1  C      3.50000000000    3.50000000000    .75250000000
  2  C      3.50000000000    3.50000000000    3.5758147795
  3  C      4.60000000000    3.50000000000    1.4546573898
...
19  H      3.5017245125    5.5189236356    5.3978238984
20  H      3.5017245125    5.5189236356    7.5871204402

```

```

COORDENADAS CARTESIANAS EM UNIDADES ATOMICAS

```

```

  1  C      6.6140439465    6.6140439465    1.4220194485
  2  C      6.6140439465    6.6140439465    6.7573131704
  3  C      8.6927434725    6.6140439465    2.7489051151
...
19  H      6.6173028041    10.4292581324    10.2004127084
20  H      6.6173028041    10.4292581324    14.3375851482

```

```

PARAMETROS DA CELULA UNITARIA EM ANGSTROMS

```

```

      X = A      Y = B      Z = C
      7.00000    7.00000    8.54000

```

```

PARAMETROS DA CELULA UNITARIA EM UNIDADES ATOMICAS

```

```

      X = A      Y = B      Z = C

```


13.22809 13.22809 16.13827

POSICAO DOS ATOMOS NA CELULA UNITARIA

1	C	.5000000000	.5000000000	.0881147541
2	C	.5000000000	.5000000000	.4187136744
3	C	.6571428571	.5000000000	.1703345890
...				
19	H	.5002463589	.7884176622	.6320636883
20	H	.5002463589	.7884176622	.8884215972

COORDENADAS PARA O EHI

POS C-0101	.5000000000	.5000000000	.0881147541
POS C-0201	.5000000000	.5000000000	.4187136744
POS C-0301	.6571428571	.5000000000	.1703345890
...			
POS H-1901	.5002463589	.7884176622	.6320636883
POS H-2001	.5002463589	.7884176622	.8884215972
CELL WITH 0 NEIGHBORS			
CELL WITH 0 NEIGHBORS			
CELL WITH 0 NEIGHBORS			

5) Pbam_cell.dat: Os dados deste arquivo são semelhantes ao do Pccn_cell.dat porém, para o grupo espacial Pbam.

PPP ==> GRUPO ESPACIAL Pbam

NUMERO DE ATOMOS = 40

COORDENADAS CARTESIANAS EM ANGSTRONS

1	C	.0000000000	.0000000000	.7250000000
2	C	.0000000000	.0000000000	3.5063432289
3	C	1.1900000000	.0000000000	1.4313966144
...				
39	H	5.9963050004	2.7600001841	5.1357094933
40	H	5.9963050004	2.7600001841	7.5583201934

COORDENADAS CARTESIANAS EM UNIDADES ATOMICAS

1	C	.0000000000	.0000000000	1.3700519603
2	C	.0000000000	.0000000000	6.6260309164
3	C	2.2487749418	.0000000000	2.7049486037
...				
39	H	11.3313785112	5.2156464315	9.7050880814
40	H	11.3313785112	5.2156464315	14.2831605487

PARAMETROS DA CELULA UNITARIA EM ANGSTRONS

X = A	Y = B	Z = C
7.78000	5.52000	8.54000

PARAMETROS DA CELULA UNITARIA EM UNIDADES ATOMICAS

X = A Y = B Z = C
 14.70207 10.43129 16.13827

POSICAO DOS ATOMOS NA CELULA UNITARIA

1	C	.00000000000	.00000000000	.0848946136
2	C	.00000000000	.00000000000	.4105788324
3	C	.1529562982	.00000000000	.1676108448
...				
39	H	.7707332905	.5000000334	.6013711350
40	H	.7707332905	.5000000334	.8850492030

COORDENADAS PARA O EHI

POS C-0101	.00000000000	.00000000000	.0848946136
POS C-0201	.00000000000	.00000000000	.4105788324
POS C-0301	.1529562982	.00000000000	.1676108448
...			
POS H-3901	.7707332905	.5000000334	.6013711350
POS H-4001	.7707332905	.5000000334	.8850492030
CELL WITH 0 NEIGHBORS			
CELL WITH 0 NEIGHBORS			
CELL WITH 0 NEIGHBORS			

PROGRAMA FONTE:

```

C*****
C      PROGRAMA PARA GERAR AS COORDENADAS ( X Y Z ) DE OLIGOMEROS
C      POLIMEROS EM BULK E CRISTAL
C*****
C      Autores:
C      Luiz Claudio de Carvalho
C      Claudio de Oliveira
C
C      Orientador:
C      Prof. Dr. José Luiz Aarestrup Alves
C*****
C      MAX = NUMERO MAXIMO DE ATOMOS
C      BIFENIL = 2 ANEIS DE BENZENO
C      PCCN = GRUPO ESPACIAL
C      PBAM = GRUPO ESPACIAL
C      P = DIAMETRO DO ANEL DE BENZENO
C      rL11 = DISTAN ENTRE CARBONOS PARALELOS DO MESMO ANEL
C      rL12 = DISTAN ENTRE CARBONOS CONSECUTIVOS NAO PARALELOS DO MESMO ANEL
C      rL22 = DISTAN ENTRE OS CARBONOS LIGANTES DE ANEIS DIFERENTES
C      rLC-H = DISTAN ENTRE CARBONO E HIDROGENIO NO MESMO ANEL
C      DELTA = ANGULO ENTRE OS ATOMOS DE HIDROGENIO E CARBONO
C      PHI1 = ANGULO ENTRE O OLIGOMERO EM C E O PLANO AC DA CELULA UNITARIA
C      PHI2 = ANGULO ENTRE O OLIGOMERO DESLOCADO EM A E B E O PLANO AC DA C. U.
C      VA,VB,VC = MEDIDAS DA CELULA UNITARIA
C*****
C
C      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
C
C      PARAMETER      (MAX=20)
C      PARAMETER      (PI=3.14159265359/180.0, PI=3.14159265359)
C      DIMENSION      X(MAX),      Y(MAX),      Z(MAX)
C      DIMENSION      X1(2*MAX), Y1(2*MAX), Z1(2*MAX)
C      DIMENSION      X2(2*MAX), Y2(2*MAX), Z2(2*MAX)
C      DIMENSION      XF(MAX/2), YF(MAX/2), ZF(MAX/2)
C      CHARACTER*2    ATOM(MAX), ATOM1(MAX), ATOM2(MAX)
C      CHARACTER*2    ATOMF(MAX/2)

```

