

**Universidade Estadual de Campinas**  
**Instituto de Física ‘Gleb Wataghin’**

**“DESIGN”DE POLÍMEROS CONDUTORES  
UTILIZANDO O ALGORITMO GENÉTICO**

**Ronaldo Giro**

Orientador: Prof. Dr. Douglas Soares Galvão

**Banca Examinadora**

Prof. Dr. Douglas Soares Galvão (orientador - IFGW/UNICAMP)

Prof. Dr. Peter Alexander Bleinroth Schulz (IFGW/UNICAMP)

Prof. Dr. Márcio Alberto Araújo Pudenzi (IFGW/UNICAMP)

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Marília Junqueira Caldas (IF/USP)

Dr. Sérgio Benites Legoas (IFGW/UNICAMP)

Tese apresentada ao Instituto de Física ‘Gleb Wataghin’  
da Universidade Estadual de Campinas como parte dos  
requisitos à obtenção do título de Doutor em Ciências  
**Março 2004**

*à Ana Livia pelo amor  
e pela compreensão  
nas horas mais difíceis.*

“Como as ondas do mar, a vida é dinâmica. É tão certa a subida quanto a descida. Cada momento tem sua beleza. No prazer nós nos expandimos e na dor nos contraímos. Um momento é complementar ao outro. Saber apreciar a alegria e a dor constitui a base da felicidade. Você não pode ser feliz somente quando tem prazer, pois perderá o maior aprendizado da existência. Você deve descobrir um jeito de ser feliz na experiência dolorida porque ela carrega a oportunidade de desenvolvimento.”

Roberto Shinyashiki  
em O sucesso é ser feliz, Editora Gente (1997).

“Você não tem um sonho sem ter a capacidade de realizá-lo.”

Richard Bach

## Agradecimentos

Agradeço a Deus por ter me dado a vida, a inteligência e a saúde, fundamentais para o cumprimento desta empreitada, e a mim pela força de vontade e perseverância.

Gostaria de fazer um agradecimento especial também ao Prof. Dr. Douglas Soares Galvão pela orientação, apoio e exemplo a mim apresentados no decorrer desses anos.

Meus agradecimentos também:

- ao pessoal do dia-a-dia Sérgio, Scheila, Fernando, Vitor e o Cyrillo.
- à Márcia e a Lúcia pela ajuda com os serviços burocráticos;
- ao Centro de Computação J. D. Rogers pela ajuda na resolução dos problemas técnicos;
- ao pessoal da Biblioteca do Instituto de Física pela simpatia e compreensão;
- à minha família, à minha sogra Elvira e as pessoas que de uma forma ou de outra torceram pelo meu sucesso;
- à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro desse trabalho.



## Resumo

Polímeros orgânicos são em geral associados aos plásticos. Até a década de 1970 eram empregados principalmente como isolantes elétricos. A descoberta que os polímeros orgânicos poderiam ser também condutores fez surgir um novo campo na ciência dos materiais devido ao enorme potencial tecnológico (permitem uma variedade de aplicações) e aos fenômenos físicos envolvidos que são um grande desafio para a física básica. Nos últimos anos, a possibilidade de se criar novos polímeros condutores explorando o conceito de copolimerização (estruturas compostas por diferentes unidades monoméricas) tem atraído muita atenção de teóricos e experimentais. Como a desordem estrutural está sempre presente nestes sistemas (ligas poliméricas) uma análise teórica é muito difícil devido à necessidade de se analisar um grande número de estruturas possíveis. Neste trabalho apresentamos uma nova metodologia capaz de gerar soluções automáticas para ligas poliméricas, ordenadas ou desordenadas, com propriedades específicas. Esta metodologia combina o uso do NFC (*Negative Factor Counting*) em uma aproximação *tight-binding* (hamiltoniano de Hückel simplificado) com o algoritmo genético (GA). O NFC permite-nos obter os autovalores de matrizes muito grandes sem a necessidade da diagonalização direta. Os GAs originaram-se dos estudos conduzidos por John Holland na década de 1970 e são baseados na teoria de Darwin da evolução das espécies. Os GAs permitem uma busca inteligente no espaço de fases encontrando soluções com reduzido esforço computacional. Esta metodologia foi empregada no estudo de ligas poliméricas binárias, ternárias até quaternárias, e é completamente genérica, podendo em princípio ser adaptada para o desenvolvimento de novos materiais com propriedades específicas.

## Abstract

Organic polymers are in general associated with plastics. Until the 1970's their electronic use was mainly as electrical insulators. The discovery of organic conducting polymers opened a new field in materials science due to its large technological potential applications and new fundamental physical phenomena. In the last years the possibility of creating new conducting polymers exploring the concept of copolymerization (different structural monomeric units) has attracted much attention from experimental and theoretical points of view. As structural disorder is always present in such systems (alloys) theoretical analysis is very difficult due to the necessity of analyzing a huge number of possible structures. In this work we present a new methodology to solve these problems. It combines the use of negative factor counting (NFC) technique in a tight-binding approach (Hückel hamiltonian) with genetic algorithms (GAs). The NFC technique allows us to obtain the eigenvalues of very large matrices without direct diagonalization. GAs originated from the studies conducted by John Holland in the 1970s. The metaphor underlying GAs is that of natural evolution. It allows very efficient intelligent searches in huge phase spaces locating optimum solutions with reduced computational effort. In this work we have used this methodology in order to obtain optimum composition for some copolymers with pre-specified properties. This procedure worked very well for binary, ternary up to quaternary polymeric chains. The methodology is completely general and can be in principle adapted to the design of new materials with pre-specified properties.

# Índice

Resumo	iv
Abstract	v
<b>I Polímeros condutores</b>	<b>1</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>2</b>
<b>2 Metodologia</b>	<b>5</b>
2.1 O método de Hückel simplificado . . . . .	5
2.2 O método do NFC ( <i>Negative Factor Counting</i> ) . . . . .	7
2.3 O Método da Iteração Inversa (IIM) . . . . .	8
2.4 O Algoritmo Genético (GA) acoplado ao NFC com o hamiltoniano <i>tight-binding</i> de Hückel simplificado . . . . .	10
<b>3 Design de Polímeros Condutores usando o Algoritmo Genético</b>	<b>19</b>
3.1 Introdução . . . . .	19
3.2 Metodologia . . . . .	20
3.3 Resultados . . . . .	22
3.4 Conclusões . . . . .	29
<b>4 Design de copolímeros de PPS com PANI com propriedades específicas utilizando o GA</b>	<b>32</b>
4.1 Introdução . . . . .	32
4.2 Metodologia . . . . .	34
4.3 Resultados e Discussões . . . . .	36
4.3.1 Ligas Binárias . . . . .	36
4.3.2 Busca por estruturas com determinado valor de <i>gap</i> . . . . .	36

4.3.3	Estruturas com <i>gap</i> zero e menor IPN possível . . . . .	41
4.4	Conclusões . . . . .	46
<b>5</b>	<b>Engenharia de gap para copolímeros de poliparafenileno (PPP) com poliparafenilenovinileno (PPV)</b>	<b>47</b>
5.1	Introdução . . . . .	47
5.2	Metodologia . . . . .	48
5.3	Resultados . . . . .	51
5.3.1	Busca sistemática por ligas de PPP com PPV com determinado valor de gap	51
5.3.2	Busca conformacional . . . . .	53
5.3.3	Simulação do espectro de absorção . . . . .	58
5.4	Conclusões . . . . .	60
<b>6</b>	<b>Engenharia de gap e busca por estruturas mais condutoras para copolímeros de poliparafenilenovinileno (PPV) com polianilinas (PANI)</b>	<b>62</b>
6.1	Introdução . . . . .	62
6.2	Metodologia . . . . .	64
6.2.1	O Algoritmo Genético acoplado ao NFC ( <i>Negative Factor Counting</i> ) e ao método de Hückel . . . . .	64
6.2.2	Busca conformacional e espectros de absorção . . . . .	66
6.3	Resultados e discussões . . . . .	67
6.3.1	Ligas Binárias: Uma comparação entre o GA e a busca sistemática . . . . .	67
6.3.2	Busca por ligas com gap nulo e menor IPN utilizando o GA . . . . .	67
6.3.3	Busca por ligas com valor de gap pré-determinado utilizando o GA . . . . .	75
6.3.4	Busca conformacional – Estruturas neutras . . . . .	75
6.3.5	Simulação de Espectros de Absorção – Estruturas Neutras . . . . .	80
6.3.6	Simulação de Espectros de Absorção – Estruturas Carregadas . . . . .	83
6.4	Conclusões . . . . .	88
<b>7</b>	<b>Estudo teórico das propriedades eletrônicas de polímeros condutores baseados no boro - diboranas</b>	<b>89</b>
7.1	Introdução . . . . .	89
7.2	Metodologia . . . . .	92
7.2.1	O Algoritmo Genético (GA) – possibilidade de copolímeros de diborana apresentarem condutividade intrínseca . . . . .	92
7.2.2	Distorção tipo pseudo Jahn-Teller . . . . .	93

7.3	Resultados e discussões . . . . .	94
7.3.1	Busca por ligas de diboranas que apresentem gap zero e menor IPN possível utilizando o algoritmo genético (GA) . . . . .	94
7.3.2	Estudo da geometria dos oligômeros - busca conformacional . . . . .	99
7.4	Distorção tipo pseudo Jahn-Teller . . . . .	104
7.5	Conclusões . . . . .	107
<b>II</b>	<b>Nanotribologia</b>	<b>110</b>
<b>8</b>	<b>Aspectos tribológicos de nanorolamentos de C<sub>60</sub></b>	<b>111</b>
8.1	Introdução . . . . .	111
8.2	Metodologia . . . . .	112
8.3	Resultados . . . . .	112
8.4	Conclusões . . . . .	119
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>120</b>
	<b>Lista de Figuras</b>	<b>127</b>
	<b>Lista de Tabelas</b>	<b>133</b>
	<b>Apêndices</b>	
<b>A</b>	<b>Produção Científica</b>	<b>135</b>
<b>B</b>	<b>Outros trabalhos associados à tese</b>	<b>138</b>

## Parte I

# Polímeros conductores

# Capítulo 1

## Introdução

A física dos polímeros condutores tem uma história recente. Em 1964 Little [1] sugeriu que certos materiais orgânicos poderiam ser supercondutores de alta temperatura crítica, propondo que uma interação atrativa entre elétrons poderia ocorrer em uma cadeia orgânica condutora à qual estariam ligados radicais orgânicos altamente polarizados. Embora nenhum caso deste tipo de supercondutividade excitônica tenha sido observada experimentalmente, descobriram-se vários materiais orgânicos cristalinos com propriedades eletrônicas interessantes e que se tornam supercondutores em torno de 1 K [2].

Um novo capítulo na evolução dos polímeros condutores começou em 1973 com a descoberta por Walatka, Labes e Pelstein das propriedades metálicas do  $(\text{SN})_x$  [3]. Em 1977 Shirakawa, MacDiarmid, Heeger, *et.al.* [4] demonstraram a existência de propriedades semicondutoras e metálicas para o poliacetileno (intrinsecamente um isolante). Desde então o campo de pesquisa dos polímeros condutores tem-se expandido continuamente atraindo pesquisadores de vários ramos da física da matéria condensada. Eles são atraídos pelos novos problemas de física básica e pelo grande potencial tecnológico envolvidos, principalmente nos processos de condutividade e eletroluminescência.

Polímeros condutores são, em geral, polímeros orgânicos conjugados que sob a ação de dopantes químicos apresentam drástica mudança nas suas propriedades condutivas, muitas vezes apresentando uma transição isolante-metal muito bem definida [3]. Esse processo de dopagem química pode ser através de transferência de carga ou de agentes redutores/oxidantes. É aceito atualmente que as distorções das ligações químicas ocorrem sob o efeito da dopagem, de forma a permitir a acomodação das cargas excedentes. Essas distorções são comumente denominadas como solitons, polarons e bipolarons [5], e o papel desempenhado por esses defeitos conformacionais nos processos de condutividade é ainda uma questão aberta e polêmica. Uma característica aparentemente

única encontrada nos polímeros condutores é que a condutividade pode ser controlada através da concentração de dopantes na cadeia, e o processo é **reversível**. Esta e outras características não mencionadas faz com que estes materiais tenham uma grande variedade de aplicações tecnológicas, como janelas inteligentes, *displays* eletrônicos, microatuadores, sensores, microposicionadores para elementos de microscópios óticos, células fotovoltaicas [6, 7] e muitos outros tipos de aplicações [8], até supercondutividade tem sido apresentada atualmente [9].

O principal foco das primeiras pesquisas com polímeros condutores estava relacionado com a condutividade elétrica desses materiais com o objetivo do entendimento dos mecanismos de armazenamento de carga nestes sistemas. Uma vez identificadas as características estruturais básicas para se obter materiais com alta condutividade, o foco das pesquisas passou para o desenvolvimento de polímeros de alta condutividade com alta estabilidade e fácil processabilidade. Estes dois últimos parâmetros são de suma importância, uma vez que, a maioria dos polímeros conjugados de interesse científico e tecnológico estudados são essencialmente instáveis em contato com o ar, perdendo suas propriedades com o tempo, como a condutividade. Eles também são de difícil processabilidade impossibilitando sintetizá-los a partir de técnicas usuais, tornando-os caros e desta forma de pouco interesse para uso comercial. Recentemente as formas não oxidadas desses polímeros conjugados tem sido estudadas devido ao interesse em suas propriedades óticas os quais apresentam excepcionalmente uma alta susceptibilidade ótica [10], característica esta que é útil ao desenvolvimento de novos materiais para a emergente área de óptica não-linear e fotônica. Desta forma, as pesquisas recentes estão focadas no desenvolvimento de materiais estáveis, de fácil processabilidade e que apresentem alta condutividade elétrica quando oxidados, ou alta susceptibilidade ótica não-linear em seu estado neutro.

Uma das maneiras de se conseguir combinar propriedades como estabilidade, fácil processabilidade, e alta condutividade, por exemplo, é explorar o conceito de copolimerização. Copolimerização [11, 12], um processo em que dois ou mais monômeros são incorporados como segmentos integrantes da cadeia polimérica, é usado para produzir estruturas com propriedades que são diferentes dos homopolímeros (polímeros com uma única unidade monomérica). Em geral, os copolímeros apresentam propriedades físicas e mecânicas intermediárias entre os homopolímeros. A magnitude dos valores numéricos dessas propriedades geralmente dependem da concentração das unidades monoméricas incorporadas na cadeia polimérica.

Existem basicamente quatro tipos de copolímeros: aleatório, alternante, em blocos e enxertado. Neste trabalho consideramos o tipo aleatório, em que o arranjo das unidades monoméricas é aleatória ao longo da cadeia (cadeias desordenadas):  $-A-B-A-A-B-A-B-B-B-$ , e assim sucessivamente. Em trabalhos anteriores [13, 14] foi mostrado que a desordem é fundamental na descrição dos mecanismos de condução das polianilinas, um polímero de grande interesse



tecnológico. Os resultados destes trabalhos mostraram que a rede desordenada de bipolarons pode ser responsável pela transição semicondutor-metal, observada experimentalmente. Um resultado interessante desse trabalho é a presença de estados estendidos (deslocalizados) em cadeias unidimensionais desordenadas, numa aparente violação do Teorema de Anderson [15]. Recentemente [16] demonstrou-se matematicamente a origem desses estados, o que abre uma nova perspectiva para a interpretação da condutividade na área dos polímeros condutores. Resultados similares foram obtidos para outros compostos [17, 18, 19].

Nos últimos anos a possibilidade de se criar novos polímeros condutores explorando o conceito de copolimerização (diferentes unidades monoméricas) tem atraído muita atenção do ponto de vista teórico e experimental. Como a desordem estrutural está sempre presente em menor ou maior grau nestes sistemas (ligas poliméricas), uma análise teórica é muito difícil devido à necessidade de se analisar um grande número de estruturas possíveis. Isto faz o método da busca sistemática impraticável. Na Parte I desta tese apresentamos uma nova metodologia capaz de gerar soluções automáticas para ligas poliméricas, ordenadas ou desordenadas, com propriedades específicas. Esta metodologia desenvolvida por R. Giro *et.al* [20] combina o uso do NFC [21, 22] (*Negative Factor Counting*) com o Algoritmo Genético (GA) [23].

A técnica do NFC nos permite obter os autovalores de matrizes muito grandes sem a necessidade da diagonalização direta. GAs originaram dos estudos conduzidos por John Holland em 1970 [24]. Os GAs se baseiam no princípio da evolução natural. A teoria Darwiniana da evolução descreve sistemas biológicos como um produto de um contínuo processo de seleção natural [25]. GAs se baseiam nestes princípios de uma forma muito simplificada e permite-nos o uso do computador para obter soluções automáticas que evoluem com o tempo, ou seja, as soluções sempre melhoram com o passar do tempo. Primeiramente, uma população de indivíduos é criada em um computador (tipicamente representados como *strings* binárias) e então a população a cada geração evolui através de processos análogos aos biológicos como mutação e *crossover* [25]. GAs permitem uma busca inteligente e eficiente no espaço de fases encontrando ótimas soluções com reduzido esforço computacional. Nos últimos anos os GAs têm sido empregados em diferentes tipos de problemas [26, 27, 28, 29, 30, 31, 32].

No capítulo 2 faremos uma abordagem da metodologia empregada neste trabalho (Parte I) e nos capítulos seguintes empregaremos o GA acoplado à técnica do NFC com o hamiltoniano *tight-binding* de Hückel simplificado [33], explorando o conceito de copolimerização, com o objetivo de otimizar a concentração relativa ótima de ligas de polímeros binárias até quaternárias que apresentem propriedades específicas.

## Capítulo 2

# Metodologia

### 2.1 O método de Hückel simplificado

Uma vez que estamos considerando longas cadeias durante o processo de otimização das ligas poliméricas pelo Algoritmo Genético (GA), o que torna o processo relativamente custoso do ponto de vista computacional, optamos por utilizar o método de Hückel simplificado [33], que é uma metodologia menos custosa computacionalmente, permitindo a seleção de estruturas (ligas poliméricas binárias até quaternárias), através do complexo espaço de fases, com propriedades específicas.

O método de Hückel Simplificado [33] pode ser empregado no estudo da estrutura eletrônica destas estruturas, pois as mesmas são moléculas conjugadas planares (ou quase planares) no qual as características eletrônicas são dominadas essencialmente pela interação dos orbitais pi de valência devido ao *overlap* dos mesmos.

Nós temos como principal objetivo encontrar as funções de onda  $\psi$ , que são soluções da equação de Schroedinger  $\mathbf{H}^{el}\psi = \varepsilon\psi$ , onde  $\mathbf{H}^{el}$  é dado por:

$$\mathbf{H}^{el} = \frac{-h^2}{8\pi^2m} \sum_p \nabla_p^2 - \sum_A \sum_p \frac{e^2 Z_A}{r_{Ap}} + \sum_{p < q} \frac{e^2}{r_{pq}} \quad (2.1)$$

onde

$m$  e  $e$  = massa e carga do elétron, respectivamente

$r_{ij}$  = distância entre as partículas  $i$  e  $j$

$Z_A$  = número atômico do átomo A

Significado de cada termo da equação (2.1):

1° termo – energia cinética dos elétrons

2° termo – energia de atração eletrostática elétron-núcleo

3º termo – energia de repulsão elétron-elétron

Obs: O operador  $\mathbf{H}^{el}$  só leva em consideração os elétrons de valência. Os demais elétrons estão fortemente ligados ao átomo formando uma blindagem. Desta forma, é comum considerar os elétrons das camadas mais internas e o núcleo em conjunto formando um íon ou caroço com número atômico “efetivo”  $Z_A$ .

Faremos uso da aproximação que  $\psi$  pode ser fatorada em um conjunto de independentes ou não interagentes funções de onda  $\psi_\sigma$  e  $\psi_\pi$ , cada uma descrevendo um conjunto separado de elétrons de valência  $\sigma$  e  $\pi$  respectivamente. Devido a este fato podemos considerar  $\mathbf{H}^{el} = \mathbf{H}_\sigma^{el} \cdot \mathbf{H}_\pi^{el}$ .

Para o conjunto de ligações  $\sigma$ , considera-se serem ligações localizadas e não interagentes como em compostos saturados. Neste ponto temos  $\psi = \psi_\sigma \psi_\pi$ . No método dos orbitais moleculares (MO),  $\psi_\pi$  é aproximada como um produto de orbitais moleculares, cada um deles no método da combinação linear de orbitais atômicos (LCAO) é uma combinação linear dos orbitais  $\pi$ . Cada LCAO MO é representado como:

$$\psi_{\pi_j} = \sum_{r=1}^n c_{jr} \Phi_{\pi r} \quad (2.2)$$

onde  $n$  é o número de átomos com elétrons  $\pi$ ,  $\psi_{\pi_j}$  é o  $j$ -ésimo orbital molecular,  $\Phi_{\pi r}$  é o orbital atômico (orbital  $\pi$ ) para o  $r$ -ésimo átomo, e  $c_{jr}$  é o coeficiente do  $r$ -ésimo orbital atômico no  $j$ -ésimo orbital molecular. Estes orbitais moleculares são autofunções do operador hamiltoniano considerando somente o sistema dos orbitais  $\pi$  ( $\mathbf{H}_\pi^{el}$ ).

O operador  $\mathbf{H}_\pi^{el}$  é construído dentro da aproximação de Hückel Simples como:

$$\mathbf{H}_\pi^{el} = \sum_i \alpha_i |i\rangle \langle i| + \sum_{i,j (i \neq j)} \beta_{ij} |i\rangle \langle j| \quad (2.3)$$

onde  $i$  e  $j$  são os índices dos sítios dos átomos com elétrons  $\pi$ , considerando-se as interações somente entre os primeiros vizinhos dentro da metodologia *Tight-Binding* [34] e os parâmetros  $\alpha_i$  e  $\beta_{ij}$  são obtidos da parametrização de Streitwieser [33]. De acordo com esta parametrização, os carbonos ligados a heteroátomos (átomos diferentes do carbono) possuem uma alteração em sua energia de sítio, chamado efeito indutivo. Assim todos os carbonos ligados aos nitrogênios, por exemplo, possuem sua energia de sítio dada por  $\alpha'_C = \alpha_C + 0,1\alpha_N$ , onde  $\alpha_N$  é a energia de sítio do átomo de nitrogênio ligado ao átomo de carbono.

O método de Hückel Simplificado (HMO) para os elétrons  $\pi$  de valência, vale-se apenas dos aspectos topológicos dos sistemas conjugados (onde existe alternância de ligações simples e duplas), sem levar em consideração seus aspectos geométricos. Apesar desta simplificação, este método tem se mostrado muito eficiente na obtenção de resultados qualitativos [13].

## 2.2 O método do NFC (*Negative Factor Counting*)

O NFC foi originalmente proposto por Dean [35] para o estudo do espectro vibracional de cadeias lineares desordenadas e posteriormente estendido ao estudo do espectro eletrônico [22]. A idéia básica da técnica do NFC é a obtenção dos autovalores de matrizes muito grandes sem a necessidade da diagonalização direta. Em síntese o método é aplicado da seguinte forma:

O operador  $\mathbf{H}_\pi^{el}$  é uma matriz de ordem  $n$  tridiagonal por blocos da seguinte forma:

$$\mathbf{H}_\pi^{el} = \begin{bmatrix} \mathbf{A}_1 & \mathbf{B}_2 & & & 0 \\ \mathbf{B}_2^T & \mathbf{A}_2 & \mathbf{B}_3 & & \\ & \cdot & \cdot & \cdot & \\ & & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & & & \cdot & \cdot \\ & & & \mathbf{B}_m^T & \mathbf{A}_m \end{bmatrix} \quad (2.4)$$

onde  $\mathbf{A}_i$  é uma matriz quadrada simétrica de ordem  $l_i$ ,  $\mathbf{B}_i$  é de ordem  $(l_{i-1} \times l_i)$ ,  $\mathbf{B}_j^T$  é a transposta de  $\mathbf{B}_j$  e todos os elementos restantes da matriz  $\mathbf{H}_\pi^{el}$ , ou seja, aqueles que não pertencem as submatrizes  $\mathbf{A}$  e  $\mathbf{B}$  são zeros. O teorema determina que, se  $\eta\{\mathbf{X}\}$  denota o número de autovalores negativos reais da matriz  $\mathbf{X}$ , então :

$$\eta\{\mathbf{H}_\pi^{el} - x\mathbf{I}\} = \sum_{i=1}^m \eta\{\mathbf{U}_i\} \quad (2.5)$$

onde:

$$\begin{aligned} \mathbf{U}_i &= \mathbf{A}_i - x\mathbf{I}_i - \mathbf{B}_i^T \mathbf{U}_{i-1}^{-1} \mathbf{B}_i \quad (i = 2, 3, \dots, m) \\ \mathbf{U}_1 &= \mathbf{A}_1 - x\mathbf{I}_1 \end{aligned} \quad (2.6)$$

e obviamente:

$$\sum_{i=1}^m l_i = n \quad (2.7)$$

onde  $l_i$  é a ordem de cada submatriz  $\mathbf{A}_i$  e  $\mathbf{B}_i$ ; e  $n$  é a ordem da matriz  $\mathbf{H}_\pi^{el}$ . Em nossa notação,  $\mathbf{I}_i$  é a matriz identidade de ordem  $l_i$  e  $\mathbf{I}$  é a matriz identidade de ordem  $n$ . O termo  $\eta\{\mathbf{H}_\pi^{el} - x\mathbf{I}\}$  denota o número de autovalores negativos da matriz  $\mathbf{M} = \mathbf{H}_\pi^{el} - x\mathbf{I}$ , que é igual ao número de autovalores de  $\mathbf{H}_\pi^{el}$  menores que o parâmetro real  $x$  (segundo nossa notação :  $\eta\{\mathbf{H}_\pi^{el}(x)\}$ ). Então, de acordo com a equação (2.5), o número de autovalores de  $\mathbf{H}_\pi^{el}$  menores que  $x$  é o mesmo que a soma do número de autovalores negativos de cada  $\mathbf{U}_i$  ( $i = 1, 2, 3, \dots, m$ ). Desta forma, atribuindo-se diferentes valores

para  $x$ , varrendo o espectro das energias e tomando a diferença do número de autovalores negativos obtidos entre dois valores consecutivos de  $x$ , obtemos a distribuição dos autovalores de  $\mathbf{H}_\pi^{el}$  com a precisão desejada, construindo desta forma a curva de densidade de estados e assim encontramos o valor do gap de cada cadeia polimérica.

### 2.3 O Método da Iteração Inversa (IIM)

Para obtermos com precisão (da ordem de  $10^{-7}$ ) um autovetor, primeiro temos que encontrar seu autovalor associado com maior precisão. Um excelente método para localizar este autovalor é uma extensão do procedimento utilizado na última seção. Se quisermos encontrar o  $p$ -ésimo autovalor de  $\mathbf{H}_\pi^{el}$  com determinada precisão, então, com a ajuda dos autovalores já determinados anteriormente, encontramos números reais  $x_{p-1}^{(1)}$  e  $x_p^{(1)}$  de forma que:

$$\begin{aligned}\eta\{\mathbf{H}_\pi^{el}(x_{p-1}^{(1)})\} &= p-1 \\ \eta\{\mathbf{H}_\pi^{el}(x_p^{(1)})\} &= p\end{aligned}\tag{2.8}$$

A quantidade  $\eta\{\mathbf{H}_\pi^{el}(x^{(2)})\}$  é calculada novamente pelo método do NFC, onde:

$$x^{(2)} = (x_{p-1}^{(1)} + x_p^{(1)})/2\tag{2.9}$$

Se  $\eta\{\mathbf{H}_\pi^{el}(x^{(2)})\} = p-1$ , então o  $p$ -ésimo autovalor está entre  $x^{(2)}$  (que nós denominamos agora como  $x_{p-1}^{(2)}$ ) e  $x_p^{(1)}$ , e por outro lado, se  $\eta\{\mathbf{H}_\pi^{el}(x^{(2)})\} = p$ , então o  $p$ -ésimo autovalor está entre  $x_{p-1}^{(1)}$  e  $x^{(2)}$  (que denominamos agora como  $x_p^{(2)}$ ). Por sucessiva bissecção do apropriado intervalo  $x_{p-1}^{(i)}$  a  $x_p^{(i)}$ , obtém-se o autovalor com a precisão requerida. Podemos encontrar um autovalor degenerado pelo mesmo procedimento descrito acima. A dificuldade apresentada é maior, uma vez que neste caso o autovetor não é único. Mas para este caso não é necessário encontrar um novo método. Na prática, vemos que é difícil encontrar autovalores degenerados em sistemas desordenados devido à falta de simetria, que é o caso ao qual estaremos estudando.

Uma vez tendo um bom método para encontrar autovalores aproximados, nosso próximo problema é encontrar seu autovetor associado. Aqui nós utilizamos o método da iteração inversa [22]. Para este procedimento nós partimos da equação abaixo:

$$(\mathbf{H}_\pi^{el} - \lambda_j \mathbf{I})\mathbf{c}_j = 0\tag{2.10}$$

onde  $\lambda_j$  é o autovalor associado ao autovetor  $\mathbf{c}_j$  da equação (2.10). Como não conseguimos encontrar o verdadeiro autovalor  $\lambda_j$ , mas um autovalor aproximado a este o qual denominamos  $\lambda$ ,

então, segundo o método da iteração inversa, podemos reescrever a eq.(2.10), expandindo um vetor tentativo qualquer  $\mathbf{b}_2$  na base dos autovetores da matriz  $\mathbf{H}_\pi^{el}$  da seguinte forma:

$$\left(\mathbf{H}_\pi^{el} - \lambda \mathbf{I}\right) \mathbf{b}_2 = \left(\mathbf{H}_\pi^{el} - \lambda \mathbf{I}\right) \sum_j d_{ij} \mathbf{c}_j / (\lambda_j - \lambda) = \sum_j d_{ij} \mathbf{c}_j = \mathbf{b}_1 \quad (2.11)$$

Levando em consideração a eq.(2.10) temos:

$$\left(\mathbf{H}_\pi^{el} - \lambda \mathbf{I}\right) \mathbf{b}_2 = \left(\mathbf{H}_\pi^{el} - \lambda \mathbf{I}\right) \sum_j d_{ij} \mathbf{c}_j / (\lambda_j - \lambda) = \sum_j (\lambda_j - \lambda) d_{ij} \mathbf{c}_j / (\lambda_j - \lambda) = \mathbf{b}_1 \quad (2.12)$$

Isto mostra que:

$$\mathbf{b}_2 = \sum_j d_{ij} \mathbf{c}_j / (\lambda_j - \lambda) \quad (2.13)$$

Substituindo a eq.(2.13) em (2.11) e repetindo o mesmo procedimento obtemos:

$$\left(\mathbf{H}_\pi^{el} - \lambda \mathbf{I}\right) \mathbf{b}_3 = \sum_j d_{ij} \mathbf{c}_j / (\lambda_j - \lambda) = \mathbf{b}_2 \quad (2.14)$$

onde  $\mathbf{b}_3 = \sum_j d_{ij} \mathbf{c}_j / (\lambda_j - \lambda)^2$ . Repetindo isto  $n$  vezes obtemos:

$$\left(\mathbf{H}_\pi^{el} - \lambda \mathbf{I}\right) \mathbf{b}_n = \left(\mathbf{H}_\pi^{el} - \lambda \mathbf{I}\right) \sum_j d_{ij} \mathbf{c}_j / (\lambda_j - \lambda)^{n-1} = \sum_j d_{ij} \mathbf{c}_j / (\lambda_j - \lambda)^{n-2} = \mathbf{b}_{n-1} \quad (2.15)$$

Se o valor de  $\lambda$  obtido numericamente é tão próximo o suficiente do valor  $\lambda_{j'}$  (mais próximo que qualquer outro autovalor  $\lambda_j$ ) e  $n$  é grande o suficiente (o procedimento neste caso tem convergência),  $(\lambda_{j'} - \lambda)^{n-1}$  ( $j' \neq j$ ) será tão pequeno que após a normalização ( $\langle b_n | b_n \rangle = 1$ ) a quantidade das expressões  $d_{ij} / (\lambda_j - \lambda)^{n-1}$ , somente o  $j'$ -ésimo termo  $d_{ij'} / (\lambda_{j'} - \lambda)^{n-1}$  será igual a um com a precisão requerida e todos os outros termos do somatório serão nulos. Em outras palavras  $\mathbf{b}_n = \mathbf{c}_{j'}$  será o autovetor associado ao autovalor  $\lambda_{j'}$ .

Neste ponto basta resolvermos a equação:

$$(\mathbf{H}_\pi^{el} - \lambda \mathbf{I}) \mathbf{b}_i = \mathbf{b}_{i-1} \quad (2.16)$$

Como a matriz  $(\mathbf{H}_\pi^{el} - \lambda \mathbf{I})$  é simétrica, é possível transformá-la na forma triangular (decomposição LU) com a ajuda da eliminação gaussiana.

$$\mathbf{H}_\pi^{el} - \lambda \mathbf{I} = \mathbf{L} \mathbf{U} \quad (2.17)$$

onde  $\mathbf{L}$  é a matriz triangular inferior onde os elementos  $L_{ij}$  são nulos se  $i < j$ , e  $\mathbf{U}$  é a matriz triangular superior com elementos diagonais iguais a um e os elementos  $U_{ij}$  são nulos se  $j < i$ .

Substituindo a eq.(2.17) em (2.16) podemos separar esta última em duas equações:

$$\mathbf{U}\mathbf{b}_i = \mathbf{c} \quad (2.18)$$

$$\mathbf{L}\mathbf{c} = \mathbf{b}_{i-1} \quad (2.19)$$

Assumindo que  $\mathbf{b}_{i-1}$  é um vetor unitário, através de (2.19) obtêm-se  $\mathbf{c}$ . Substituindo isto em (2.18) obtêm-se  $\mathbf{b}_i$ . O próximo passo é substituir  $\mathbf{b}_{i-1}$  por  $\mathbf{b}_i$  e então se procede a segunda iteração (encontrando desta forma  $\mathbf{b}_{i+1}$ ). Deve-se repetir este procedimento até alcançar uma convergência, ou seja, até que a diferença entre  $\mathbf{b}_n$  e  $\mathbf{b}_{n-1}$  seja mínima possível.

## 2.4 O Algoritmo Genético (GA) acoplado ao NFC com o hamiltoniano *tight-binding* de Hückel simplificado

Na Figura 2.1 mostramos um fluxograma genérico do algoritmo genético ( $\mu$ GA com elitismo) utilizado neste trabalho [36].

O GA inicia com um conjunto de soluções (em geral aleatoriamente geradas). Cada solução pode ser representada como *bit-strings* (seqüências de zeros e uns) de um determinado tamanho, ou seja, com um determinado número de bits. Por analogia à terminologia usada na biologia, cada *string* é denominada como “cromossomo”, e “população” é um conjunto de indivíduos (cromossomos) utilizados em uma iteração do GA (“geração”).

O tamanho ideal da população depende do problema específico em análise, e em nosso caso, como a função avaliadora (*fitness function*) - ver discussão a seguir - é computacionalmente cara, decidimos considerar uma população de somente 5 indivíduos ou cromossomos (considerado na literatura como micro GA ( $\mu$ GA)[36, 37]).

Em nossas simulações estamos considerando o intervalo mínimo de concentração de 1%. Isto requer um cromossomo (1 seqüência) com 7 bits ( $2^7=128$ ) para ligas binárias ( $A_{100-x}B_x$ ); de 14 bits (2 seqüências de 7 bits cada) para ligas ternárias ( $A_{100-x-y}B_xC_y$ ) e assim sucessivamente, ou seja, um cromossomo de 21 bits (3 seqüências de 7 bits cada) para ligas quaternárias ( $A_{100-x-y-z}B_xC_yD_z$ ) e de 28 bits (4 seqüências de 7 bits cada) para ligas quaternárias ( $A_{100-x-y-z-w}B_xC_yD_zE_w$ ). Cada seqüência de 7 bits representa a concentração percentual de uma dada unidade monomérica (vide

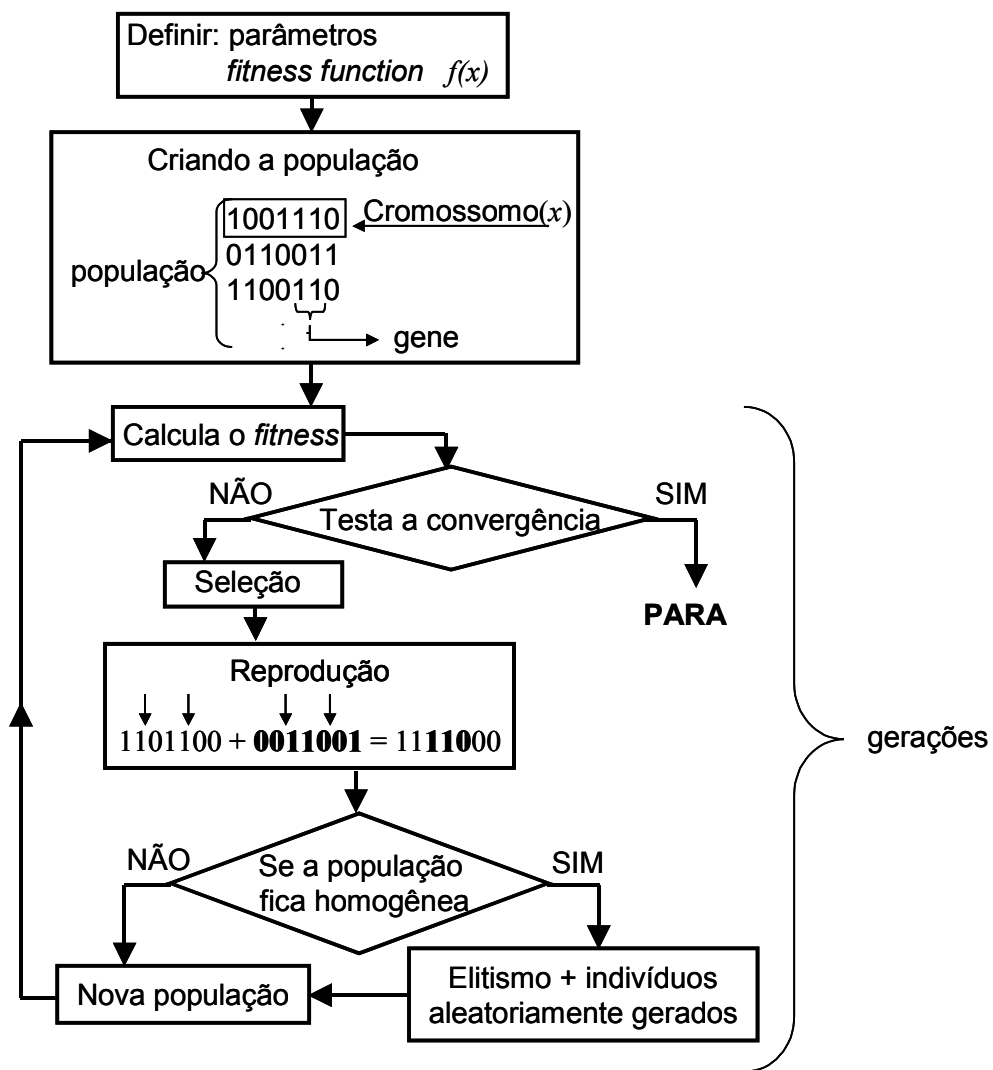


Figura 2.1: Fluxograma do micro algoritmo genético ( $\mu$ GA) utilizado neste trabalho.



Figura 2.2). Para decodificar cada uma das seqüências de 7 bits dos cromossomos e obter a concentração percentual de cada tipo de unidade monomérica que compõe a liga, simplesmente mudamos da representação binária para decimal. Caso alguma seqüência de 7 bits esteja compreendida entre o intervalo de 101 a 127 (valores inválidos para concentração percentual), que na representação binária correspondem aos *bit-strings* de 1100101 a 1111111, o programa computacional automaticamente descarta estas seqüências e gera outra aleatoriamente dentro do intervalo e avisa através de arquivo texto de saída que modificações foram feitas.

Uma vez gerada a primeira população o “fitness” (quão “boa” é a solução proposta) de cada indivíduo (cromossomo) é calculado através de uma função avaliadora (*fitness function*).

As populações seguintes (filhos “*offspring*” gerados a partir dos cromossomos pais “*parents*”) são compostos da seguinte maneira (veja Figura 2.1):

- O melhor indivíduo (em termos do *fitness*) da geração anterior é sempre incluído (opção de “elitismo”).
- Os outros 4 indivíduos (no caso de estarmos considerando em nosso  $\mu$ GA uma população de 5 indivíduos) são gerados a partir de operações de crossover sobre os indivíduos da geração anterior e selecionados com probabilidade proporcional a seus *fitness*. O operador que estamos usando é o *uniform crossover*, isto é, os “genes”, ou melhor as seqüências de bits, são copiados aleatoriamente a partir do primeiro e segundo cromossomos pais. O uso do *uniform crossover* é uma maneira de se obter variabilidade genética. De uma maneira geral, isto substitui o uso da mutação nos  $\mu$ GAs.
- Como a mutação geralmente introduz indivíduos ruins em termos do *fitness* (em especial para populações pequenas) em geral isto não é usado nos  $\mu$ GAs. Devido a este fato e também ao pequeno número de cromossomos, a população rapidamente fica homogênea. Quando isto acontece, a próxima população é obtida mantendo-se o melhor indivíduo (elitismo) e adicionando-se os demais indivíduos gerados aleatoriamente.
- Os passos acima são repetidos até que se satisfaça o critério de convergência.