```

C
C*****
C      ABERTURA DOS ARQUIVOS DE SAIDA E  LEITURA DOS DADOS DE ENTRADA
C*****
C
C      OPEN (UNIT=5,FILE='polimer.inp',STATUS='OLD')
C
C      READ(5,*) VA1,VB1,VC1, VA2,VB2,VC2
C
C      READ(5,*)
C
C      READ(5,*) rL11sL1,  rL11sL2
C      READ(5,*) rL12sL1,  rL12sL2
C      READ(5,*) PsL1,      PsL2
C      READ(5,*) rLCHsL1,  rLCHsL2
C      READ(5,*) DELTAsL1, DELTAsL2
C      READ(5,*) PHICsL1,  PHICsL2
C      READ(5,*) PHICHsL1, PHICHsL2
C
C      READ(5,*)
C
C      READ(5,*) rL11cL1,  rL11cL2
C      READ(5,*) rL12cL1,  rL12cL2
C      READ(5,*) PcL1,      PcL2
C      READ(5,*) rLCHcL1,  rLCHcL2
C      READ(5,*) DELTAcL1, DELTAcL2
C      READ(5,*) PHICcL1,  PHICcL2
C      READ(5,*) PHICHcL1, PHICHcL2
C
C      READ(5,*)
C
C      READ(5,*) rL22_1,  rL22_2
C      READ(5,*) THETA_1, THETA_2
C
C*****
C      CONVERSAO DOS ANGULOS PARA RADIANOS
C*****
C
C      DELTAsL1=DELTAsL1*PIt
C      DELTAcL1=DELTAcL1*PIt
C      DELTAsL2=DELTAsL2*PIt
C      DELTAcL2=DELTAcL2*PIt
C
C      PHICsL1=PHICsL1*PIt
C      PHICcL1=PHICcL1*PIt
C      PHICsL2=PHICsL2*PIt
C      PHICcL2=PHICcL2*PIt
C
C      PHICHsL1=PHICHsL1*PIt
C      PHICHcL1=PHICHcL1*PIt
C      PHICHsL2=PHICHsL2*PIt
C      PHICHcL2=PHICHcL2*PIt
C
C      THETA_1=THETA_1*PIt
C      THETA_2=THETA_2*PIt
C
C*****
C      Calculo das coordenadas cartesianas do BIFENIL em relacao ao Pbam
C*****
C
C      THETA=THETA_1
C      rL22=rL22_1
C
C      DO I427=1,2
C
C      IF(I427.EQ.1) THEN
C
C      rL11=rL11sL1

```

```

      rL12=rL12sL1
      P=PsL1
      rLCH=rLCHsL1
      DELTA=DELTA sL1
      PHI=PHICHsL1
C
      CALL FENIL(rL22,rL11,rL12,P,rLCH,DELTA,PHI,ATOMF,XF,YF,ZF)
C
      DO I=1,10
        X(I)=XF(I)
        Y(I)=YF(I)
        Z(I)=ZF(I)
        ATOM(I)=ATOMF(I)
      ENDDO
C
      ENDIF
C
      IF(I427.EQ.2) THEN
C
        rL11=rL11cL1
        rL12=rL12cL1
        P=PcL1
        rLCH=rLCHcL1
        DELTA=DELTA cL1
        PHI=PHICHcL1
C
        Tz=Z(2)+rL22/2.0
C
        CALL FENIL(rL22,rL11,rL12,P,rLCH,DELTA,PHI,ATOMF,XF,YF,ZF)
C
        DO I=1,10
          X(I+10)=XF(I)
          Y(I+10)=YF(I)
          Z(I+10)=ZF(I)+Tz
          ATOM(I+10)=ATOMF(I)
        ENDDO
C
        ENDIF
C
      ENDDO
C
      ROTACAO DE THETA DO SEGUNDO ANEL EM RELACAO AO PRIMEIRO
      DO I=11,20
        XX=X(I)
        YY=Y(I)
        X(I)= XX*COS(THETA) + YY*SIN(THETA)
        Y(I)=-XX*SIN(THETA) + YY*COS(THETA)
      ENDDO
C
      OPEN (UNIT=4,FILE='bifenil.xyz',STATUS='UNKNOWN')
      WRITE(4, "(' 20',/, ' BIFENIL ')")
      DO I=1,20
        WRITE(4, "(A2,3X,3F15.10)") ATOM(I),X(I),Y(I),Z(I)
      ENDDO
      CLOSE(4)
C
C*****
C  Calculo das coord. cartes. e cristal. do PPP com grupo espacial Pccn
C*****
C
      THETA=THETA_2
      rL22=rL22_2
C
      DO I427=1,2
C
        IF(I427.EQ.1) THEN
C
          rL11=rL11sL2

```

```

      rL12=rL12sL2
      P=PsL2
      rLCH=rLCHsL2
      DELTA=DELTA sL2
      PHI=PHICHsL2
C
      CALL FENIL(rL22,rL11,rL12,P,rLCH,DELTA,PHI,ATOMF,XF,YF,ZF)
C
      DO I=1,10
        X2(I)=XF(I)
        Y2(I)=YF(I)
        Z2(I)=ZF(I)
        ATOM2(I)=ATOMF(I)
      ENDDO
C
      ENDIF
C
      IF(I427.EQ.2) THEN
C
        rL11=rL11cL2
        rL12=rL12cL2
        P=PcL2
        rLCH=rLCHcL2
        DELTA=DELTA cL2
        PHI=PHICHcL2
C
        Tz=Z2(2)+rL22/2.0
C
        CALL FENIL(rL22,rL11,rL12,P,rLCH,DELTA,PHI,ATOMF,XF,YF,ZF)
C
        DO I=1,10
          X2(I+10)=XF(I)
          Y2(I+10)=YF(I)
          Z2(I+10)=ZF(I)+Tz
          ATOM2(I+10)=ATOMF(I)
        ENDDO
C
        ENDIF
C
      ENDDO
C
      ROTACAO DE THETA DO SEGUNDO ANEL EM RELACAO AO PRIMEIRO
      DO I=11,20
        XX=X2(I)
        YY=Y2(I)
        X2(I)= XX*COS(THETA) + YY*SIN(THETA)
        Y2(I)=-XX*SIN(THETA) + YY*COS(THETA)
      ENDDO
C
      TRANSLACAO PARA O CENTRO DA CELULA UNITARIA
      DO I=1,20
        X2(I)=X2(I)+VA2/2.0
        Y2(I)=Y2(I)+VB2/2.0
      ENDDO
C
      OPEN (UNIT=3,FILE='pccn.xyz',STATUS='UNKNOWN')
      WRITE(3, "(' 28',/, ' Pccn ')")
      DO I=1,20
        WRITE(3, "(A2,3X,3F15.10)") ATOM2(I),X2(I),Y2(I),Z2(I)
      ENDDO
      WRITE(3, "(A2,3X,3F15.10)") ' O', 0.0, 0.0, 0.0
      WRITE(3, "(A2,3X,3F15.10)") ' O', VA2, 0.0, 0.0
      WRITE(3, "(A2,3X,3F15.10)") ' O', 0.0, VB2, 0.0
      WRITE(3, "(A2,3X,3F15.10)") ' O', 0.0, 0.0, VC2
      WRITE(3, "(A2,3X,3F15.10)") ' O', VA2, 0.0, VC2
      WRITE(3, "(A2,3X,3F15.10)") ' O', VA2, VB2, VC2
      WRITE(3, "(A2,3X,3F15.10)") ' O', VA2, VB2, 0.0
      WRITE(3, "(A2,3X,3F15.10)") ' O', 0.0, VB2, VC2

```

```

      CLOSE(3)
C
      IUNIT=30
      NATOM=20
      CALL CELL(IUNIT,NATOM,'Pccn',VA2,VB2,VC2,ATOM,X2,Y2,Z2)
C
C*****
C   Calculo das coord. cartes. e cristal. do PPP com grupo espacial Pbam
C*****
C
      THETA=THETA_1
      rL22=rL22_1
C
      DO I427=1,2
C
      IF(I427.EQ.1) THEN
C
      rL11=rL11sL1
      rL12=rL12sL1
      P=PsL1
      rLCH=rLCHsL1
      DELTA=DELTA sL1
      PHI=PHICHsL1
C
      CALL FENIL(rL22,rL11,rL12,P,rLCH,DELTA,PHI,ATOMF,XF,YF,ZF)
C
      DO I=1,10
      X1(I)=XF(I)
      Y1(I)=YF(I)
      Z1(I)=ZF(I)
      ATOM1(I)=ATOMF(I)
      ENDDO
C
      ENDIF
C
      IF(I427.EQ.2) THEN
C
      rL11=rL11cL1
      rL12=rL12cL1
      P=PcL1
      rLCH=rLCHcL1
      DELTA=DELTA cL1
      PHI=PHICHcL1
C
      Tz=Z1(2)+rL22/2.0
C
      CALL FENIL(rL22,rL11,rL12,P,rLCH,DELTA,PHI,ATOMF,XF,YF,ZF)
C
      DO I=11,20
      X1(I)=XF(I-10)
      Y1(I)=YF(I-10)
      Z1(I)=ZF(I-10)+Tz
      ATOM1(I)=ATOMF(I-10)
      ENDDO
C
      ENDIF
C
      ENDDO
C
      COPIA DO BIFENIL DA ARESTA PARA ARESTA
      DO I=1,20
      ATOM1(I+20)=ATOM1(I)
      X1(I+20) = X1(I)
      Y1(I+20) = Y1(I)
      Z1(I+20) = Z1(I)
      ENDDO
C
C

```