Para descrever a estrutura eletrônica das cadeias poliméricas utilizamos a aproximação LCAO (*linear combination of atomic orbitals*) [33]:

$$\psi_{\pi_j} = \sum_{r=1}^n c_{jr} \Phi_{\pi r} \quad (2.20)$$

onde  $n$  é o número de átomos com elétrons  $\pi$ .

com o hamiltoniano (*tight-binding*) de Hückel:

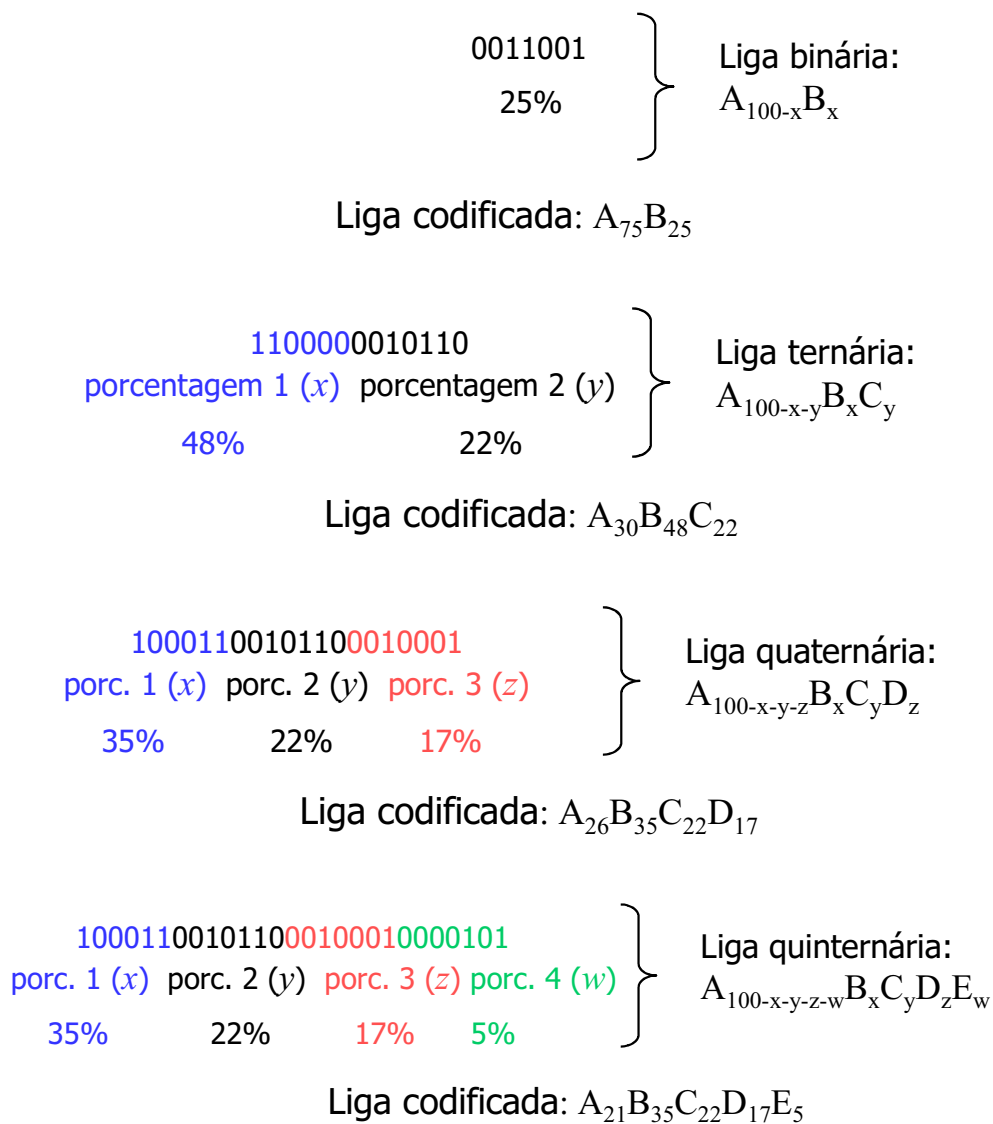


Figura 2.2: Representação dos cromossomos como *bit-strings* para ligas binárias até ligas quinternárias e seu significado em representação decimal como concentração percentual de cada tipo de unidade monomérica.

$$\mathbf{H}_\pi^{el} = \sum_i \alpha_i |i\rangle \langle i| + \sum_{i,j (i \neq j)} \beta_{ij} |i\rangle \langle j| \quad (2.21)$$

onde  $i$  e  $j$  são os índices dos sítios atômicos.  $\alpha_i$  e  $\beta_{i,j}$  são as integrais de Coulomb e *hopping* [33], respectivamente.

Para medir o grau de delocalização do orbital molecular, utilizamos o formalismo do IPN (*Inverse Participation Numbers*) [38]. O IPN é obtido a partir da equação (2.22):

$$I_j = \frac{\sum_{r=1}^n |c_{jr}|^4}{\left(\sum_{r=1}^n |c_{jr}|^2\right)^2} \quad (2.22)$$

O IPN pode assumir valores que tendem a zero, pois estamos considerando cadeias finitas (ou zero que significa a máxima delocalização para uma função de onda infinita no limite de Bloch) até um (localizado sobre um único orbital).

Como as estruturas são longas cadeias poliméricas (200 anéis - 100 unidades monoméricas) obter os autovalores e autovetores da matriz de Hückel  $\mathbf{H}_\pi^{el}$  a partir da diagonalização direta é computacionalmente caro. Uma alternativa é o uso da técnica do NFC [21, 22]. O NFC foi originalmente proposto por Dean [21] para o estudo do espectro vibracional de cadeias lineares desordenadas e mais tarde estendido ao estudo do espectro eletrônico [22]. A idéia básica do NFC é a obtenção dos autovalores de matrizes muito grandes sem a diagonalização direta. Uma vez obtido os autovalores, os autovetores de interesse podem ser obtidos (um a um) através do uso do método da iteração inversa (IIM) [39, 22], e conseqüentemente o valor do IPN através da equação (2.22). O uso do NFC com IIM é uma ótima ferramenta [40, 41] no estudo de sistemas desordenados onde há a necessidade de se analisar um grande número de grandes estruturas.

No presente trabalho, os métodos GA com o NFC/IIM foram utilizados para obter uma nova metodologia capaz de gerar soluções automáticas para o complexo problema de ligas poliméricas que apresentem propriedades específicas. Na Figura 2.3 nós indicamos uma representação esquemática de como isto foi implementado.

Nossas cadeias poliméricas são seqüências aleatórias de unidades monoméricas (considere por exemplo uma liga formada pelas unidades monoméricas A, B, ou C, Figura 2.4) satisfazendo a concentração relativa imposta. As cadeias são geradas da seguinte maneira:

- A partir do GA, uma população de cromossomos é gerada definindo a concentração relativa de unidades monoméricas A, B ou C (e assim sucessivamente) na cadeia.

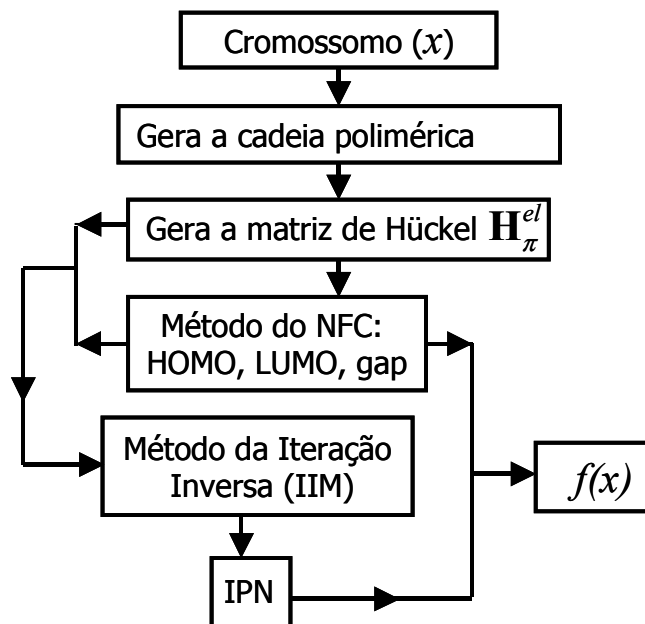


Figura 2.3: Representação esquemática do processo de obtenção da função avaliadora (*fitness function* -  $f(x)$ ). Veja discussão no texto.

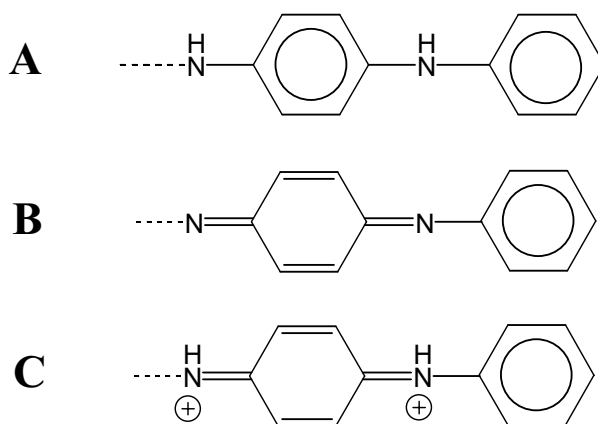


Figura 2.4: Possíveis unidades monoméricas que compõem as cadeias das polianilinas como um exemplo ilustrativo.

- As cadeias são geradas utilizando-se uma função de números aleatórios (com uma semente para o gerador randômico - em nosso caso utilizamos a função `ran3`) com correções pós sorteio [42], com o objetivo de se obter a concentração percentual exata de cada tipo de unidade monomérica. Suponhamos que para o caso de uma liga ternária  $A_{100-x-y}B_xC_y$  o GA tenha fornecido o cromosso 00101000**0011110** que decodificado para decimal representa a liga  $A_{50}B_{20}C_{30}$ . Nosso programa gera uma **única** seqüência aleatória de A, B e C respeitando a concentração relativa e cuidando para que não se formem ilhas grandes ou “clusters” da unidade monomérica com defeito conformacional tipo bipolaron – unidade C da Figura 2.4 – (caso mais geral possível com o objetivo de obtermos uma estrutura eletrônica representativa para a liga obtida sem muitas influências de como é a configuração da cadeia, uma vez que eliminamos os casos extremos de nosso problema) – maiores detalhes no capítulo 3. Como exemplo ilustrativo para a liga  $A_{50}B_{20}C_{30}$ , uma seqüência com 20 unidades temos: AABCAAACCAABCAABABCC.
- A partir destas estruturas a matriz de Hückel é construída.
- Os autovalores e autovetores são obtidos dos métodos NFC/IIM.
- O valor do IPN para o HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) é então calculado.
- O *fitness*  $f(x)$  é obtido.

Estes procedimentos são repetidos até atingir o critério de convergência, neste caso, se não houver uma variação do melhor *fitness* após um determinado número de gerações.

Um ponto importante na metodologia do GA é como implementar a função avaliadora  $f(x)$ . Neste trabalho definimos  $f(x)$  considerando os seguintes casos:

### busca por estruturas com propriedades metálicas

Como estamos interessados em encontrar estruturas que apresentem estado metálico, nós temos que satisfazer duas condições básicas: *gap* zero e estados estendidos ao redor do nível de Fermi.

A maneira mais simples de definir  $f(x)$  como uma função do *gap* e do IPN é atribuir o mesmo peso estatístico a estas duas variáveis:

$$f(x) = c_1gap + c_2IPN \quad (2.23)$$

O valor do *gap* é obtido a partir da diferença em energia entre os orbitais de fronteira LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) e HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*).

Obviamente que existem outras maneiras de se definir  $f(x)$ , mas como a função avaliadora deve necessariamente incluir estes dois parâmetros esperamos que as conclusões gerais e soluções serão independentes de  $f(x)$ . Algumas características específicas como o número necessário de gerações para satisfazer o critério de convergência não é esperado ser dependente de como  $f(x)$  foi definido. Isto será melhor ilustrado no capítulo 3, onde consideramos diferentes definições de  $f(x)$ .

### busca por estruturas com determinado valor de $gap$

Neste caso definimos  $f(x)$  como uma função linear (veja o comportamento desta função na Figura 2.5):

intervalo  $[a, \varphi]$

$$f(x) = \frac{-100}{(a - \varphi)}gap + \frac{100a}{(a - \varphi)} \quad (2.24)$$

intervalo  $]\varphi, b]$

$$f(x) = \frac{-100}{(b - \varphi)}gap + \frac{100b}{(b - \varphi)} \quad (2.25)$$

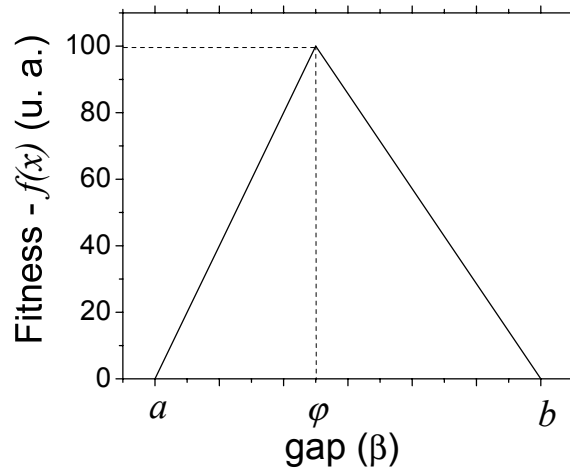


Figura 2.5: Comportamento da função avaliadora  $f(x)$  em função do  $gap$ .  $f(x)$  foi definida para que o GA encontre estruturas com valor de  $gap$  específico (valor de  $gap = \varphi$ ).

onde  $a$  e  $b$  são o valor mínimo e máximo de  $gap$  para a liga (copolímero) em questão, respectivamente;  $\varphi$  é o valor de  $gap$  que se deseja encontrar. A forma como definimos  $f(x)$  (equações (2.24) e (2.25)) permite que o GA não somente encontre a solução com o valor de  $gap$  desejado ( $\varphi$ ), mas

caso seja impossível isto, encontre uma estrutura com valor de *gap* mais próximo possível, tanto pela direita deste valor quanto pela esquerda (vide Figura 2.5).

## Capítulo 3

# Design de Polímeros Condutores usando o Algoritmo Genético

### 3.1 Introdução

Polímeros condutores constituem uma nova classe de materiais com propriedades interessantes e bastante incomuns [43]. A descoberta por MacDiarmid, Heeger, e Shirakawa [44] que o poliacetileno (PA) apresenta um drástico aumento da condutividade quando exposto a agentes oxidantes e/ou redutores (dopagem) estimulou um grande número de trabalhos com estes materiais.

O interesse pelos polímeros condutores tem experimentado um crescimento contínuo atraindo pesquisadores de diversas áreas devido ao grande potencial tecnológico e aos novos fenômenos físicos observados nestes materiais.

Com o objetivo de ilustrar a aplicação de nossa metodologia consideramos as polianilinas em nossos estudos. Polianilina (PANI) é uma família de compostos onde átomos de nitrogênio conectam-se com anéis de caráter benzenóide ou quinóide (Figura 3.1). PANI é uma das mais importantes e estudadas (teoricamente e experimentalmente) classes de polímeros condutores [40, 41, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51]. Ela apresenta um drástico aumento na condutividade (de  $10^{-10}$  até  $100 \text{ Scm}^{-1}$ ) após tratamento com ácido ou por oxidação eletroquímica, ou ambos. Esse processo de reação oxi-redução (também conhecido como dopagem) é reversível nos polímeros condutores. Além disso, a PANI apresenta uma transição isolante-metal muito bem definida.

O tipo de problema que estamos interessados em resolver consiste em encontrar concentrações relativas ótimas para ligas poliméricas binárias e/ou ternárias com propriedades específicas. Como ilustração, considere uma liga ternária desordenada formada por três tipos de unidades monoméricas



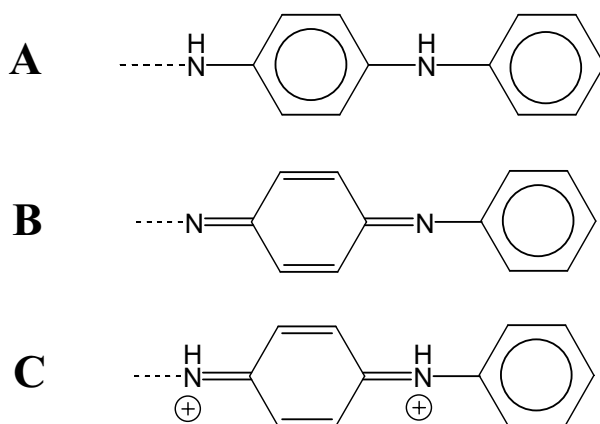


Figura 3.1: Possíveis unidades monoméricas que compõem as cadeias das polianilinas.

mostradas na Figura 3.1:

$$A_x B_y C_z \text{ com } x + y + z = 100 \quad (3.1)$$

Quais são os valores para  $x$ ,  $y$ , e  $z$  que produz uma estrutura com *gap* zero e máxima delocalização eletrônica (em princípio estruturas mais condutoras)? Considerando que o comprimento típico das cadeias pode ter centenas de anéis, uma análise sistemática de cada possível estrutura é computacionalmente muito caro ou até mesmo impossível. Em princípio os GAs podem ser usados para encontrar automaticamente boas soluções através de uma busca inteligente no espaço de configurações.

## 3.2 Metodologia

Para a otimização da concentração relativa ótima que produz ligas de polianilina com *gap* zero e o HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) mais delocalizado possível, utilizamos a metodologia do Algoritmo Genético (GA) acoplado com o NFC (*Negative Factor Counting*) com o Hamiltoniano *tight-binding* de Hückel Simplificado [20] (maiores detalhes, vide capítulo 2).

Como há informações teóricas disponíveis na literatura [40, 41] da estrutura eletrônica de ligas de polianilina com 200 anéis (1400 átomos pesados - átomos diferentes do hidrogênio - o que corresponde à 100 unidades monoméricas - veja Figura 3.1) que podem ser utilizadas como comparações com as soluções obtidas com o GA, construímos as cadeias com o mesmo tamanho.

Com 100 unidades monoméricas o intervalo mínimo de concentração é de 1%. Isto requer um

cromossomo com 7 bits ( $2^7=128$ ) para ligas binárias ( $A_{100-x}B_x$ ), e de 14 bits (2 seqüências de 7 bits cada) para ligas ternárias ( $A_{100-x-y}B_xC_y$ ).

Os parâmetros do hamiltoniano (*tight-binding*) de Hückel ( $\alpha_i$  e  $\beta_{ij}$  - vide eq.(3.2)) estão indicados na Tabela 3.1.

$$\mathbf{H}_\pi^{el} = \sum_i \alpha_i |i\rangle \langle i| + \sum_{i,j (i \neq j)} \beta_{ij} |i\rangle \langle j| \quad (3.2)$$

Tabela 3.1: Parâmetros de Hückel para as PANIs, em unidades de  $\beta_0 = 2,5$  eV, obtidos da parametrização de Streitwieser [33].

Sítio	$\alpha$	Ligação	$\beta$
<b>C: C–NH</b>	<b>-0,15</b>	<b>C – C<sup>(a)</sup></b>	<b>-0,90</b>
<b>C: C–N=</b>	<b>-0,05</b>	<b>C = C<sup>(a)</sup></b>	<b>-1,10</b>
<b>C: C–NH<sup>+</sup>=</b>	<b>-0,20</b>	<b>C – C<sup>(b)</sup></b>	<b>-0,90</b>
<b>C: C–CH<sub>3</sub></b>	<b>0,50</b>	<b>C = C<sup>(b)</sup></b>	<b>-1,00</b>
<b>C: C</b>	<b>0,00</b>	<b>C–NH</b>	<b>-0,80</b>
<b>N: –NH–</b>	<b>-1,50</b>	<b>C–N=</b>	<b>-0,80</b>
<b>N: –N=</b>	<b>-0,50</b>	<b>C–NH<sup>+</sup>=</b>	<b>-0,80</b>
<b>N: –NH<sup>+</sup>=</b>	<b>-2,00</b>	<b>C=N–</b>	<b>-1,00</b>
		<b>C=NH<sup>+</sup>–</b>	<b>-1,00</b>

<sup>(a)</sup> anéis de estrutura quinóide; <sup>(b)</sup> anéis benzenóides

Neste capítulo utilizamos  $f(x)$  definida na equação (2.23) com as constantes  $c_1 = 0,77$  e  $c_2 = 1,0$  com o objetivo de se atribuir o mesmo peso estatístico às variáveis *gap* e IPN. Devido aos diferentes intervalos de variações dessas variáveis (*gap* varia de 0,0 a  $1,3\beta$ , e o IPN de 0,0 a 1,0) usamos a constante (0,77) para satisfazer esta condição:

$$f(x) = 0,77gap + IPN \quad (3.3)$$

Desta forma quando o *gap* é máximo ( $1,3\beta$ ) temos  $0,77 \times 1,3 = 1,0$ . Com o uso desta constante a contribuição da variável *gap* para  $f(x)$ , agora varia de zero a um como a variável IPN.

Obviamente que existem outras maneiras de se definir  $f(x)$ , mas como a função avaliadora deve necessariamente incluir estes dois parâmetros esperamos que as conclusões gerais e soluções serão independentes de  $f(x)$ . Algumas características específicas como o número necessário de gerações para satisfazer o critério de convergência não é esperado ser dependente de como  $f(x)$  foi definido. Isto está ilustrado na Tabela 3.2, onde consideramos diferentes definições de  $f(x)$ .

Tabela 3.2: Possíveis definições da função avaliadora  $f(x)$  e as respectivas soluções encontradas pelo GA.

$f(x)$	solução	# geração
$0.77 \text{ gap} + IPN$	$A_{77}B_5C_{18}$	19
$1.077 \text{ gap} + 0.6 IPN$	$A_{77}B_5C_{18}$	19
$0.4615 \text{ gap} + 1.4 IPN$	$A_{77}B_5C_{18}$	19
$0.5917 \text{ gap}^2 + IPN$	$A_{77}B_5C_{18}$	19
$0.77 \text{ gap} + IPN^2$	$A_{77}B_5C_{18}$	19
$0.5917 \text{ gap}^2 + IPN^2$	$A_{77}B_5C_{18}$	19
$0.77 \text{ gap} + \text{perclocal}^a$	$A_{76}B_4C_{20}$	80

A última coluna (# geração) indica o número de gerações necessárias para que o GA satisfaça o critério de convergência. Todas as simulações iniciaram-se com as mesmas condições iniciais. Veja a discussão no texto.

<sup>a</sup>*perclocal* é o grau de delocalização percentual do HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*). Esta variável é definida como o número de coeficientes ao quadrado (vide equação 2.22) que são menores que  $0,4/n$  (onde 0,4 é uma constante arbitrariamente escolhida e  $n$  é o número de átomos da cadeia polimérica).

### 3.3 Resultados

Como estamos considerando uma única configuração de cadeia para uma determinada liga  $A_{100-x-y}B_xC_y$ , ou seja para uma dada concentração  $x$  e  $y$ , mostramos um estudo para a liga  $A_{50}B_{20}C_{30}$  do efeito da formação de ilhas de bipolaron (unidades C - vide Figura 3.1) nas propriedades eletrônicas. Na Figura 3.2 apresentamos a curva de densidade de estados e na Figura 3.3 a expansão dos coeficientes ao quadrado referente ao último orbital molecular ocupado – HOMO para a liga de polianilina  $A_{50}B_{20}C_{30}$  em diversas configurações de distribuição e tamanhos de ilhas de unidades C. A curva de densidades de estados não se modifica com a presença ou não de ilhas de unidades C ou a forma como estas ilhas são distribuídas. Conforme podemos observar na Figura 3.2, a banda de valência é semi-preenchida e o HOMO ocupa uma posição com alta densidade de estados. Entretanto para a expansão dos coeficientes ao quadrado do HOMO há uma dependência da existência ou não de ilhas de unidades C, conforme podemos observar na Figura 3.3. Na Figura 3.3 (a) a ilha contendo 30 unidades C está localizada no centro da cadeia. O efeito da localização deste defeito no centro da cadeia é a completa delocalização do estado do topo da banda de valência, o que caracteriza um estado metálico uma vez que a banda de valência está semi-preenchida, como

vemos na Figura 3.2 (a). Entretanto, à medida que reduzimos o tamanho das ilhas, vemos que o HOMO torna-se menos delocalizado. Para o caso em que a ilha tem tamanho de 5 unidades C, o HOMO se estende por aproximadamente 70% da cadeia (Figura 3.3 (b)), e no caso em que não admitimos a existência de ilhas de unidades C na cadeia o HOMO se estende por aproximadamente 50% de cadeia (Figura 3.3 (c)). Para o caso mais geral possível (Figura 3.3 (d)) em que a cadeia foi gerada aleatoriamente sem restrições observamos um aumento da delocalização do HOMO se estendendo por aproximadamente 80% da cadeia. Estes resultados nos mostram que apesar de haver uma dependência do IPN em função do tamanho das ilhas de unidades C, esta dependência não é tão significativa para pequenas ilhas (ilhas com 5 unidades C), sendo mais expressiva nos casos extremos, ou seja, quando não existem ilhas ou quando existe uma única ilha de defeitos. Uma vez que na composição da cadeia a probabilidade da ocorrência de grandes ilhas é pequena, nossas simulações serão muito pouco afetadas por este tipo de efeito.

Com o objetivo de testar nossa metodologia, estudamos um caso específico de uma liga ternária onde a concentração percentual de uma das unidades monoméricas é fixa:  $A_{50}B_{50-x}C_x$  (este é um caso de liga binária em termos da ordem dos parâmetros, uma vez que temos somente uma variável). Fizemos então uma análise sistemática (resolvendo as equações de Hückel para cada liga polimérica) variando a concentração  $x$  em passos de 1% de 0 até 50. Para cada configuração a função avaliadora  $f(x)$  foi calculada a partir da equação 3.3. Na Figura 3.4 apresentamos os resultados.  $f(x)$  apresenta um comportamento oscilatório com muitos mínimos locais. Outras técnicas de otimização falhariam devido a este fato.

Procedemos então às simulações com o GA para o mesmo sistema anterior. O GA encontrou a mesma estrutura (melhor estrutura em termos do *fitness*) que a obtida através do método da busca sistemática ( $x=50\%$ ). Na Figura 3.5 apresentamos os resultados do GA para a média e o melhor *fitness*. As flutuações na média do *fitness* indicam variabilidade genética da população. O gráfico do melhor *fitness* apresenta somente alguns platôs. Isto se deve à opção de elitismo (o melhor indivíduo é mantido de uma geração a outra). A distribuição destes platôs é uma característica da evolução da população nos GAs [52, 53]. Se o comportamento da média do *fitness* acompanhar o do melhor *fitness* (em geral isto acontece) isto significa que houve uma evolução da população. Em analogia com a biologia, grandes saltos entre esses platôs (expressiva melhora do melhor *fitness*) pode significar até o surgimento de uma nova espécie. Em síntese, estes resultados validaram nossa metodologia.

Procedemos então à simulação para a liga ternária ( $A_{q_1}B_{q_2}C_{100-q_1-q_2}$ ) onde a busca sistemática é impraticável. As simulações feitas com o GA, permitem uma busca automática no espaço de configurações por soluções determinando as concentrações relativas  $q_1$  e  $q_2$  que produzam estruturas poliméricas com *gap* zero e menor valor de IPN possível.

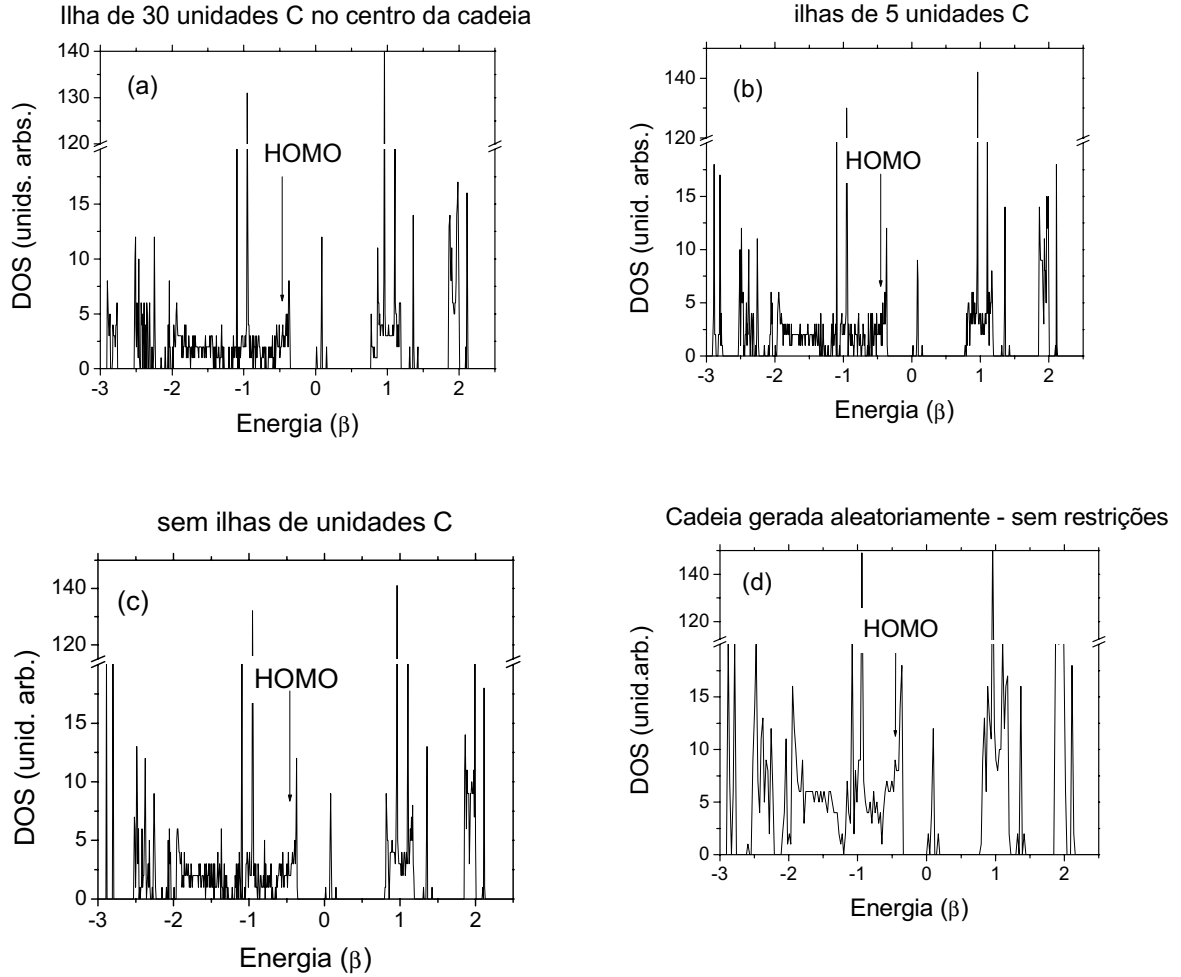


Figura 3.2: Densidade de estados para a liga  $A_{50}B_{20}C_{30}$  em diferentes configurações : em (a) uma única ilha de 30 unidades C no centro da cadeia; em (b) ilhas com no máximo 5 unidades C distribuídas aleatoriamente; em (c) cadeia sem ilhas de unidades C, ou seja sem que haja duas ou mais unidades C consecutivas na cadeia e distribuídas aleatoriamente e em (d) cadeia gerada aleatoriamente sem restrições. Como podemos observar a configuração da cadeia não afeta a densidade de estados.

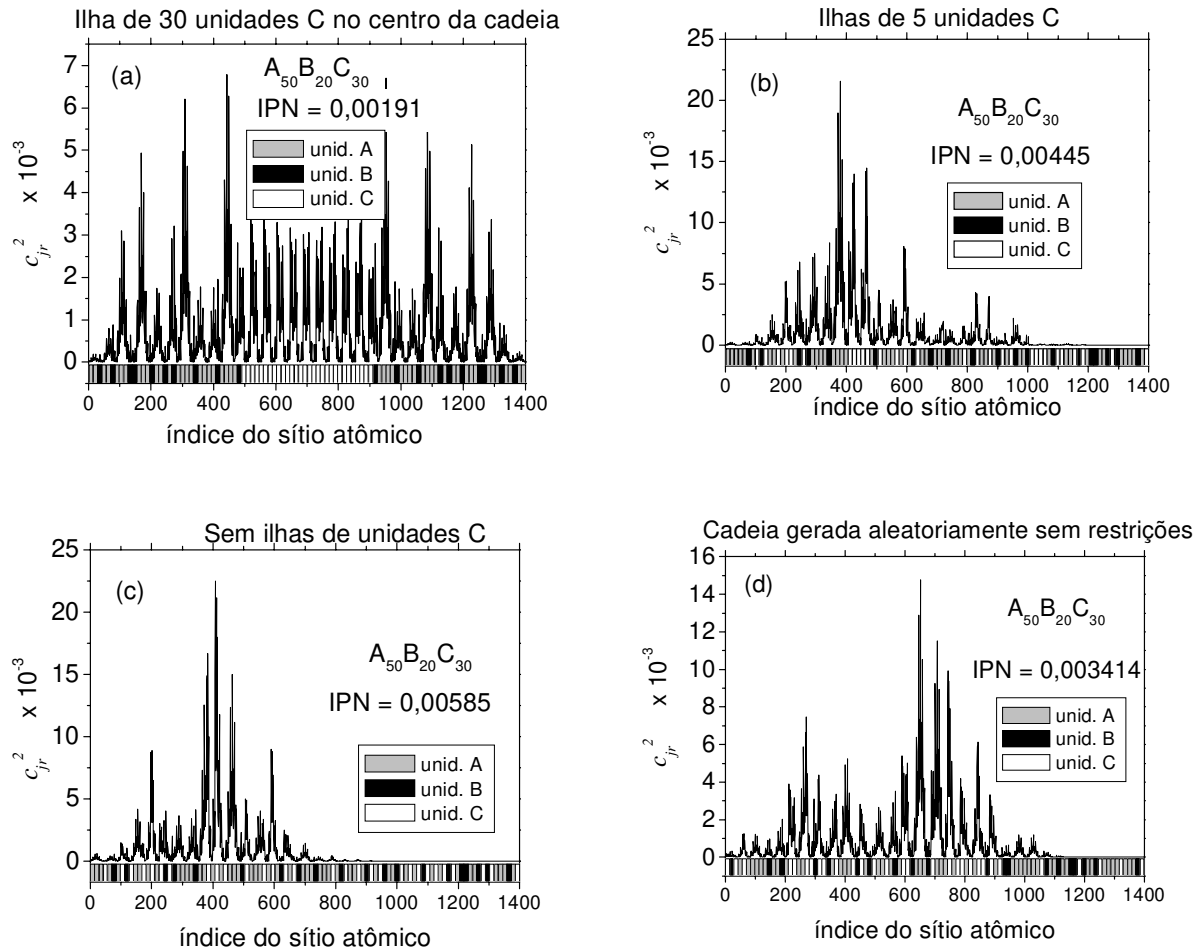


Figura 3.3: Expansão dos coeficientes ao quadrado do último orbital ocupado para a liga  $A_{50}B_{20}C_{30}$  em diferentes configurações: em (a) uma única ilha de 30 unidades C no centro da cadeia; em (b) ilhas com no máximo 5 unidades C distribuídas aleatoriamente; em (c) cadeia sem ilhas de unidades C, ou seja sem que haja duas ou mais unidades C consecutivas na cadeia e distribuídas aleatoriamente e em (d) cadeia gerada aleatoriamente sem restrições, caso mais geral possível considerado em todas as simulações seguintes deste trabalho.

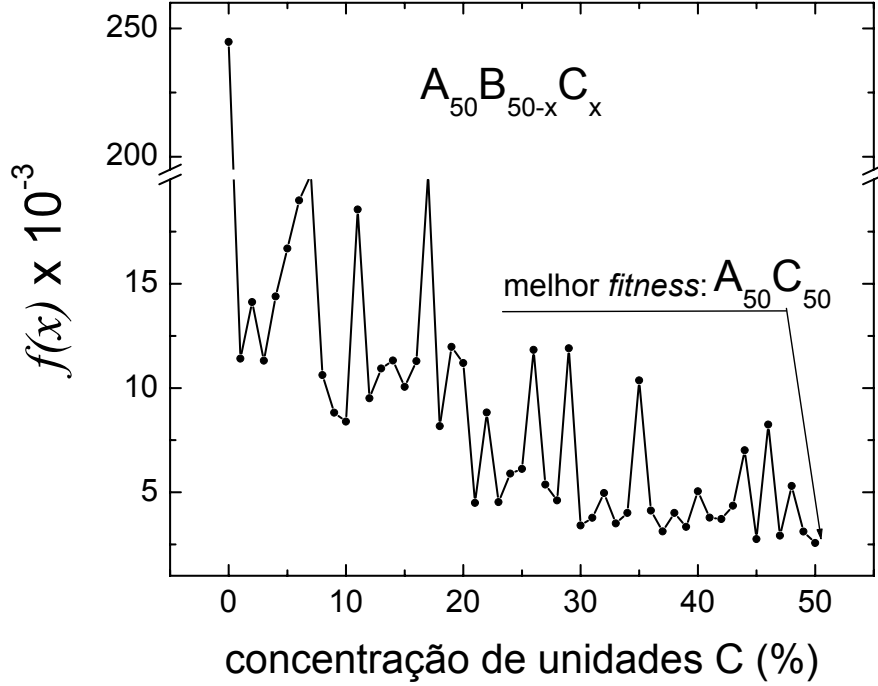


Figura 3.4:  $f(x)$  em função da concentração de unidades C. Maiores detalhes no texto.

Na Figura 3.6 apresentamos uma visualização 3D do espaço de fases para a liga ternária. Mesmo considerando que a concentração relativa das unidades monoméricas varia em passos de apenas 1% temos ainda milhares de configurações possíveis. Como podemos observar (Figura 3.6) o GA fez uma busca eficiente e “varreu” quase todo o espaço de fases. Por exemplo, a região com alta concentração de unidades A (que apresenta melhores valores de *fitness* - melhores soluções) apresenta uma maior densidade de cromossomos gerados pelo GA.

Na Figura 3.7 apresentamos os resultados do GA da média do *fitness* e o melhor *fitness* para a liga ternária  $A_{q_1}B_{q_2}C_{100-q_1-q_2}$ . Após 19 gerações (como podemos observar através do último platô - linha tracejada da Figura 3.7) o GA foi capaz de encontrar a solução  $[A_{77}B_5C_{18}]$ . Na Figura 3.8 apresentamos a estrutura eletrônica para a solução proposta pelo GA. Como podemos observar através desta figura a solução satisfaz a condição de regime metálico. O nível de Fermi está dentro da banda de valência (metal tipo p) e o HOMO é completamente delocalizado pela cadeia polimérica. Este é um estado estendido (condutor) em cadeias poliméricas desordenadas unidimensionais [40]. A existência desses estados contrasta com o teorema de localização de Anderson [54] mas são características comuns dos polímeros condutores. A origem precisa destes estados foi demonstrada por Phillips e colaboradores [55, 56] com o modelo do dímero aleatório

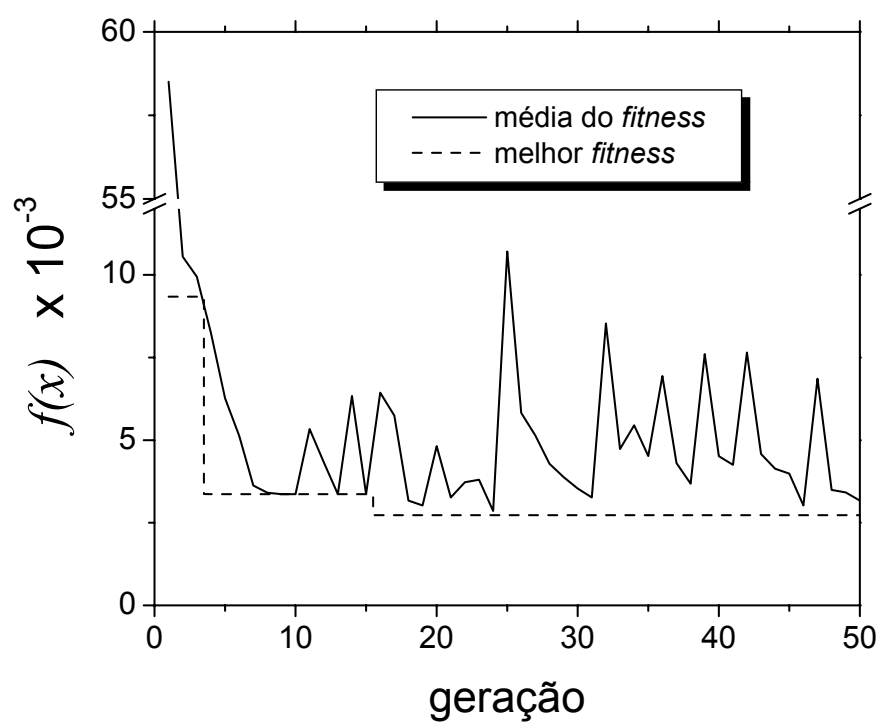


Figura 3.5: Média do *fitness*  $\langle f(x) \rangle$  (linha contínua) e o melhor *fitness* (em tracejado) em função do número de gerações para a liga  $A_{50}B_{50-x}C_x$ .



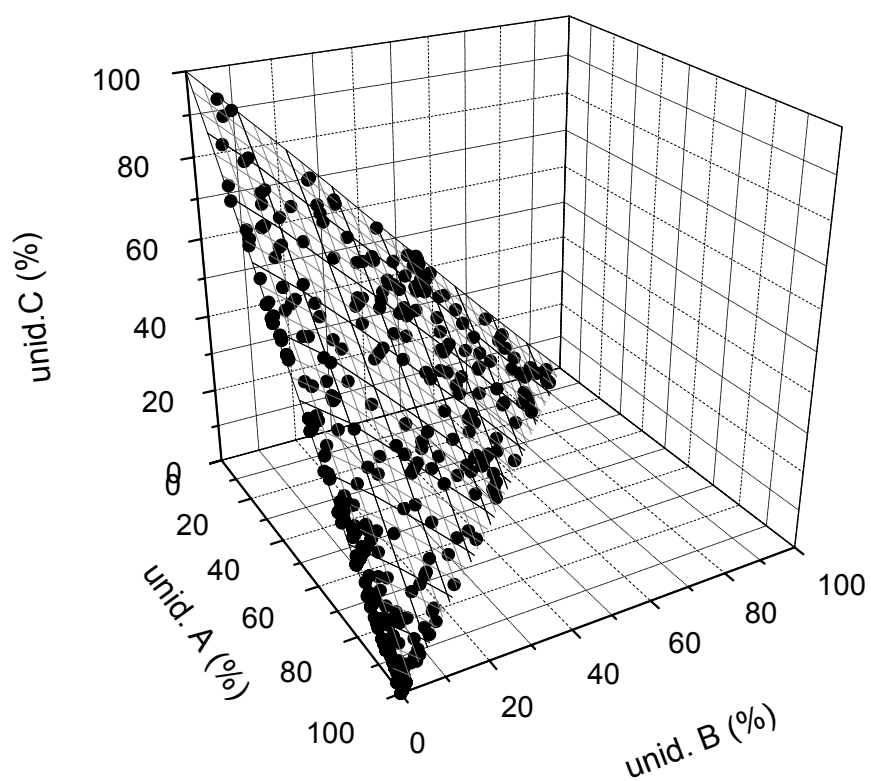


Figura 3.6: Representação 3D do espaço de fases para as ligas ternárias. Os pontos em preto representam os valores (em concentração relativa) dos cromossomos gerados pelo GA.

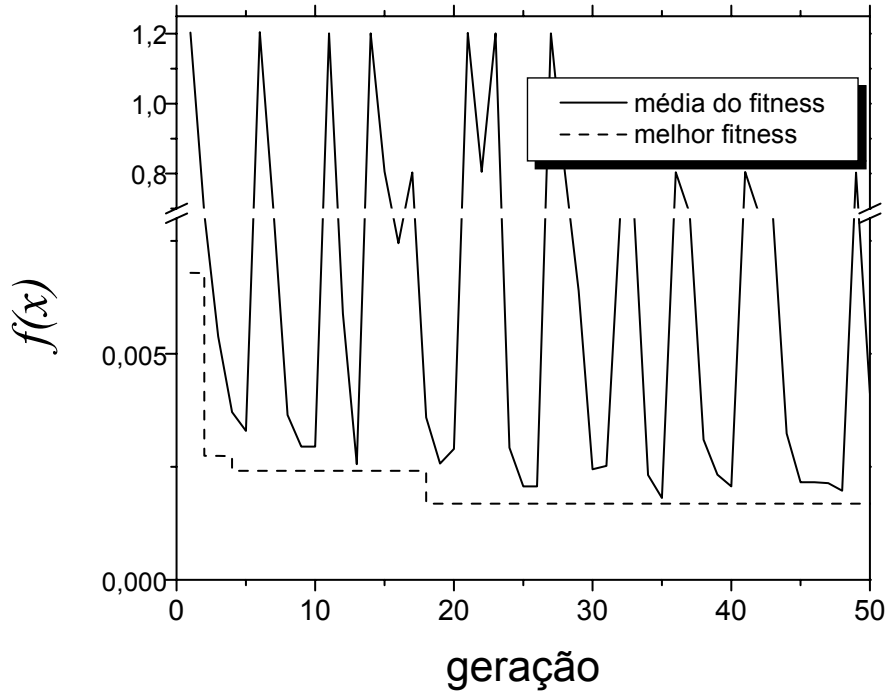


Figura 3.7: Média do *fitness*  $\langle f(x) \rangle$  (linha contínua) e o melhor *fitness* (linha tracejada) em função do número de gerações para a liga ternária  $A_{q1}B_{q2}C_{100-q1-q2}$ .

(*Random Dimer Model*-RDM). Um aspecto importante nos polímeros condutores é que o *hopping* intermolecular dos portadores de carga desempenham um papel importante na determinação dos valores de condutividade. Neste caso, é de fundamental importância saber se estes estados nas cadeias isoladas (definindo o regime metálico) irão sobreviver se considerarmos a interação entre as cadeias (uma descrição mais realística do material). Isto foi demonstrado que de fato ocorre [57] e as conclusões gerais obtidas a partir dos cálculos com cadeias isoladas podem ser usadas para extrapolar o comportamento macroscópico.

### 3.4 Conclusões

Os resultados obtidos mostram que a metodologia que estamos apresentando neste capítulo é capaz de encontrar soluções automáticas para o problema do *design* de ligas poliméricas desordenadas com propriedades específicas (neste caso estruturas que apresentem estado metálico). Considerando o grande número de possíveis unidades monoméricas (um número quase infinito de diferentes com-

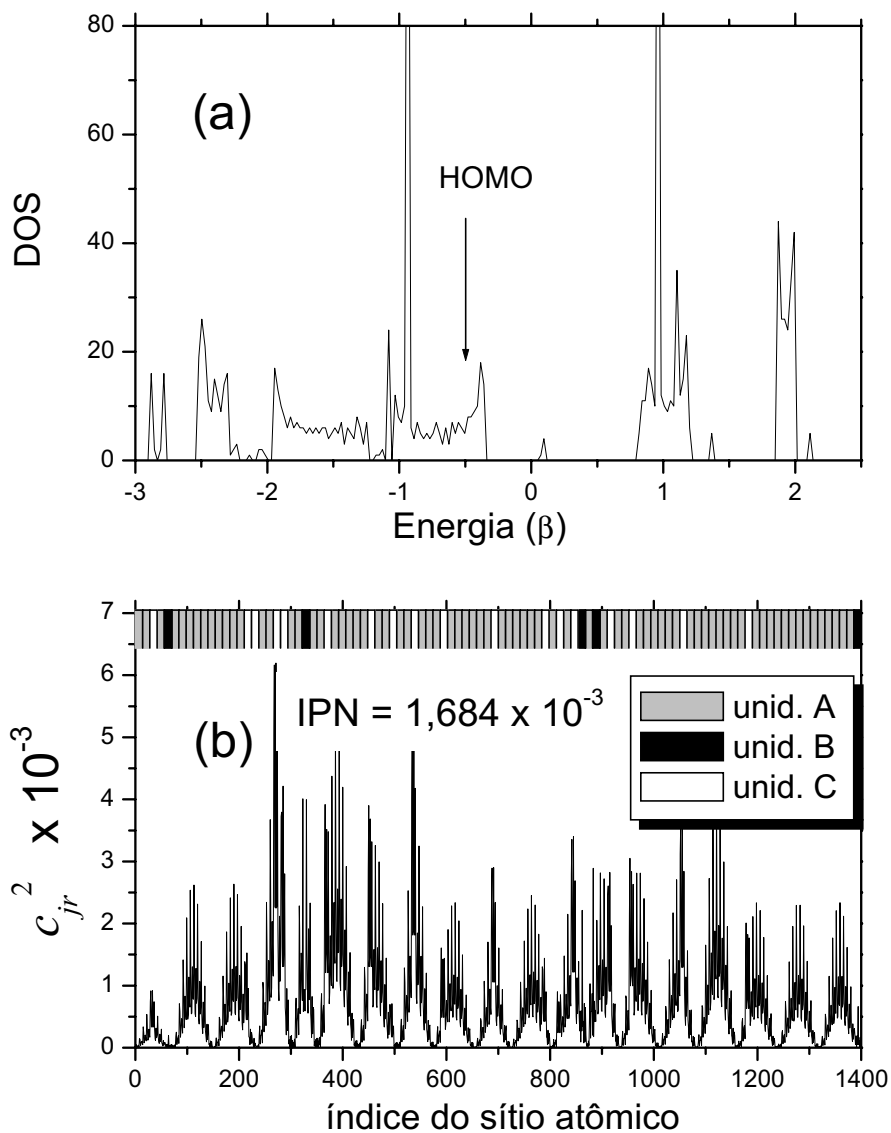


Figura 3.8: (a) Densidade de estados eletrônicos para a solução proposta pelo GA (liga  $A_{77}B_5C_{18}$ ). A seta indica a posição do nível de Fermi (HOMO); (b) Coeficientes ao quadrado do correspondente HOMO. Na parte superior da figura (b) apresentamos a configuração da cadeia em termos das unidades monoméricas A, B e C

binações para gerar novas estruturas é possível) esta metodologia pode ser uma ferramenta eficiente para guiar os experimentais na busca por novos materiais com propriedades específicas. Neste estudo nós não impusemos nenhum tipo de restrição química em nosso GA. Entretanto, restrições químicas ou físicas podem ser impostas facilmente. Isto pode ser feito adicionando novos termos na função avaliadora fazendo com que estruturas não desejadas tenham valores de *fitness* muito ruins. Em síntese esta metodologia é completamente genérica e pode ser usada no *design* de novas classes de materiais com propriedades específicas, poliméricos ou não, desordenados ou ordenados.

## Capítulo 4

# Design de copolímeros de PPS com PANI com propriedades específicas utilizando o GA

### 4.1 Introdução

As polianilinas (vide Figura 4.1) são conhecidas pela habilidade de formarem filmes condutores e apresentam condutividade acima de  $100 \text{ Scm}^{-1}$ , porém não são de fácil processabilidade e também não são estáveis quando expostas ao ar.

O PPS é um polímero onde átomos de enxofre conectam anéis benzenóides (vide Figura 4.1). PPS apresenta um bom nível de estabilidade térmica e química, ótimas propriedades mecânicas, fácil processabilidade, precisa moldabilidade e estabilidade dimensional [58]. O PPS tem sido empregado em áreas como elétrica/eletrônica, mecânica, automotiva e em eletrodomésticos [59]. Similarmente à PANI, PPS apresenta condutividade elétrica quando dopado com compostos apropriados como  $\text{AsF}_5$ , apresentando condutividade da ordem de  $200 \text{ Scm}^{-1}$  [60].

Seguindo os princípios da copolimerização, uma idéia interessante é combinar dois homopolímeros: a polianilina (PANI) [61, 62] e o polifenilenosulfeto (PPS) [58, 59] (veja Figura 4.1) com o objetivo de obtermos um novo polímero explorando as melhores propriedades de cada um. Isto foi feito por Müllen e colaboradores [63], e denominaram o novo polímero como polifenileno sulfeto-fenilenoamina (PPSA) (Figura 4.1). PPSA não combina somente as características estruturais do PPS e da PANI, mas também apresenta alta solubilidade e alta estabilidade química. Em seu estado neutro (estado não dopado), o polímero é completamente amorfo e isolante elétrico. Após dopagem

química, filmes de PPSA apresentaram condutividade de  $0.2 \text{ Scm}^{-1}$  e  $0.9 \text{ Scm}^{-1}$  quando dopado com  $\text{SbCl}_5$  e  $\text{FeCl}_3$ , respectivamente [63]. Estes filmes continuaram flexíveis mesmo após a dopagem. A condutividade deste filmes em contato com ar seco não se alterou durante várias semanas [63]. Devido à estabilidade térmica e química, e à propriedade de serem eletricamente condutores, aplicações possíveis para o PPSA incluem injetores de portadores de cargas tipo elétron-buraco em dispositivos emissores de luz multicamadas LEDs [64] e inibidor de corrosão [65].

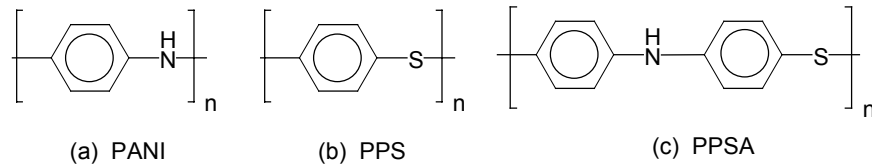


Figura 4.1: Monômeros (a) da polianilina (PANI) na forma leucoesmeraldina; (b) polifenilenosulfeto (PPS) e em (c) polifenileno sulfeto-fenilenoamina (PPSA)

O tipo de problema que estamos interessados em resolver é encontrar concentrações relativas ótimas para ligas poliméricas binárias, ternárias, quaternárias e quinternárias, que apresentem propriedades pré-especificadas. Neste caso estamos procurando por ligas poliméricas com dois tipos de propriedades: primeiro estruturas com *gap* zero e máxima delocalização eletrônica e segundo estruturas com valores de *gap* pré-determinado. Apesar que a última propriedade pode ser encontrada sem maiores esforços se utilizarmos o teorema de Saxon-Hutner-Luttinger [66], para os sistemas que estamos considerando não é o caso. Este teorema relaciona o *gap* de uma liga binária AB como sendo uma combinação linear do *gap* das estruturas puras (A e B) como a equação 4.1. Entretanto, a validade deste teorema depende essencialmente da forma do potencial [67].

$$gap_{ab} = (1 - y)gap_a + y.gap_b \quad (4.1)$$

Com o objetivo de ilustrarmos o tipo de problema que estamos interessados em resolver, considere uma liga (copolímero) ternária desordenada formada por três tipos de unidades monoméricas, como mostrado na Figura 4.2.

$$\text{A}_x\text{B}_y\text{C}_z \text{ com } x + y + z = 100 \quad (4.2)$$

onde  $x$ ,  $y$  e  $z$  representam a concentração percentual da respectiva unidade monomérica na cadeia.

Quais são os valores de  $x$ ,  $y$  e  $z$  que produz uma liga polimérica (copolímeros) com *gap* zero e estados ao redor do nível de Fermi o mais deslocalizado possível (em princípio estruturas mais condutoras)? Outra questão possível seria: quais valores de  $x$ ,  $y$  e  $z$  que produzem uma liga

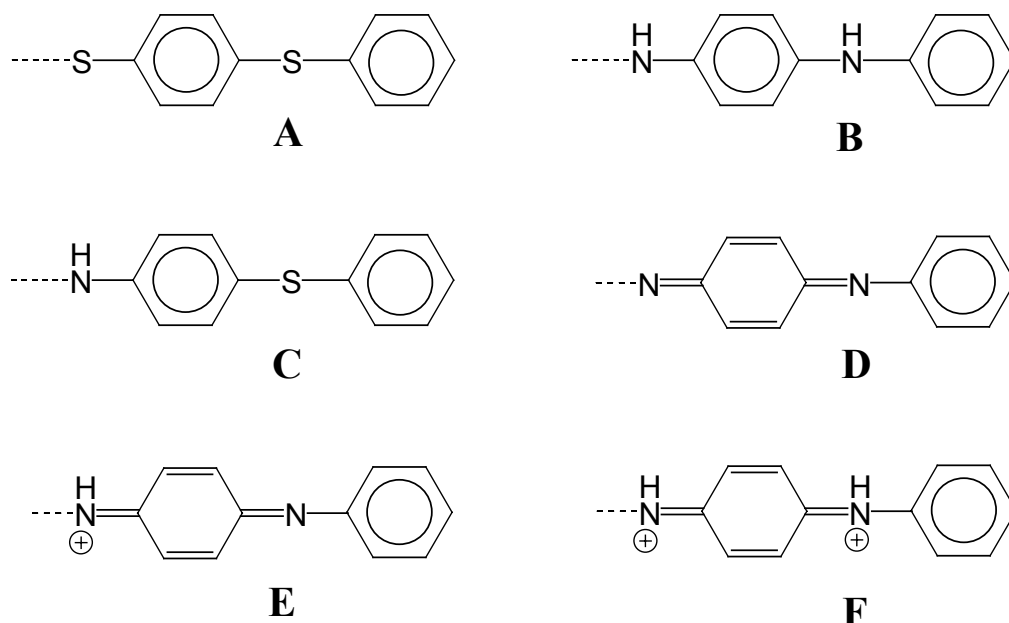


Figura 4.2: Possíveis unidades monoméricas que podem formar as cadeias poliméricas do copolímeros de PPS com PANI.

polimérica com um determinado valor de *gap*? Considerando que o tamanho típico dessas cadeias poliméricas é da ordem de centenas de anéis, uma análise sistemática de cada possível estrutura é computacionalmente muito caro, e até mesmo impraticável. Em princípio os GAs podem ser usados para encontrar ótimas soluções automaticamente através de uma busca inteligente no espaço de configurações (espaço de fases).

## 4.2 Metodologia

Utilizamos o algoritmo genético (GA) acoplado ao NFC (maiores detalhes desta metodologia vide capítulo 2 - seção 2.4 desta tese e a referência [20]) para encontrar concentrações relativas ótimas, para ligas binárias, ternárias e até quaternárias, que apresentem *gap* zero e o último orbital molecular ocupado mais delocalizado possível (condição necessária para a transição isolante-metal) ou estruturas que apresentem um determinado valor de *gap*. Consideramos as cadeias formadas pelas combinações das unidades monoméricas apresentadas na Figura 4.2. Os cromossomos do GA representam a concentração percentual de cada tipo de unidade monomérica da cadeia. Neste capítulo consideramos  $\mu$ GA com a opção de elitismo e uma população de 5 cromossomos.

Os parâmetros de Hückel ( $\alpha_i$  e  $\beta_{ij}$  - vide equação (2.3) do capítulo 2) estão indicados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Parâmetros de Hückel para as PANIs, PPS e PPSA em unidades de  $\beta = 2,5$  eV.

Sítio	$\alpha$	Ligação	$\beta$
<b>C: C – NH</b>	<b>-0,15</b>	<b>C – C<sup>(a)</sup></b>	<b>-0,90</b>
<b>C: C – N =</b>	<b>-0,05</b>	<b>C = C<sup>(a)</sup></b>	<b>-1,10</b>
<b>C: C – NH<sup>+</sup>=</b>	<b>-0,20</b>	<b>C – C<sup>(b)</sup></b>	<b>-0,90</b>
<b>C: C – CH<sub>3</sub></b>	<b>0,50</b>	<b>C = C<sup>(b)</sup></b>	<b>-1,00</b>
<b>C: C – S</b>	<b>-0,13</b>		
<b>C: C</b>	<b>0,00</b>	<b>C – NH</b>	<b>-0,80</b>
<b>N: – NH –</b>	<b>-1,50</b>	<b>C – N =</b>	<b>-0,80</b>
<b>N: – N =</b>	<b>-0,50</b>	<b>C – NH<sup>+</sup>=</b>	<b>-0,80</b>
<b>N: – NH<sup>+</sup>=</b>	<b>-2,00</b>	<b>C = N –</b>	<b>-1,00</b>
		<b>C = NH<sup>+</sup>-</b>	<b>-1,00</b>
<b>S: – S –</b>	<b>-1,30</b>	<b>C – S –</b>	<b>-0,60</b>

<sup>(a)</sup> anéis de estrutura quinóide <sup>(b)</sup> anéis benzenóides

Neste capítulo nós definimos a função avaliadora  $f(x)$  considerando os seguintes casos:

### busca por estruturas com propriedades metálicas

Neste capítulo utilizamos  $f(x)$  definida na equação (2.23) com as constantes  $c_1 = 0,735$  e  $c_2 = 1,0$  com o objetivo de se atribuir o mesmo peso estatístico às variáveis  $gap$  e IPN. Devido aos diferentes intervalos de variações dessas variáveis ( $gap$  varia de 0,0 a  $1,36\beta$ , e o IPN de 0,0 a 1,0) usamos uma constante (0,735) para satisfazer esta condição:

$$f(x) = 0,735.gap + IPN \quad (4.3)$$

### busca por estruturas com determinado valor de $gap$

Neste caso utilizamos a definição de  $f(x)$  das equações (2.24) e (2.25) do capítulo 2 (o qual as reproduzimos abaixo para maior facilidade):

intervalo  $[a, \varphi]$



$$f(x) = \frac{-100}{(a - \varphi)}gap + \frac{100a}{(a - \varphi)} \quad (4.4)$$

intervalo  $]\varphi, b]$

$$f(x) = \frac{-100}{(b - \varphi)}gap + \frac{100b}{(b - \varphi)} \quad (4.5)$$

onde  $a = 0$ ;  $b = 1.36\beta$  e  $\varphi = 0.95\beta$ .  $\varphi$  é o valor de  $gap$  escolhido arbitrariamente.

## 4.3 Resultados e Discussões

### 4.3.1 Ligas Binárias

Com o objetivo de testar o GA para este sistema (copolímeros de PPS com PANI) estudamos o caso para liga binárias onde a busca sistemática é possível. Neste caso resolvemos a equação de Hückel (eq.2.3) variando  $x$  (parâmetro que determina a concentração de uma determinada unidade monomérica na liga poliérica) em passos de 1%. Para cada concentração  $x$  relacionamos os valores do  $gap$  e do IPN. Para as ligas binárias  $A_{100-x}B_x$ ,  $A_{100-x}D_x$ ,  $A_{100-x}E_x$ ,  $C_{100-x}B_x$ ,  $C_{100-x}D_x$ ,  $C_{100-x}E_x$  otimizamos a concentração  $x$  para que produza estruturas com determinado valor de  $gap$ , e para as ligas binárias  $A_{100-x}F_x$  e  $C_{100-x}F_x$  (estas estruturas permitem obter  $gap$  zero) procuramos por estruturas que apresentem  $gap$  zero e o HOMO mais delocalizado possível simultaneamente. Na Tabela 4.2 apresentamos os resultados obtidos. Como podemos observar é possível obtermos mais de uma solução, ou seja, obtermos estados degenerados. Basicamente isto depende do modo como foi definido o  $fitness - f(x)$ . Quando  $f(x)$  inclui somente um parâmetro isto é muito provável de ocorrer, como no caso da liga binária  $A_{100-x}B_x$  e  $A_{100-x}D_x$  (veja Tabela 4.2). Para  $f(x)$  com muito parâmetros isto é improvável que aconteça.

Em síntese o GA encontrou exatamente as mesmas soluções que as obtidas através da busca sistemática.

Nas seções seguintes discutiremos separadamente a busca por estruturas com determinado valor de  $gap$  e estruturas com  $gap$  zero e máxima delocalização ao redor do nível de Fermi.

### 4.3.2 Busca por estruturas com determinado valor de $gap$

#### Ligas Ternárias

Fizemos simulações para ligas ternárias onde a utilização do método de busca sistemática é impraticável. Analisamos as ligas  $A_xB_yC_{100-x-y}$ ,  $A_xC_yD_{100-x-y}$ ,  $A_xC_yE_{100-x-y}$  e  $A_xC_yF_{100-x-y}$

Tabela 4.2: Resultados obtidos utilizando o método da busca sistemática e o GA.  $\beta=2,5$  eV.

Liga binária com valor específico de $gap$				
Liga binária	$Gap$ escolhido ( $\varphi$ )		Busca sistemática	GA
$A_{100-x}B_x$	1,24 $\beta$		$A_{37}B_{63}$ e $A_{36}B_{64}$	$A_{36}B_{64}$
$A_{100-x}D_x$	0,36 $\beta$		$A_{71}B_{29}$ e $A_{70}B_{30}$	$A_{71}B_{29}$
$A_{100-x}E_x$	0,48 $\beta$		$A_{23}E_{77}$	$A_{23}E_{77}$
$C_{100-x}B_x$	1,24 $\beta$		$C_{19}B_{81}$	$C_{19}B_{81}$
$C_{100-x}D_x$	0,30 $\beta$		$C_{37}D_{63}$	$C_{37}D_{63}$
$C_{100-x}E_x$	0,42 $\beta$		$C_{28}E_{72}$	$C_{28}E_{72}$
Ligas binárias com $gap$ zero e menor IPN				
Liga binária	$Gap$	IPN	Busca sistemática	GA
$A_{100-x}F_x$	0	0.00551	$A_9F_{91}$	$A_9F_{91}$
$C_{100-x}F_x$	0	0.00542	$C_5F_{95}$	$C_5F_{95}$

( $x$  e  $y$  são a concentração das unidades monoméricas na cadeia polimérica). Utilizamos o GA para otimizar a concentração relativa com a finalidade de se obter ligas com  $gap$  ao redor de  $0.95\beta$  (região correspondente ao verde no espectro do visível). Caso isto seja impossível o GA encontrará uma solução mais próxima deste valor, pela esquerda (como por exemplo valores de  $gap$  correspondentes a cor amarela) ou pela direita (neste caso a região do azul). Isto é possível devido ao modo que definimos a função avaliadora  $f(x)$  (veja eqs. 4.4 e 4.5).

Para a liga  $A_xB_yC_{100-x-y}$  o GA encontrou a solução  $B_{95}C_5$  após 40 gerações (vide Figura 4.3). Como podemos observar (Figura 4.3) a curva do melhor *fitness* apresenta apenas alguns platôs. Isto se deve a estarmos usando a opção de elitismo (o melhor indivíduo é mantido de uma geração à outra). Esta distribuição de platôs caracteriza a evolução da população nos GAs [52, 53]. O comportamento oscilatório da média do *fitness* indica variabilidade genética da população. Isto é muito importante pois permite que o GA “varra” quase que homogeneamente o espaço de fases.

Na Figura 4.4 apresentamos uma visualização tridimensional do espaço de fases com os respectivos valores dos cromossomos (pontos em preto na Figura 4.4) gerados pelo GA durante a simulação para a liga  $A_xB_yC_{100-x-y}$ . Há muitos pontos na região de alta concentração de unidades B e baixa concentração de unidades A e C. Esta é a região de solução encontrada pelo GA. Esta característica se deve ao fato de considerarmos a opção de elitismo.

Na Tabela 4.3 apresentamos os resultados encontrados pelo GA para as ligas ternárias estudadas.

Apesar do GA não ter encontrado nenhuma liga ternária que apresente valor de  $gap$  correspondente a frequência do verde, o GA encontrou soluções o mais próximo possíveis, pela esquerda

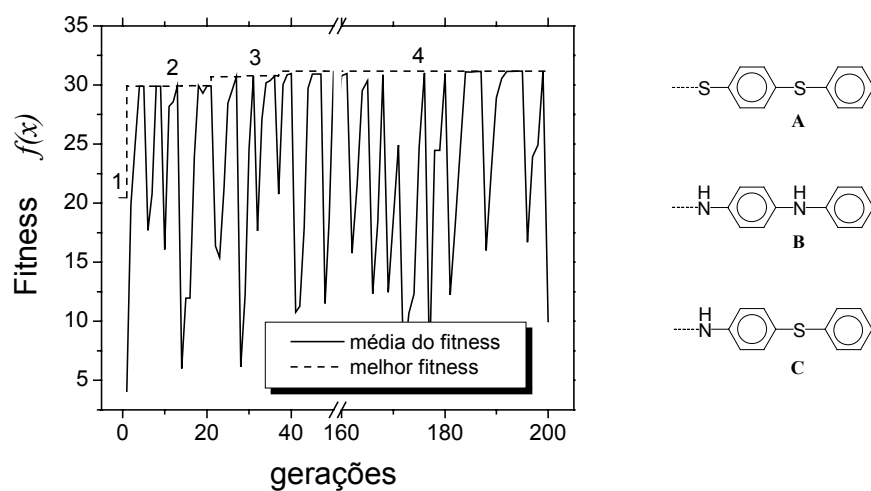


Figura 4.3: Média do *fitness* e melhor *fitness* da população (5 indivíduos) para a liga ternária  $A_xB_yC_{100-x-y}$ . Os números indicados acima de cada platô da curva do melhor *fitness* indicam os estágios de evolução da população.

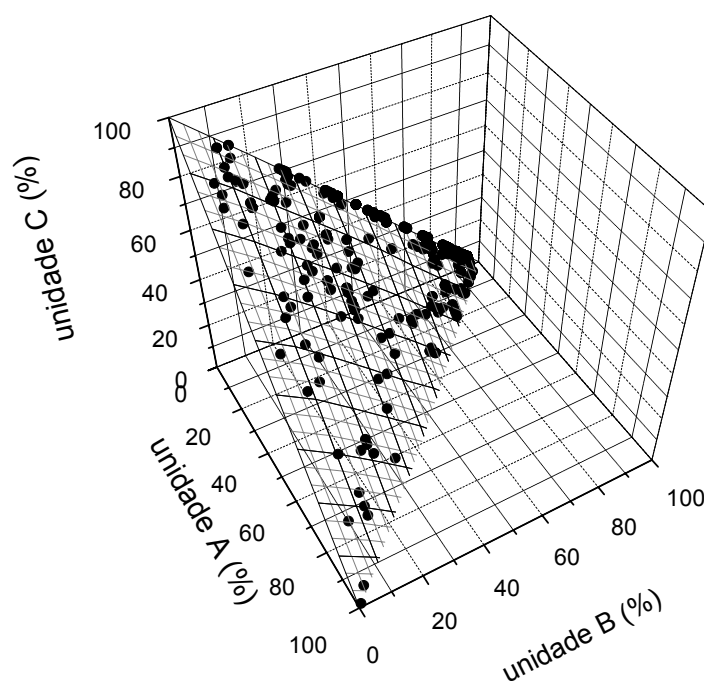


Figura 4.4: Visualização tridimensional do espaço de fases. Os pontos em preto representam os valores dos cromossomos gerados pelo GA para a liga  $A_xB_yC_{100-x-y}$ .

Tabela 4.3: Resultados obtidos pelo GA nas simulações para as ligas ternárias. GA otimizou as concentrações  $x$  e  $y$  para que encontre estruturas com valor específico de  $gap$  (neste caso escolhemos o  $gap = 0,95\beta$  que corresponde a região do verde no espectro do visível).  $\beta = 2,5$  eV.

<b>Liga ternária com valor específico de <math>gap</math></b>			
<b>Liga ternária</b>	<b><math>Gap</math> escolhido (<math>\varphi</math>)</b>	<b><math>Gap</math> obtido pelo GA</b>	<b>Liga encontrada pelo GA</b>
$A_xB_yC_{100-x-y}$	$0.95\beta$	$1.22\beta$	$B_{95}C_5$
$A_xC_yD_{100-x-y}$	$0.95\beta$	$0.48\beta$	$A_{48}C_{45}D_7$
$A_xC_yE_{100-x-y}$	$0.95\beta$	$0.61\beta$	$E_{100}$
$A_xC_yF_{100-x-y}$	$0.95\beta$	$1.30\beta$	$A_8C_{92}$

(frequências menores que a do verde) como por exemplo:  $A_{48}C_{45}D_7 - gap = 0,48\beta$  - correspondente à região do infravermelho e  $E_{100} - gap = 0.61\beta \sim$  região correspondente ao vermelho no espectro do visível, pela direita (frequências maiores que a do verde) como por exemplo:  $B_{95}C_5 - gap = 1.22\beta \sim$  violeta. Estes resultados não significam que o GA não foi capaz de encontrar estruturas que apresentem valor de  $gap$  próximos da frequência do verde ( $\sim 0.95\beta$ ), mas para as ligas de PPS com PANI é impossível de se obter este valor de  $gap$  considerando-se a aproximação da teoria de Hückel simplificado [33]. Este fato pode ser explicado da seguinte maneira: se considerarmos somente os homopolímeros (cadeias formadas somente pelas unidades monoméricas A, B, C, D, E ou F) os valores de  $gap$  são  $1,36\beta$ ,  $1,24\beta$ ,  $1,30\beta$ ,  $0,27\beta$ ,  $0,61\beta$  and  $0.24\beta$  respectivamente. A liga ternária  $A_{33}B_{33}C_{34}$  apresenta um  $gap$  de  $1,24\beta$ , o menor valor de  $gap$  para liga ternária se considerarmos somente as unidades monoméricas A, B e C. Com a introdução da unidade D na cadeia polimérica  $A_{33}B_{33}C_{34}$  (formando a liga  $A_{30}B_{30}C_{30}D_{10}$ ) cria-se estados entre o  $gap$  diminuindo o valor do  $gap$  para  $0,44\beta$  (vide Figura 4.5). Se introduzirmos unidades E na cadeia polimérica formada pela combinação de unidades ABC (formando a liga  $A_{30}B_{30}C_{30}E_{10}$ ) a mesma situação é observada, e o valor do  $gap$  diminui para  $0,42\beta$  (vide Figura 4.5). Quando introduzimos unidades F na cadeia  $A_{33}B_{33}C_{34}$  (formando a liga  $A_{30}B_{30}C_{30}F_{10}$  por exemplo) a banda de valência fica semipreenchida e conseqüentemente temos  $gap$  zero (vide Figura 4.5). Baseado nestes fatos podemos concluir que é impossível de se obter valores de  $gap$  entre  $0,61\beta$  e  $1,24\beta$  para copolímeros formados pela combinação de PPS com PANI.

### liga quinternária

Nesta seção apresentamos os resultados da otimização da concentração relativa com a finali-

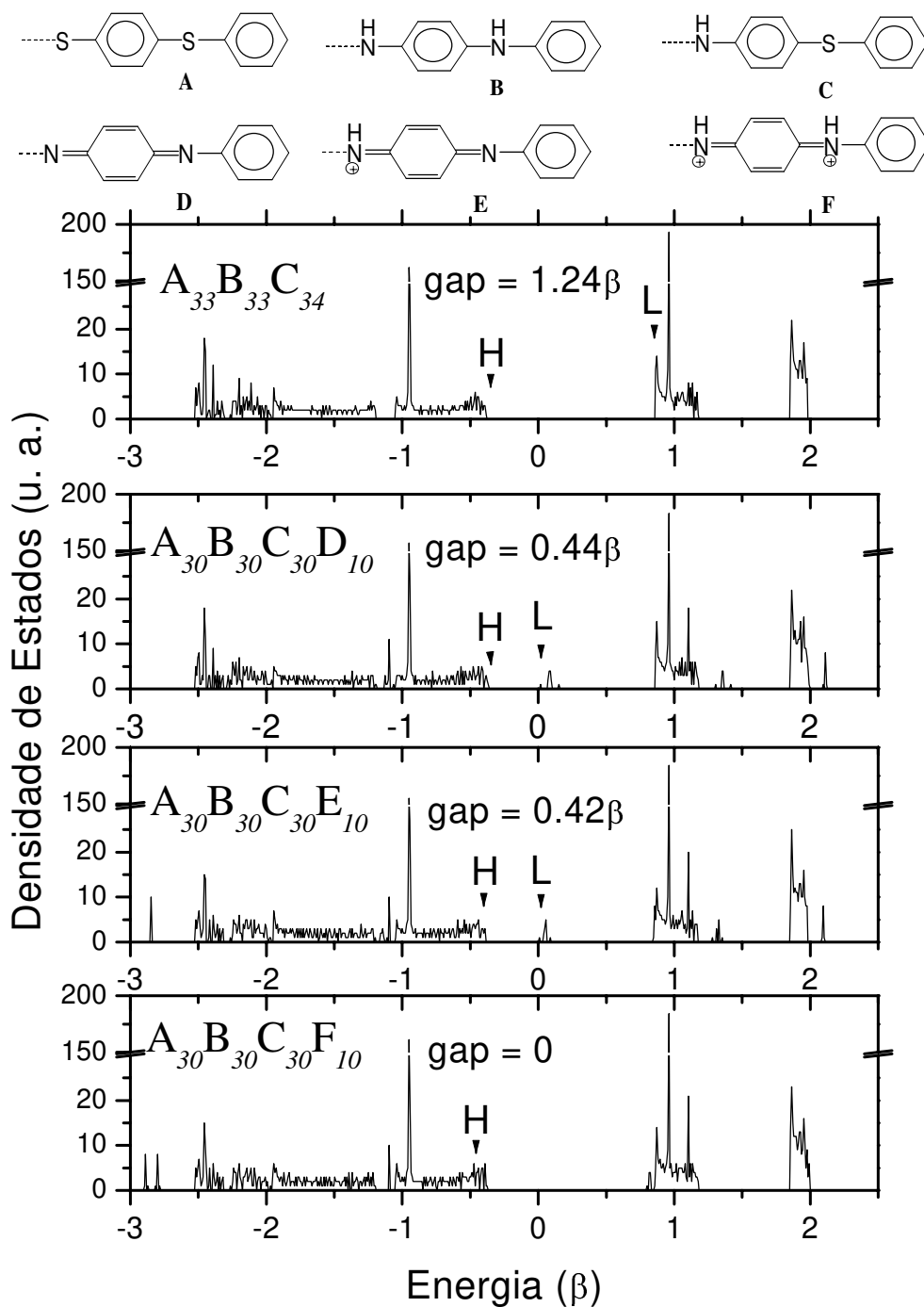


Figura 4.5: A introdução de unidades D e E na liga  $A_{33}B_{33}C_{34}$  cria estados dentro do gap, diminuindo o gap da liga  $A_{33}B_{33}C_{34}$  para aproximadamente  $0,4\beta$  (região do infravermelho próximo). A introdução de unidades F faz a liga  $A_{33}B_{33}C_{34}$  ter banda de valência semipreenchida.

dade de se obter estruturas com valor de *gap* específico (região do verde  $\sim 0,95\beta$ ) para as seguintes ligas:  $A_xB_yC_zD_wE_{100-x-y-z-w}$  e  $A_xB_yC_zD_wF_{100-x-y-z-w}$ . Escolhemos este valor de *gap* arbitrariamente. Obviamente poderia ser outro valor. Sabemos que para os copolímeros de PPS com PANI este valor de *gap* é impossível de se obter, conforme discutido anteriormente. Entretanto, a forma como definimos a função avaliadora  $f(x)$  (eqs. 4.4 e 4.5) permite que o GA encontre a melhor solução possível o mais próximo deste valor (maiores detalhes vide capítulo 2 - figura 2.5).

Quando otimizamos a concentração relativa  $x$ ,  $y$ ,  $z$  e  $w$  para ligas quaternárias, devemos satisfazer a seguinte condição:  $x + y + z + w \leq 100$ . Como os cromossomos, que representam as concentrações das diferentes unidades monoméricas na cadeia polimérica, são gerados automaticamente pelo GA através dos operadores de *crossover*, elitismo ou até mesmo aleatoriamente (vide capítulo 2 - seção 2.4), esta condição algumas vezes não é satisfeita. Quando isto acontece, atribuímos o pior valor de *fitness* ao respectivo cromossomo. Com o propósito de se obter um número significativo de cromossomos que satisfaçam a condição acima, consideramos nesta seção (e nas demais simulações para ligas quaternárias utilizando o GA) uma população de 7 indivíduos. Fizemos simulações com o GA por 500 gerações ou até atingir a convergência.

O resultado obtido pelo GA para a otimização das concentrações  $x$ ,  $y$ ,  $z$  e  $w$  para a liga  $A_xB_yC_zD_wE_{100-x-y-z-w}$  foi  $A_{67}B_{18}C_7D_8$  após 237 gerações, apresentando um valor de *gap* de  $0,47\beta$ . Para a liga  $A_xB_yC_zD_wF_{100-x-y-z-w}$  o GA encontrou a solução  $A_{11}B_{61}C_{11}D_{17}$  após 399 gerações com um valor de *gap* de  $0,45\beta$ . Neste caso o GA precisou quase o dobro de gerações para atingir a convergência. Isto se deve a presença de unidades F na cadeia polimérica que faz com que a mesma apresente *gap* zero dificultando a busca, mas mesmo assim o GA encontrou uma solução plausível, mostrando a eficiência desta metodologia.

### 4.3.3 Estruturas com *gap* zero e menor IPN possível

#### Ligas Ternárias

Para a otimização da concentração relativa com o objetivo de obter estruturas com *gap* zero e menor IPN, o GA encontrou a solução  $A_4C_{52}F_{44}$  para a liga ternária  $A_xC_yF_{100-x-y}$ . Na Figura 4.6 apresentamos a estrutura eletrônica calculada para a solução proposta pelo GA. Como podemos observar (Figura 4.6 (a) – onde apresentamos a densidade de estados) o nível de Fermi está dentro da banda de valência (material tipo p). Na Fig.4.6 (b) apresentamos os coeficientes ao quadrado do HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*). Como podemos observar o HOMO é relativamente delocalizado por aproximadamente 60% da cadeia polimérica. Não podemos considerar como uma transição isolante-metal, mas esta é uma solução plausível encontrada pelo GA uma vez que o PPSA, um copolímero formado pela combinação do PPS com a PANI, apresenta uma condutividade bem

menor se comparada com os homopolímeros PPS e PANI [63].

### Liga Quinternária

Para o copolímero  $A_xB_yC_zD_wF_{100-x-y-z-w}$  o GA também otimizou a concentração relativa ( $x$ ,  $y$ ,  $z$  e  $w$ ) com a finalidade de se obter estruturas com *gap* zero e menor valor de IPN simultaneamente. Consideramos somente esta liga nesta análise pois somente as ligas contendo unidades monoméricas F permitem obter *gap* zero.

Na Tabela 4.4 apresentamos os resultados obtidos pelo GA em cada um dos platôs do melhor *fitness* (como um exemplo ilustrativo desses platôs vide a Figura 4.3 onde o número acima de cada platô indica os estágios de evolução da população). Como podemos observar na Tabela 4.4 o início da simulação do GA é marcado por uma rápida evolução da função avaliadora. Após um número considerável de gerações é muito difícil conseguir uma melhora significativa do valor da função avaliadora  $f(x)$ . Este comportamento exponencial está presente na maioria dos métodos de otimização. Um fato interessante é quando ocorre uma melhora significativa de  $f(x)$  há uma expressiva mudança nas características do cromossomo e por consequência da solução que ele representa. Estas características são típicas da evolução da população nos GAs [52, 53].