```

C*****
C      ROTACAO DA ARESTA
C*****
C
C      THETA=-THETA
C
C      DO I=1,40
C          IF((I.GT.0).AND.(I.LE.10)) ANGULO=PHICsL1
C          IF((I.GT.10).AND.(I.LE.20)) ANGULO=PHICsL1+THETA
C          IF((I.GT.20).AND.(I.LE.30)) ANGULO=PI-PHICsL1
C          IF((I.GT.30).AND.(I.LE.40)) ANGULO=PI-PHICsL1-THETA
C
C          XX=X1(I)
C          YY=Y1(I)
C
C          X1(I)= XX*COS(ANGULO) - YY*SIN(ANGULO) ! roda para um lado
C          Y1(I)= XX*SIN(ANGULO) + YY*COS(ANGULO)
C
C          X1(I)= XX*COS(ANGULO) + YY*SIN(ANGULO) ! roda para outro
C          Y1(I)=-XX*SIN(ANGULO) + YY*COS(ANGULO)
C      ENDDO
C
C*****
C      TRANSLACAO DO BIFENIL COPIADO PARA O CENTRO DA CELULA UNITÁRIA
C*****
C
C      DO I=21,40
C          X1(I)=X1(I)+VA1/2.0
C          Y1(I)=Y1(I)+VB1/2.0
C      ENDDO
C
C      OPEN (UNIT=1,FILE='pbam.xyz',STATUS='UNKNOWN')
C      WRITE(1, "(' 48',/, ' Pbam ')")
C      DO I=1,40
C          WRITE(1, "(A2,3X,3F15.10)") ATOM1(I),X1(I),Y1(I),Z1(I)
C      ENDDO
C      WRITE(1, "(A2,3X,3F15.10)") ' O', 0.0, 0.0, 0.0
C      WRITE(1, "(A2,3X,3F15.10)") ' O', VA1, 0.0, 0.0
C      WRITE(1, "(A2,3X,3F15.10)") ' O', 0.0, VB1, 0.0
C      WRITE(1, "(A2,3X,3F15.10)") ' O', 0.0, 0.0, VC1
C      WRITE(1, "(A2,3X,3F15.10)") ' O', VA1, 0.0, VC1
C      WRITE(1, "(A2,3X,3F15.10)") ' O', VA1, VB1, VC1
C      WRITE(1, "(A2,3X,3F15.10)") ' O', VA1, VB1, 0.0
C      WRITE(1, "(A2,3X,3F15.10)") ' O', 0.0, VB1, VC1
C      CLOSE(1)
C
C      IUNIT=10
C      NATOM=40
C      CALL CELL(IUNIT,NATOM,'Pbam',VA1,VB1,VC1,ATOM1,X1,Y1,Z1)
C
C      STOP
C      END
C
C*****
C      SUBROUTINE FENIL(rL22,rL11,rL12,P,rLCH,DELTA,PHI,ATOMF,XF,YF,ZF)
C*****
C
C      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
C
C      DIMENSION XF(10), YF(10), ZF(10)
C      CHARACTER*2 ATOMF(10)
C
C      P2=P/2.0
C      A=rL11/2.0
C      rL12P=SQRT(rL12*rL12-P2*P2)
C      To=A+rL12P+rL22/2.0
C
C      D=2.0*rL12*rLCH

```

```

C
AA=(4.0*(rL12*rL12))/(P*P)
BB=((4.0*rL12)*(rL12-(rLCH*COS(DELTA))))/P
CC=rL12*rL12 +
& (D*D*((COS(DELTA)*COS(DELTA))-(COS(PHI)*COS(PHI)))/(P*P) +
& rLCH*rLCH*COS(PHI)*COS(PHI) - D*COS(DELTA)

C
DELTAEQ = BB*BB - 4.0*AA*CC
Yeq = (-BB - SQRT(DELTAEQ))/(2.0*AA)
Xeq = ((rL12*rLCH*COS(DELTA)) +
& (rL12P*rL11)/2.0 - P2*Yeq - P2*P2)/rL12P