Na Figura 4.7 apresentamos a estrutura eletrônica da solução proposta pelo GA para liga  $A_7B_5C_1D_{30}F_{57}$  encontrada na geração 74 (vide Tabela 4.4) e para a liga  $A_1D_{45}F_{54}$  encontrada pelo GA na geração 328. Estes dois copolímeros (ou ligas poliméricas) foram obtidos durante a mesma simulação de otimização da concentração relativa para a liga  $A_xB_yC_zD_wF_{100-x-y-z-w}$  com o objetivo de se obter estruturas que apresentem simultaneamente *gap* zero e menor IPN. Como podemos observar (Fig. 4.7 (a)) para o copolímero  $A_7B_5C_1D_{30}F_{57}$  o nível de Fermi está dentro da banda de valência (material tipo p), entretanto o HOMO está delocalizado por aproximadamente 70% da cadeia (Fig.4.7 (c)). Baseado nestes fatos não podemos considerar uma transição isolante-metal. Este resultado está em concordância com dados experimentais, uma vez que o PPSA (um copolímero formado pela combinação da PANI com PPS) apresenta uma condutividade menor que o PPS e a PANI [63]. Já o copolímero  $A_1D_{45}F_{54}$  encontrado pelo GA na geração 328, satisfaz a condição de regime metálico. O nível de Fermi está dentro da banda de valência (metal tipo p – Fig.4.7 (b)) e o HOMO é completamente delocalizado sobre toda a cadeia polimérica (Fig.4.7 (d)). Gostaríamos de ressaltar que estes são estados estendidos condutores em cadeias poliméricas desordenadas unidimensionais [68], como explicado anteriormente (vide capítulo 3). A solução encontrada pelo GA ( $A_1D_{45}F_{54}$ ) de certa forma já era esperada uma vez que esta liga, que contém somente unidades monoméricas da PANI (desta forma não é um copolímero de PPS com PANI),

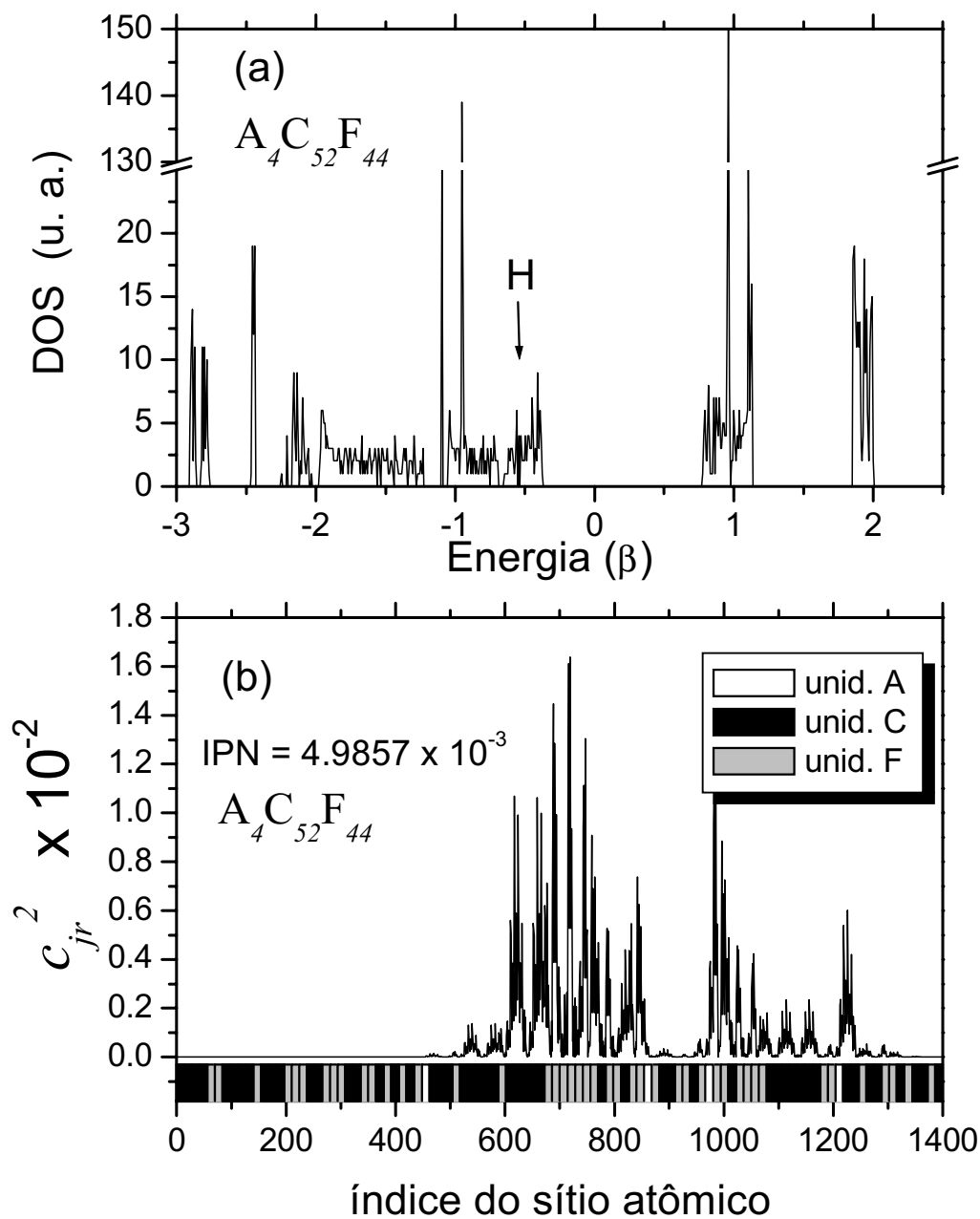


Figura 4.6: (a) Densidade de estados para a solução proposta pelo GA. A seta indica a posição do nível de Fermi; (b) coeficientes ao quadrado do correspondente HOMO. Na parte inferior indicamos a composição da cadeia em termos das unidades A, C e F.



Tabela 4.4: Melhores ligas poliméricas encontradas em cada um dos platôs de evolução durante a simulação do GA, na otimização da concentração relativa  $x$ ,  $y$ ,  $z$  e  $w$  da liga quaternária  $A_xB_yC_zD_wF_{100-x-y-z-w}$  com a finalidade de se encontrar estruturas com *gap* zero e menor IPN.

<b>Liga <math>A_xB_yC_zD_wF_{100-x-y-z-w}</math> — <i>gap</i> zero e menor IPN possível</b>				
<b>Platôs - melhor <i>fitness</i></b>	<b><i>fitness</i> x <math>10^{-2}</math></b>	<b><i>gap</i></b>	<b>IPN</b>	<b>geração</b>
<b><math>A_5B_{29}C_{44}D_7F_{15}</math></b>	3,11	0	0,03108	2
<b><math>A_4B_{29}C_{20}D_{38}F_9</math></b>	1,30	0	0,01298	5
<b><math>A_5B_{29}C_{36}D_6F_{24}</math></b>	1,06	0	0,01064	7
<b><math>A_5B_{29}C_4D_6F_{56}</math></b>	0,59	0	0,00588	13
<b><math>A_7B_{13}C_3D_{22}F_{55}</math></b>	0,47	0	0,00471	19
<b><math>A_7B_5C_1D_{62}F_{25}</math></b>	0,42	0	0,00419	62
<b><math>A_7B_5C_1D_{30}F_{57}</math></b>	0,38	0	0,00376	74
<b><math>A_2B_{37}C_7D_6F_{48}</math></b>	0,28	0	0,00272	118
<b><math>A_2B_{40}C_1D_7F_{50}</math></b>	0,25	0	0,00244	131
<b><math>B_{34}D_{13}F_{53}</math></b>	0,22	0	0,00220	162
<b><math>B_{34}D_9F_{57}</math></b>	0,21	0	0,00216	178
<b><math>B_2C_1D_{41}F_{56}</math></b>	0,19	0	0,00188	292
<b><math>A_1D_{45}F_{54}</math></b>	0,18	0	0,00179	328

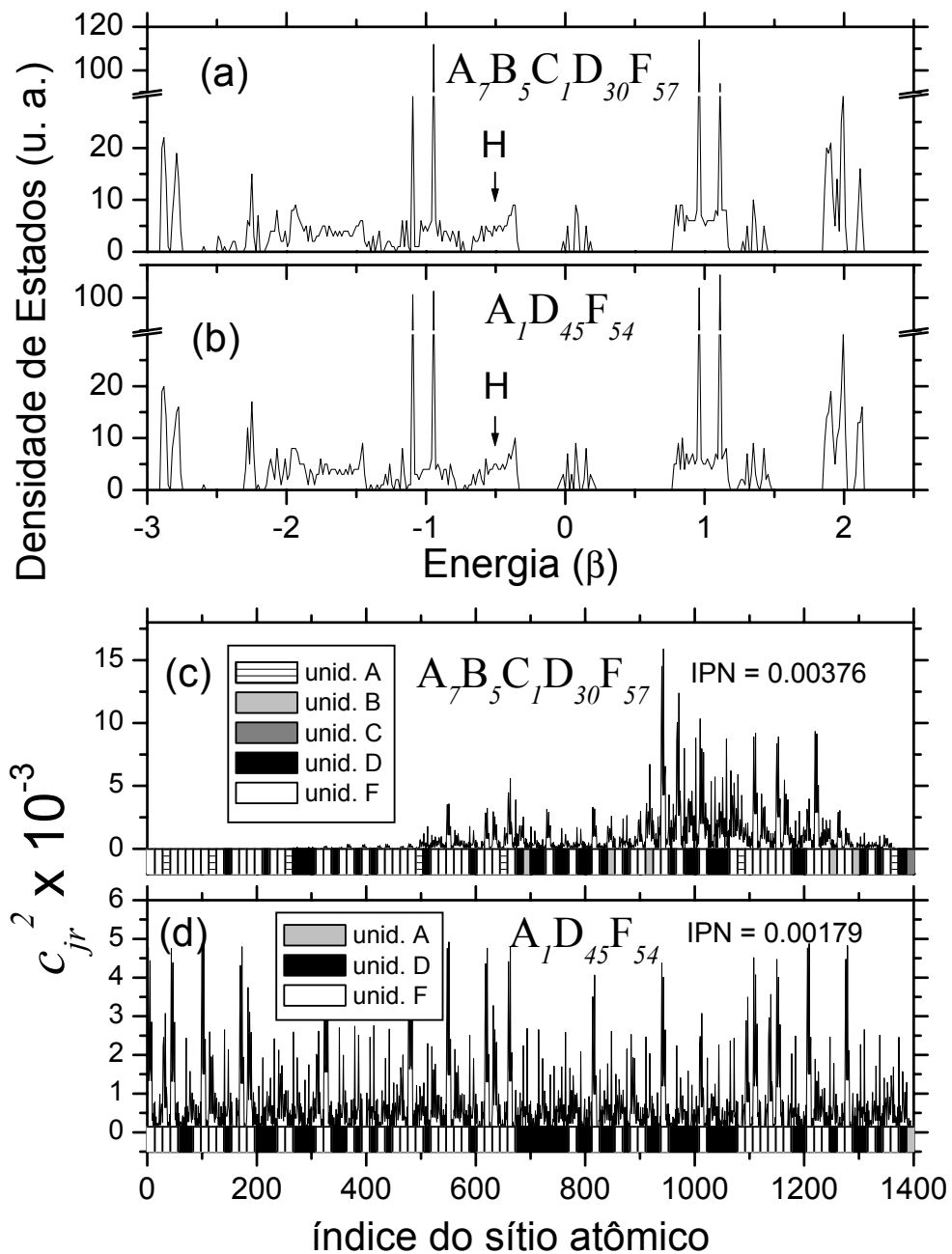


Figura 4.7: (a) e (b), Densidade de estados para a solução proposta pelo GA ( $A_7B_5C_1D_{30}F_{57}$  na geração 74 e  $A_1D_{45}F_{54}$  na geração 328). As setas indicam a posição do nível de Fermi; (c) e (d), coeficientes ao quadrado do correspondente HOMO. Na parte inferior indicamos a composição da cadeia em termos das unidades A, B, C, D e F.

apresenta maior condutividade [61, 62] que o copolímero de PPS com PANI (PPSA) [63].

## 4.4 Conclusões

Os resultados obtidos mostram que esta metodologia é capaz de encontrar soluções automáticas para o problema de *designing* de copolímeros desordenados apresentando propriedades específicas (neste caso propriedades metálicas e valor específico de *gap*).

Para as ligas de PANI com PPS não encontramos a transição isolante metal, mas obtivemos uma solução que apresenta gap nulo e o HOMO estendido por 60% da cadeia. Este resultado é condizente com os valores experimentais de condutividade para o PPSA [63], que é um copolímero de PPS com PANI, o qual apresenta uma condutividade menor que o PPS e a PANI. Para a otimização da concentração relativa ótima que produz ligas com determinado valor de gap óptico o GA encontrou soluções com as propriedades desejadas, entretanto para o gap óptico na região do verde, não foi possível encontrar nenhuma liga com esta propriedade, uma vez que dentro da metodologia estudada (hamiltoniano *tight-binding* – Hückel simplificado) não é possível obter este valor de gap para os copolímeros de PANI com PPS. Apesar disto o GA encontrou soluções que mais se aproximam deste valor.

## Capítulo 5

# Engenharia de gap para copolímeros de poliparafenileno (PPP) com poliparafenilenovinileno (PPV)

### 5.1 Introdução

Nos últimos anos, os polímeros conjugados semicondutores vem se apresentando como uma emergente e promissora classe de materiais para aplicações ópticas e eletrônicas. Em um período relativamente curto, grandes conquistas na melhoria da performance de dispositivos baseados nos polímeros orgânicos têm sido acompanhadas por uma pesquisa multidisciplinar envolvendo químicos, físicos e engenheiros de materiais. Entre as descobertas fundamentais na área podemos citar a descoberta pioneira da condutividade do poliacetileno [69], a primeira detecção da eletroluminescência do poliparafenilenovinileno (PPV) [70], e a primeira fabricação de um dispositivo emissor de luz no azul usando o poliparafenileno (PPP) [71].

O PPP (Figura 5.1) é um candidato potencial para aplicações em dispositivos optoeletrônicos, como a fabricação de LEDs com eletroluminescência na região do azul [71].

O PPV é um polímero promissor para ser usado como um meio ativo tanto para a eletroluminescência como para dispositivos fotovoltaicos, uma vez que filmes de alta qualidade podem ser facilmente produzidos e apresentam fotoluminescência na região do amarelo-verde centrada em 2,2 eV [70], logo abaixo do *gap* que é aproximadamente 2,5 eV [72]. Desde a descoberta da eletroluminescência do PPV [70], consideráveis pesquisas têm sido dedicadas no melhoramento da emissão de luz, eficiência e tempo de vida útil de LEDs de polímeros, uma vez que estes são candidatos potenciais à aplicações em *displays* de baixo custo, alta eficiência luminosa, flexibilidade e de grandes

áreas. Escolhas convenientes de eletrodos, dopantes e radicais moleculares, podem melhorar a performance desses dispositivos orgânicos permitindo serem competitivos frente aos dispositivos inorgânicos baseados no silício [72].

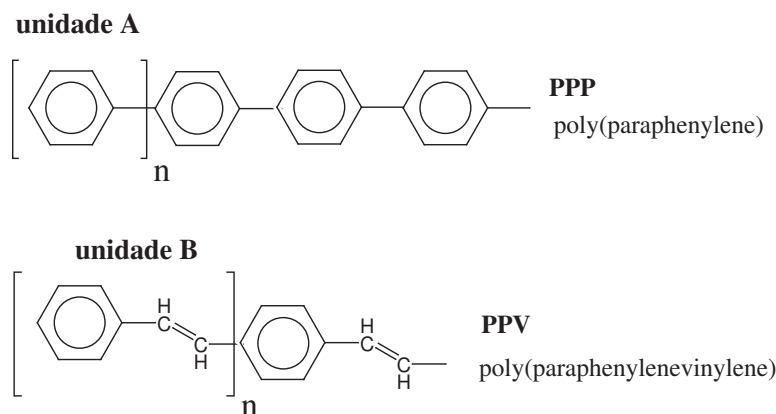


Figura 5.1: Representação esquemática de parte da cadeia do PPP e do PPV.

O interesse pelos copolímeros de PPP com PPV deve-se ao fato desses polímeros puros apresentarem interessantes propriedades ópticas e eletrônicas as quais permitem uma grande variedade de aplicações tecnológicas. Combinando PPP com PPV espera-se obter gap intermediários aos homopolímeros (2,8 eV [73] para o PPP e 2,5 eV [72] para o PPV). E espera-se então encontrar um material que variando-se a concentração de cada unidade monomérica varie-se a eletroluminescência a priori do verde-amarelado para o PPV puro, ao azul para PPP. Para este estudo utilizamos o método de Hückel simplificado (Hamiltoniano *tight-binding*) [33] acoplado à técnica do *Negative Factor Counting* (NFC) [35, 22] para encontrarmos concentrações relativas de ligas poliméricas desordenadas que nos dê determinado valor de gap. A técnica do NFC nos permite obter os autovalores de matrizes muito grandes sem a necessidade da diagonalização direta. Uma vez selecionadas estas ligas binárias com gap pré-especificados, utilizaremos métodos semi-empíricos AM1 (*Austin Method 1*) [74] e PM3 (*Parametric Method 3*) [75] nos estudos dos aspectos geométricos e ZINDO/S-CI [76, 77] para o estudo da absorção óptica.

## 5.2 Metodologia

Inicialmente realizamos uma busca sistemática utilizando o método de Hückel (HMO) (Hamiltoniano *tight-binding*) [33] acoplado a técnica do NFC (*Negative Factor Counting*) [35, 22], para obter o valor do gap das cadeias poliméricas de PPP com PPV com 200 unidades monoméricas

(vide Figura 5.1 - maiores detalhes desta metodologia vide capítulo 2). Para isso, variamos a concentração  $x$  ( $A_{100-x}B_x$ ) em intervalos de 1%. Isto faz com que o espaço de fase para ligas binárias seja relativamente pequeno. Desta forma não há necessidade de se utilizar uma metodologia mais eficiente de otimização, como a metodologia do GA desenvolvida por R. Giro, *et. al.* [20].

O valor do *gap* é obtido através da diferença em energia dos orbitais moleculares de fronteira LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) e HOMO (*highest occupied molecular orbital*).

As cadeias poliméricas são geradas sorteando-se cada tipo de unidade monomérica (neste caso A ou B) através do uso de uma função que gera números aleatórios (neste caso utilizamos a função `ran3` do compilador Fortran) [42] com correções após o sorteio, com o objetivo de obter a concentração relativa de cada tipo de unidade monomérica na cadeia corretamente.

Os parâmetros  $\alpha_i$  e  $\beta_{ij}$  (obtidos da parametrização de Streitwieser [33]) do operador  $\mathbf{H}_\pi^{el}$  (equação (5.1)) estão relacionados na Tabela 5.1.

$$\mathbf{H}_\pi^{el} = \sum_i \alpha_i |i\rangle \langle i| + \sum_{i,j (i \neq j)} \beta_{ij} |i\rangle \langle j| \quad (5.1)$$

Tabela 5.1: Parâmetros de Hückel para os copolímeros de PPP com PPV, em unidades de  $\beta_0=2,5\text{eV}$

ÁTOMO	ENERGIAS DE SÍTIO ( $\alpha$ )	HOPPINGS ( $\beta$ )
CARBONO	C 0,0	C...C <sup>(a)</sup> -1,0
		C-C -0,9
		C=C -1,1

<sup>(a)</sup> para todas as ligações ressonantes dos anéis benzenóides.

Como estamos considerando longas cadeias poliméricas (200 unidades monoméricas – veja Figura 5.1), a obtenção dos autovalores do operador  $\mathbf{H}_\pi^{el}$  é computacionalmente caro. Uma alternativa é o uso da técnica do NFC [35, 22], que permite a obtenção dos autovalores de matrizes muito grandes sem a necessidade da diagonalização direta.

Uma vez obtido as ligas de PPP com PPV com gap desejado, estudamos a geometria utilizando métodos semi-empíricos AM1 (*Austin Method 1*) [74] e PM3 (*Parametric Method 3*) [75]. Devido ao tamanho das moléculas estudadas (de 2 até 10 anéis), da flexibilidade, e número de diferentes estruturas estudadas, um estudo a nível *ab initio* fica inviabilizado pelo custo computacional requerido.

A flexibilidade das estruturas (em especial entre os anéis benzeno) torna necessário uma cuidadosa busca conformacional para se obter configurações com mínimo de energia (estruturalmente mais estáveis). Isto foi feito através de cálculos de barreira de torção envolvendo diedros específicos usando-se o programa computacional Chem2Pac, versão 3.6.1 [78] (cálculos semi-empíricos) e o

programa Titan [79] que permite a rotação de vários diedros simultaneamente. Chem2Pac é um software livre desenvolvido por nosso grupo para o sistema operacional Windows.

Chem2Pac permite a geração automática de confórmeros (máximo de 2 ângulos diedros simultaneamente selecionados). A geração dos confórmeros é seguida por otimização de geometria automaticamente (PM3 ou AM1 em nosso caso) com o pacote computacional MOPAC [75].

Os aspectos geométricos como comprimento de ligação, ângulos entre ligações e diedrais, calor de formação, momento de dipolo, etc., são em geral bem descritos pelos métodos semi-empíricos AM1 e PM3, mas as transições eletrônicas são superestimadas, como esperado para os métodos ZDO (*Zero Differential Overlap*) sem cálculos envolvendo configuração de interação (CI). Desta forma, e com o objetivo de se obter uma descrição das transições eletrônicas mais realística, isto é, para simular o espectro de absorção de moléculas, é necessário o uso de um método especialmente desenvolvido para estas situações. Neste caso utilizamos o método ZINDO/S-CI (*Zerner's Intermediate Neglect of Differential Overlap – Spectroscopic*) para compostos orgânicos [76, 77]. Fizemos cálculos com o ZINDO/S-CI considerando em média 200 configurações (singleto/triplete) com as geometrias obtidas de cálculos com o AM1. Apesar de não haver separação sigma – pi ( $\sigma - \pi$ ) em nossas estruturas (não são planares) os orbitais de fronteira são compostos principalmente pelos orbitais 2pz, apresentando a característica típica de sistemas pi. Devido a este fato utilizamos a aproximação de Mataga-Nishimoto para as integrais gamma com os fatores usuais [77] de 1.267 e 0.585, (em princípio mais apropriadas), respectivamente.

O espectro de absorção é gerado por um envelopamento Lorentziano (meia altura de 0,1 eV) para as energias de transição obtidas pelo ZINDO/S-CI, as quais são atribuídos pesos através da força do oscilador (eq. (5.2)). Para a transição eletrônica  $i \rightarrow f$  a força do oscilador é:

$$f_{i \rightarrow f} = \left( \frac{8\pi^2 m}{3e^2 h^2} \right) (E_f - E_i) |\mathbf{d}_{fi}|^2 \quad (5.2)$$

onde  $i$  é o estado inicial,  $f$  é o estado final,  $\mathbf{d}_{fi}$  é o momento de dipolo de transição e  $h$  é a constante de Planck. A força do oscilador é um valor adimensional. As energias,  $E_i$  e  $E_f$ , dos estados de transição inicial e final são determinadas através dos autovalores do CI (*Configuration Interaction*) e o momento de dipolo de transição  $\mathbf{d}_{fi}$  é obtido usando os autovetores do CI (eq. 5.3):

$$\mathbf{d}_{fi} = \langle \Phi_f | \sum_k \mathbf{r}_k | \Phi_i \rangle \quad (5.3)$$

onde  $k$  é a soma sobre todos os elétrons.  $|\Phi_f\rangle$  e  $|\Phi_i\rangle$  são autovetores do CI e  $\mathbf{r}_k$  é o operador posição.

## 5.3 Resultados

### 5.3.1 Busca sistemática por ligas de PPP com PPV com determinado valor de gap

Com o objetivo de determinar as concentrações relativas (porcentagens de unidades A e B) para as ligas binárias de PPP com PPV que proporcionem valores de gap intermediários aos dos homopolímeros, realizamos uma busca sistemática, variando-se a concentração  $x$  ( $A_{100-x}B_x$ ) de 0 a 100% em intervalos de 1%. Para cada concentração  $x$  geramos uma cadeia desordenada (sorteando-se unidades A ou B, sempre respeitando a concentração relativa) com 200 unidades monoméricas, e calculamos o valor do gap utilizando-se o método de Hückel [33] acoplado à técnica do NFC [35, 22]. Na Figura 5.2 apresentamos os resultados da busca sistemática. Conforme podemos observar para o PPP puro o gap obtido foi de  $0,93\beta$  (2,33 eV) e para o PPV de  $0,73\beta$  (1,83 eV). Os valores experimentais são de 2,8 eV [73] e 2,5 eV [72] para o PPP e PPV, respectivamente. Apesar do método de Hückel estar apresentando um erro da ordem de 0,5 eV, este é um erro sistemático, apresentando relativa concordância com os dados experimentais, pelo menos em proporcionalidade. Este é um bom resultado se considerarmos que estamos tratando cadeias isoladas, e impondo planaridade por conveniência de modelagem. Nas seções seguintes trataremos as ligas selecionadas com uma metodologia mais realista levando em consideração a não planaridade das cadeias, os aspectos geométricos (uma vez que o método de Hückel é puramente topológico) e todos os elétrons de valência.

Na Tabela 5.2 apresentamos as ligas selecionadas com as respectivas concentrações de PPP e PPV. Na última coluna da tabela apresentamos as ligas encontradas classificadas segundo um critério que se ajuste aos valores experimentais para os homopolímeros.

Tabela 5.2: Ligas de PPP com PPV obtidas através da busca sistemática utilizando-se o método de Hückel. Na última coluna da tabela apresentamos as ligas encontradas classificadas segundo um critério que se ajuste aos valores experimentais de eletroluminescência para os homopolímeros

cor	valor do gap	liga encontrada	ajustado com valor exp.
vermelho	$0,74\beta$ - 1,85 eV	A(30)B(70)	
laranja	$0,80\beta$ - 2,00 eV	A(70)B(30)	
amarelo	$0,86\beta$ - 2,15 eV	A(95)B(5)	B(100) amarelo esverdeado
verde	$0,95\beta$ - 2,40 eV	A(100)	A(30)B(70)
azul	$1,07\beta$ - 2,70 eV		A(70)B(30) e A(95)B(5)
violeta	$1,24\beta$ - 3,10 eV		A(100) azul $\rightarrow$ violeta



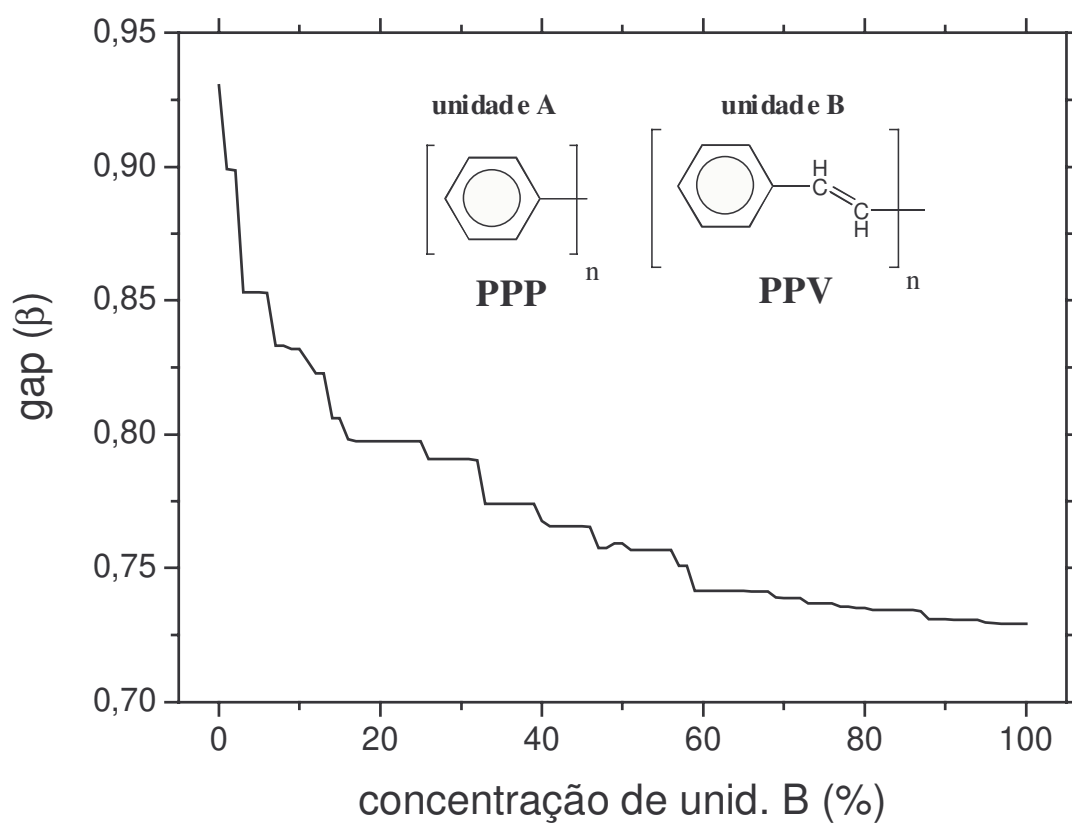


Figura 5.2: Gráfico relacionando o gap em função da concentração de PPV nas cadeias de PPP obtido através do método da busca sistemática, variando-se a concentração de PPV de 0 a 100% em passos de 1%.

### 5.3.2 Busca conformacional

Inicialmente analisamos o potencial de torção para estruturas com 2 anéis de PPP e PPV utilizando os métodos semi-empíricos AM1 e PM3. Para este fim, giramos os anéis como indicado na Figura 5.3 mantendo o restante da estrutura no plano e realizando em seguida uma completa otimização de geometria para cada conformero gerado, fixando-se somente o ângulo de torção. Os resultados destes cálculos são apresentados na Figura 5.4. Conforme podemos observar para o PPP o mínimo global, segundo o PM3, está a  $0^\circ$  (estruturas planares) apresentando também um ponto de mínimo local em  $45^\circ$  com uma barreira de torção de 0,3 Kcal/mol. Com os cálculos feitos com o AM1 o mínimo global é de  $40^\circ$ . Não existem valores experimentais para o ângulo de torção de cadeias isoladas de PPP, mas nossos cálculos com o AM1 são melhores se comparado com dados experimentais para o PPP (bifenil) na forma gasosa ( $44,4^\circ$ ) [80]. Para o PPV o mínimo global é em  $0^\circ$ , segundo o PM3, já com o AM1 em  $20^\circ$ . Neste caso o PM3 descreve melhor os ângulos de torção uma vez que o estilbeno (dímero do PPV) é planar. Para estruturas maiores (oligômeros) os resultados apresentados pelo AM1 estão em melhor concordância com dados experimentais de raio-X que sugerem ângulos de torção de  $8^\circ$  a  $20^\circ\text{C}$  e de  $13^\circ$  quando a temperatura é de  $400^\circ\text{C}$  [80, 81]. O ângulo de torção na forma cristalina é menor que o obtido na forma gasosa devido aos efeitos de empacotamento que tendem fazer a molécula planar.

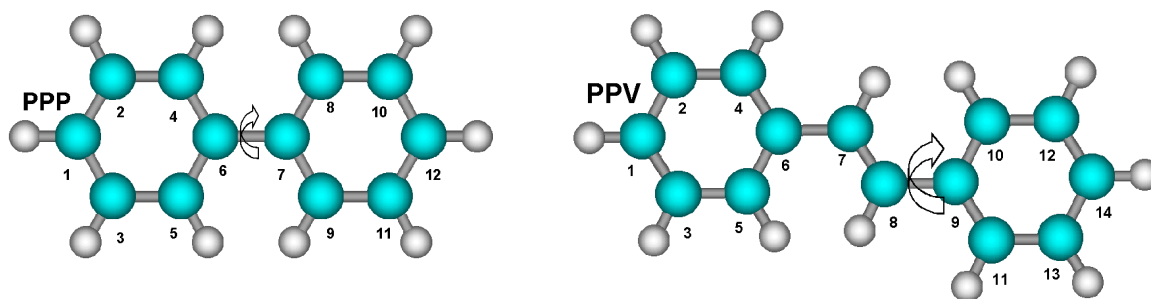


Figura 5.3: Configuração de dímeros de PPP e PPV mostrando os respectivos ângulos de torção girados no cálculo da barreira de torção.

Para os parâmetros como ângulos entre ligações e comprimento de ligações tanto o método AM1 quanto o PM3 apresentam resultados semelhantes que estão em boa concordância com dados experimentais e cálculos *ab initio* DFT com aproximação LDA da literatura [80]. Como o cálculo do AM1 representa melhor os ângulos de torção para os oligômeros de PPP e PPV, parâmetro muito importante que tem grande influência nas propriedades ópticas como o gap, optamos por utilizá-lo na otimização dos oligômeros selecionados através da busca sistemática (Tabela 5.2).

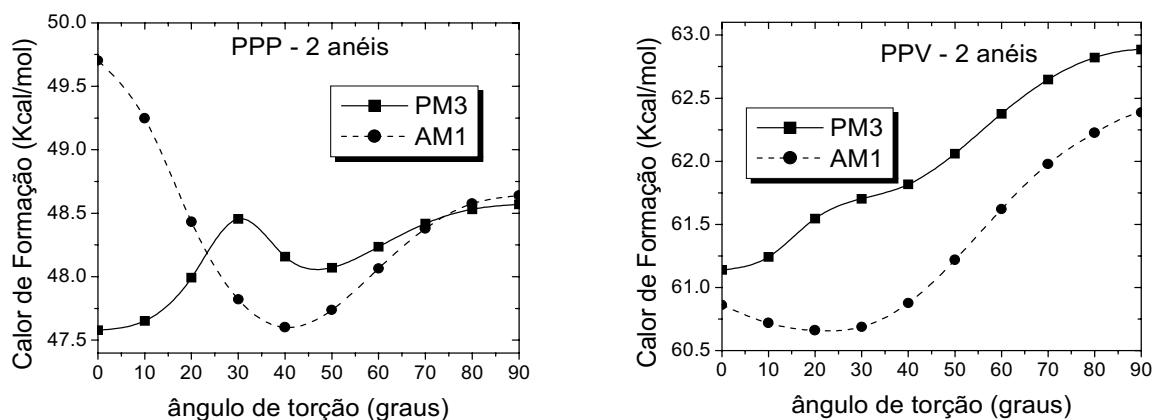


Figura 5.4: Curva de barreira de torção para o PPP e PPV calculadas utilizando-se os métodos semi-empíricos AM1 e PM3.

Em seguida realizamos uma busca conformacional para o PPP com 3 anéis, girando os dois ângulos de torção entre os anéis benzenóides simultaneamente, de  $0^\circ$  a  $360^\circ$ , em intervalos de  $10^\circ$ , utilizando o programa Chem2Pac [78] e o Titan [79] com os métodos semi-empíricos AM1 e PM3. A idéia é verificar se os ângulos de torção obtidos através do cálculo de barreira de torção se mantêm. Para cada conformero gerado realizamos uma completa otimização de geometria (com o uso do pacote MOPAC dentro do Chem2Pac) mantendo fixo somente os ângulos de torção. O mesmo procedimento foi repetido para o PPV com dois anéis somente, pois giramos os diedros em torno das ligações C6-C7 e C8-C9 mantendo a ligação C7-C8 no plano (vide Figura 5.3). Na Figura 5.5 apresentamos os gráficos da superfície que relaciona o calor de formação em função dos ângulos de torção obtidos com o Chem2Pac. Nós representamos este gráfico somente com os ângulos de torção variando de 0 a  $180^\circ$ .

Como podemos observar através da Figura 5.5 as regiões de mínimo global estão em concordância com o gráfico das curvas de barreira de torção (Figura 5.4) e mostram a complexidade de se encontrar estruturas com mínimo global de energia à medida que se incorporam mais anéis benzenóides nas mesmas.

Os conformeros com menor energia encontrados através desta busca conformacional foram os mesmos, tanto para o cálculo com o MOPAC quanto para o TITAN em ambas as metodologias: AM1 e PM3, ou seja, para o PPP os ângulos de torção obtidos foram de  $40^\circ$  entre os anéis benzeno para o método AM1 e de  $0^\circ$  (estruturas planares) para o PM3. Para o PPV os ângulos de torção entre os átomos C5-C6-C7-C8 e C7-C8-C9-C10 (vide Figura 5.3) foram de  $22^\circ$  com o AM1 e de  $0^\circ$  (estruturas planares) com o PM3.

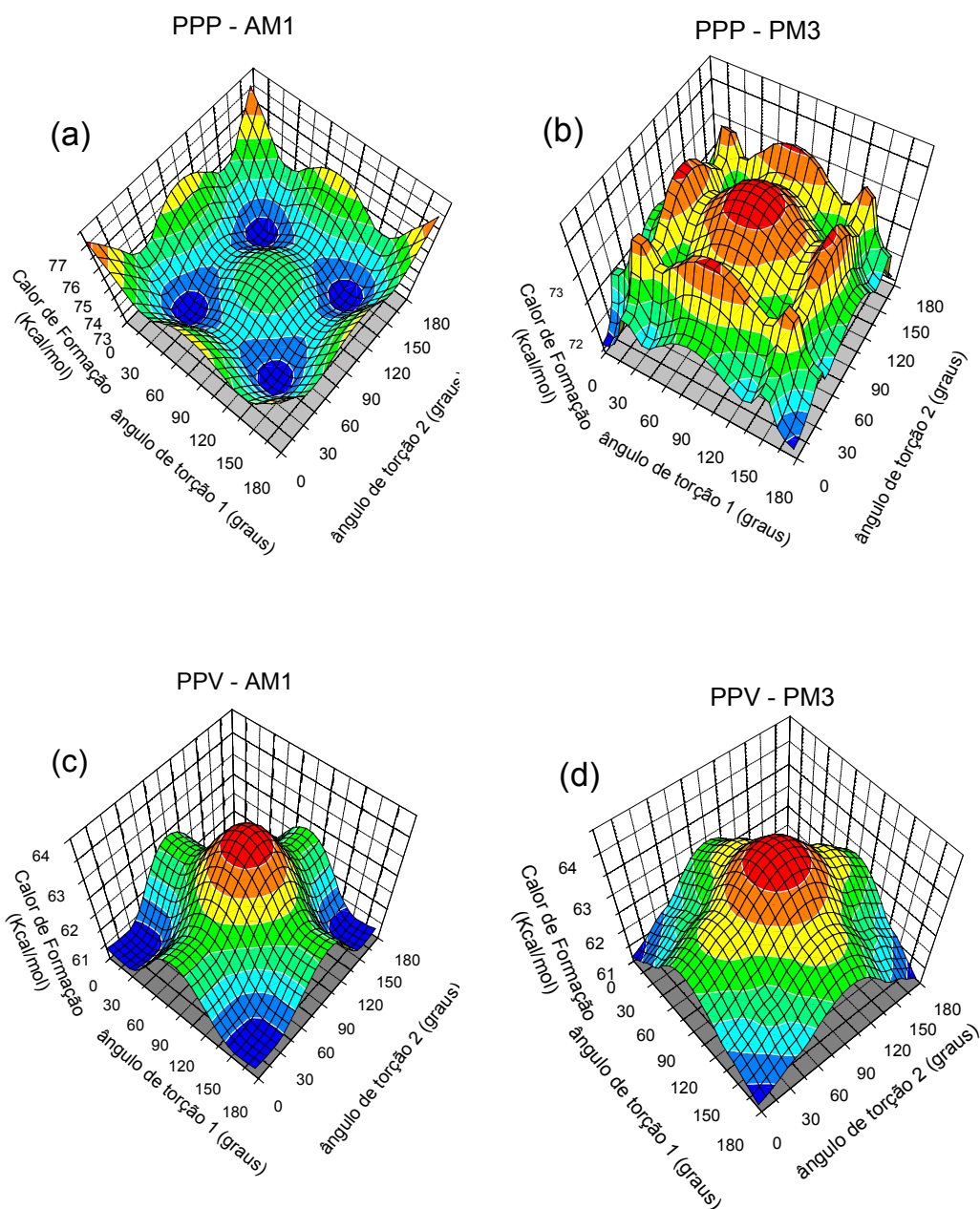


Figura 5.5: Superfícies de energia (calor de formação) em função dos ângulos diedrais do PPP (3 anéis) e PPV (2 anéis) calculadas com os métodos semi-empíricos AM1 e PM3. Apesar de nosso cálculo ser feito para os ângulos de torção de 0 a  $360^\circ$ , nos gráficos mostramos somente o intervalo de 0 a  $180^\circ$ , devido ao intervalo restante ser completamente simétrico, podendo desta forma mostrar mais detalhes da superfície.

Uma vez determinado que o método AM1 é melhor para descrever a geometria dos oligômeros de PPP e PPV, fizemos novas buscas conformacionais, utilizando o pacote TITAN para oligômeros com mais anéis (uma vez que este programa permite a rotação de vários diedros simultaneamente). Analisamos os oligômeros AAAA, BBB, ABA, BABA formados a partir das unidades monoméricas A e B (vide Figura 5.1). Para as estruturas formadas pelos monômeros do PPP, giramos os anéis benzeno em torno das ligações entre os anéis, e para as estruturas formadas pelos monômeros do PPV, giramos os anéis benzeno em torno das ligações C6-C7 e C8-C9, mantendo a ligação C7-C8 no plano (vide Figura 5.3). Para exemplificar este procedimento, veja o exemplo mostrado na Figura 5.6 para a estrutura ABA. Cada diedro foi girado de 0 a 360° em intervalos de 20° (uma vez que o número de conformeros neste caso é muito grande) e para cada conformero gerado foi realizado uma completa otimização de geometria, utilizando o método AM1 sem impor nenhuma restrição, ou seja, as estruturas estavam completamente livres.

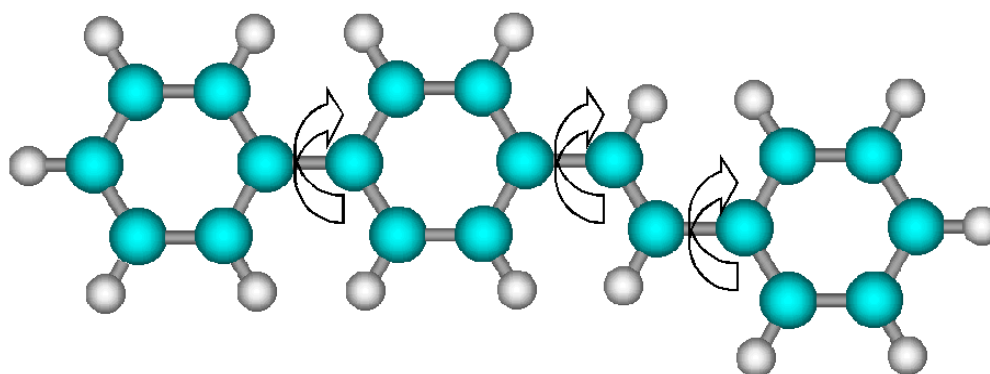


Figura 5.6: Representação esquemática da estrutura ABA com os respectivos eixos de rotações dos anéis benzenóides indicados pelas setas. Este critério, como exemplificado nesta figura, foi seguido para as buscas conformacionais das demais estruturas.

As estruturas com mínimo de energia obtidas através desta busca conformacional estão indicadas na Figura 5.7. Os ângulos de torção obtidos foram os mesmos da barreira de torção da Figura 5.4, ou seja, de 40° entre os anéis benzenóides do PPP dispostos de forma alternada (Figura 5.7(a)), e 22° entre os anéis benzenóides do PPV formando uma estrutura tipo hélice (Figura 5.7(b)). Mesmo para as estruturas em que há a mistura das unidades monoméricas A e B como ABA e BABA (Figura 5.7 (c) e (d), respectivamente) estes ângulos de torção se mantêm.

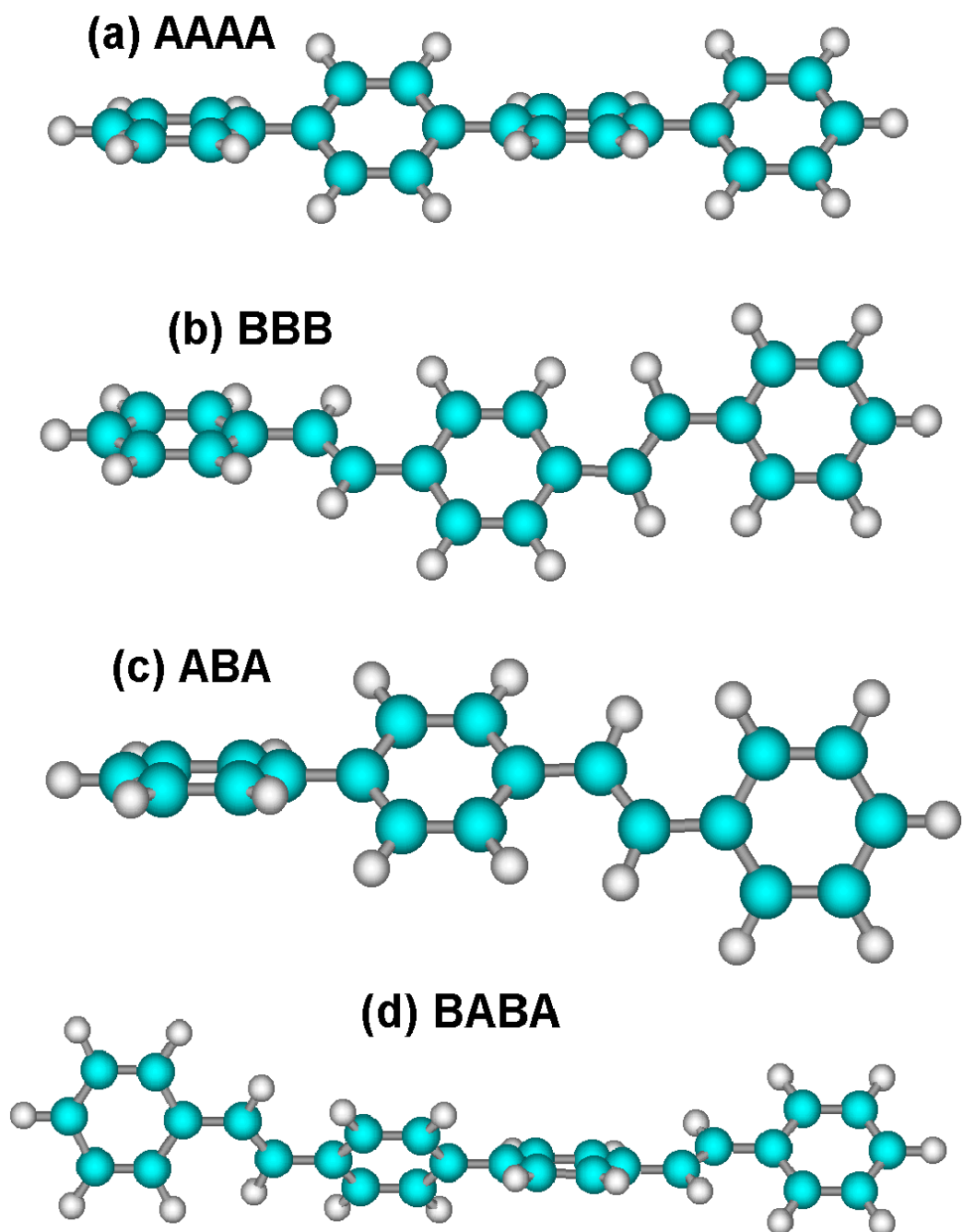


Figura 5.7: Conformações com mínimo de energia obtidas através da busca conformacional realizadas nas estruturas AAAA, BBB, ABA e BABA estudadas.

### 5.3.3 Simulação do espectro de absorção

Com base nas informações obtidas através da busca conformacional da seção 5.3.2, construímos as estruturas selecionadas através do método da busca sistemática (seção 5.3.1) apresentadas na Tabela 5.2. Construímos os oligômeros com dez unidades monoméricas (dez anéis benzeno) seguindo a configuração de menor energia obtida através da busca conformacional. Posteriormente, para cada um destes oligômeros realizamos uma completa otimização de geometria com o método AM1.

Como os métodos semi-empíricos AM1 e PM3 superestimam as transições eletrônicas, uma maneira mais realística de se obter as transições eletrônicas de moléculas é simular o espectro de absorção (com o ZINDO/S-CI) e termos uma idéia do valor do gap. Poderíamos utilizar métodos baseados em cálculos de estrutura de bandas, entretanto devido à concentração de cada tipo de unidade monomérica das estruturas selecionadas e também aos aspectos de desordem nas cadeias deveríamos considerar supercélulas com muitos átomos, inviabilizando o cálculo.

Para cada uma das ligas apresentadas na Tabela 5.2 simulamos o espectro de absorção com o ZINDO/S-CI. Os resultados como a configuração da cadeia (disposição das unidades monoméricas) e o valor da borda de absorção são apresentados na Tabela 5.3. As curvas do espectro de absorção são apresentadas na Figura 5.8.

Conforme podemos observar na Tabela 5.3, tanto os valores obtidos com o método da busca sistemática (metodologia de Hückel acoplada ao NFC – somente aspectos topológicos) quanto os obtidos através do ZINDO/S-CI para as estruturas com geometrias otimizadas através do método AM1 estão em relativa concordância (pelo menos em proporcionalidade) com os valores ajustados baseados nos dados experimentais para os homopolímeros. O método de Hückel/NFC apresenta um erro sistemático para menos da ordem de 0,5 eV, enquanto o ZINDO/S-CI um erro sistemático para mais da ordem de 1,0 eV. Estes erros apresentados pelo método ZINDO/S-CI deve-se ao fato de estarmos considerando moléculas livres (no vácuo). Na forma cristalina, devido aos efeitos de empacotamento e interações entre as cadeias, o valor do gap diminui. Em síntese, estes resultados mostram a eficiência do método de Hückel acoplado ao NFC na seleção de estruturas com propriedades específicas.

Na Figura 5.8 apresentamos as curvas de espectro de absorção simuladas para as estruturas da Tabela 5.3. Na Figura 5.8(a) e (e) apresentamos a curva de absorção para os homopolímeros PPP e PPV, respectivamente. Apesar de todas as curvas apresentarem um pico bastante intenso na borda de absorção, o PPP puro (Figura 5.8(a)) apresenta dois picos de relativa intensidade centrados em 180nm e 200nm, que em outras ligas vão sendo suprimidos à medida que a concentração de unidades A do PPP vai diminuindo. Esta é uma assinatura eletrônica que pode se usada para medir a concentração de PPP nos copolímeros de PPP com PPV. Na Figura 5.8(b) e (c) apresentamos as curvas de absorção simuladas para as ligas A(30)B(70) e A(70)B(30), respectivamente, em três diferentes

Tabela 5.3: Simulação do espectro de absorção para estruturas neutras (ligas binárias) selecionadas pelo método da busca sistemática

Liga	config. cadeia	borda de absorção		Busca sist. Hückel/NFC	Valores ajust. dados exp.
		(nm)	(eV)		
B(100)	BBBBBBBBBB	376,0	3,30	1,83	2,20
A(30)B(70)	AAABBBBBBB – A3B7	371,5	3,34	—	—
	ABBBABBBBA – AB3AB4A	367,6	3,38	1,85	2,40
	BBBAAABBBB – B3A3B4	358,0	3,47	—	—
A(70)B(30)	AAAAAAABBB – A7B3	353,2	3,52	—	—
	BAAABAAAAB – BA3BA4B	335,5	3,70	2,00	2,60
	AAABBBAAAA – A3B3A4	360,8	3,45	—	—
A(90)B(10)	AAAAAAAAAAB – A9B	315,3	3,94	2,15	2,70
A(100)	AAAAAAAAAAA	308,0	4,03	2,40	2,80



configurações de cadeias (A(30)B(70): BBBBBAABAAA; BBBAABBBB; ABBBABBBBA e para a liga A(70)B(30): AAAAAAABBB; AAABBBAAAA; BAAABAAAAB), simulando o efeito da desordem. O principal efeito deste tipo de desordem é o deslocamento do pico da borda de absorção, a diminuição e/ou aumento de intensidade de alguns picos, sendo o caso mais pronunciado para a configuração de cadeia AAAAAAABBB (A(70)B(30) - Figura 5.8(c)), na qual os picos centrados em 180nm e 200nm apresentaram um significativo aumento de intensidade. Somente neste caso houve uma aparente violação da assinatura eletrônica da proporcionalidade da intensidade destes picos com a concentração de PPP nos copolímeros de PPP com PPV. Isto pode ser atribuído à alta concentração de PPP na cadeia (70%), e devido à configuração da cadeia (tipo bloco copolímero) que produziu efeitos de interface.

## 5.4 Conclusões

Combinando o PPP com o PPV na forma de copolímero é possível, através do ajuste da concentração de PPP e PPV, obter valores de gap intermediários aos homopolímeros.

A metodologia de Hückel acoplada ao NFC, apesar de apresentar muitas aproximações (só considera elétrons pi de valência, é um método puramente topológico e os parâmetros são obtidos empiricamente) mostrou-se muito eficiente na seleção de estruturas com propriedades específicas, como podemos observar nos cálculos feitos com métodos que levam em conta a geometria do sistema e todos os elétrons de valência como o AM1, e o método ZINDO/S-CI, que apresentaram resultados em relativa concordância (pelo menos em proporcionalidade) com o Hückel/NFC. Além disso, vale ressaltar a simplicidade e baixo custo computacional deste método.

É importante ressaltar também, que neste caso nos valem da busca sistemática, pois o espaço de fases é relativamente pequeno (consideramos ligas binárias com variação da concentração de 1%), senão necessitaríamos de uma metodologia mais robusta como o algoritmo genético (GA) desenvolvido por Ronaldo Giro, *et. al.*[20].

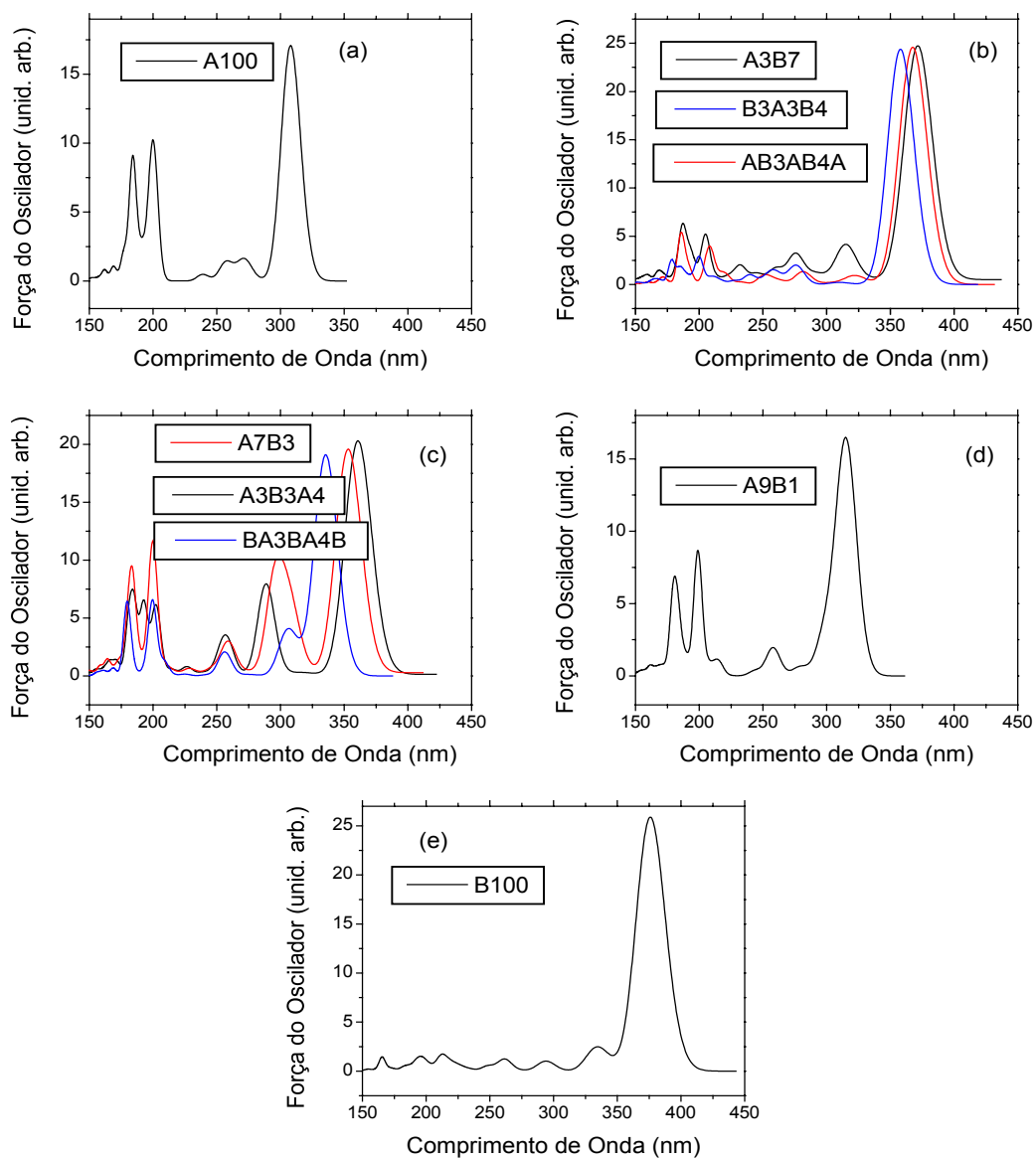


Figura 5.8: Espectros de absorção simulados com o método ZINDO/S-CI para as estruturas da Tabela 5.3

## Capítulo 6

# Engenharia de gap e busca por estruturas mais condutoras para copolímeros de poliparafenilenovinileno (PPV) com polianilinas (PANI)

### 6.1 Introdução

Neste capítulo estamos estudando os aspectos eletrônicos e ópticos de copolímeros de poliparafenilenovinileno (PPV) com polianilina (PANI). O interesse por estes dois polímeros deve-se ao fato das interessantes propriedades que eles apresentam.

O PPV (Figura 6.1 (e)) é um polímero promissor para ser empregado como meio ativo em dispositivos eletroluminescentes e fotovoltaicos. Filmes de alta qualidade podem ser facilmente preparados e apresentam fotoluminescência na região amarelo-verde, centrada em 2,2 eV [70], logo abaixo do gap que é aproximadamente 2,5 eV [72]. A performance destes dispositivos orgânicos pode ser melhorada com escolhas convenientes de eletrodos, dopantes e de modificações nas cadeias, permitindo que eles sejam competitivos com os familiares dispositivos inorgânicos baseados no silício [72].

Polianilina é um nome genérico para uma família de compostos pseudo lineares onde átomos de nitrogênio conectam anéis de caráter benzenóide ou quinóide (Figura 6.1). Leucoesmeraldina,

esmeraldina e pernigranilina são os nomes que recebem as polianilinas (PANIs) quando completamente reduzida, no qual só existem anéis de caráter benzenóide na cadeia (somente unidades A); 50% reduzida, ou seja, com a proporção de 1:3 de anéis quinóides para anéis benzenóide (cadeias formadas com unidades A e B alternadamente) e completamente oxidada com iguais quantidades de anéis benzenóides e quinóides (somente unidades B), respectivamente. As polianilinas são amplamente conhecidas pela habilidade de formarem filmes condutores e apresentam condutividade acima de  $100 \text{ Scm}^{-1}$ . Existem relatos na literatura de condutividade alcançada na ordem de  $200 - 400 \text{ Scm}^{-1}$  [82, 83]. Devido a esta alta condutividade, uma das aplicações da PANI é como anodo em dispositivos eletroluminescentes [84], onde a camada ativa é formada pelo PPV, por exemplo, ou como uma camada intermediária entre o anodo ITO e a camada ativa, funcionando como um injetor de portadores de carga tipo buraco [85, 86].

A protonação dos nitrogênios imina é o mecanismo envolvido na drástica mudança das propriedades eletrônicas na esmeraldina e nas polianilinas substituídas [14, 41]. Atualmente é aceito que a protonação distorce localmente as ligações químicas na cadeia de forma a confinar a carga positiva em excesso. Estas distorções são conhecidas como polarons e bipolarons (Figura 6.1 unidades D e C – respectivamente) e o papel desempenhado por estes defeitos (também denominados defeitos conformacionais) nos mecanismos de condução ainda é uma questão aberta e polêmica.

Uma das maneiras de se aumentar a eficiência de dispositivos eletroluminescentes é obter um material que permite uma interface suave entre o anodo de polímero condutor PANI e o material ativo PPV, pois facilita a injeção de cargas. A engenharia de gap é outro fator importante, pois permite criar uma junção abrupta entre um polímero 1 e polímero 2, permitindo o confinamento de cargas, outro aspecto importante para a eletroluminescência.

O objetivo deste trabalho é encontrar uma liga de PPV com PANI que apresente transição isolante-metal que poderá ser aplicada com uma camada intermediária entre o anodo da PANI e a camada ativa de PPV, fazendo uma interface suave entre estes materiais, por exemplo. Também mostraremos que explorando o conceito de copolimerização é possível fazer esta engenharia de gap para os polímeros orgânicos. Combinando a PANI com o PPV é possível obter valores de gap intermediários aos dos homopolímeros (3,6 eV para a PANI na forma leucoesmeraldina [87] e 2,5 eV para o PPV [72]). Nosso objetivo, neste caso, é encontrar concentrações relativas das diferentes unidades monoméricas de PPV com PANI (Figura 6.1) que nos permita obter valores de gap para diferentes regiões do espectro do visível, podendo guiar os experimentais na síntese de estruturas que funcionariam como dispositivos que variam a cor da eletroluminescência em função da concentração de determinada unidade monomérica.

Como estamos tratando com um número significativo de diferentes unidades monoméricas (Figura 6.1) um número quase infinito de novas estruturas (copolímeros) é possível. Isto faz do

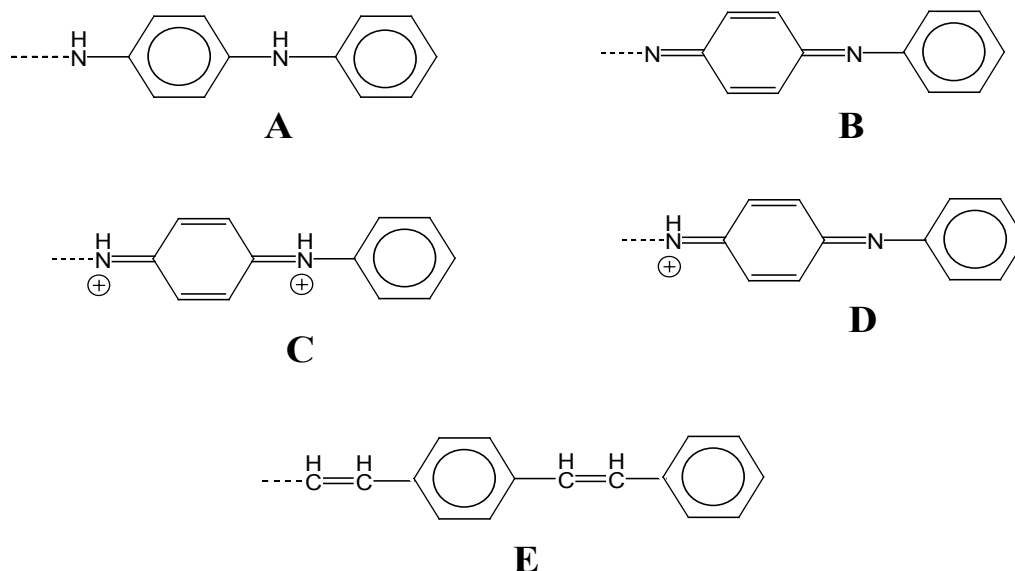


Figura 6.1: Representação esquemática dos diferentes tipos de unidades monoméricas que constituem as cadeias de copolímeros formados pela combinação de PPV com PANI.

método de busca sistemática por novas estruturas com propriedades específicas (ligas condutoras e com determinado valor de gap) praticamente impossível. Neste trabalho nós utilizamos uma metodologia desenvolvida por nós [20] e capaz de gerar soluções automáticas para ligas poliméricas, ordenadas ou desordenadas, com propriedades específicas [20]. Esta metodologia combina o uso do NFC (*Negative Factor Counting*) [21, 22], com o algoritmo genético (GA) [23].

Uma vez selecionado ligas de PPV com PANI, entre as unidades monoméricas apresentadas na Figura 6.1, que apresentem transição isolante-metal ou determinado valor de gap, usaremos métodos semi-empíricos como AM1 e PM3 e faremos estudos da geometria para posteriormente com o método ZINDO/S-CI estudaremos os espectros de absorção destes oligômeros, caracterizando geometricamente e opticamente as ligas encontradas pelo GA.

## 6.2 Metodologia

### 6.2.1 O Algoritmo Genético acoplado ao NFC (*Negative Factor Counting*) e ao método de Hückel

Utilizamos o algoritmo genético acoplado ao NFC (maiores detalhes desta metodologia vide

capítulo 2 - seção 2.4 desta tese e a referência [20]) para encontrar concentrações relativas ótimas, para ligas binárias, ternárias e até quaternárias, que apresentem *gap* zero e o último orbital molecular ocupado mais delocalizado possível (condição necessária para a transição isolante-metal) ou estruturas que apresentem um determinado valor de *gap*. Consideramos as cadeias formadas pelas combinações das unidades monoméricas apresentadas na Figura 6.1 (cadeias desordenadas com 100 unidades monoméricas). Os cromossomos do GA representam a concentração de cada tipo de unidade monomérica da cadeia. Neste capítulo consideramos  $\mu$ GA com a opção de elitismo e uma população de 5 indivíduos.

Para o caso específico da otimização da concentração relativa ótima para uma grandeza física (*gap* óptico ou “condutividade”) para ligas quaternárias, nós esbarramos num pequeno problema: como as concentrações  $x, y, z$  e  $w$  das diferentes unidades monoméricas são geradas aleatoriamente e/ou através dos operadores do GA, nem sempre é possível satisfazer a condição  $x + y + z + w \leq 100$ . Neste caso o cromossomo gerado pelo GA é desprezado tendo seu valor de *fitness* o pior possível. Este problema é de certa forma contornado pelo próprio GA, através dos operadores de reprodução (*crossover* e elitismo), em média 60% dos indivíduos (ou cromossomos) gerados foram válidos em nossas simulações. Vale notar que se os mesmos fossem gerados unicamente através da aleatoriedade, certamente o número de indivíduos válidos seria bem menor uma vez que a probabilidade de que a soma das concentrações satisfaça a seguinte condição:  $x + y + z + w \leq 100$  é muito pequena. Desta forma, para as ligas quaternárias nós consideramos o  $\mu$ GA com uma população de 7 indivíduos (cromossomos).

Os parâmetros  $\alpha_i$  e  $\beta_{ij}$  (integrais de Coulomb e de sobreposição respectivamente) do operador  $\mathbf{H}_\pi^{el}$  (eq. (6.1)) são obtidos da bem conhecida parametrização de Streitwieser [33] (ver Tabela 6.1).

$$\mathbf{H}_\pi^{el} = \sum_i \alpha_i |i\rangle \langle i| + \sum_{i,j (i \neq j)} \beta_{ij} |i\rangle \langle j| \quad (6.1)$$

Neste capítulo utilizamos  $f(x)$  definida na equação (2.23) com as constantes  $c_1 = 0,8101$  e  $c_2 = 1,0$  com o objetivo de se atribuir o mesmo peso estatístico às variáveis *gap* e IPN. Devido aos diferentes intervalos de variações dessas variáveis (*gap* varia de 0,0 a  $1,234\beta$ , e o IPN de 0,0 a 1,0) usamos a constante (0,8101) para satisfazer esta condição:

$$f(x) = 0,8101gap + IPN \quad (6.2)$$

Para a busca por estruturas que apresentem um valor específico de *gap*, utilizamos a definição de  $f(x)$  das equações (2.24) e (2.25) do capítulo 2 (o qual as reproduzimos abaixo para maior facilidade):

intervalo  $[a, \varphi]$

Tabela 6.1: Parâmetros de Hückel para os copolímeros de PPV com PANI, em unidades de  $\beta_0 = 2,5$  eV.

ÁTOMO	ENERGIAS DE SÍTIO ( $\alpha$ )	HOPPINGS ( $\beta$ )
CARBONO	-C- 0,00	C-C <sup>(a)</sup> -0,9
	C-NH -0,15	C=C <sup>(a)</sup> -1,1
	C-N= -0,05	C-C <sup>(b)</sup> -0,9
	C-NH <sup>+</sup> = -0,20	C=C <sup>(b)</sup> -1,0
NITROGÊNIO	-NH- -1,50	C-NH -0,8
	-N= -0,50	C-N= -0,8
	-NH <sup>+</sup> = -2,00	C-NH <sup>+</sup> = -0,8
		C=N- -1,0
		C=NH <sup>+</sup> - -1,0

<sup>(a)</sup> anéis de estruturas quinóides <sup>(b)</sup> anéis benzenóides

$$f(x) = \frac{-100}{(a - \varphi)}gap + \frac{100a}{(a - \varphi)} \quad (6.3)$$

intervalo  $]\varphi, b]$

$$f(x) = \frac{-100}{(b - \varphi)}gap + \frac{100b}{(b - \varphi)} \quad (6.4)$$

onde  $a = 0$ ;  $b = 1.234\beta$  e  $\varphi$  é o valor do gap escolhido que determina a estrutura com esta propriedade.

### 6.2.2 Busca conformacional e espectros de absorção

Uma vez encontradas as ligas com determinado valor de gap, ou que apresentem transição isolante-metal, através do GA, estudamos a geometria utilizando os métodos semi-empíricos AM1 (*Austin Method 1*) [74] e PM3 (*Parametric Method 3*) [75]. Devido ao tamanho das moléculas estudadas (de 2 até 10 anéis), da flexibilidade, e número de diferentes estruturas estudadas fica impossibilitado um estudo a nível *ab initio*.

A flexibilidade das estruturas (em especial entre os anéis benzenóides) faz necessário uma cuidadosa busca conformacional para se obter configurações com mínimo de energia (estruturalmente mais estáveis). Isto foi feito através de cálculos de barreira de torção envolvendo diedros específicos usando-se o programa computacional Chem2Pac, versão 3.6.1 [78] (cálculos semi-empíricos) e o programa Titan [79] que permite a rotação de vários diedros simultaneamente.

Para se ter uma descrição mais realística das transições eletrônicas, e conseqüentemente o *gap*, fizemos cálculos de espectros de absorção. Os espectros de absorção foram calculados utilizando-se do método ZINDO/S-CI (*Zerner's Intermediate Neglect of Differential Overlap – Spectroscopic*) para compostos orgânicos [76, 77]. Assim, realizamos cálculos com o ZINDO/S-CI considerando em media 200 configurations (singlet/triplet) com as geometrias obtidas de cálculos com o AM1 (maiores detalhes no capítulo 5 – seção 5.2).

## 6.3 Resultados e discussões

### 6.3.1 Ligas Binárias: Uma comparação entre o GA e a busca sistemática

Com a finalidade de testar nossa metodologia, realizamos uma busca sistemática para as ligas binárias  $A_{100-x}E_x$ ,  $B_{100-x}E_x$ ,  $C_{100-x}E_x$  e  $D_{100-x}E_x$ , variando a concentração  $x$  de 0 a 100% em intervalos de 1%. Para cada concentração geramos a cadeia polimérica desordenada, respeitando a concentração relativa de cada tipo de unidade monomérica. Uma vez obtida a cadeia, construímos a matriz de Hückel (eq. 6.1), e através dos métodos NFC/IIM, obtemos o valor do *gap* e o IPN, relacionando estes valores para cada concentração  $x$ .

Em seguida realizamos simulações utilizando o GA, com uma população de 5 cromossomos, escolhendo determinado valor de *gap* para as ligas binárias  $A_{100-x}E_x$ ,  $B_{100-x}E_x$ ,  $D_{100-x}E_x$ . Para a liga  $C_{100-x}E_x$ , única liga binária estudada que apresenta *gap* nulo, condição necessária para a transição isolante-metal, realizamos a simulação utilizando o GA para a otimização da concentração  $x$  que apresente *gap* zero e menor IPN. Uma vez que temos a solução destas simulações obtidas através da busca sistemática, esta é uma boa maneira de testarmos nossa metodologia antes de realizarmos simulações mais caras computacionalmente, como para ligas ternárias até quaternárias, onde o espaço de busca é muito grande. Os resultados deste estudo é apresentado de maneira resumida na Tabela 6.2.

Os resultados apresentados na Tabela 6.2 mostram que o GA é capaz de encontrar as mesmas soluções que as obtidas através da método da busca sistemática, tanto para a otimização da concentração relativa ótima que produz ligas com determinado valor de *gap*, quanto para ligas com *gap* nulo e menor IPN, validando nossa metodologia.

### 6.3.2 Busca por ligas com *gap* nulo e menor IPN utilizando o GA

#### Ligas Ternárias



Tabela 6.2: Resultados obtidos através da método da busca sistemática e confrontados com as simulações feitas com o algoritmo genético (GA) para a otimização da concentração  $x$  de ligas que apresentem um determinado valor de  $gap$   $\varphi$  ou que apresentem  $gap$  nulo e menor IPN.

OTIMIZAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO $x$ – GAP ÓPTICO			
Liga	Gap óptico escolhido ( $\varphi$ )	Resultado busca sistemática	Resultado obtido pelo GA
$A_{100-x}B_x$	$0,7533\beta$	$A_{67}B_{33}$	$A_{67}B_{33}$
$B_{100-x}E_x$	$0,3311\beta$	$B_{20}E_{80}$	$B_{21}E_{79}$
$D_{100-x}E_x$	$0,1823\beta$	$D_{36}E_{64}$ até $D_{34}E_{66}$	$D_{35}E_{65}$
OTIMIZAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO $x$ – GAP NULO E MENOR IPN			
Liga	IPN obtido	Resultado busca sistemática	Resultado obtido pelo GA
$C_{100-x}E_x$	$1,3205 \times 10^{-3}$ <sup>(a)</sup>	$C_{37}E_{63}$	$C_{37}E_{63}$

<sup>(a)</sup> IPN menor que a PANI pura

Nesta seção apresentamos simulações para ligas ternárias de PPV com PANI para as quais o método da busca sistemática é impraticável, devido ao grande número de possibilidades a serem testadas. Então utilizamos o GA na busca por soluções automáticas determinando as concentrações relativas  $x$  e  $y$  que produzam ligas poliméricas com  $gap$  nulo e menor IPN para o último orbital molecular ocupado (HOMO – *highest occupied molecular orbital*), condições necessárias para a transição isolante-metal. Neste caso estudamos as ligas  $A_{100-x-y}C_xE_y$ ,  $B_{100-x-y}C_xE_y$  e  $C_{100-x-y}D_xE_y$ , formadas pela combinação das unidades monoméricas mostradas na Figura 6.1. Para estas simulações, consideramos uma população de 5 indivíduos em nosso  $\mu$ GA. Na Tabela 6.3 apresentamos as ligas encontradas, relacionando o valor do  $gap$  e IPN e a respectiva geração em que o GA atingiu o critério de convergência. Para o caso da liga  $A_{100-x-y}C_xE_y$ , o GA precisou de um número muito maior de gerações para encontrar a solução proposta que nos outros casos estudados. Isto se deve ao fato das unidades A na cadeia produzir  $gap$ , dificultando a busca.

Todos os casos estudados apresentados na Tabela 6.3, são soluções válidas, ou seja apresentam  $gap$  zero, com banda de valência semi-preenchida e o HOMO completamente delocalizado sobre toda a cadeia, caracterizando um estado metálico, portanto o GA encontrou soluções satisfatórias. Dentre estas simulações a liga com maior grau de delocalização (que apresenta o menor IPN) é  $C_{17}E_{83}$ . Na Figura 6.2 apresentamos as curvas de densidades de estados eletrônicos e a expansão dos coeficientes ao quadrado do HOMO. Como podemos observar, e baseados nas características descritas anteriormente, esta liga apresenta estado metálico.

A seguir apresentamos alguns detalhes da busca feita pelo GA para a otimização das con-

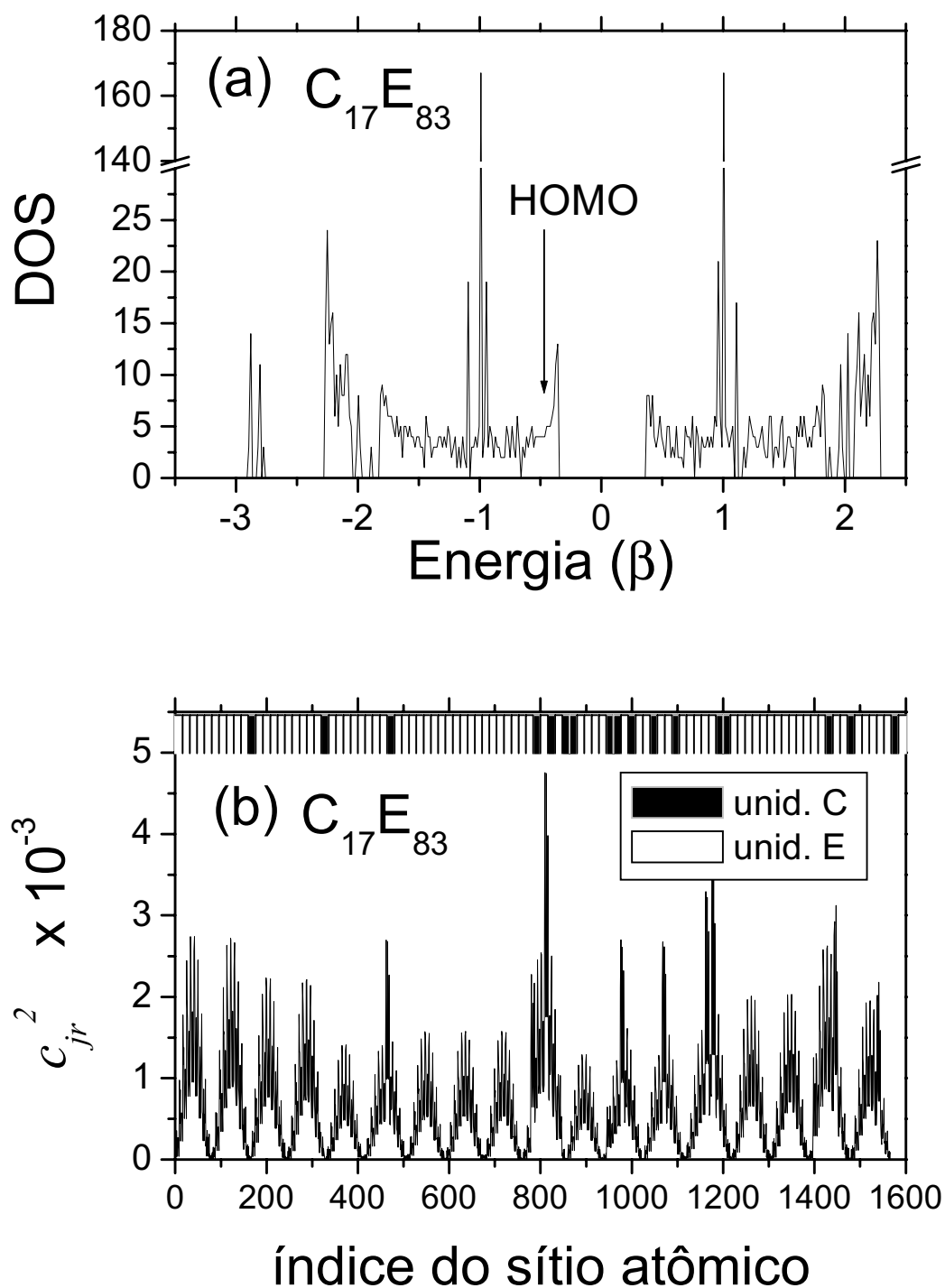


Figura 6.2: (a) Densidade de estados eletrônicos para a melhor liga ternária proposta como solução pelo GA. A seta indica a posição do nível de Fermi; (b) coeficientes ao quadrado do correspondente HOMO. Na parte superior da 6.2 (b) indicamos a composição da cadeia em termos das unidades monoméricas C e E.

Tabela 6.3: Resultados obtidos pelo GA na otimização das concentrações  $x$  e  $y$  de ligas ternárias que produzam estruturas com  $gap$  nulo e menor IPN possível. O IPN mede o grau de delocalização do HOMO.

liga estudada	liga encontrada pelo GA	valor do $gap$	valor do IPN $\times 10^{-3}$	geração
$A_{100-x-y}C_xE_y$	$C_{29}E_{71}$	0	1,2902	180
$B_{100-x-y}C_xE_y$	$B_3C_{49}E_{48}$	0	1,4290	60
$C_{100-x-y}D_xE_y$	$C_{17}E_{83}$	0	1,2742	29

centrações  $x$  e  $y$  da liga  $C_{100-x-y}D_xE_y$  que produza uma liga com  $gap$  nulo e menor IPN (liga encontrada:  $C_{17}E_{83}$ ).

Na Figura 6.3 (a) mostramos uma visualização tridimensional do espaço de fases (plano inclinado representado pelas linhas pretas) com a representação dos cromossomos gerados pelo GA (pontos em preto). Como podemos observar o GA “varreu” praticamente quase todo o espaço de fases concentrando a busca na região da solução (altas concentrações de unidades E, e concentrações ao redor de 20% para as unidades C). Esta informação é mais facilmente visualizada na Figura 6.3 (b), onde apresentamos os histogramas gerados para cada unidade monomérica (C, D e E), referentes à representação tridimensional.

Na Figura 6.4 apresentamos os resultados do GA para a média do fitness e o melhor fitness em função das gerações. Após 29 gerações o GA foi capaz de encontrar a solução  $C_{17}E_{83}$  (platô com o maior valor de fitness – curva em tracejado). As flutuações na média do fitness são um bom indicativo da variabilidade da população. Após algumas gerações a média do fitness se aproxima do valor do melhor fitness. Quando isto ocorre significa que a população está homogênea. Esta é uma característica intrínseca do  $\mu$ GA. Para permitir variabilidade genética, neste caso, o GA mantém o melhor indivíduo em termos do fitness e os demais são aleatoriamente gerados. O melhor fitness apresenta somente alguns platôs. Isto se deve à opção de elitismo (o melhor indivíduo é mantido de uma geração para a próxima) usado em nosso  $\mu$ GA. Estes platôs são típicos da evolução da população nos GAs [52, 53].

Estas características apresentadas pelo GA, descritas anteriormente, sempre se repetem em todas as nossas simulações, e parecem ser um comportamento inerente do  $\mu$ GA com elitismo que usamos.