C
ATOMF(1)=' C '
XF(1)=0.0
YF(1)=0.0
ZF(1)=-(A+rL12P)+To

C
ATOMF(2)=' C '
XF(2)=0.0
YF(2)=0.0
ZF(2)=A+rL12P+To

C
ATOMF(3)=' C '
XF(3)=P2
YF(3)=0.0
ZF(3)=-A+To

C
ATOMF(4)=' C '
XF(4)=P2
YF(4)=0.0
ZF(4)=A+To

C
ATOMF(5)=' C '
XF(5)=-P2
YF(5)=0.0
ZF(5)=-A+To

C
ATOMF(6)=' C '
XF(6)=-P2
YF(6)=0.0
ZF(6)=A+To

C
ATOMF(7)=' H '
XF(7)=-Yeq
YF(7)=-rLCH*SIN(PHI)
ZF(7)=-Xeq+To

C
ATOMF(8)=' H '
XF(8)=-Yeq
YF(8)=-rLCH*SIN(PHI)
ZF(8)=Xeq+To

C
ATOMF(9)=' H '
XF(9)=Yeq
YF(9)=rLCH*SIN(PHI)
ZF(9)=-Xeq+To

C
ATOMF(10)=' H '
XF(10)=Yeq
YF(10)=rLCH*SIN(PHI)
ZF(10)=Xeq+To

C
RETURN
END

C
C*****
SUBROUTINE CELL(IUNIT,N,NOME,VA,VB,VC,ATOM,X,Y,Z)
C*****

```



```

C      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
C
C      DIMENSION X(N),Y(N),Z(N)
C      CHARACTER ATOM(N)*2, NOME*4
C
C      OPEN (UNIT=IUNIT,FILE=NOME//'_cell.dat',STATUS='UNKNOWN')
C
C      WRITE(IUNIT,"(' PPP ==> GRUPO ESPACIAL ',A4,/)") NOME
C      WRITE(IUNIT,"(' NUMERO DE ATOMOS = ',I4,/)") N
C      WRITE(IUNIT,"(' COORDENADAS CARTESIANAS EM ANGSTROMS',/)")
C      DO I=1,N
C         WRITE(IUNIT,"(I4,2X,A2,2X,3F15.10)") I,ATOM(I),X(I),Y(I),Z(I)
C      ENDDO
C
C      WRITE(IUNIT,"(/,' COORDENADAS CARTESIANAS EM UNIDADES ATOMICAS')")
C      WRITE(IUNIT,*)
C      DO I=1,N
C         WRITE(IUNIT,"(I4,2X,A2,2X,3F15.10)") I, ATOM(I),
C      & X(I)/0.529177, Y(I)/0.529177, Z(I)/0.529177
C      ENDDO
C
C      WRITE(IUNIT,*)
C      WRITE(IUNIT,*) '          PARAMETROS DA CELULA UNITARIA EM ANGSTROMS  '
C      WRITE(IUNIT,*)
C      WRITE(IUNIT,*) '          X = A      Y = B      Z = C  '
C      WRITE(IUNIT,"(10X,3F10.5)") VA,          VB,          VC
C      WRITE(IUNIT,*)
C      WRITE(IUNIT,*) 'PARAMETROS DA CELULA UNITARIA EM UNIDADES ATOMICAS'
C      WRITE(IUNIT,*)
C      WRITE(IUNIT,*) '          X = A      Y = B      Z = C  '
C      WRITE(IUNIT,"(10X,3F10.5)") VA/0.529177, VB/0.529177, VC/0.529177
C      WRITE(IUNIT,*)
C      WRITE(IUNIT,*) '          POSICAO DOS ATOMOS NA CELULA UNITARIA      '
C      WRITE(IUNIT,*)
C      DO I=1,N
C         X(I)=X(I)/VA
C         Y(I)=Y(I)/VB
C         Z(I)=Z(I)/VC
C         IF (X(I).LT.0.0) X(I)=(1.0)-ABS(X(I))
C         IF (Y(I).LT.0.0) Y(I)=(1.0)-ABS(Y(I))
C         IF (Z(I).LT.0.0) Z(I)=(1.0)-ABS(Z(I))
C         WRITE(IUNIT,"(I4,2X,A2,2X,3F15.10)") I,ATOM(I),X(I),Y(I),Z(I)
C      ENDDO
C      WRITE(IUNIT,*)
C      WRITE(IUNIT,*) '          COORDENADAS PARA O EHI          '
C      WRITE(IUNIT,*)
C
C      DO I=1,9
C         WRITE(IUNIT,"('POS',A2,'-0',I1,'01',3X,3F15.10)")
C      & ATOM(I),I,X(I),Y(I),Z(I)
C      ENDDO
C      DO I=10,N
C         WRITE(IUNIT,"('POS',A2,'-',I2,'01',3X,3F15.10)")
C      & ATOM(I),I,X(I),Y(I),Z(I)
C      ENDDO
C      WRITE(IUNIT,*) ' CELL WITH 0 NEIGHBORS '
C      WRITE(IUNIT,*) ' CELL WITH 0 NEIGHBORS '
C      WRITE(IUNIT,*) ' CELL WITH 0 NEIGHBORS '
C
C      CLOSE(IUNIT)
C
C      RETURN
C      END

```


8.070 VB
6.050 VC

ANGULO COM A BASE DA CELULA UNITARIA

00.0 PHIC

EXECUÇÃO DO PROGRAMA: (iterativo monitor-teclado, via DOS)

(Obs.: O arquivo de entrada (exemplo.inp) deve estar no mesmo diretório do arquivo de execução do programa (ppv.exe)).

> PPV <Enter>

Como resultado, temos três arquivos de **output**:

- 1) **Mon_ppv.xyz**: Neste arquivo, temos as coordenadas cartesianas dos átomos de acordo com os parâmetros indicados no arquivo de entrada (exemplo.inp). Com este arquivo pode-se visualizar o monômero de PPV em qualquer “software” que lê arquivos com extensão XYZ (coordenadas cartesianas).

```
14
MONOMERO DE PPV
C      .71076    4.14304    3.06432
C    1.20461    5.36400    3.50872
C    1.58907    3.13067    2.69585
```

...

```
H    5.19185    5.75679    3.65168
H    5.53705    2.94647    2.62881
```

- 2) **PPV_Pccn.xyz**: Neste arquivo, simulamos em coordenadas cartesianas a célula unitária do PPV no grupo espacial Pccn. Junto a estas coordenadas, estão as coordenadas cartesianas de oito átomos de oxigênio que estão localizados nos vértices da célula unitária.

```
22      (Número de átomos)
PPV_Pccn  (Grupo espacial)
C      .71076    4.14304    3.06432    (coordenadas carte-
C    1.20461    5.36400    3.50872    anas dos átomos na
C    1.58907    3.13067    2.69585    célula unitária).
```

...

```
O      .00000    .00000    .00000    (Cada átomo de oxi-
O    6.56300    .00000    .00000    gênio localiza-se
O      .00000    8.07000    .00000    em um dos oito vértices)
```

```

O      .00000      .00000      6.05000      tices da célula
O      6.56300      8.07000      .00000      unitária).
O      6.56300      8.07000      6.05000
O      6.56300      .00000      6.05000
O      .00000      8.07000      6.05000

```

3) Pccn_cell.dat: Neste arquivo temos as coordenadas cartesianas do PPV em angstroms (Å) e unidade atômicas (u. a.). Os parâmetros da célula unitária constantes no arquivo de entrada (exemplo.inp) são apresentadas em (Å) e (u. a.). Finalmente, temos as coordenadas fracionárias dos átomos na célula unitária e as coordenadas para o “input” do arquivo PPV.ehi para o cálculo do PPV cristalino com o grupo Pccn no EHCO. Nas três últimas linhas, o número de vizinhos desejado deverá ser acrescentado pelo usuário.