## Ligas Quaternárias

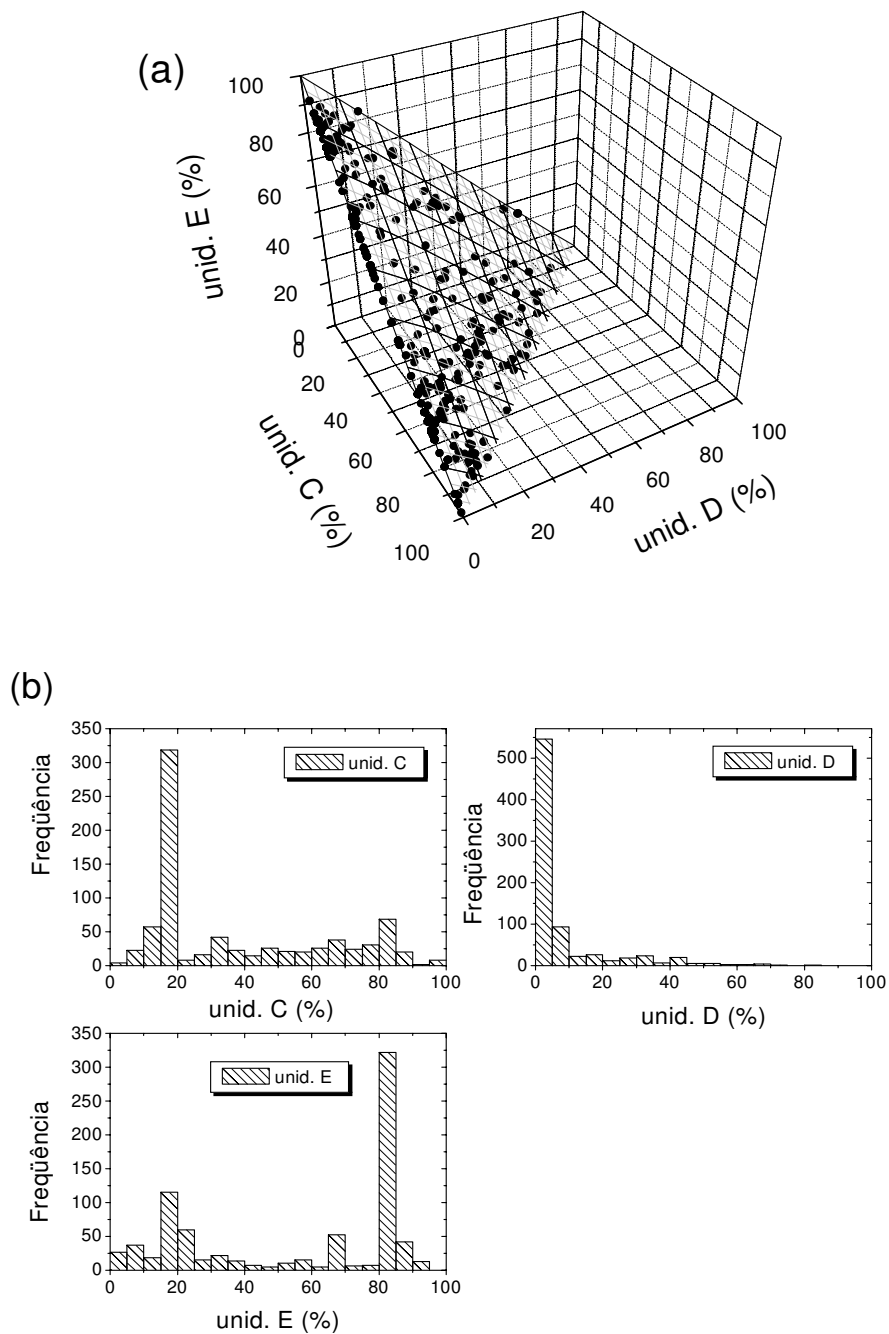


Figura 6.3: (a) Representação tridimensional do espaço de fases (plano representado pelas linhas pretas e verdes) com os respectivos valores percentuais dos cromossomos gerados pelo GA (pontos em preto) na simulação da busca das concentrações  $x$  e  $y$  para a liga  $C_{100-x-y}D_xE_y$  que produza uma estrutura com *gap* nulo e menor IPN (HOMO mais delocalizado possível sobre a cadeia); e (b) histograma das concentrações de cada unidade monomérica gerado pelo GA.

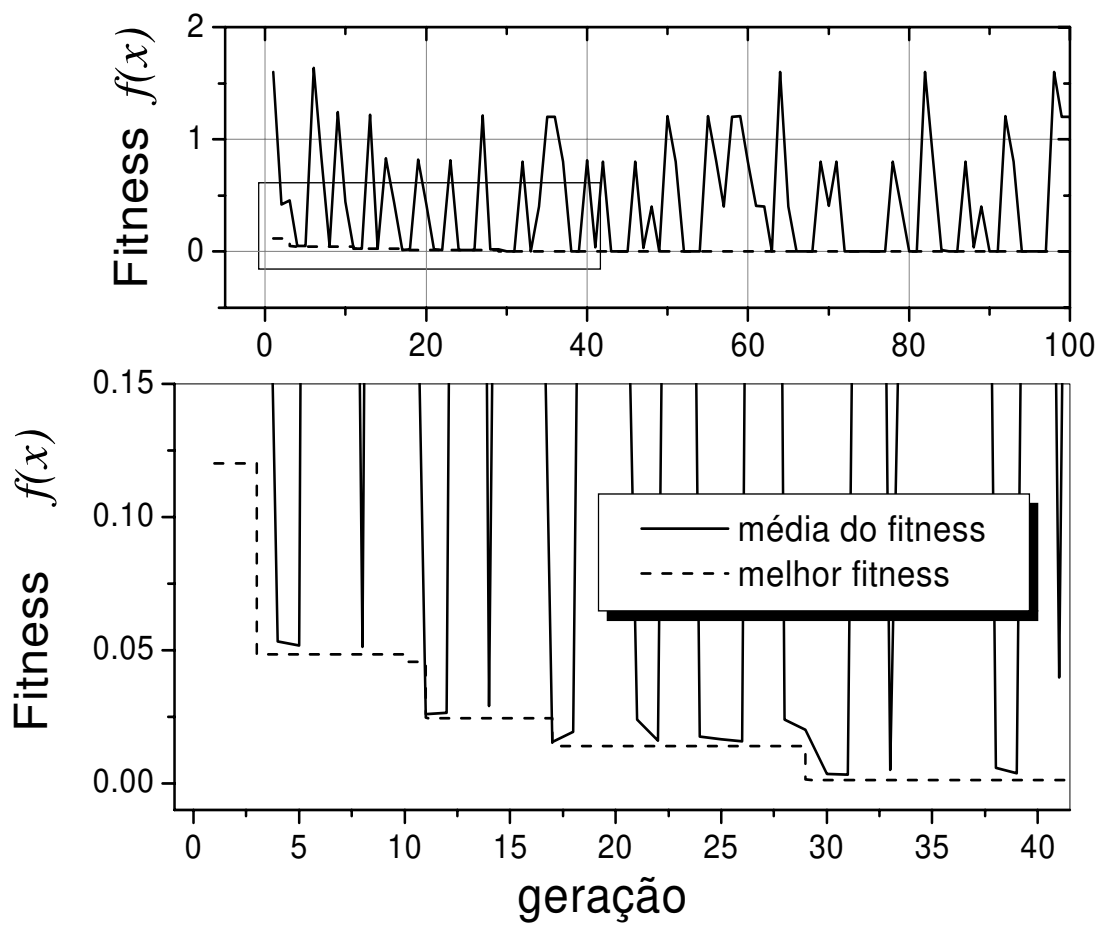


Figura 6.4: Média do fitness  $\langle f(x) \rangle$  (curva contínua) e melhor fitness (curva em tracejado) em função das gerações do GA. O gráfico maior na parte inferior da figura é uma ampliação da área delimitada pelo retângulo dentro do gráfico menor na parte superior da figura.

Nesta seção apresentamos os resultados obtidos na otimização da concentração relativa que produza ligas de PPV com PANI com *gap* zero e menor IPN (busca pela transição isolante-metal). Repetimos os mesmos procedimentos adotados na seção anterior (ligas ternárias) só que considerando desta vez todas as unidades monoméricas representadas na Figura 6.1 e uma população de 7 indivíduos, devido à complexidade do problema.

Na Tabela 6.4 apresentamos os resultados deste estudo. Como podemos observar, em geral as soluções encontradas pelo GA assinalam para ligas com aproximadamente iguais concentrações de unidades C e E ou para altas concentrações de unidades E na liga formada basicamente por unidades C e E. Para o caso da simulação que consideramos a unidade E dependente o GA encontrou praticamente a mesma solução ( $A_1B_1C_{17}D_1E_{80}$ ) que para as ligas ternárias:  $C_{17}E_{83}$ . Este fato praticamente se repetiu na simulação considerando a unidade B dependente. Neste caso o GA encontrou a solução  $A_{10}B_1C_{14}E_{75}$ . Como estamos considerando ligas formadas pela combinação das diferentes unidades monoméricas do PPV com a PANI, concentrações de 1% não têm muito significado, uma vez que, devido à impurezas presentes durante a síntese não seria possível obter tal precisão na composição das ligas, portanto podemos considerar estes resultados como a mesma solução que a obtida para as ligas ternárias. Desta forma a melhor solução encontrada pelo GA (simulação para ligas quaternárias) é a liga  $C_{41}E_{59}$ .

Para todas as soluções apresentadas na Tabela 6.4 o GA encontrou soluções satisfatórias, ou seja, as ligas apresentam transição isolante-metal. Na Figura 6.5 apresentamos a densidade de estados eletrônicos em (a) e em (b) os coeficientes ao quadrado do HOMO para a liga  $C_{41}E_{59}$ . Como podemos observar o nível de Fermi está dentro da banda de valência (metal tipo p) e o HOMO é completamente delocalizado por toda a cadeia.

Tabela 6.4: Resultados obtidos pelo GA na otimização das concentrações  $x$ ,  $y$ ,  $z$  e  $w$  de ligas quaternárias que produzam estruturas com *gap* nulo e menor IPN possível. O IPN mede o grau de delocalização do HOMO.

	liga estudada	liga encontrada pelo	valor do gap	valor do ipn $\times 10^{-3}$	geração #
<b>A depend.</b>	$A_{100-x-y-z-w}B_xC_yD_zE_w$	$C_{41}E_{59}$	0	1,3998	249
<b>B depend.</b>	$A_xB_{100-x-y-z-w}C_yD_zE_w$	$A_{10}B_1C_{14}E_{75}$	0	1,4889	325
<b>C depend.</b>	$A_xB_yC_{100-x-y-z-w}D_zE_w$	$A_1B_3C_{42}E_{54}$	0	1,4001	259
<b>D depend.</b>	$A_xB_yC_zD_{100-x-y-z-w}E_w$	$B_{21}C_{48}E_{31}$	0	1,6412	247
<b>E depend.</b>	$A_xB_yC_zD_wE_{100-x-y-z-w}$	$A_1B_1C_{17}D_1E_{80}$	0	1,2562	233

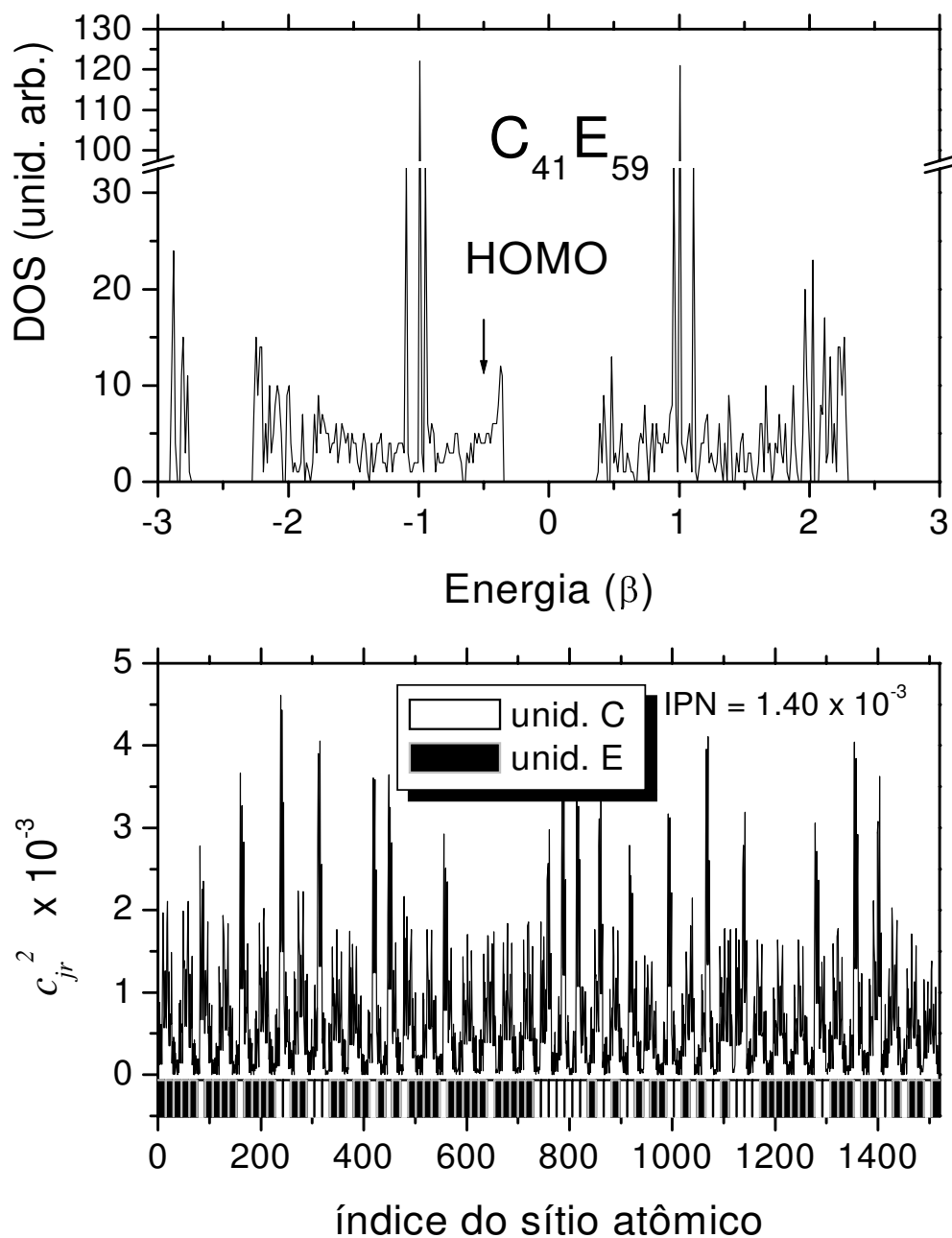


Figura 6.5: a) Densidade de estados eletrônicos para a melhor liga quinternária proposta como solução pelo GA ( $C_{41}E_{59}$ ). A seta indica a posição do nível de Fermi; (b) coeficientes ao quadrado do correspondente HOMO. Na parte inferior da Figura 6.5 (b) indicamos a composição da cadeia em termos das unidades monoméricas C e E.

### 6.3.3 Busca por ligas com valor de *gap* pré-determinado utilizando o GA

Nesta seção apresentamos os resultados obtidos através do GA, das simulações da otimização da concentração relativa de ligas de PPV com PANI que apresentem determinado valor de *gap*. Nós realizamos simulações utilizando o GA para a liga quaternária  $A_{100-x-y-z}B_xD_yE_z$  e a quinternária  $A_{100-x-y-z-w}B_xC_yD_zE_w$ , otimizando as concentrações  $x$ ,  $y$ ,  $z$  e  $w$  (se for o caso) procurando encontrar composições estequiométricas de ligas que apresentem *gap* nas seguintes regiões do visível: vermelho, laranja, amarelo, verde, azul e violeta. É possível que para algumas regiões do espectro não exista solução, ou seja, é impossível obter determinado valor de *gap* combinando PPV com PANI. Entretanto não estamos preocupados com esta possibilidade, uma vez que o GA sempre procurará a solução mais próxima possível do valor de *gap* requerido, devido à forma que definimos a função avaliadora (fitness –  $f(x)$  – eq. 6.3 e eq. 6.4). Os melhores resultados obtidos foram para as simulações feitas para as ligas quaternárias. Os resultados para liga quinternárias não foram tão bons devido à presença das unidades C, que produz ligas com *gap* nulo dificultando a busca em um espaço de fases muito complexo. Desta forma vamos nos ater aos resultados obtidos para as ligas quaternárias, apresentados na Tabela 6.5. Como podemos observar o GA foi capaz de encontrar ligas que apresentem *gap* na região do vermelho, laranja, amarelo e violeta, não encontrando soluções para as regiões do verde e azul.

Para os homopolímeros  $A_{100}$  e  $E_{100}$  (vide Figura 6.1) nossa metodologia (Hückel/NFC) encontrou valores de *gap* de  $1,24\beta$  (3,10 eV) e  $0,73\beta$  (1,83 eV), os valores experimentais são de 3,6 eV [87] e 2,5 eV [72], respectivamente. Como podemos observar os valores obtidos pelo método de Hückel/NFC estão qualitativamente em boa concordância apresentando um erro sistemático da ordem de 0,5 eV. Devemos considerar este fato e fazer uma correção nos valores de *gap* obtidos para as ligas apresentadas na Tabela 6.5. As ligas com os valores de *gap* reajustados, baseados nos valores experimentais dos homopolímeros são apresentados na Tabela 6.6.

Na Figura 6.6 apresentamos as curvas de densidade de estados referentes às ligas apresentadas na Tabela 6.6. Como podemos observar à medida que aumenta a concentração de unidades E nas cadeias surgem estados entre o *gap* da PANI formando uma pequena banda que vai aumentando em largura (em energia) proporcionalmente à concentração de unidades E. Esta propriedade permite variar o *gap* das ligas de PPV com PANI controlando a concentração de unidades E nas cadeias, formadas pela combinação de unidades E com A.

### 6.3.4 Busca conformacional – Estruturas neutras

Nesta seção apresentamos o estudo da geometria de ligas de PPV com PANI. Nosso objetivo é encontrar estruturas com mínimo de energia (mais estáveis energeticamente) para posteriormente



Tabela 6.5: Resultados encontrados pelo GA na otimização das concentrações  $x$ ,  $y$  e  $z$  da liga quaternária  $A_{100-x-y-z}B_xD_yE_z$  com a finalidade de encontrar estruturas com *gap* nas respectivas regiões do visível: vermelho, laranja, amarelo, verde, azul e violeta.

cor	Valor do gap	Liga encontrada	Gap obtido	Geração #	
vermelho	$0,74\beta - 1,85$ eV	$A_{54}E_{46}$	$0,7393\beta - 1,85$ eV	93	(a)
laranja	$0,80\beta - 2,00$ eV	$A_{89}E_{11}$	$0,7924\beta - 2,00$ eV	67	(a)
amarelo	$0,86\beta - 2,15$ eV	$A_{94}E_6$	$0,8579\beta - 2,15$ eV	170	(a)
verde	$0,95\beta - 2,40$ eV	$A_{94}E_6$	$0,8579\beta - 2,15$ eV	170	(b)
azul	$1,07\beta - 2,70$ eV	$A_{94}E_6$	$0,8579\beta - 2,15$ eV	170	(b)
violeta	$1,24\beta - 3,10$ eV	$A_{100}$	$1,2350\beta - 3,10$ eV	355	(a)

(a) – Encontrou a liga com o gap desejado; e (b) – Não foi possível encontrar a liga com o gap desejado

Tabela 6.6: Valores de gap reajustados das ligas obtidas pelo GA, baseados nos valores de *gap* experimentais dos homopolímeros  $A_{100}$  e  $E_{100}$ .

Liga encontrada	Gap obtido GA - Hückel/NFC	Gap ajustado	Região do visível
$E_{100}$	1,82 eV	2,2 eV	Verde-amarelado
$A_{54}E_{46}$	1,85 eV	2,4 eV	Verde
$A_{89}E_{11}$	2,00 eV	2,6 eV	Verde-azulado
$A_{94}E_6$	2,15 eV	2,8 eV	Azul-violeta
$A_{100}$	3,10 eV	3,6 eV	Violeta-ultravioleta

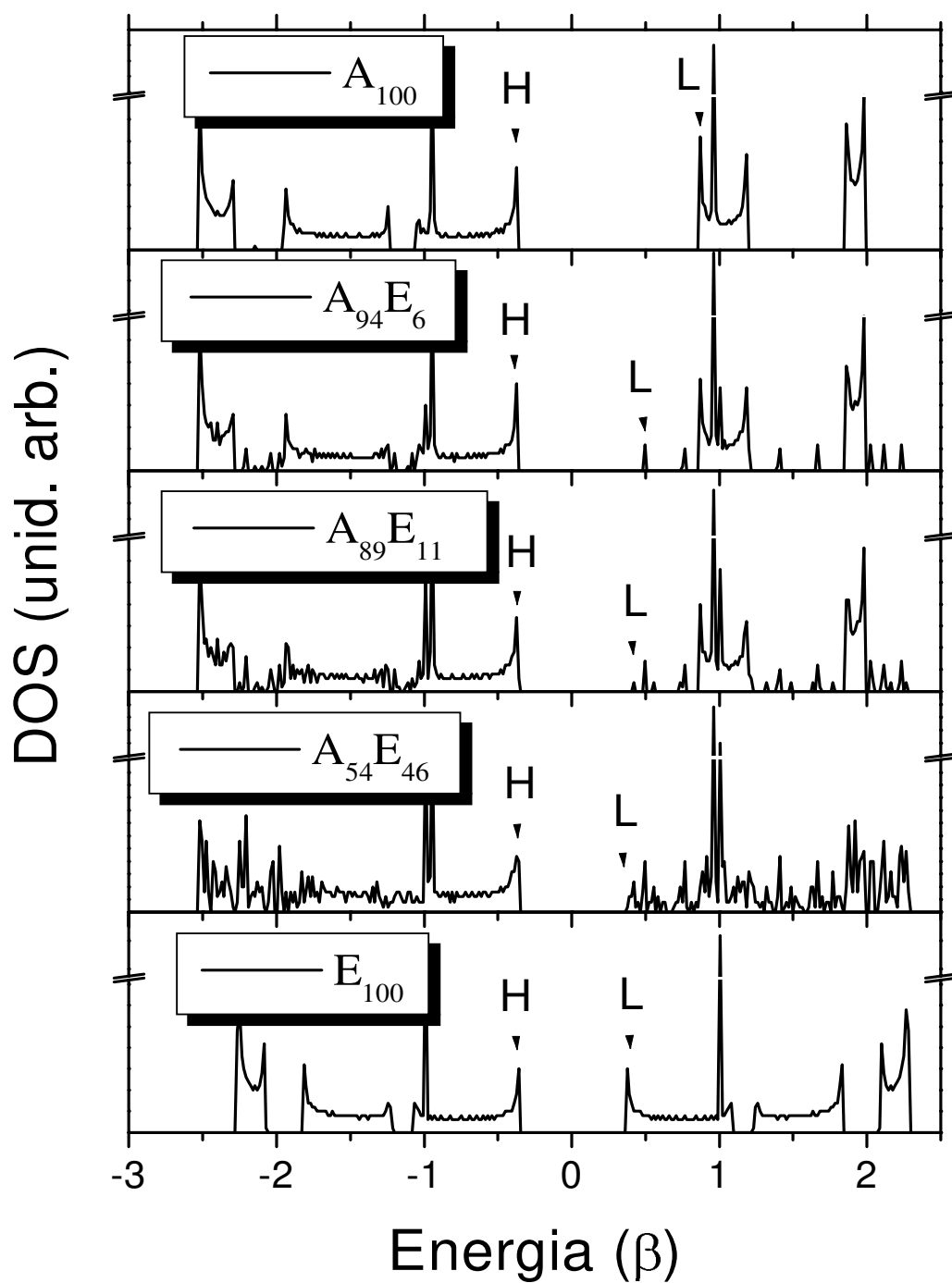


Figura 6.6: Densidade de estados para as ligas obtidas através do GA na otimização da concentração relativa que produz estruturas com determinado valor de *gap* (referentes à Tabela 6.6). As setas com as letras H e L indicam a posição do HOMO (*highest occupied molecular orbital*) e LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*).

fazermos um estudo do espectro de absorção das estruturas neutras e carregadas (que apresentam determinado valor de *gap*, e aquelas com *gap* nulo e menor IPN respectivamente) selecionadas pelo algoritmo genético (GA).

Inicialmente analisamos o potencial de torção para estruturas com 2 anéis de PANI e PPV (unidades A e E, respectivamente - Figura 6.1) utilizando os métodos semi-empíricos AM1 e PM3 do MOPAC [75]. Para isto, giramos os anéis benzenóides mantendo o restante da estrutura no plano e realizando uma completa otimização de geometria para cada conformero gerado, fixando-se somente o ângulo de torção. Os resultados destes cálculos são apresentados na Figura 6.7. Conforme podemos observar para a PANI, os métodos AM1 e PM3 estão em relativa concordância, apresentando o ponto de mínimo global de energia para o ângulo de torção em 40° e ao redor de 30°, respectivamente. Ambos os métodos estão em relativa concordância com dados encontrados na literatura [88] (~ 26°, que corresponde a um ângulo de ~ 50° entre os anéis). O AM1 apresenta um erro de 10° enquanto o PM3 descreve melhor a barreira de torção da PANI. Para o PPV o mínimo global é em 0°, segundo o PM3, já com o AM1 em 20°. Neste caso o PM3 descreve melhor os ângulos de torção uma vez que o estilbeno (dímero do PPV) é planar. Para estruturas maiores (oligômeros) os resultados apresentados pelo AM1 estão em melhor concordância com dados experimentais de raio-X que sugerem ângulos de torção de 8° a 20°C e de 13° quando a temperatura de 400°C [80, 81]. O ângulo de torção na forma cristalina é menor que o obtido na forma gasosa devido aos efeitos de empacotamento que tendem fazer a molécula planar. Para os parâmetros como ângulos entre ligações e comprimento de ligações tanto o método AM1 quanto o PM3 apresentam resultados semelhantes. Como o erro do PM3 para a barreira de torção do PPV é maior que o erro do AM1 para a PANI, adotamos o AM1 nas otimizações de geometria de grandes oligômeros, uma vez que na média, o AM1 descreve melhor os ângulos de torção das ligas de PPV com PANI.

Em seguida realizamos uma busca conformacional para a PANI com 3 anéis girando os dois ângulos de torção simultaneamente (vide Figura 6.8), de 0° a 360°, em intervalos de 10°, utilizando o programa Chem2Pac [78] e o Titan [79] com os métodos semi-empíricos AM1 e PM3. Para cada conformero gerado realizamos completa otimização de geometria (com o uso do pacote MOPAC dentro do Chem2Pac - o Titan já tem os pacotes semi-empíricos AM1 e PM3) mantendo fixo somente os ângulos de torção. O mesmo procedimento foi repetido para o PPV com dois anéis somente, pois giramos os diedros em torno das ligações C6-C7 e C8-C9 mantendo a ligação C7-C8 no plano (vide Figura 6.8).

Os conformeros com menor energia encontrados através desta busca conformacional foram os mesmos, tanto para o cálculo com o MOPAC quanto para o TITAN. Para a PANI os ângulos de torção obtidos foram de 57° entre os anéis benzeno para o método AM1 (mesmo que encontrado na literatura [88]) e de 70° para o PM3. Para o PPV os ângulos de torção entre os átomos C5-C6-

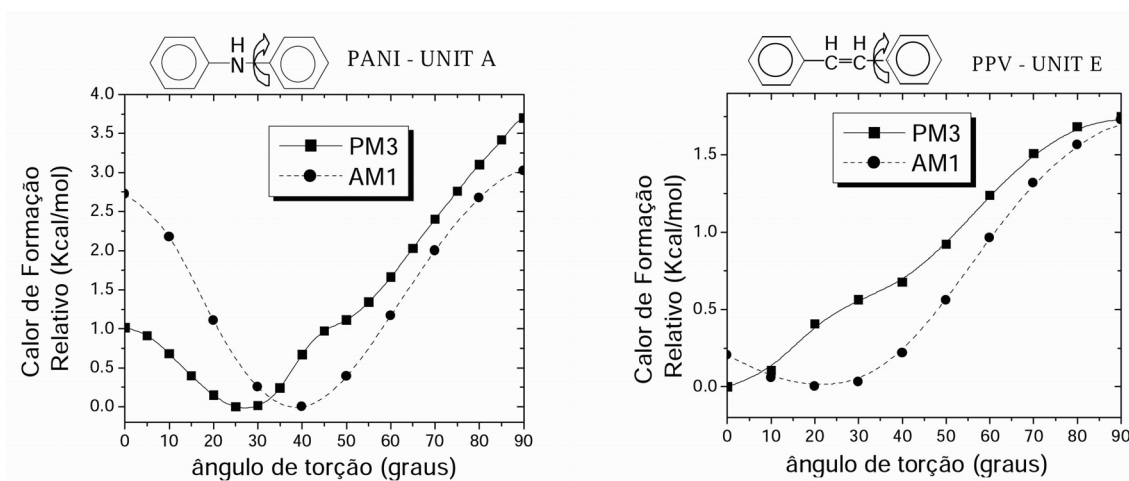


Figura 6.7: Curva de barreira de torção para a PANI e PPV (estruturas com 2 anéis) calculadas utilizando-se os métodos semi-empíricos AM1 e PM3.

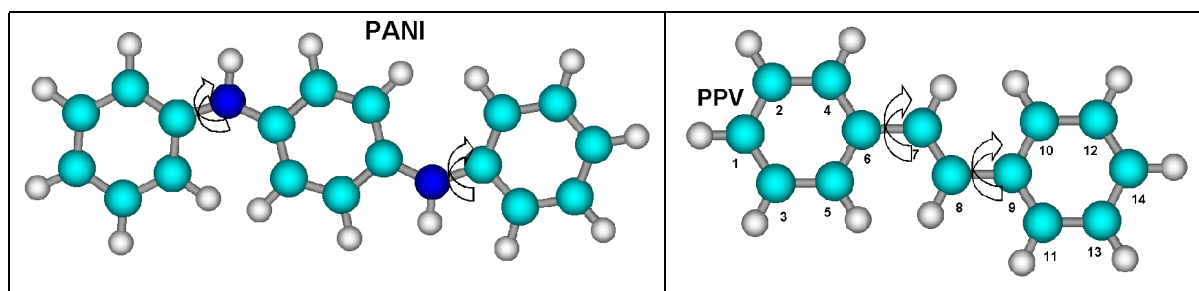


Figura 6.8: Representação esquemática da PANI e PPV. As setas indicam os diedros analisados na busca conformacional. Para a PANI nós giramos os diedros indicados pelas setas em torno da ligação entre o carbono e nitrogênio do anel central. Para o PPV nós giramos os diedros em torno da ligação C6-C7 e C8-C9.

C7-C8 e C7-C8-C9-C10 (vide Figura 6.8) foram de  $22^\circ$  com o AM1 e de  $0^\circ$  (estruturas planares) com o PM3. Neste caso o AM1 está descrevendo melhor as geometrias (principalmente os ângulos diedrais) da PANI e do PPV.

Uma vez determinado que o método AM1 é melhor para descrever a geometria dos oligômeros de PANI e PPV, fizemos novas buscas conformacionais, utilizando o pacote TITAN [79] para oligômeros com mais anéis (uma vez que este programa permite a rotação de vários diedros simultaneamente). Analisamos os oligômeros AAAA, AEAA, EAEA formados a partir das unidades monoméricas A e E (vide Figura 6.1). Então giramos os diedros como indicado na Figura 6.8, de  $0$  a  $360^\circ$  em intervalos de  $20^\circ$  (uma vez que o número de confômeros neste caso é muito grande) e para cada confômero gerado foi feita uma completa otimização de geometria, utilizando o método AM1 sem impor nenhuma restrição, ou seja, as estruturas estavam completamente livres.

As estruturas de menor energia, encontradas através desta busca conformacional, estão indicadas na Figura 6.9. Os ângulos de torção obtidos foram de  $60^\circ$  entre os anéis da PANI e de  $20^\circ$  para os diedros do PPV.

### 6.3.5 Simulação de Espectros de Absorção – Estruturas Neutras

Nesta seção apresentamos as simulações de espectros de absorção de estruturas neutras selecionadas pelo GA na otimização da concentração relativa ótima dos diferentes tipos de unidades monoméricas que compõem as ligas de PPV com PANI.

Como os métodos semi-empíricos AM1 e PM3 superestimam as transições eletrônicas, uma maneira mais realística de se obter as transições eletrônicas de moléculas é simular o espectro de absorção (com o ZINDO/S-CI) e termos uma idéia do valor do *gap*. Poderíamos utilizar métodos baseados em cálculos de estrutura de bandas, entretanto devido à concentração de cada tipo de unidade monomérica das estruturas selecionadas e também aos aspectos de desordem nas cadeias deveríamos considerar supercélulas com muitos átomos, inviabilizando o cálculo.

Para cada uma das ligas selecionadas pelo GA, apresentadas na Tabela 6.6, construímos oligômeros com 10 anéis benzeno em diversas configurações de cadeia, seguindo a conformação de mínima energia apresentada na seção da busca conformacional. Posteriormente, fizemos uma completa otimização de geometria utilizando o método AM1. Para estas estruturas otimizadas, simulamos o espectro de absorção utilizando o ZINDO/S-CI. Os resultados para a configuração da cadeia (disposição das unidades monoméricas) e valor da borda de absorção são apresentados na Tabela 6.7. As curvas do espectro de absorção são apresentadas na Figura 6.10.

Conforme podemos observar na Tabela 6.7, tanto os valores obtidos com o GA (metodologia de Hückel acoplada ao NFC – somente aspectos topológicos) quanto os obtidos através do ZINDO/S-CI estão em relativa concordância (pelo menos em proporcionalidade) com os valores ajustados basea-

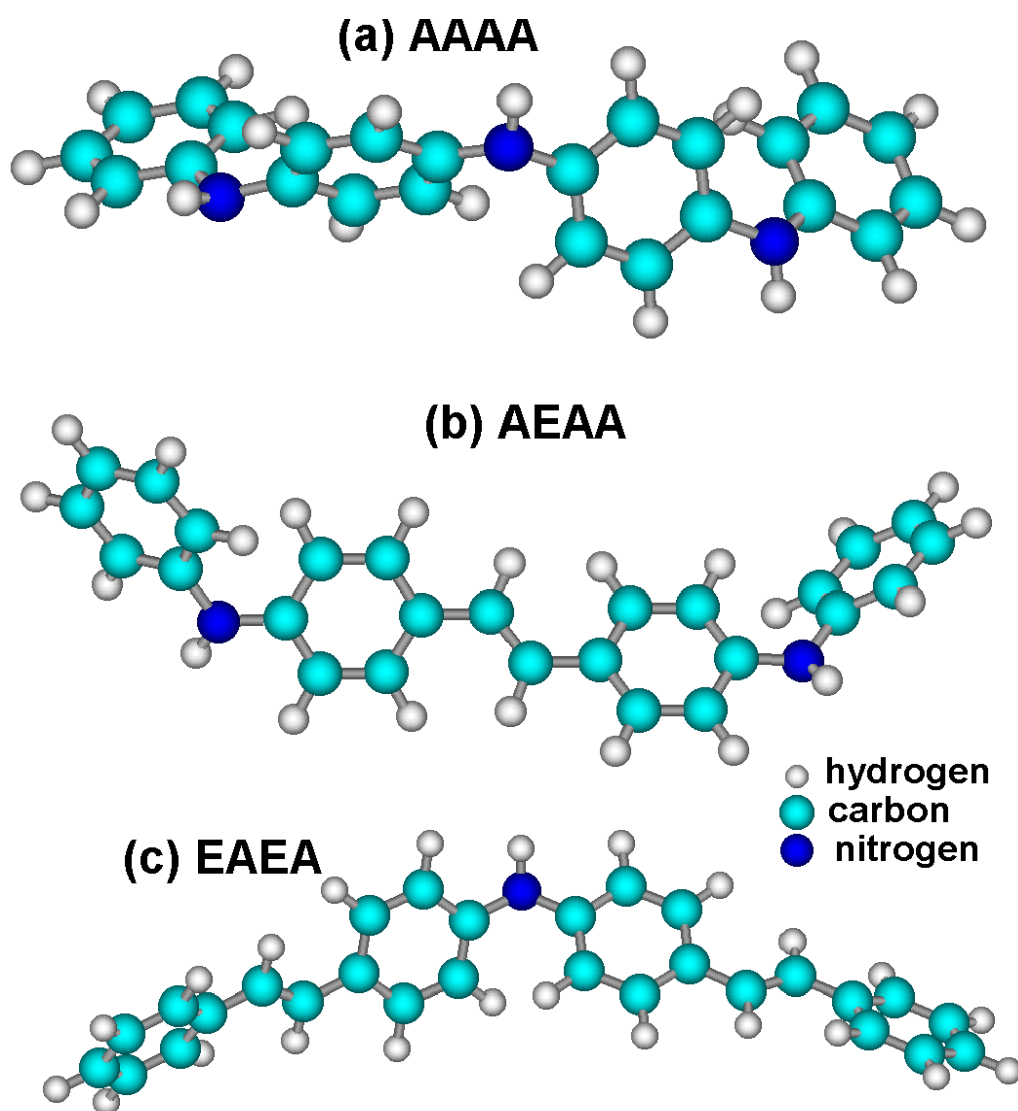


Figura 6.9: Confórmers de menor energia obtidos através da busca conformacional para as estruturas: (a) AAAA; (b) AEAA e (c) EAEA.

dos nos dados experimentais para os homopolímeros. O GA acoplado ao NFC/Hückel apresenta um erro sistemático para menos da ordem de 0,5 eV, enquanto o ZINDO/S-CI um erro sistemático para mais da ordem de 1,0 eV. Os erros apresentados pelo método ZINDO/S-CI devem-se ao fato de estarmos considerando molécula livres (no vácuo). Na forma cristalina, devido aos efeitos de empacotamento e interações entre as cadeias o valor do *gap* diminui. O efeito da desordem influencia nos valores obtidos para a borda de absorção, sendo mais expressivos quando consideramos copolímeros do tipo alternado (AEAEAE..). Em síntese, estes resultados mostram a eficiência do GA acoplado ao NFC/Hückel na seleção de estruturas com propriedades específicas.

Tabela 6.7: Resultados obtidos do cálculo de espectro de absorção usando o método ZINDO/S-CI para as ligas apresentadas na Tabela 6.6, como possíveis candidatas a apresentarem valores de gap intermediários aos homopolímeros. Na penúltima e última colunas apresentamos os valores obtidos através do algoritmo genético (GA) e os valores ajustados com os dados experimentais de gap obtidos para os homopolímeros, respectivamente - valores da Tabela 6.6 para efeito de comparação.

Liga encontrada pelo GA	Liga considerada	Configuração da cadeia	borda de absorção		GA	Valores ajust.
			(nm)	(eV)		
E <sub>100</sub>	E <sub>100</sub>	EEEEEEEEEE – E10	376,0	3,30	1,83	2,20
A <sub>54</sub> E <sub>46</sub>	A <sub>50</sub> E <sub>50</sub>	AEAEAEAEAE – AE5	331,5	3,70	—	—
		AAAAEEEEEE – A5E5	370,4	3,40	1,85	2,40
		AAAAEEAAE – AEdes	360,3	3,45	—	—
A <sub>89</sub> E <sub>11</sub>	A <sub>90</sub> E <sub>10</sub>	AAAAAAAAAAE – A9E1	303,7	4,00	2,00	2,60
A <sub>94</sub> E <sub>6</sub>		AAAAAAEAAA – A6EA3	316,3	3,90	—	—
A <sub>100</sub>	A <sub>100</sub>	AAAAAAAAAAA – A10	274,8	4,52	3,10	3,60

Na Figura 6.10 apresentamos as curvas de espectros de absorção Vis-UV simulados com o ZINDO/S-CI para os oligômeros apresentados na Tabela 6.7. Os picos de máxima intensidade para os homopolímeros (E10 e A10 - Figura 6.10 (a) e (d)) em 3,3 eV e 4,52 eV respectivamente, são como uma assinatura eletrônica para as ligas de PPV com PANI. Estes picos parecem se manter nos copolímeros formados pela combinação de unidades A com E em intensidades diferentes e relativamente deslocados, dependendo da configuração da cadeia (efeitos de desordem) e da concentração de unidades A e E. Conforme aumenta a concentração de unidades A nas cadeias de PPV (unidades E) o pico de 4,52 eV da PANI (A10) vai aumentando de intensidade nas ligas formadas por unidades E e A, deslocando um pouco o pico de 3,3 eV do PPV (E10) para maiores energias.

A configuração da cadeia, como também os efeitos de desordem têm um aspecto importante. Estes efeitos podem ser melhor observados para a liga  $A_{50}E_{50}$ , apresentada em três configurações: alternada (AE5 - AEAEAEAEAE), em bloco copolímero (A5E5 - AAAAAEEEEEE) e desordenada (AAEEEAEEAAE) - Figura 6.10 (b). Na configuração alternada observamos um deslocamento para regiões de maior energia da borda de absorção. A configuração de bloco copolímero apresenta uma diminuição da intensidade do segundo pico (da esquerda para a direita – em 4,1 eV) associado à concentração de unidades A na cadeia, porém aumentando de intensidade o terceiro pico em 4,7 eV (Figura 6.10 (b) – curva em vermelho). As cadeias desordenadas têm um comportamento intermediário ao caso alternado e em bloco para estas características. Em síntese, podemos concluir que a configuração da cadeia afeta algumas propriedades, como mostradas nas curvas de absorção da Figura 6.10, mas a concentração relativa de unidade A e E nas cadeias é o fator principal no controle do *gap*. Os resultados obtidos através dos cálculos com o ZINDO/S-CI estão em relativa concordância com o GA – NFC/Hückel, mostrando a eficiência desta metodologia na seleção de estruturas com propriedades específicas.

### 6.3.6 Simulação de Espectros de Absorção – Estruturas Carregadas

Nesta seção apresentamos as simulações de espectros de absorção de estruturas carregadas (carga = 2 – defeito conformacional tipo bipolaron) para as ligas selecionadas pelo GA que apresentem *gap* zero e estados delocalizados na região do nível de Fermi (transição isolante metal).

Seguimos a mesma metodologia apresentada na seção anterior. Construímos as ligas selecionadas pelo GA ( $C_{17}E_{83}$  e  $C_{41}E_{59}$ ), considerando oligômeros com dez anéis benzenódes (então  $C_2E_8$  e  $C_4E_6$ ), seguindo a geometria de menor energia (estruturas neutras) obtida na seção da busca conformacional (seção 4.3.4) em diferentes configurações de cadeias (seqüência que as unidades C e E estão dispostas na cadeia). Posteriormente fizemos uma completa otimização de geometria adicionando carga ao sistema (carga=2 – bipolaron – como a unidade C da PANI – vide Figura 6.1) com o método AM1 do pacote MOPAC . Em seguida realizamos simulações de espectro de absorção sem carga e com carga com o ZINDO/S-CI, utilizando as geometrias neutras e carregadas otimizadas, respectivamente, com o objetivo de obtermos uma descrição das transições eletrônicas das estruturas estudadas e comparar com os resultados do GA. Os resultados como a configuração da cadeia (disposição das unidades monoméricas) e valor da borda de absorção são apresentados na Tabela 6.8. As curvas do espectro de absorção são apresentadas na Figura 6.11.