```
PPV ==> GRUPO ESPACIAL Pccn
```

```
NUMERO DE ATOMOS = 14
```

COORDENADAS CARTESIANAS EM ANGSTROMS

```

1  C      .7107603834      4.1499768562      3.0250000000
2  C      1.2046106134      5.4492889628      3.0250000000
3  C      1.5890725601      3.0726339580      3.0250000000
...
13 H      5.1918526307      5.8672862264      3.0250000000
14 H      5.5370450526      2.8766059029      3.0250000000

```

COORDENADAS CARTESIANAS EM UNIDADES ATOMICAS

```

1  C      1.3431429745      7.8423226582      5.7164236966
2  C      2.2763850101      10.2976676219      5.7164236966
3  C      3.0029130705      5.8064388657      5.7164236966
...
13 H      9.8111832751      11.0875682709      5.7164236966
14 H      10.4635026605      5.4359993880      5.7164236966

```

PARAMETROS DA CELULA UNITARIA EM ANGSTROMS

```

X = A      Y = B      Z = C
6.56300      8.07000      6.05000

```

PARAMETROS DA CELULA UNITARIA EM UNIDADES ATOMICAS

```

X = A      Y = B      Z = C
12.40228      15.25010      11.43285

```

POSICAO DOS ATOMOS NA CELULA UNITARIA

```

1  C      .1082980928      .5142474419      .5000000000
2  C      .1835457281      .6752526596      .5000000000

```

```

3      C      .2421259424      .3807477024      .5000000000
...

13     H      .7910791758      .7270490987      .5000000000
14     H      .8436759184      .3564567414      .5000000000

```

COORDENADAS PARA O EHI

```

POS C-0101      .1082980928      .5142474419      .5000000000
POS C-0201      .1835457281      .6752526596      .5000000000
POS C-0301      .2421259424      .3807477024      .5000000000

```

...

```

POS H-1301      .7910791758      .7270490987      .5000000000
POS H-1401      .8436759184      .3564567414      .5000000000
CELL WITH 0 NEIGHBORS
CELL WITH 0 NEIGHBORS
CELL WITH 0 NEIGHBORS

```

PROGRAMA FONTE:

```

C*****
C      PROGRAMA PARA GERAR AS COORDENADAS ( X Y Z ) DE MONÔMEROS
C      POLIMEROS EM BULK E CRISTAL (PPV)
C*****
C
C      Autores:
C      Luiz Claudio de Carvalho
C      Cláudio de Oliveira
C
C      Orientador:
C      Prof. Dr. José Luiz Aarestrup Alves
C*****
C      MAXATOM = NUMERO MAXIMO DE ATOMOS
C      BIFENIL = 2 ANEIS DE BENZENO
C      PCCN = GRUPO ESPACIAL
C      r24 = DIST ENTRE CARBONOS 2 E 4 PARALELOS DO ANEL DE FENIL
C      r12 = DIST ENTRE CARBONOS 1 E 2 CONSECUT. NAO PARAL. DO ANEL DE FENIL
C      r13 = DIST ENTRE CARBONOS 1 E 3 CONSECUT. NAO PARAL. DO ANEL DE FENIL
C      r67 = DIST ENTRE CARBONOS 6 E 7 LIGACAO DO ANEL DE FENIL E O GRUPO VINIL
C      r78 = DIST ENTRE CARBONOS 7 E 8 CONSECUT. DO GRUPO VINIL
C      r2H = DIST ENTRE CARBONO 2 E O SEU HIDROGENIO NO ANEL DE FENIL
C      r3H = DIST ENTRE CARBONO 3 E O SEU HIDROGENIO NO ANEL DE FENIL
C      r7H = DIST ENTRE CARBONO 7 E O SEU HIDROGENIO NO GRUPO VINIL
C      a213 = ANGULO ENTRE OS CARBONOS 2,1 E 3
C      a678 = ANGULO ENTRE OS CARBONOS 2,1 E 3
C      a12H = ANGULO ENTRE OS CARBONOS 1,2 E HIDROGENIO 8
C      a13H = ANGULO ENTRE OS CARBONOS 1,3 E HIDROGENIO 10
C      a67H = ANGULO ENTRE OS CARBONOS 6,7 E HIDROGENIO 9
C      VA,VB,VC = MEDIDAS DA CELULA UNITARIA
C      PHIC = ANGULO ENTRE O MONÔMEROO PLANO AC DA CELULA UNITARIA
C*****
C      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
C      PARAMETER (MAXATOM=28)
C      PARAMETER (PI=3.14159265359)
C      CHARACTER*2 ATOM1 (MAXATOM/2)
C      CHARACTER*8 TITULO1,TITULO2,TITULO3,TITULO4,TITULO5
C
C      DIMENSION X (MAXATOM),Y (MAXATOM),Z (MAXATOM),MENDEL (MAXATOM)
C      DIMENSION X1 (MAXATOM/2),Y1 (MAXATOM/2),Z1 (MAXATOM/2),
C      & MENDEL1 (MAXATOM)
C

```

```

      OPEN (UNIT=5,FILE='PPV1.inp',STATUS='OLD')
C
      READ (5,*) TITULO1
C
      READ (5,*)
C
      READ (5,*) TITULO2
C
      READ (5,*)
C
      READ (5,*) r24
      READ (5,*) r12
      READ (5,*) r13
      READ (5,*) r67
      READ (5,*) r78
      READ (5,*) r2H
      READ (5,*) r3H
      READ (5,*) r7H
C
      READ (5,*)
C
      READ (5,*) TITULO3
C
      READ (5,*)
C
      READ (5,*) a213
      READ (5,*) a678
      READ (5,*) a12H
      READ (5,*) a13H
      READ (5,*) a67H
C
      READ (5,*)
C
      READ (5,*) TITULO4
C
      READ (5,*)
C
      READ (5,*) VA,VB,VC
C
      READ (5,*)
C
      READ (5,*) TITULO5
C
      READ (5,*)
C
      READ (5,*) PHIC
C
C*****
C
C      DEFINICAO DAS COORDENADAS DO FENIL
C
C*****
C
C      *** ATOMO C1 (1) ***
      MENDEL(1)=6
      X(1)=r67/2.0
      Y(1)=0.0
      Z(1)=0.0
C
C      *** ATOMO C2 (2) ***
      A_TMP=r67/2.0
      B_TMP=DCOSD(a213)*r12*r13
      X_TMP=(r12*r12*r13*r13-B_TMP*B_TMP)/(r12*r12+r13*r13-2.0*B_TMP)
      X2_TMP=A_TMP+DSQRT(X_TMP)
      MENDEL(2)=6

```