Como podemos observar na Tabela 6.8, não obtemos *gap* nulo, condição necessária para a transição isolante-metal. Entretanto obtemos *gap* relativamente pequeno, em torno de 0,5 eV, com exceção para a liga  $C_{40}E_{60}$  na configuração de bloco copolímero (C4E6 – CCCCEEEEEEE). Como vemos o efeito da desordem é importante. Estes valores de *gap* encontrados devem-se ao fato de



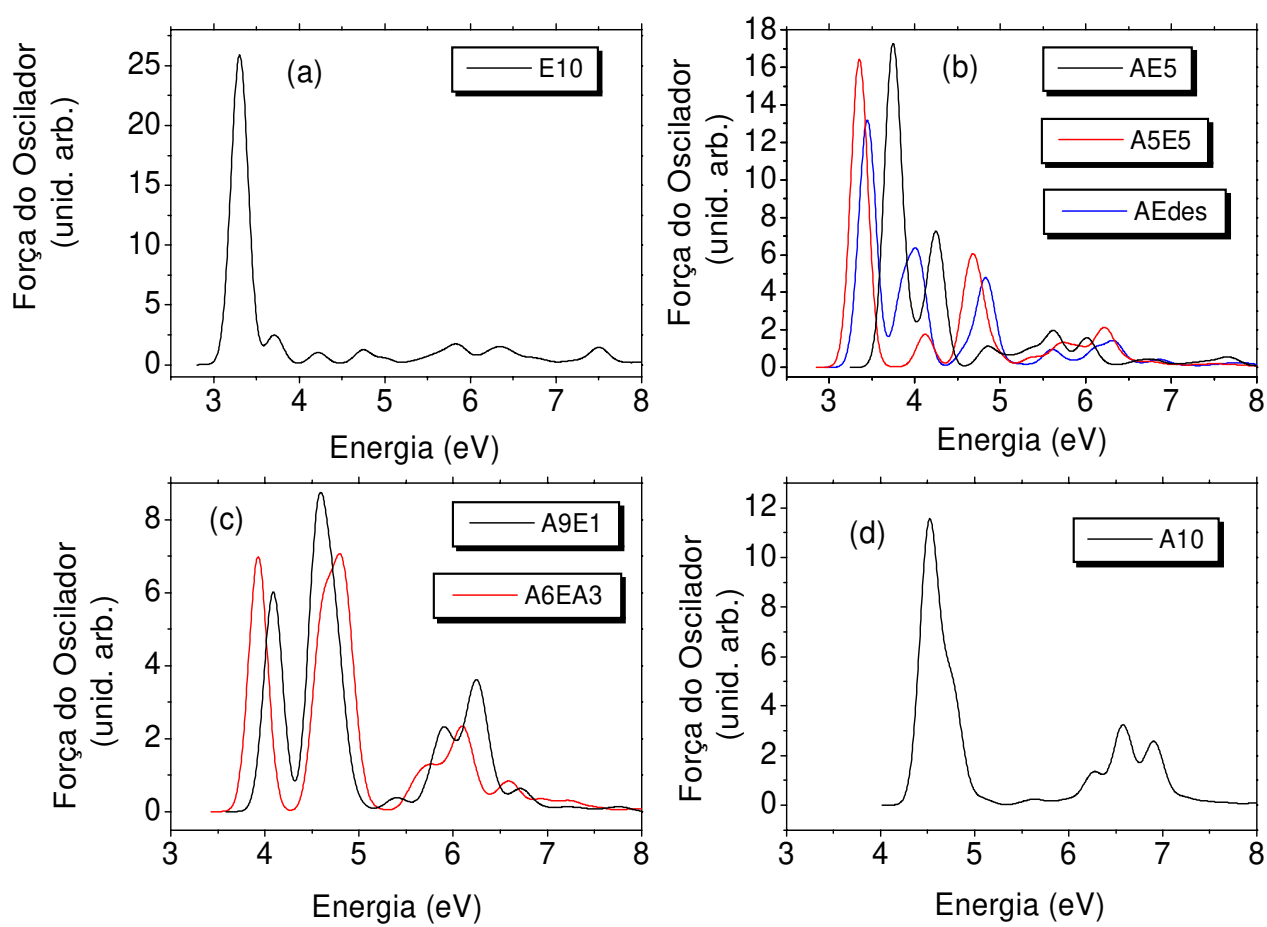


Figura 6.10: Espectros de absorção simulados com o ZINDO/S-CI para as ligas apresentadas na Tabela 6.7

Tabela 6.8: Resultados obtidos do cálculo de espectro de absorção usando o método ZINDO/S-CI para as ligas encontradas pelo GA que apresentam transição isolante metal.

Liga encontrada pelo Ga	Liga considerada	Configuração da cadeia	borda de absorção neutro		borda de absorção bipolaron carga=2	
			(nm)	(eV)	(nm)	(eV)
C <sub>17</sub> E <sub>83</sub>	C <sub>20</sub> E <sub>80</sub>	CCEEEEEEEE – C2E8	377,5	3,29	2145	0,58
		EEEECCEEEE – E4C2E4	369,0	3,36	2547	0,49
C <sub>41</sub> E <sub>59</sub>	C <sub>40</sub> E <sub>60</sub>	CCCCEEEEEEE – C4E6	369,5	3,36	1114	1,11
		CEEECCCECEE – C4E6des	355,9	3,49	2321	0,53

estarmos considerando moléculas no vácuo. Além disso, há o erro do ZINDO da ordem de 0,2 eV e do empacotamento da cadeia que tende a diminuir o *gap* ao redor de 0,5 eV, suficiente para estas estruturas apresentarem *gap* nulo (com exceção do oligômero C4E6 – copolímero em bloco: CCCCEEEEEEE). Em estado sólido é possível que as bandas associadas ao defeito conformacional tipo bipolaron introduzidas no *gap* (vide Figura 6.11) aumentem de largura fechando o *gap*, e então, obtendo uma banda semipreenchida. Para analisarmos este efeito é necessário cálculo de estrutura de bandas. Devido ao tamanho das supercélulas a serem consideradas (mínimo de 10 anéis para mantermos as concentrações relativas das ligas encontradas pelo GA) o cálculo é muito caro computacionalmente.

Na Figura 6.11 apresentamos os espectros de absorção Vis-UV simulados com o ZINDO/S-CI para os oligômeros apresentados na Tabela 6.8. Como podemos observar o efeito da desordem favorece a transição isolante-metal, uma vez que os oligômeros carregados desordenados apresentam borda de absorção (e conseqüentemente o *gap*) em energias menores Figura (6.11 (b) e (d)). Os picos associados ao bipolaron aparecem entre o *gap* das estruturas neutras e são as transições dominantes (de maior intensidade), com exceção para o oligômero C4E6 (copolímero em bloco – CCCCEEEEEEE) que apresenta um pico de maior intensidade em 4,5 eV, sendo o segundo de maior intensidade na região de 1 eV associado ao bipolaron (Figura 6.11 (d)).

Os resultados obtidos a partir de cálculos feitos com o ZINDO/S-CI e da representação tridimensional do HOMO com o AM1 (Figura 6.12) sugerem transição isolante-metal, em acordo com os resultados obtidos a partir do GA acoplado ao NFC/Hückel.

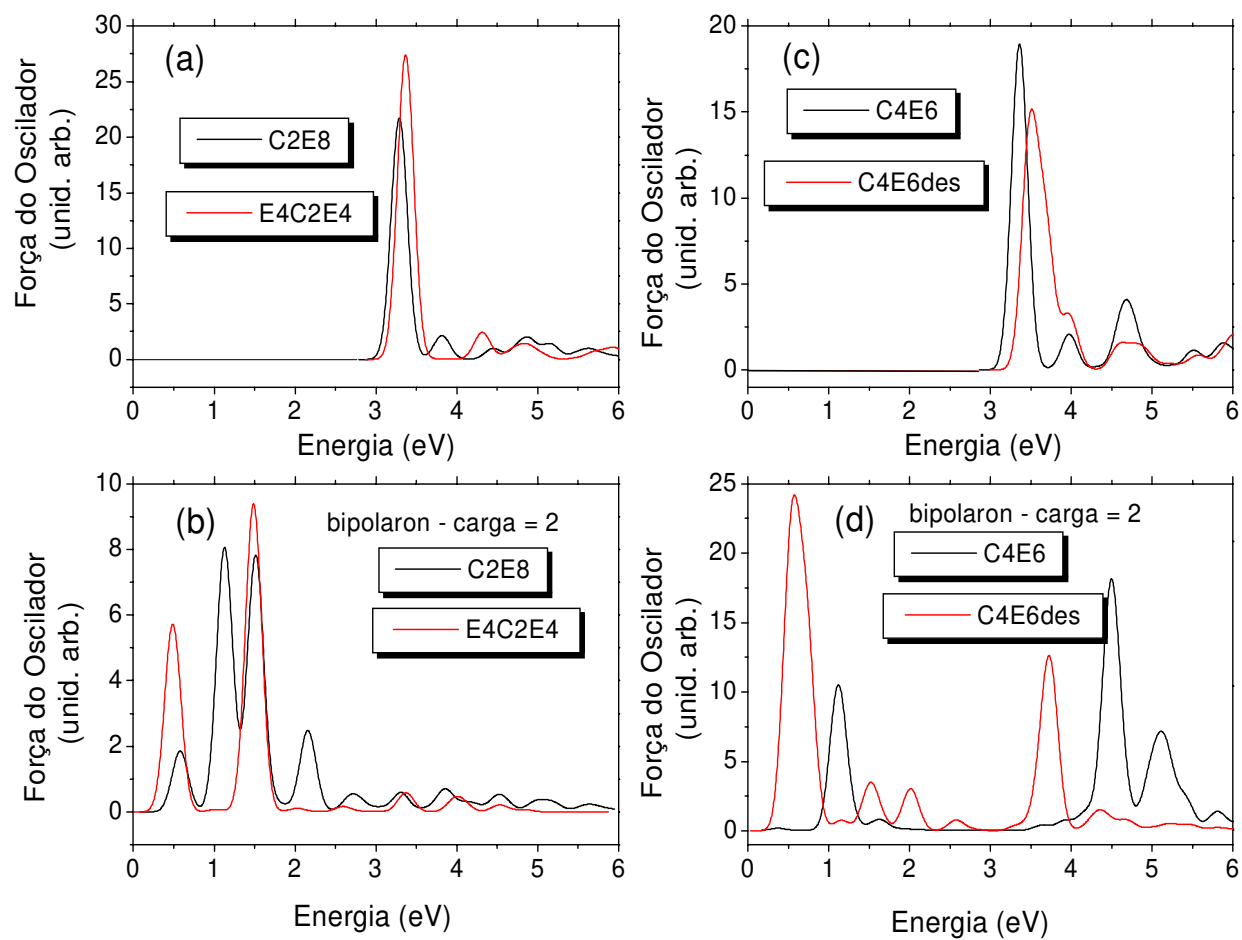


Figura 6.11: Espectros de absorção Vis-UV simulados com o ZINDO/S-CI para os oligômeros apresentados na Tabela 6.8

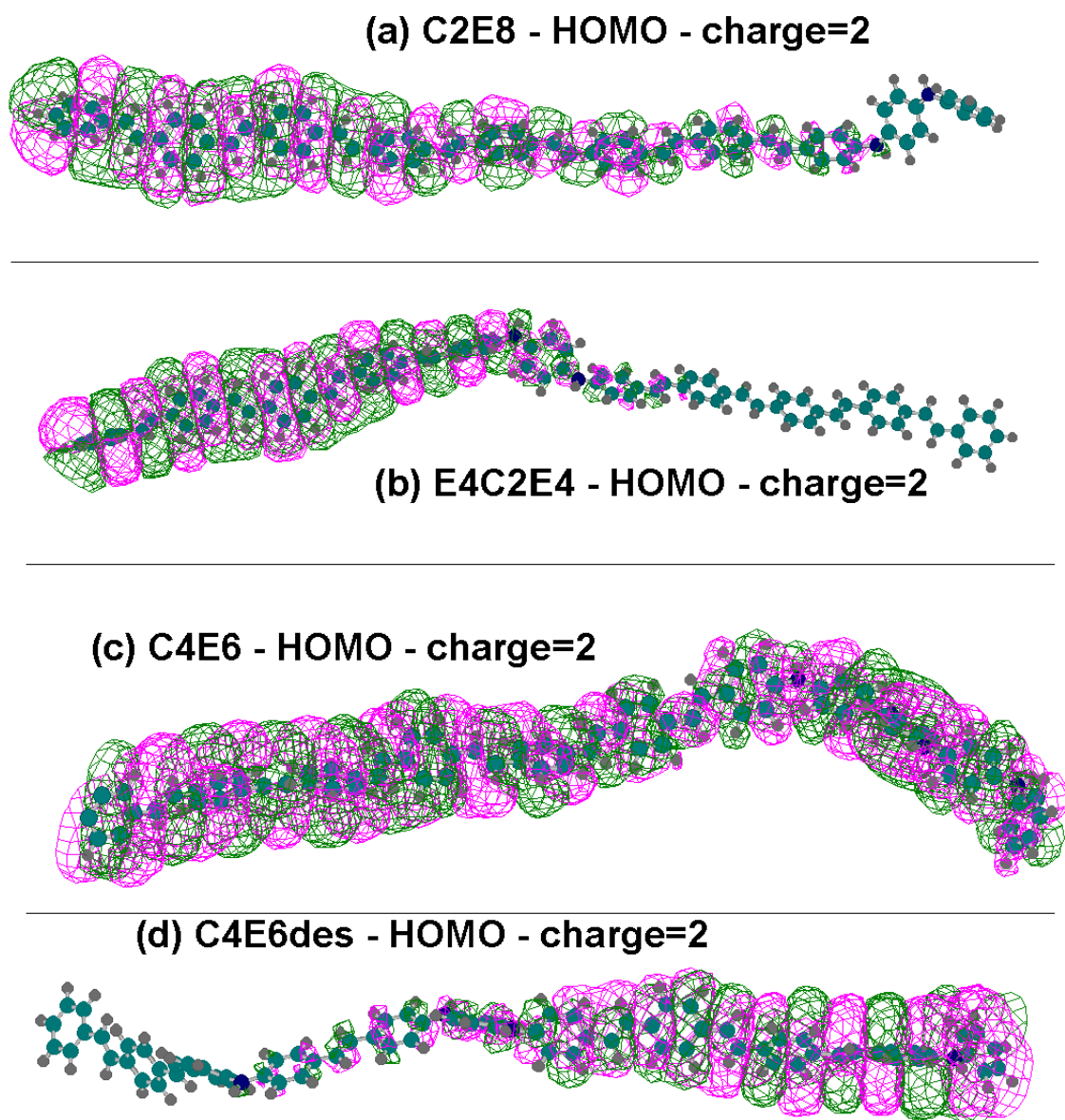


Figura 6.12: Representação tridimensional do HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) para as estruturas apresentadas na Tabela 6.8. Resultados obtidos de cálculos com o AM1.

## 6.4 Conclusões

Com o algoritmo genético (GA) acoplado ao NFC (*Negative Factor Counting*) utilizando o hamiltoniano *tight-binding* de Hückel para descrever a estrutura eletrônica das cadeias, nós encontramos ligas de PPV com PANI com valores de *gap* específicos, mostrando que é possível fazer uma engenharia de *gap*, explorando o conceito de copolimerização, com os polímeros orgânicos. Mostramos que é possível obter valores de *gap* entre os valores dos homopolímeros, indo do amarelo-esverdeado para o PPV ao violeta para a PANI. Com esta mesma metodologia vimos que é possível encontrar ligas que apresentem transição isolante-metal. Considerando o tamanho das cadeias e grande número de novas estruturas possíveis (copolímeros) formadas a partir da combinação dos diferentes tipos de unidades monoméricas do PPV e PANI esta metodologia é uma ótima ferramenta na busca por ligas poliméricas com propriedades específicas. Esta metodologia é completamente genérica e pode ser aplicada no *design* de novas classes de materiais, poliméricos ou não, desordenados ou não.

Com as ligas selecionadas pelo GA, fizemos um estudo mais detalhado da geometria assim como dos espectros de absorção com o AM1 e o ZINDO/S-CI, respectivamente, e os resultados apresentados por estas metodologias estão em relativa concordância com os obtidos pelo GA acoplado ao NFC/Hückel, no qual há somente uma descrição puramente topológica das ligas poliméricas. Isto mostra a confiabilidade e a eficiência do GA como uma metodologia de seleção de novas estruturas com propriedades específicas, uma vez que é computacionalmente barato e rápido devido às simplificações consideradas.

## Capítulo 7

# Estudo teórico das propriedades eletrônicas de polímeros condutores baseados no boro - diboranas

### 7.1 Introdução

Atualmente, um número considerável de polímeros condutores foi estudado, teórica e experimentalmente, ao mesmo tempo em que novos materiais poliméricos com novos conceitos são apresentados à comunidade científica. O principal foco das pesquisas é como alterar a estrutura química dos polímeros a fim de se obter materiais com propriedades físicas e químicas melhoradas. Neste contexto, estudos de Química Quântica são uma importante ferramenta na predição de propriedades de novos materiais, antes de sua síntese.

Apesar dos avanços no entendimento dos conceitos de física básica que são de suma importância nas propriedades dos polímeros condutores, a física destes materiais é bem diferente dos semicondutores inorgânicos convencionais. Por exemplo, o processo de dopagem nos polímeros orgânicos tem um papel importante, não apenas contribuindo para o aumento no número de portadores, mas também provocando modificações locais na geometria da cadeia. Estas modificações locais afetam a estrutura eletrônica induzindo estados localizados no *gap*, que correspondem à formação de excitações elementares tais como: sólitons, polarons e bipolarons [5]. Portanto, o processo de dopagem tem grande importância para o regime de alta condutividade elétrica dos polímeros orgânicos. Além disso, a dopagem nos polímeros condutores é reversível, e a condutividade desses materiais pode variar de 10 a 12 ordens de grandezas após *doping*.

Como a maioria dos polímeros condutores é intrinsecamente isolante ou semicondutor em sua forma neutra, parece lógico o interesse no desenvolvimento de polímeros que apresentem condutividade metálica sem a necessidade do processo de dopagem química (intrinsecamente condutores). O polinitreto de enxofre  $(\text{SN})_x$ , um polímero inorgânico, é um membro deste grupo [89, 90]. Sua condutividade elétrica, em temperatura ambiente, é da ordem de  $10^3$  S/cm, enquanto que a do cobre é aproximadamente de  $6 \times 10^5$  S/cm (nos metais varia entre  $10$  e  $10^6$  S/cm). Para os semicondutores, a condutividade elétrica está na faixa de  $10^{-5}$  a  $10$  S/cm e para os isolantes, menor que  $10^{-5}$  S/cm. O caráter metálico do  $(\text{SN})_x$  é uma propriedade intrínseca do material, devida à presença de um elétron desemparelhado em cada unidade S-N.

Outros candidatos a polímeros condutores orgânicos intrínsecos são os polímeros tipo escada (*ladderlike*) [91, 92, 93, 94]. Estes polímeros são formados a partir da fusão de anéis aromáticos e podem ser visualizados como estruturas intermediárias entre o poliacetileno (1D) e o grafite (2D). Nesse tipo de sistema a maior parte da alternância no comprimento de ligações, presentes em sistemas 1D, é suprimida, sendo todas as ligações  $\pi$  incorporadas nos anéis aromáticos. Esta alternância no comprimento das ligações é um dos principais fatores determinantes da separação entre os níveis eletrônicos ocupados e desocupados.

Tanaka e colaboradores [95, 96] mostraram que a chave para o *design* de polímeros com propriedades metálicas (intrinsecamente condutores) está no uso de heteroátomos (átomos diferentes do carbono) incorporados no esqueleto dos polímeros e que o ajuste no número de elétrons  $\pi$  induzido pelos heteroátomos realmente leva ao aparecimento de propriedades metálicas. Os heteroátomos propostos foram o nitrogênio (amina) e o boro. O nitrogênio amina contribui com 2 elétrons  $\pi$  ao sistema, enquanto o boro, que contém 5 elétrons, sofre hibridização  $sp^2$  e não contribui com nenhum elétron  $\pi$  ao sistema. Entretanto o papel desempenhado pelos átomos de boro é um tanto difícil de se determinar. As estruturas eletrônicas das moléculas contendo átomos de boro parecem ser muito dependentes da estrutura geométrica do sistema como um todo [97].

Outros aspectos, além do controle do número de elétrons  $\pi$  na cadeia polimérica, são importantes para o *design* de polímeros intrinsecamente condutores, segundo Tanaka *et al.* [97]. O poliparafenileno (PPP - Figura 7.1) apresenta estrutura de bandas – elétrons  $\pi$ , em que a última e penúltima banda ocupada, assim como a primeira e segunda bandas desocupadas se cruzam em algum ponto da zona de Brillouin. Esta intersecção das bandas é permitida pela existência do plano de simetria de reflexão perpendicular à direção da cadeia. Conseqüentemente, se dois elétrons  $\pi$  são adicionados ou retirados da célula unitária, estas bandas serão semipreenchidas, e o gap se anula se estes polímeros mantêm a planaridade e a simetria de reflexão [97]. Desta forma, na família das diboranas (Figura 7.2), estruturas derivadas do PPP por substituição de 2 átomos de carbono por átomos de boro, a 1,4diborana e 2,6diborana são candidatas a serem células unitárias de polímeros

intrinsecamente condutores. A 2,3diborana não pode apresentar propriedades metálicas devido à quebra de simetria de reflexão em relação ao plano perpendicular a direção da cadeia polimérica.

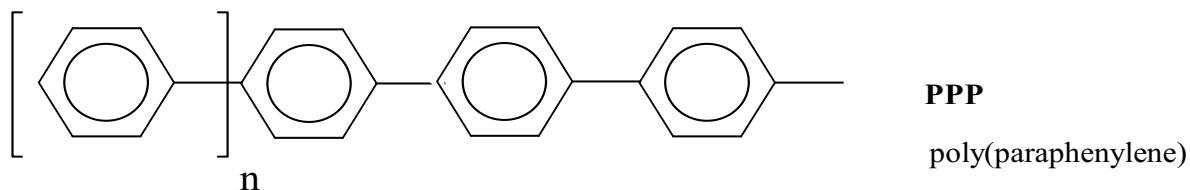


Figura 7.1: Representação esquemática de parte da cadeia unidimensional do poliparafenileno (PPP).

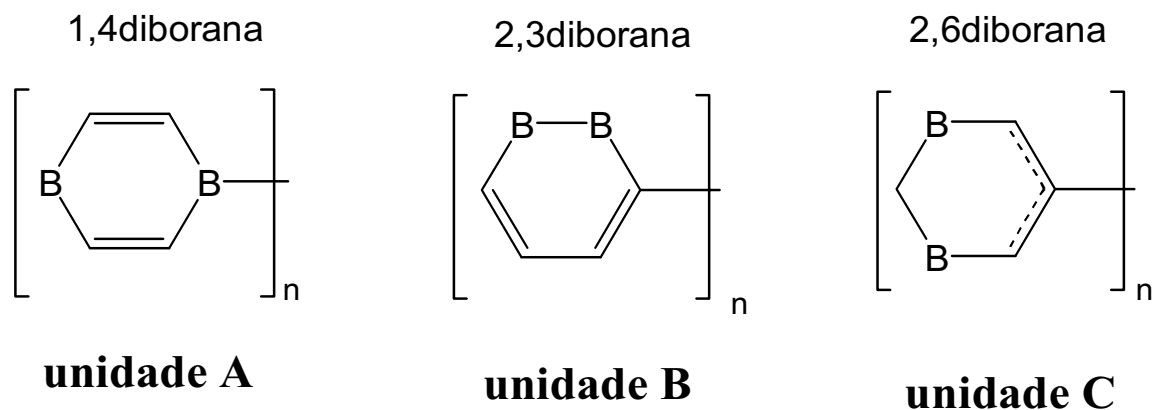


Figura 7.2: Representação esquemática das diferentes formas de diboranas consideradas neste trabalho.

Em estudos feitos por Tanaka *et al.* [97], com o uso da metodologia Hartree-Fock (HF) para cristais a nível CNDO/2, somente a 1,4diborana apresenta gap zero sendo possível apresentar propriedades metálicas. Em estudo posterior feito por Yamanaka *et al.* [98], usando a mesma metodologia, com a única diferença sendo a geometria das células unitárias dos cálculos de estrutura de bandas otimizadas a nível molecular com o método *ab initio self-consistent field* (SCF) HF/6-31G\*, a 1,4diborana e 2,6diborana apresentam gap zero sendo ambas candidatas a serem polímeros condutores intrínsecos.

Uma vez que a simetria é muito importante para estes sistemas serem possíveis polímeros condutores intrínsecos, nós investigamos se a simetria é uma condição favorável em termos de estabilidade energética, ou se nestes sistemas (Figura 7.2) podem ocorrer uma distorção tipo Jahn-Teller [99, 100]. O significado desse efeito, de uma maneira geral, é que na natureza há uma tendência natural dos sistemas estarem em estados de alta simetria. Entretanto em algumas situações, moléculas



com alta simetria são intrinsecamente instáveis do ponto de vista energético, e para alcançarem estado de menor energia se distorcem numa configuração de menor simetria. Para ser mais preciso, o teorema nos diz que para uma molécula não-linear em um estado eletrônico degenerado, uma distorção da geometria deve ocorrer com o propósito de diminuir os graus de simetrias do sistema (quebra de simetria), removendo a degenerescência, e diminuindo a energia. Desta forma, estudaremos se para as diboranas (Figura 7.2) há quebra de simetria ou se pelo menos mantém a simetria de reflexão em relação ao plano perpendicular à direção da cadeia. Como estamos interessados somente se a quebra de simetria diminui a energia para as diboranas, e não na existência ou quebra da degenerescência dos estados eletrônicos, estamos estudando então a distorção **pseudo Jahn-Teller**.

Verificamos também se a combinação das diferentes formas apresentadas das diboranas permitiríamos obter copolímeros candidatos a apresentarem condutividade intrínseca. Para este estudo, devido ao grande número de estruturas possíveis a serem formadas a partir da combinação dos três tipos diferentes de unidades monoméricas em diferentes tipos de concentrações nas cadeias (veja Figura 7.2), utilizamos nossa metodologia capaz de encontrar soluções automaticamente para ligas poliméricas ordenadas ou desordenadas com propriedades específicas [20]. Esta metodologia combina o uso do *Negative Factor Counting* (NFC) [21, 22] e o hamiltoniano *tight-binding* de Hückel simplificado [33], com o algoritmo genético (GA) [23]. Como o método de Hückel simplificado é puramente topológico (não leva em consideração a geometria da cadeia) neste estudo não estaremos considerando distorção tipo pseudo Jahn-Teller, ou seja, as cadeias são simétricas.

A técnica do NFC permite obter os autovalores de matrizes muito grandes sem a necessidade da diagonalização direta.

## 7.2 Metodologia

### 7.2.1 O Algoritmo Genético (GA) – possibilidade de copolímeros de diborana apresentarem condutividade intrínseca

Utilizamos o algoritmo genético para encontrar concentrações  $x$ ,  $y$  e  $z$  se for o caso, para as ligas binárias ( $A_xB_y$ ,  $A_xC_y$  ou  $B_xC_y$ ) e ternárias ( $A_xB_yC_z$ ) de diboranas, satisfazendo a seguinte condição:  $x + y + z \leq 100$ , que produza estruturas com gap nulo e o último orbital molecular ocupado mais delocalizado possível (condições necessárias para a transição isolante-metal). Consideramos as cadeias planas com 200 unidades monoméricas (1200 átomos “pesados” - sem considerar os átomos de hidrogênio), compostas pelas unidades monoméricas da Figura 7.2. Os cromossomos do GA representam a concentração de cada tipo de unidade monomérica da cadeia (maiores de-

talhes do GA vide capítulo 2, seção 2.4 e a referência [20]). Neste trabalho estamos considerando  $\mu$ GA com a opção de elitismo e uma população de 5 cromossomos.

Os parâmetros  $\alpha_i$  e  $\beta_{ij}$  (integrais de Coulomb e de sobreposição respectivamente) do operador  $\mathbf{H}_\pi^{el}$  (eq. (2.21) do capítulo 2 - o qual a reproduzimos neste capítulo) são obtidos da bem conhecida parametrização de Streitwieser [33] (ver Tabela 7.1).

$$\mathbf{H}_\pi^{el} = \sum_i \alpha_i |i\rangle \langle i| + \sum_{i,j (i \neq j)} \beta_{ij} |i\rangle \langle j| \quad (7.1)$$

Tabela 7.1: Parâmetros de Hückel para as diboranas, em unidades de  $\beta_0 = 2,5$  eV.

ÁTOMO	ENERGIAS DE SÍTIO ( $\alpha$ )	HOPPINGS ( $\beta$ )
CARBONO	C-B 0,1	C-B -0,7
		C...C -1,0
		C-C -0,9
		C=C -1,1
BORO	-B- 1,0	B-B -0,175

Neste capítulo utilizamos  $f(x)$  definida na equação (2.23) com as constantes  $c_1 = 0,995$  e  $c_2 = 1,0$  com o objetivo de se atribuir o mesmo peso estatístico às variáveis  $gap$  e IPN. Devido aos diferentes intervalos de variações dessas variáveis ( $gap$  varia de 0,0 a  $1,01\beta$ , e o IPN de 0,0 a 1,0) usamos a constante (0,995) para satisfazer esta condição:

$$f(x) = 0,995gap + IPN \quad (7.2)$$

O  $gap$  é a diferença em energia dos orbitais de fronteira HOMO (*highest occupied molecular orbital*) e LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*).

As populações de cromossomos (cada cromossomo representa a solução de nosso problema) vão evoluindo com o tempo (com as novas gerações obtidas através dos operadores de *crossover*), sempre mantendo o melhor indivíduo (em termos do *fitness*) na geração seguinte (elitismo). Após atingir o critério de convergência (um certo número de gerações sem se observar melhora do *fitness*) o programa pára de fazer as iterações, e então obtemos a solução do problema, sendo neste caso o indivíduo (cromossomo) com o melhor *fitness*.

### 7.2.2 Distorção tipo pseudo Jahn-Teller

Para o estudo da possibilidade de quebra de simetria nestes sistemas, inicialmente fizemos cálculos de barreira de torção para os dímeros da 1,4diborana, 2,3diborana e 2,6diborana (unidades A, B e C respectivamente - Figura 7.2) com os métodos semi-empíricos AM1 (*Austin Method 1*) [74] e PM3 (*Parametric Method 3*) [75], os métodos *ab-initio* HF/6-31G\*\* [101, 102] e o método híbrido B3LYP [103, 104] com a base LACVP\*\*, utilizando o pacote TITAN [79]. Para os métodos semi-empíricos realizamos uma completa otimização de geometria fixando-se somente o ângulo de torção girado. Para os métodos *ab-initio*, devido ao custo computacional, fizemos otimização de geometria para os dímeros no plano, e posteriormente fizemos o cálculo 1SCF para cada conformero gerado.

Uma vez comparado os cálculos semi-empíricos com os *ab-initio* para as diboranas, realizamos busca conformacional com o pacote TITAN para as diferentes estruturas de diboranas, com 3 e 4 anéis, girando todos os diedros possíveis. Para cada conformero gerado, realizamos uma completa otimização de geometria com os métodos AM1 e PM3. Devido ao grande número de conformeros possíveis é inviável uma busca conformacional a nível *ab-initio*.

Para o estudo do efeito de pseudo Jahn-Teller, realizamos cálculos de otimização de geometria com os métodos AM1, PM3, HF/6-31G\*, HF/6-31G\*\* e B3LYP/LACVP\*\*, com e sem simetria, com a finalidade de verificar se há quebra de simetria nestes sistemas. Consideramos oligômeros de diboranas com 1 até 4 anéis. Como geometria inicial partimos de oligômeros planares otimizados através do método de Mecânica Molecular com o campo de força MMFF94 [105], com simetria, e posteriormente modificamos os ângulos de torção com os valores obtidos através do método da busca conformacional, descrito anteriormente. Desta forma, as estruturas encontram-se com os ângulos de torção em regiões próximas do mínimo global (pelo menos esperamos), ficando a otimização da geometria basicamente dos comprimentos de ligações e ângulos entre ligações, economizando tempo e obtendo estruturas mais estáveis do ponto de vista energético. Este fato é muito importante para a análise do efeito pseudo Jahn-Teller. Todas as otimizações de geometria com os diferentes métodos descritos acima, foram feitas utilizando-se do pacote TITAN [79] versão 1.0.5.

## 7.3 Resultados e discussões

### 7.3.1 Busca por ligas de diboranas que apresentem gap zero e menor IPN possível utilizando o algoritmo genético (GA)

Inicialmente realizamos cálculos de estrutura eletrônica utilizando o Hückel acoplado ao NFC/IIM para os homopolímeros 1,4diborana, 2,3diborana e 2,6diborana ( $A_{100}$ ,  $B_{100}$  e  $C_{100}$  respectivamente). Os resultados são apresentados na Figura 7.3. Conforme podemos observar os homopolímeros  $A_{100}$

e B<sub>100</sub> apresentam *gap* e somente a 2,6diborana (C<sub>100</sub>) apresenta banda semi-preenchida, condição necessária para transição isolante-metal. Desta forma, segundo a metodologia Hückel acoplado ao NFC/IIM somente a 2,6diborana é uma candidata a polímero condutor intrínseco. Este resultado está em acordo com os cálculos de estrutura de bandas apresentados por Yamanaka *et al* [98]. Considerando somente as bandas  $\pi$  a 1,4diborana apresenta *gap* de aproximadamente 1,5 eV (método de Hückel *gap* de 2,5 eV) enquanto a 2,6 diborana apresenta *gap* zero. O que faz a 1,4diborana apresentar *gap* zero é o cruzamento da última banda ocupada  $\pi$  com a primeira desocupada  $\sigma$  [98].

### Ligas Binárias

Nesta seção apresentamos os resultados da busca por ligas binárias de diboranas que apresentem *gap* zero e menor IPN possível. O GA otimizou a concentração relativa  $x$  das ligas A<sub>100-x</sub>B <sub>$x$</sub> , A<sub>100-x</sub>C <sub>$x$</sub>  e B<sub>100-x</sub>C <sub>$x$</sub>  em busca desta propriedade. Para a liga A<sub>100-x</sub>B <sub>$x$</sub>  não foi possível encontrar uma concentração  $x$  que satisfaça as duas condições necessárias simultaneamente, pois sempre apresentou *gap* diferente de zero para todas as concentrações analisadas pelo GA. Para a liga B<sub>100-x</sub>C <sub>$x$</sub> , apesar do GA encontrar concentrações  $x$  que permitam obter *gap* zero, o HOMO era muito pouco delocalizado. A melhor liga binária que satisfaz as condições de *gap* zero e menor IPN foi a liga A<sub>13</sub>C<sub>87</sub>. O GA encontrou esta solução em apenas 37 gerações.

Na Figura 7.4 mostramos a curva de densidade de estados e a expansão dos coeficientes ao quadrado do respectivo HOMO, para a solução proposta pelo GA: A<sub>13</sub>C<sub>87</sub>. Como podemos observar o nível de Fermi está dentro da banda de valência (metal tipo p) e o HOMO é completamente delocalizado pela cadeia, característica de um estado metálico.

### Ligas Ternárias

Repetimos o mesmo procedimento para a liga ternária A <sub>$x$</sub> B <sub>$y$</sub> C<sub>100-x-y</sub>. O GA procurou por concentrações  $x$  e  $y$  que produzam uma liga com *gap* zero e menor IPN possível para o HOMO (maior grau de delocalização do HOMO), condições necessárias para a transição isolante metal. Com apenas 14 gerações o GA encontrou a solução A<sub>38</sub>B<sub>4</sub>C<sub>58</sub>.

Na Figura 7.5 apresentamos a curva de densidade de estados e a expansão dos coeficientes ao quadrado do HOMO para a liga A<sub>38</sub>B<sub>4</sub>C<sub>58</sub>, solução proposta pelo GA. Como podemos observar o HOMO está dentro da banda de valência (banda semipreenchida - Figura 7.4 (a)) e está delocalizado por grande parte da cadeia (Figura 7.4 (b)), características de um estado metálico. Observando a composição da cadeia (parte inferior da Figura 7.4 (b)) vemos que a presença das unidades C favorece a delocalização do orbital molecular (neste caso o HOMO).

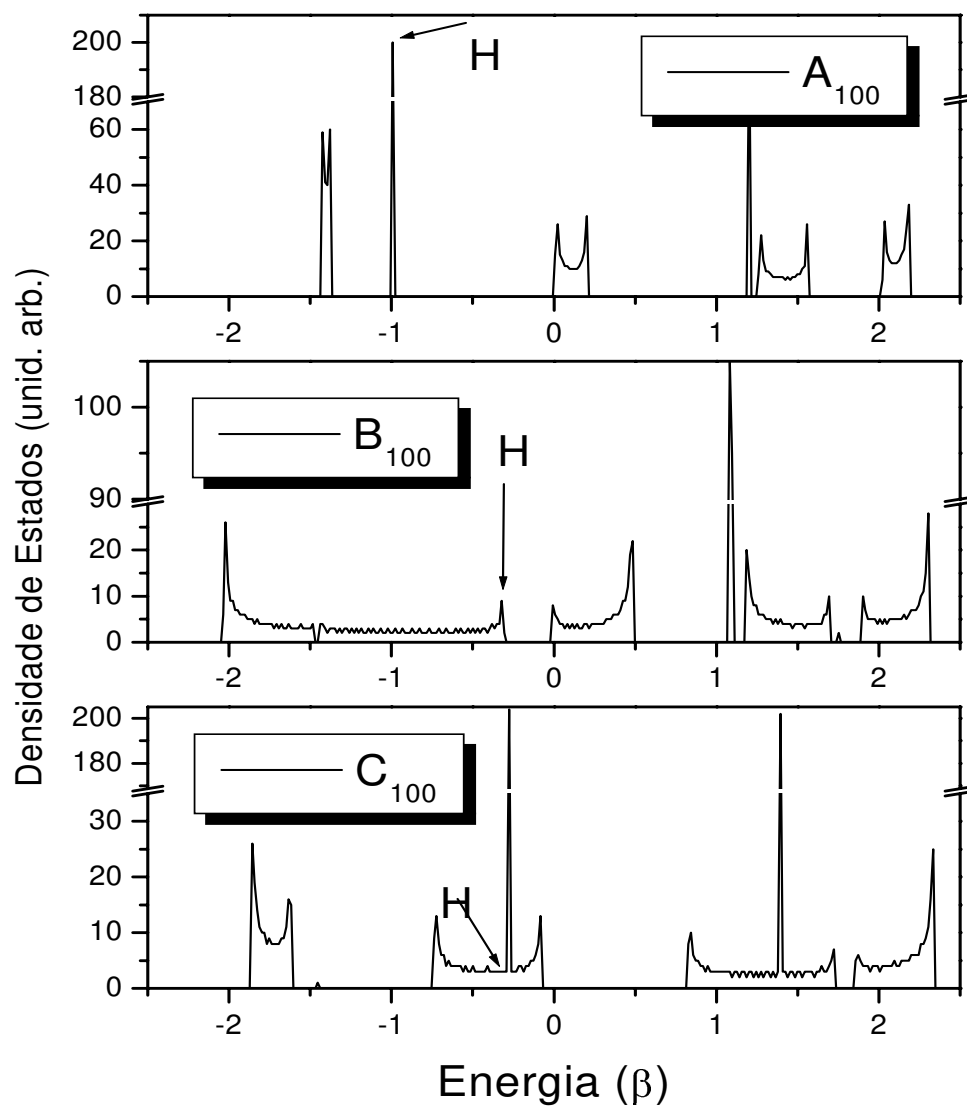


Figura 7.3: Curva de densidade de estados eletrônicos (elétrons  $\pi$ ) para os homopolímeros: 1,4diborana, 2,3diborana e 2,6diborana (unidades A, B e C respectivamente – vide Figura 7.2). As setas indicam a posição do último orbital molecular ocupado HOMO. Pelo método de Hückel acoplado ao NFC a 2,6diborana é uma candidata a apresentar condutividade intrínseca.