```

X(2)=X2_TMP
Y(2)=DSQRT(r12*r12-X_TMP)
Z(2)=0.0

C    *** ATOMO C3 (3) ***
MENDEL(3)=6
X(3)=X(2)
Y(3)=-DSQRT(r13*r13-X_TMP)
Z(3)=0.0

C    *** ATOMO C4 (4) ***
MENDEL(4)=6
X(4)=X(2)+r24
Y(4)=Y(2)
Z(4)=0.0

C    *** ATOMO C5 (5) ***
MENDEL(5)=6
X(5)=X(3)+r24
Y(5)=Y(3)
Z(5)=0.0

C    *** ATOMO C6 (6) ***
MENDEL(6)=6
X(6)=X(4)+(X(2)-X(1))
Y(6)=0.0
Z(6)=0.0

C    --- a124 ---
DOT1=(X(1)-X(2))*(X(4)-X(2))
a124=DACOSD(DOT1/(r12*r24))
DELTA1=a12H-(180.0-a124)

C    *** ATOMO H1 (7) ***
MENDEL(7)=1
X(7)=X(2)-r2H*DCOSD(DELTA1)
Y(7)=Y(2)+r2H*DSIND(DELTA1)
Z(7)=0.0

C    *** ATOMO H2 (8) ***
MENDEL(8)=1
X(8)=X(4)+r2H*DCOSD(DELTA1)
Y(8)=Y(4)+r2H*DSIND(DELTA1)
Z(8)=0.0

C    --- a135 ---
DOT2=(X(1)-X(3))*(X(5)-X(3))
a135=DACOSD(DOT2/(r13*r24))
DELTA2=a13H-(180.0-a135)

C    *** ATOMO H3 (9) ***
MENDEL(9)=1
X(9)=X(3)-r3H*DCOSD(DELTA2)
Y(9)=Y(3)-r3H*DSIND(DELTA2)
Z(9)=0.0

C    *** ATOMO H4 (10) ***
MENDEL(10)=1
X(10)=X(5)+r3H*DCOSD(DELTA2)
Y(10)=Y(5)-r3H*DSIND(DELTA2)
Z(10)=0.0

C
C*****
C
C          DEFINICAO DAS COORDENADAS DO VINIL
C
C*****
C    *** ATOMO C7 (11) ***

```

```

MENDEL(11)=6
X(11)=X(6)+r67
Y(11)=0.0
Z(11)=0.0

C    *** ATOMO C8 (12) ***
MENDEL(12)=6
X(12)=X(11)+r78*DSIND(a678-90.0)
Y(12)=-r78*DCOSD(a678-90.0)
Z(12)=0.0

C    *** ATOMO H5 (13) ***
MENDEL(13)=1
X(13)=X(11)+r7H*DCOSD(180.0-a67H)
Y(13)=Y(11)+r7H*DSIND(180.0-a67H)
Z(13)=0.0

C    *** ATOMO H6 (14) ***
MENDEL(14)=1
X(14)=X(12)-r7H*DSIND(a67H-90.0)
Y(14)=Y(12)-r7H*DCOSD(a67H-90.0)
Z(14)=0.0

C*****
C
C    COPIA DA ARESTA PARA ARESTA (CONSTRUCAO DO CENTRO DA C. U.)
C
C*****

DO I=15,28
  MENDEL(I)=MENDEL(I-14)
  X(I)=X(I-14)
  Y(I)=Y(I-14)
  Z(I)=Z(I-14)
ENDDO
C*****
C
C    CENTRO DA C.U.
C    CENTRO ==> ACOPLAMENTO DE MONOMEROS ENTRE AS C.U.
C
C*****

XLIGC=X(26)+r67/2.0
YLIGC=Y(26)
THETAC=DATAND(YLIGC/XLIGC)

C    INCLINACAO DO CENTRO DA C.U. DE THETAC
DO I=15,28
  XX=X(I)
  YY=Y(I)
  X(I)= XX*DCOSD(THETAC) + YY*DSIND(THETAC)
  Y(I)=-XX*DSIND(THETAC) + YY*DCOSD(THETAC)
ENDDO

C    ROTACAO DO CENTRO DA C.U. DE PHIC
DO I=15,28
  YY=Y(I)
  ZZ=Z(I)
  Y(I)=-ZZ*DSIND(PHIC) + YY*DCOSD(PHIC)
  Z(I)= ZZ*DCOSD(PHIC) + YY*DSIND(PHIC)
ENDDO

C    TRANSLACAO DA COPIA DA ARESTA PARA O CENTRO DA C. U.
DO I=15,28
  X(I)=X(I)
  Y(I)=Y(I)+(VB/2.0)
  Z(I)=Z(I)+(VC/2.0)
ENDDO

```



```

C      COORDENADAS DO PCCN
      DO I=15,28
        MENDEL1(I-14)=MENDEL(I)
        X1(I-14)=X(I)
        Y1(I-14)=Y(I)
        Z1(I-14)=Z(I)
      ENDDO

C      ***** MONOMERO DE PPV *****

      OPEN(UNIT=2,FILE='MON_PPV.xyz',STATUS='UNKNOWN')
      NATOM=14
      WRITE(2,*) NATOM
      WRITE(2,*) 'MONOMERO DE PPV'
      DO I=1,NATOM
        IF(MENDEL1(I).EQ.6) ATOM1(I)=' C'
        IF(MENDEL1(I).EQ.1) ATOM1(I)=' H'
        WRITE(2,"(A2,3F10.5)") ATOM1(I), X1(I),Y1(I),Z1(I)
      ENDDO

C      ***** PCCN *****

      OPEN(UNIT=2,FILE='PPV_Pccn.xyz',STATUS='UNKNOWN')
      NATOM=14
      WRITE(2,*) NATOM + 8
      WRITE(2,*) ' PPV_Pccn'
      DO I=1,NATOM
        IF(MENDEL1(I).EQ.6) ATOM1(I)=' C'
        IF(MENDEL1(I).EQ.1) ATOM1(I)=' H'
        WRITE(2,"(A2,3F10.5)") ATOM1(I), X1(I),Y1(I),Z1(I)
      ENDDO

      WRITE(2,"(A2,3F10.5)") ' O', 0.0,0.0,0.0
      WRITE(2,"(A2,3F10.5)") ' O', VA,0.0,0.0
      WRITE(2,"(A2,3F10.5)") ' O', 0.0,VB,0.0
      WRITE(2,"(A2,3F10.5)") ' O', 0.0,0.0,VC
      WRITE(2,"(A2,3F10.5)") ' O', VA,VB,0.0
      WRITE(2,"(A2,3F10.5)") ' O', VA,VB,VC
      WRITE(2,"(A2,3F10.5)") ' O', VA,0.0,VC
      WRITE(2,"(A2,3F10.5)") ' O', 0.0,VB,VC

      CALL CELL(4,NATOM,'Pccn',VA,VB,VC,ATOM1,X1,Y1,Z1)

      STOP

C      END

C      *****
C
C      SUBROUTINE CELL(IUNIT,N,NOME,VA,VB,VC,ATOM,X,Y,Z)
C
C      *****
C
C      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
C
C      DIMENSION X(N),Y(N),Z(N)
C      CHARACTER ATOM(N)*2, NOME*4
C
C      OPEN (UNIT=IUNIT,FILE=NOME//'_cell_1.dat',STATUS='UNKNOWN')
C
C      WRITE(IUNIT,"(' PPV ==> GRUPO ESPACIAL ',A4,/)") NOME
C      WRITE(IUNIT,"(' NUMERO DE ATOMOS = ',I4,/)") N
C      WRITE(IUNIT,"(' COORDENADAS CARTESIANAS EM ANGSTROMS',/)")
C      DO I=1,N
        WRITE(IUNIT,"(I4,2X,A2,2X,3F15.10)") I,ATOM(I),X(I),Y(I),Z(I)
      
```

```

ENDDO

C
WRITE(IUNIT,"(/,' COORDENADAS CARTESIANAS EM UNIDADES ATOMICAS')")
WRITE(IUNIT,*)
DO I=1,N
  WRITE(IUNIT,"(I4,2X,A2,2X,3F15.10)") I, ATOM(I),
& X(I)/0.529177, Y(I)/0.529177, Z(I)/0.529177
ENDDO

C
WRITE(IUNIT,*)
WRITE(IUNIT,*) '          PARAMETROS DA CELULA UNITARIA EM ANGSTROMS  '
WRITE(IUNIT,*)
WRITE(IUNIT,*) '          X = A          Y = B          Z = C  '
WRITE(IUNIT,"(10X,3F10.5)") VA,          VB,          VC
WRITE(IUNIT,*)
WRITE(IUNIT,*) 'PARAMETROS DA CELULA UNITARIA EM UNIDADES ATOMICAS'
WRITE(IUNIT,*)
WRITE(IUNIT,*) '          X = A          Y = B          Z = C  '
WRITE(IUNIT,"(10X,3F10.5)") VA/0.529177, VB/0.529177, VC/0.529177
WRITE(IUNIT,*)
WRITE(IUNIT,*) '          POSICAO DOS ATOMOS NA CELULA UNITARIA      '
WRITE(IUNIT,*)
DO I=1,N
  X(I)=X(I)/VA
  Y(I)=Y(I)/VB
  Z(I)=Z(I)/VC
  IF(X(I).LT.0.0) X(I)=X(I)+1.0
  IF(Y(I).LT.0.0) Y(I)=Y(I)+1.0
  IF(Z(I).LT.0.0) Z(I)=Z(I)+1.0
  WRITE(IUNIT,"(I4,2X,A2,2X,3F15.10)") I,ATOM(I),X(I),Y(I),Z(I)
ENDDO
WRITE(IUNIT,*)
WRITE(IUNIT,*) '          COORDENADAS PARA O EHI                      '
WRITE(IUNIT,*)

C
DO I=1,9
  WRITE(IUNIT,"('POS',A2,'-0',I1,'01',3X,3F15.10)")
& ATOM(I),I,X(I),Y(I),Z(I)
ENDDO
DO I=10,N
  WRITE(IUNIT,"('POS',A2,'-',I2,'01',3X,3F15.10)")
& ATOM(I),I,X(I),Y(I),Z(I)
ENDDO
WRITE(IUNIT,*) ' CELL WITH 0 NEIGHBORS '
WRITE(IUNIT,*) ' CELL WITH 0 NEIGHBORS '
WRITE(IUNIT,*) ' CELL WITH 0 NEIGHBORS '

C
CLOSE(IUNIT)

C
RETURN
END

```

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](#)