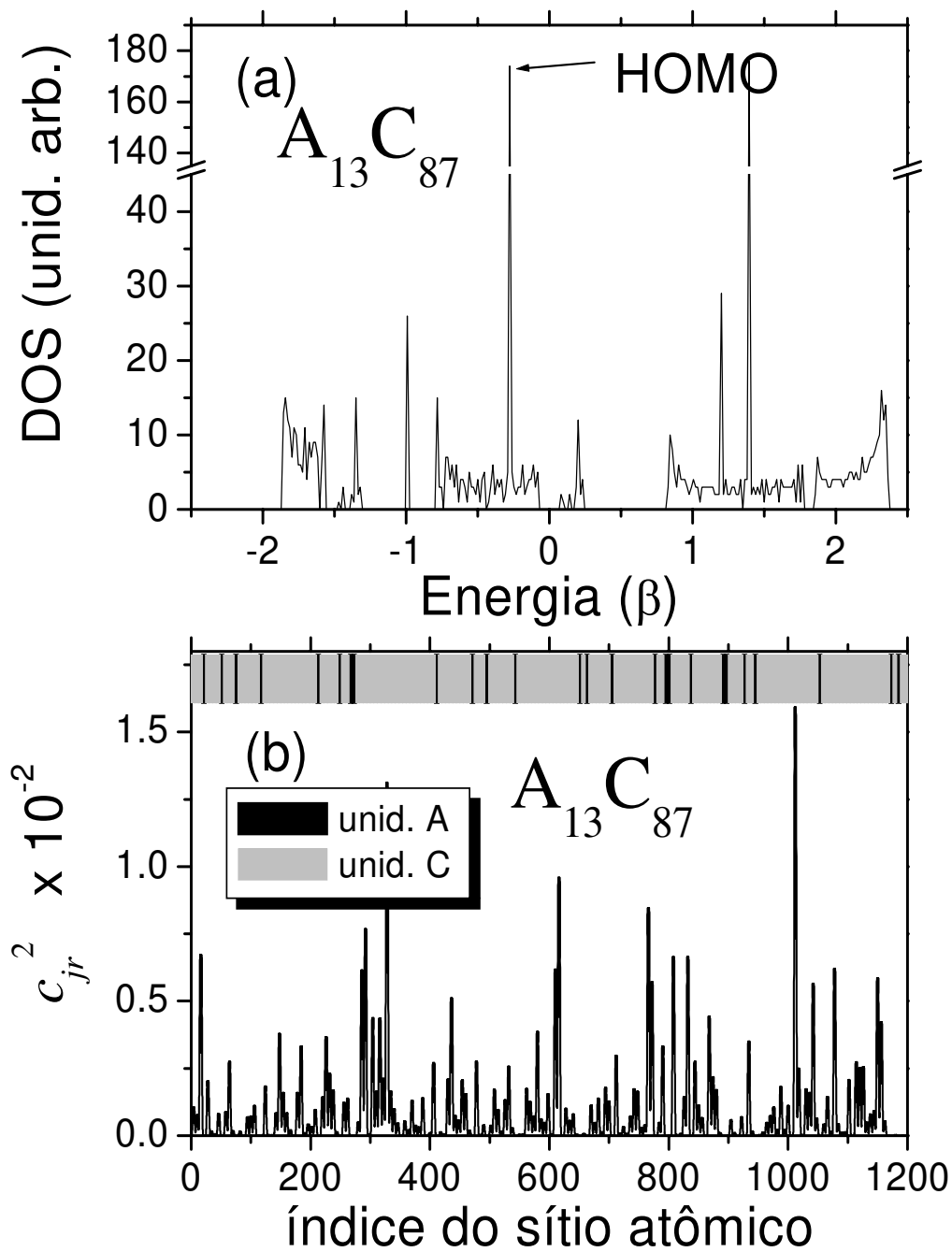


Figura 7.4: (a) Densidade de estados para a solução proposta pelo GA para as ligas binárias de diboranas. A seta indica a posição do HOMO (highest occupied molecular orbital); (b) coeficientes ao quadrado do respectivo HOMO. Na parte superior da Figura 7.4 (b) indicamos a composição da cadeia em termos das unidades monoméricas A e C.

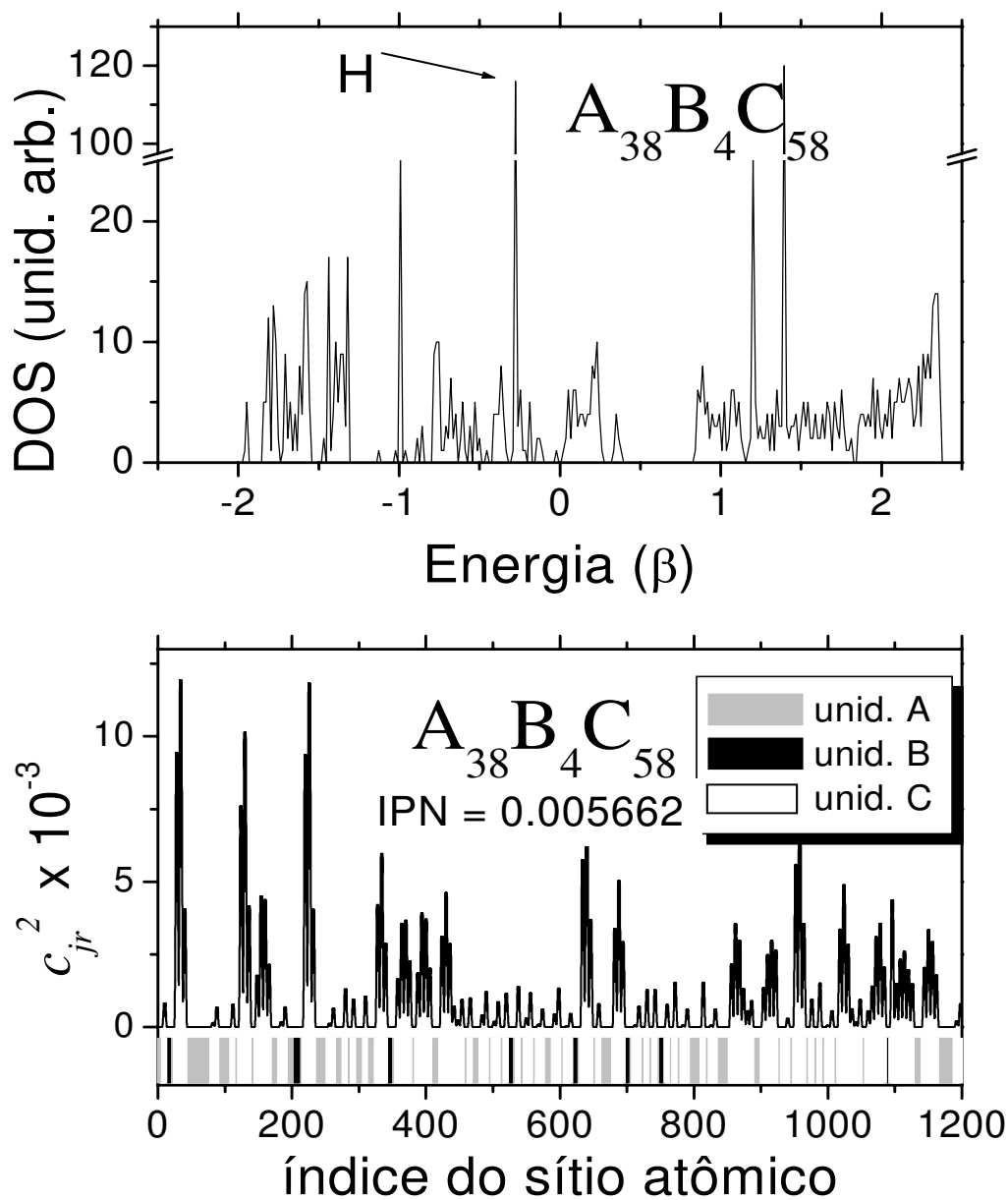


Figura 7.5: (a) Densidade de estados para a solução proposta pelo GA para as ligas ternárias de diboranas ( $A_xB_yC_{100-x-y}$ ). A seta indica a posição do HOMO (highest occupied molecular orbital); (b) coeficientes ao quadrado do respectivo HOMO. Na parte inferior de (b) indicamos a composição da cadeia em termos das unidades monoméricas A, B e C.

### 7.3.2 Estudo da geometria dos oligômeros - busca conformacional

Inicialmente realizamos otimização de geometria para as estruturas com um anel completamente livre (sem impor simetria), partindo da geometria inicial planar, utilizando métodos semi-empíricos e *ab-initio*. Os resultados para os comprimentos de ligação e ângulos entre as ligações, conforme a numeração apresentada na Figura 7.6, são apresentados na Tabela 7.2. Este tipo de análise é importante uma vez que não existem resultados experimentais dos aspectos geométricos para as diboranas na literatura.

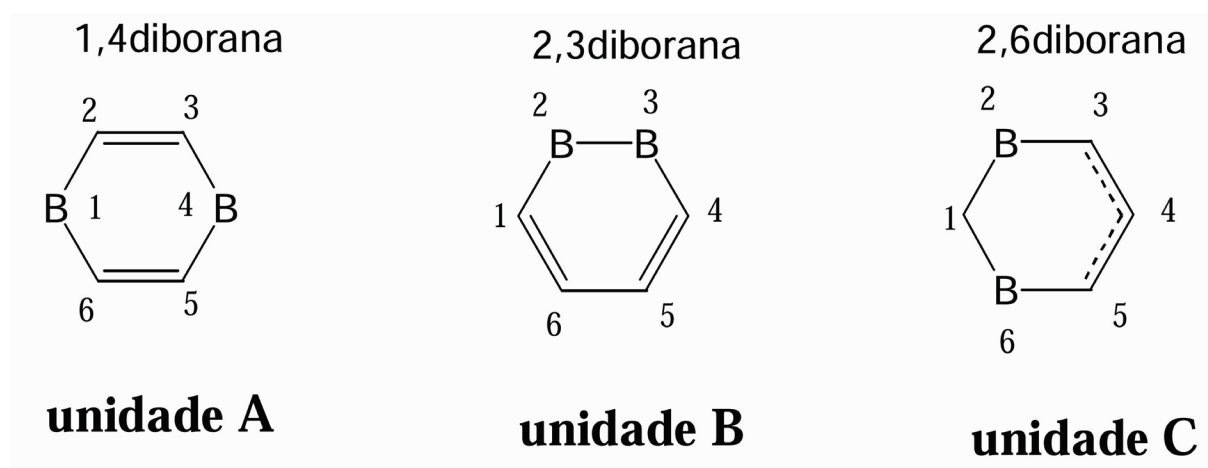


Figura 7.6: Numeração usada nas moléculas de diboranas

Os métodos semi-empíricos apresentam boa concordância com os métodos *ab-initio* em termos dos comprimentos de ligação e ângulos entre as ligações. Entre os métodos semi-empíricos, o AM1 parece estar em melhor concordância. Algumas distorções podem ser observadas para as otimizações de geometria feitas como PM3. Para a 1,4diborana, verificamos uma distorção nos ângulos de ligação em relação aos métodos *ab-initio*. Este fato se deve aos átomos de boro saírem do plano segundo otimizações de geometria a nível PM3 (ver Tabela 7.2). Outra distorção mais visível é no caso da 2,6diborana em que o PM3 está em maior concordância com os resultados do método B3LYP/LACVP\*\*, e em desacordo com HF/6-31G\* e HF/6-31G\*\*. Esta concordância com o método B3LYP/LACVP\*\* deve-se ao fato que em ambas as metodologias os átomos de boro saem do plano. Nas demais metodologias a 2,6diborana com um anel é planar.

Na Figura 7.7 apresentamos as curvas de barreira de torção para o dímero da 1,4diborana (unidade A – veja Figura 7.2). Os métodos semi-empíricos apresentam boa concordância com o *ab initio* e o método híbrido B3LYP. Com exceção do PM3, que encontrou o mínimo global em



Tabela 7.2: Comparação entre os comprimentos de ligação e os ângulos entre as ligações obtidos por cálculos semi-empíricos e ab-initio.

<b>RESULTADOS PARA 1,4 DIBORANA</b>					
<b>Comprimento de ligação (Å)</b>					
	<b>AM1</b>	<b>PM3</b>	<b>HF/6-31G*</b>	<b>HF/6-31G**</b>	<b>B3LYP/LACVP**</b>
B1-C2	1,541	1,543	1,576	1,575	1,569
C2-C3	1,337	1,334	1,340	1,337	1,355
C3-B4	1,541	1,543	1,578	1,574	1,569
B4-C5	1,541	1,543	1,575	1,577	1,570
C5-C6	1,337	1,334	1,339	1,337	1,355
C6-B1	1,541	1,543	1,575	1,574	1,569
<b>Ângulos entre as ligações (graus)</b>					
C6-B1-C2	117,8	116,2	119,5	119,4	119,5
B1-C2-C3	121,1	116,0	120,4	120,4	120,2
C2-C3-B4	121,1	116,0	119,9	120,3	120,2
C3-B4-C5	117,8	116,2	119,6	119,4	119,5
<b>RESULTADOS PARA 2,3 DIBORANA</b>					
<b>Comprimento de ligação (Å)</b>					
	<b>AM1</b>	<b>PM3</b>	<b>HF/6-31G*</b>	<b>HF/6-31G**</b>	<b>B3LYP/LACVP**</b>
C1-B2	1,538	1,536	1,561	1,561	1,547
B2-B3	1,632	1,694	1,752	1,731	1,727
B3-C4	1,538	1,536	1,561	1,561	1,555
C4-C5	1,343	1,338	1,337	1,337	1,357
C5-C6	1,461	1,466	1,489	1,490	1,483
C6-C1	1,343	1,338	1,337	1,337	1,360
<b>Ângulos entre as ligações (graus)</b>					
C6-C1-B2	121,0	120,8	118,4	118,0	117,4
C1-B2-B3	115,4	114,8	113,9	114,0	115,4
B2-B3-C4	115,3	114,8	113,9	114,0	115,4
C5-C6-C1	123,6	124,5	126,0	125,9	125,9
<b>RESULTADOS PARA 2,6 DIBORANA</b>					
<b>Comprimento de ligação (Å)</b>					
	<b>AM1</b>	<b>PM3</b>	<b>HF/6-31G*</b>	<b>HF/6-31G**</b>	<b>B3LYP/LACVP**</b>
C1-B2	1,516	1,475	1,480	1,469	1,509
B2-C3	1,571	1,542	1,659	1,653	1,532
C3-C4	1,346	1,353	1,385	1,380	1,423
C5-C5	1,437	1,430	1,374	1,380	1,370
C5-B6	1,506	1,483	1,647	1,653	1,557
B6-C1	1,456	1,461	1,478	1,470	1,492
<b>Ângulos entre as ligações (graus)</b>					
B6-C1-B2	120,2	106,0	115,2	118,3	104,2
C1-B2-C3	115,9	120,9	119,4	117,8	118,0
B2-C3-C4	125,1	110,4	125,0	124,7	126,4
C3-C4-C5	120,4	119,4	114,9	116,6	117,8

80°, os demais métodos encontraram em 90°, ou seja, um anel perpendicular ao outro. Somente a metodologia HF/6-31G\*\* apresentou uma tendência da 1,4diborana ser planar, pois apresenta um ponto de mínimo local em 0° (estrutura plana) com uma barreira de aproximadamente 1Kcal/mol. Desta forma, partindo da geometria plana, é possível que em otimização de geometria a nível HF/6-31G\*\* usando método de gradiente, fique preso neste mínimo local.

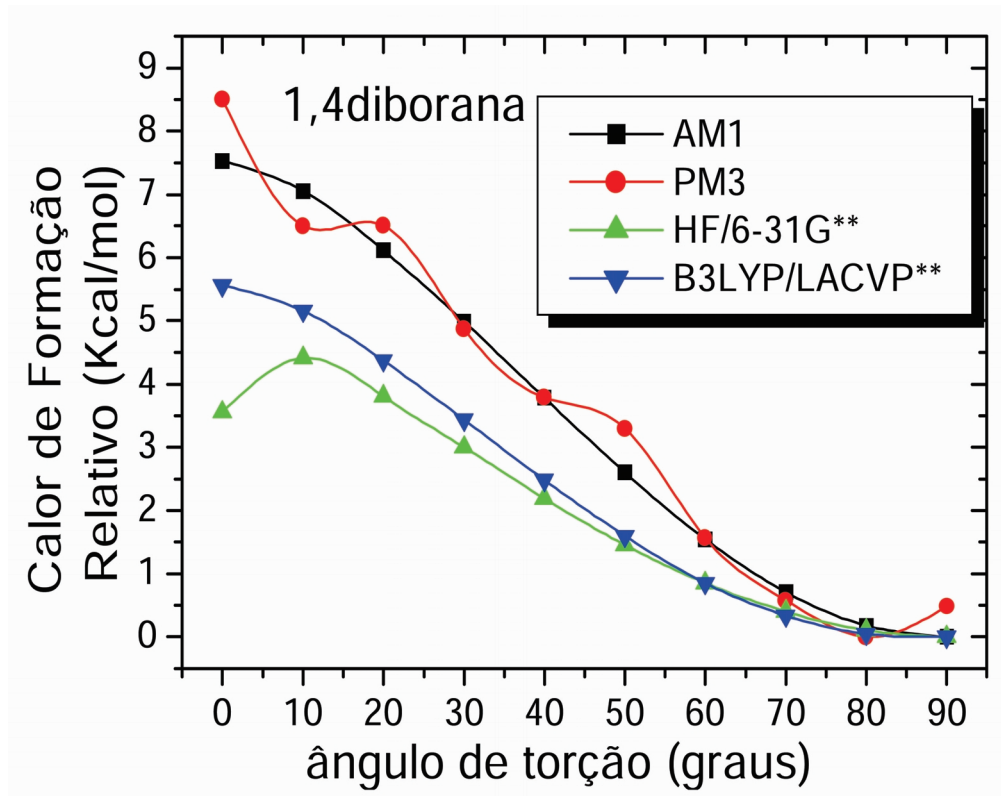


Figura 7.7: Curvas de barreira de torção para a 1,4diborana (unidade A) com 2 anéis. Para os métodos semi-empíricos AM1 e PM3, para cada conformero gerado fez-se uma completa otimização de geometria fixando-se somente os ângulos de torção. Para os métodos HF/6-31G\*\* e B3LYP/LACVP\*\* fez-se cálculo 1SCF devido ao custo computacional.

Na Figura 7.8 apresentamos as curvas de barreira de torção para o dímero da 2,3diborana (unidade B – veja Figura 7.2). Os pontos de mínimo global para o AM1 e PM3 foram de 50°, para a metodologia HF/6-31G\*\* de 40° e para o B3LYP/LACVP\*\* de 160°, ou seja, com os anéis quase planares dispostos alternadamente – com os átomos de boro para cima e em outro anel para baixo em relação ao plano do papel (vide Figura 7.9). Apesar disto o método B3LYP encontrou um ponto de mínimo local em torno de 40° com uma barreira de torção de aproximadamente 3Kcal/mol,

conferindo a este conformero boa estabilidade do ponto de vista energético. Com exceção do método B3LYP, podemos considerar para o dímero da 2,3diborana o ângulo de torção de aproximadamente 40° como o ponto de mínimo global.

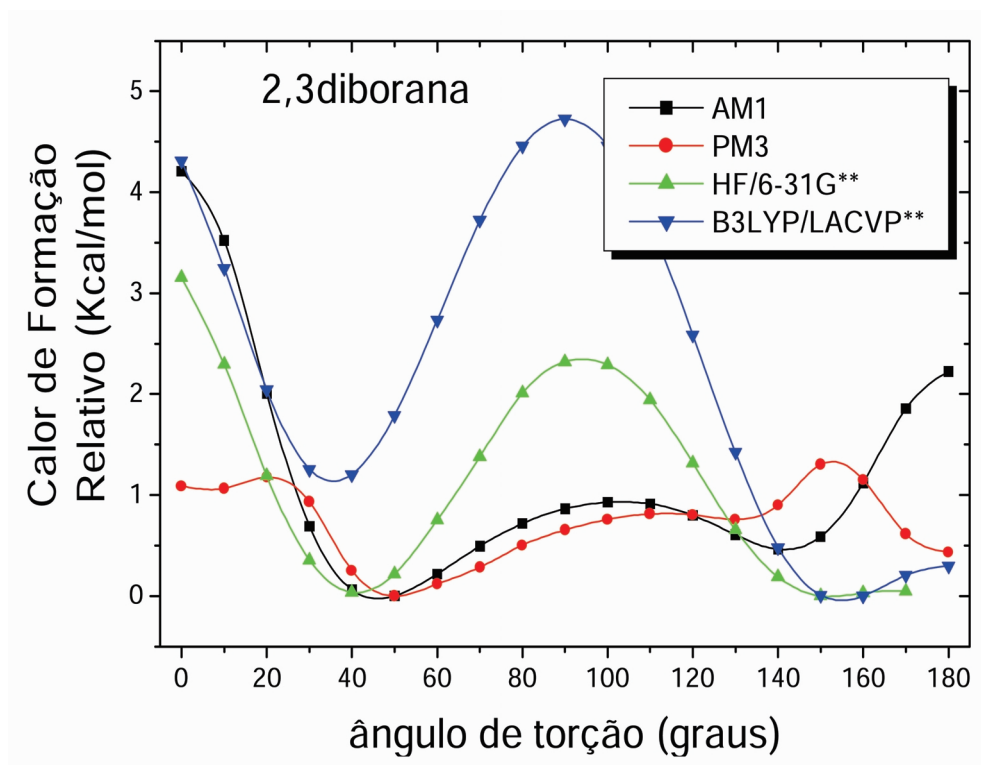


Figura 7.8: Curvas de barreira de torção para a 2,3diborana (unidade B) com 2 anéis. Para os métodos semi-empíricos AM1 e PM3, cada conformero gerado fez-se uma completa otimização de geometria fixando-se somente os ângulos de torção. Para os métodos HF/6-31G\*\* e B3LYP/LACVP\*\* fez-se cálculo 1SCF devido ao custo computacional.

As curvas de barreira de torção para o dímero da 2,6diborana são mostradas na Figura 7.10. Como podemos observar todos os métodos estão relativamente em boa concordância. A 2,6diborana apresenta uma tendência de planaridade. O PM3 apresenta o ponto de mínimo global em 10°. Para o AM1 o ponto de mínimo está ao redor de 30°, apresentando um vale bem achatado (quase plano) entre 10 e 35°. Devido a este fato, segundo o AM1, poucas variações de energia (da ordem da variação térmica) permitem variar o ângulo de torção do dímero entre este intervalo. Para o método HF/6-31G\*\*, o ponto de mínimo global está em 30°, enquanto o método B3LYP/LACVP\*\* em 0° (estruturas planares).

Baseados nos cálculos de barreira de torção para as diferentes formas de diboranas feitas com

### 2,3diborana

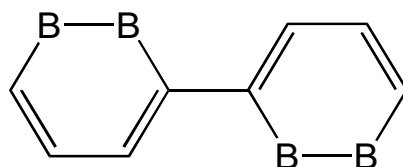


Figura 7.9: Configuração alternada para o dímero da 2,3diborana

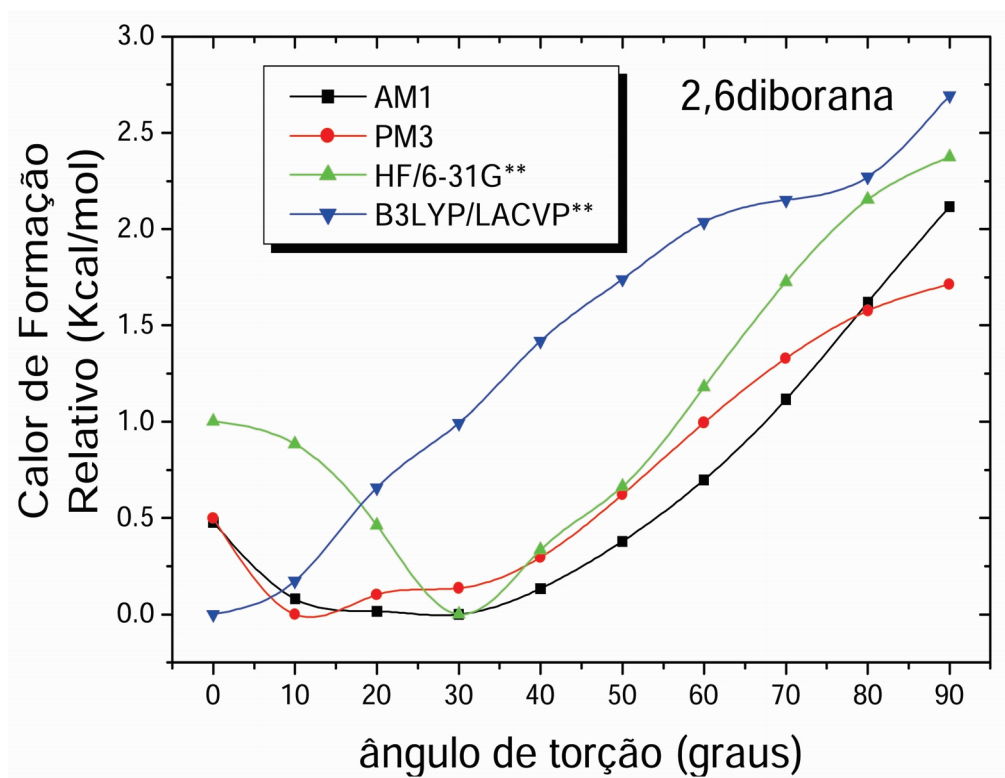


Figura 7.10: Curvas de barreira de torção para a 2,6diborana (unidade C) com 2 anéis. Para os métodos semi-empíricos AM1 e PM3, cada confórmero gerado fez-se uma completa otimização de geometria fixando-se somente os ângulos de torção. Para os métodos HF/6-31G\*\* e B3LYP/LACVP\*\* fez-se cálculo 1SCF devido ao custo computacional.

diferentes metodologias, podemos concluir que os métodos semi-empíricos AM1 e PM3 apresentam boa concordância com os métodos de primeiros princípios. Além de descreverem bem os aspectos geométricos como comprimentos de ligação e ângulos de ligação, também descrevem bem os ângulos de torção. Estes resultados mostram que os métodos AM1 e PM3 são confiáveis para a busca conformacional de oligômeros com 3 ou mais anéis, no qual o emprego de metodologias *ab-initio* se tornam inviáveis computacionalmente devido ao grande número de estruturas a serem testadas, e ao número de átomos envolvidos.

Uma vez verificada a eficiência dos métodos semi-empíricos na descrição da geometria dos oligômeros das diboranas, e com a finalidade de determinar a influência da adição de mais anéis nos aspectos geométricos, principalmente quanto aos ângulos de torção, realizamos busca conformacional para estruturas com 3 e 4 anéis utilizando os métodos AM1 e PM3. Nós analisamos as estruturas AAA, AAAA, BBB, BBBB, CCC, CCCC e ABCA, formadas pela combinação das unidades monoméricas descritas na Figura 7.2. Utilizamos a opção da análise conformacional do pacote TITAN [79] girando todos os possíveis diedros entre os anéis simultaneamente, sem impor nenhum vínculo. Os ângulos de torção obtidos para a conformação de menor energia das diferentes estruturas de diboranas analisadas estão relacionados na Tabela 7.3. Como podemos observar há uma boa concordância entre os métodos AM1 e PM3, como nos cálculos de barreira de torção para os dímeros. Entretanto, à medida que adicionamos mais anéis nas estruturas, podemos observar que para a 2,3diborana e 2,6diborana o ângulo de torção diminui de valor. Para o dímero, encontramos nos cálculos de barreira de torção para a 2,3diborana o ponto de mínimo de 50°, em ambos os métodos, e para a 2,6diborana 30° com o AM1 e 10° com o PM3. Observando na Tabela 7.3 vemos que na média os ângulos de torção obtidos para os tetrâmeros da 2,3diborana (unidades B – veja Figura 7.2) foi de 20° e para a 2,6 diborana (unidades C) de 7°, ou seja, com exceção da 1,4diborana estes sistemas tendem à planaridade. Para a estrutura ABCA (uma possível célula unitária de copolímero de diborana) grandes ângulos de torção são observados entre os anéis de unidades A com B ou C (vide Tabela 7.3). A adição de unidades B ou C principalmente ajuda a planarizar o homopolímero formado por unidades A (1,4diborana).

Na Figura 7.11 apresentamos as conformações obtidas com o métodos AM1 e PM3 para as diferentes formas de diboranas estudadas.

## 7.4 Distorção tipo pseudo Jahn-Teller

Na Tabela Tabela 7.4 apresentamos os dados obtidos de Calor de Formação dos oligômeros de diboranas estudados, com e sem simetria, nas diferentes metodologias: AM1, PM3, HF/6-31G\*,

Tabela 7.3: Ângulos de torção obtidos para as diferentes estruturas de diboranas na busca conformacional feita com os métodos AM1 e PM3.

Método	Estrutura	Torção 1 em graus	Torção 2 em graus	Torção 3 em graus	Ang. Torção adotado*
AM1	AAA	91,9	90,4	—	
PM3	AAA	82,33	92,7	—	
AM1	BBB	24,7	24,5	—	
PM3	BBB	5,1	18,6	—	
AM1	CCC	5,3	9,8	—	
PM3	CCC	7,1	10,0	—	
AM1	AAAA	90,2	88,1	90,3	90
PM3	AAAA	95,2	95,2	94,9	
AM1	BBBB	23,5	20,8	26,9	20
PM3	BBBB	18,3	6,1	18,1	
AM1	CCCC	10,6	2,9	2,2	7
PM3	CCCC	7,8	7,2	7,2	
AM1	ABCA	56,1	16,5	36,9	
PM3	ABCA	79,9	5,5	83,7	

\* ângulo de torção entre os anéis adotado na geometria inicial para o estudo do efeito pseudo Jahn-Teller.

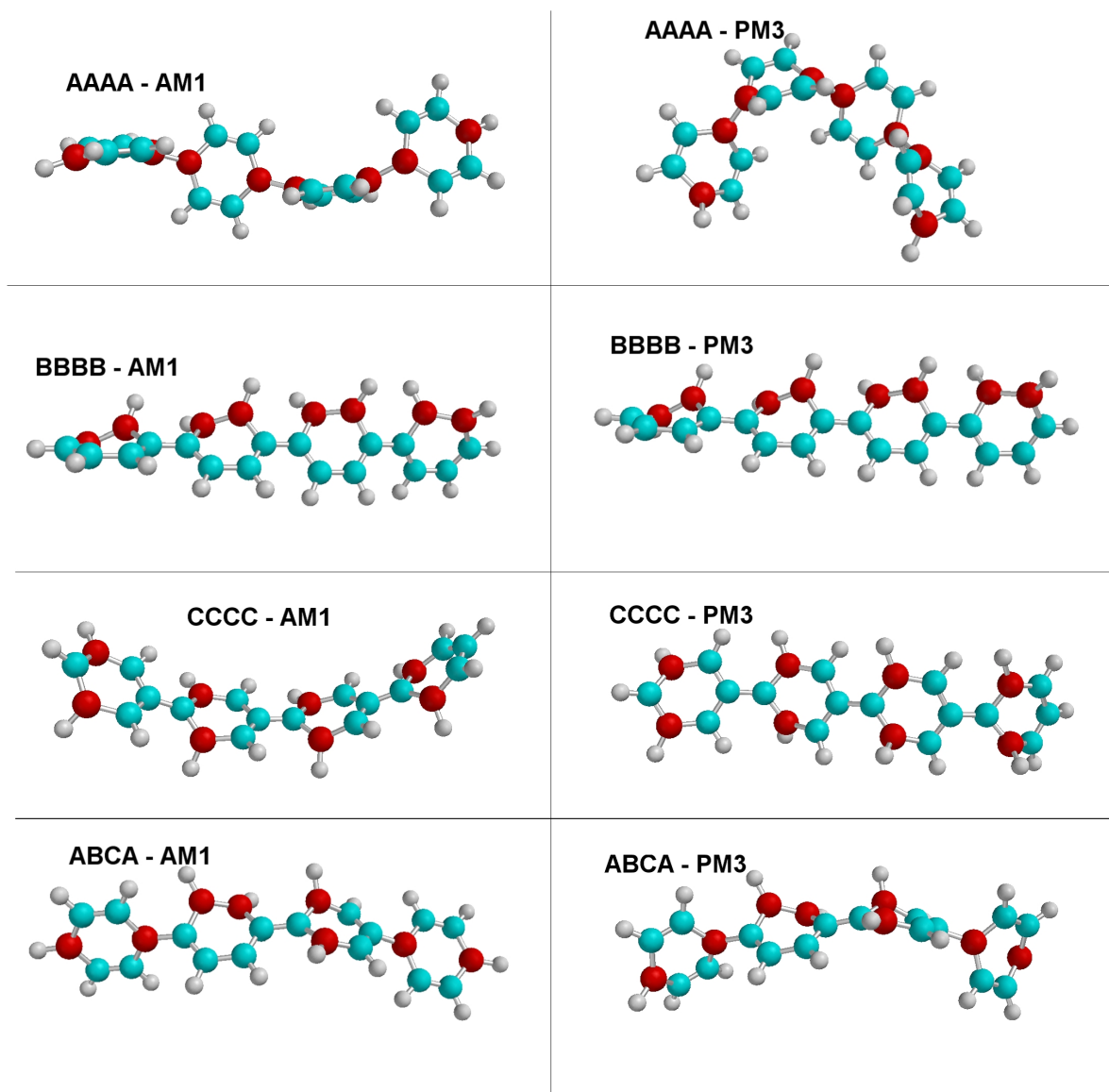


Figura 7.11: Conformações de menor energia obtidas através da busca conformacional feita com os métodos AM1 e PM3 para as diferentes formas de diboranas estudadas. As letras AAAA, BBBB, CCCC e ABCA indicam a composição da cadeia em termos das unidades monoméricas A, B e C (vide Figura 7.2).

HF/6-31G\*\* e B3LYP/LACVP\*\*. A necessidade de se utilizar um conjunto de metodologias relativamente distintas, ou seja, cálculos semi-empíricos, *ab-initio* a nível Hartree-Fock e DFT (híbrido), levando ou não em consideração a correlação eletrônica, permite uma maior confiabilidade dos resultados uma vez que a homogeneidade dos resultados em relação à estabilidade energética (estruturas com menor energia) com e sem simetria nas diferentes metodologias é um indicativo substancial de uma distorção tipo pseudo Jahn-Teller.

Como podemos observar (Tabela 7.4) a 1,4diborana não apresenta variação no valor do calor de formação para as estruturas calculadas com ou sem simetria, com exceção para os cálculos feitos com o PM3. Isto indica que nestes sistemas não há quebra de simetria, ou seja, não está acontecendo uma distorção tipo pseudo Jahn-Teller. Para a 2,3diborana e 2,6diborana os sistemas sem simetria são energeticamente mais favoráveis (apresenta menor energia de formação). Isto indica que nestes sistemas está ocorrendo uma distorção tipo pseudo Jahn-Teller.

## 7.5 Conclusões

Nos estudos feitos na busca por copolímeros de diboranas, utilizando a metodologia do algoritmo genético (GA) acoplado ao NFC (*Negative Factor Counting*) com o hamiltoniano *tight-binding* de Hückel simplificado, vimos que é possível combinar os diferentes tipos de diboranas e obter copolímeros que são candidatos a apresentarem condutividade intrínseca. O GA encontrou as ligas  $A_{13}C_{87}$  e  $A_{38}B_4C_{58}$  que apresentam características de estados metálicos, ou seja, banda semipreenchida (nível de Fermi dentro da banda de valência – metal tipo p) e o HOMO completamente estendido. Apesar disto, não podemos considerar como candidato a apresentar condutividade intrínseca, pois esta metodologia leva em consideração somente aspectos topológicos. É possível que nestes sistemas haja distorção tipo pseudo Jahn-Teller uma vez que estes copolímeros são formados essencialmente por unidades C (2,6diborana) o qual verificamos que há quebra de simetria para este homopolímero. Desta forma são necessários cálculos que levem em consideração aspectos geométricos. Os mais indicados são cálculos de estrutura de bandas com e sem simetria para verificar o que a quebra de simetria afetaria na estrutura eletrônica destes sistemas. Como vimos anteriormente, segundo Tanaka *et al.* [97] a simetria de reflexão em relação ao plano perpendicular à direção da cadeia é uma condição necessária para os polímeros de diboranas apresentarem condutividade intrínseca.

Os estudos dos aspectos geométricos de oligômeros de diboranas mostraram que a 1,4diborana apresenta uma geometria com os anéis saindo do plano alternadamente com um ângulo diedral de  $90^\circ$ . Para os oligômeros formados pela 2,3diborana os anéis apresentam um ângulo de torção de aproximadamente  $20^\circ$  em relação ao anel adjacente, formando uma estrutura tipo hélice, en-



Tabela 7.4: Valores de Calor de Formação obtidos para as diferentes formas de diboranas calculados com as metodologias AM1, PM3, HF/6-31G\*, HF/6-31G\*\* e B3LYP/LACVP\*\*, impondo ou não simetria no sistema para o estudo da distorção pseudo Jahn-Teller. Para os sistemas com simetria consideramos do grupo pontual C2 e sem simetria C1.

RESULTADOS PARA 1,4 DIBORANA (unidade A)						
# anéis	AM1 (Kcal/mol)	PM3 (Kcal/mol)	HF/6-31G* (unidades atômicas)	HF/6-31G** (unidades atômicas)	B3LYP/LACVP** (unidades atômicas)	com simetria
1	63,687	55,812	-204,297	-204,306	-205,699	não
1	63,687	58,551	-203,998	-204,010	-205,699	sim
2	126,549	99,573	-407,438	-407,454	-410,202	não
2	126,549	105,850	-407,438	-407,455	-410,201	sim
3	189,429	143,312	-610,578	-610,602	-614,704	não
3	189,423	153,166	-610,578	-610,602	-614,704	sim
4	252,294	187,035	-813,719	-813,749	-819,206	não
4	252,298	200,481	-813,719	-813,749	-819,206	sim
pseudo Jahn-Teller	não	sim	não	não	não	
RESULTADOS PARA 2,3 DIBORANA (unidade B)						
# anéis	AM1 (Kcal/mol)	PM3 (Kcal/mol)	HF/6-31G* (unidades atômicas)	HF/6-31G** (unidades atômicas)	B3LYP/LACVP** (unidades atômicas)	com simetria
1	75,921	72,657	-204,265	-204,274	-205,670	não
1	75,923	72,659	-203,988	-203,999	-205,668	sim
2	146,199	131,648	-407,377	-407,391	-410,143	não
2	146,197	132,670	-407,377	-407,391	-410,143	sim
3	219,615	198,785	-610,491	-610,508	-614,593	não
3	219,612	198,810	-610,402	-610,384	-614,567	sim
4	293,020	263,175	-813,600	-813,625	-819,101	não
4	293,020	265,060	-813,588	-813,610	-819,082	sim
pseudo Jahn-Teller	não	sim	sim	sim	sim	
RESULTADOS PARA 2,6 DIBORANA (unidade C)						
# anéis	AM1 (Kcal/mol)	PM3 (Kcal/mol)	HF/6-31G* (unidades atômicas)	HF/6-31G** (unidades atômicas)	B3LYP/LACVP** (unidades atômicas)	com simetria
1	116.452	100.755	-204.220	-203.920	-205.648	não
1	119.243	112.332	-203.992	-204.010	-205.509	sim
2	218.985	198.687	-407.292	-407.307	-410.112	não
2	237.542	222.654	-407.291	-407.273	-410.104	sim
3	329.196	297.041	-610.368	-610.385	-614.584	não
3	383.320	336.250	-610.354	-610.355	-614.527	sim
4	438.525	394.473	-813.435	-813.467	-819.038	não
4	491.117	456.192	-813.415	-813.407	-819.023	sim
pseudo Jahn-Teller	sim	sim	sim	sim	sim	

quanto a 2,6diborana é praticamente planar, o que explica em parte a mesma apresentar melhores características de condutividade intrínseca. Combinando as diferentes unidades monoméricas de diboranas vimos que o sistema tende à planaridade diminuindo substancialmente o ângulo de torção dos anéis da 1,4diborana quando ligado com outros tipos de unidades monoméricas.

Quanto ao estudo da distorção pseudo Jahn-Teller, vimos que somente a 1,4diborana não apresenta quebra de simetria, as demais formas ocorre o efeito pseudo Jahn-Teller. Estudos posteriores são indicados para verificar a importância da simetria nas propriedades eletrônicas destes sistemas.

Parte II

**Nanotribologia**

## Capítulo 8

# Aspectos tribológicos de nanorolamentos de C<sub>60</sub>

### 8.1 Introdução

A nanotribologia é um novo campo de pesquisa [106, 107] cujo foco é o entendimento das propriedades tribológicas de materiais a níveis moleculares e em escala atômica. A interação entre duas superfícies, quando uma se move em relação à outra, é determinada por interações atômicas. O arranjo espacial dos átomos, como também seu relativo grau de comensurabilidade em relação às duas superfícies de contato, é muito importante para a dissipação de energia e fundamental para se determinar as forças de fricção envolvidas [108, 109, 110]. Com o advento da era da nanotecnologia, avanços no campo da tribologia se tornam cruciais para o *design* e engenharia de componentes mecânicos com diferentes escalas [111]. Grande parte do recente progresso no entendimento dos processos atômicos de fricção foram possíveis através de técnicas experimentais, como a microscopia de força atômica. Estas técnicas permitiram a primeira medida de forças de fricção em escalas atômicas [112, 113].

Recentemente, utilizando estas técnicas, Miura *et.al.* [114] apresentaram os resultados experimentais de rolamentos moleculares, utilizando moléculas de C<sub>60</sub> depositadas sobre grafite pirolítico altamente orientado, e mediram forças laterais de *flakes* (pedaços) de grafite sobre monocamadas de C<sub>60</sub>. Foi observada uma fricção ultrabaixa de monocamadas de C<sub>60</sub> em contato com os *flakes* (pedaços) de grafite em diferentes regimes de pressão axial sobre as amostras.

Desde sua descoberta, o fulereno (C<sub>60</sub>) é reconhecido como um lubrificante sólido promissor. Ele apresenta propriedades tribológicas interessantes, com baixo coeficiente de atrito, e estabilidade

térmica e química [115, 116, 117]. Foi demonstrado que filmes de fulereno tem uma capacidade de dissipar energia (devido ao atrito) equivalente a uma ordem de magnitude menor se comparado com valores de lubrificantes sólidos comuns [116]. Entretanto, filmes de fulereno perdem estas propriedades em curto espaço de tempo. O experimento conduzido por Miura *et.al.* [114] abre uma nova perspectiva de aplicação dos fulerenos como lubrificante sólido.

Com o propósito de explicar o regime de atrito ultrabaixo, Miura *et.al.* [114] propuseram um modelo baseado em movimentos de rotação e translação dos fulerenos sempre mantendo o *stacking* AB entre fulerenos e grafite. Além disso, eles consideraram que o *stacking* AB é mantido entre o C<sub>60</sub> e o grafite mesmo quando se forma uma monocamada de C<sub>60</sub>. Nós realizamos o primeiro estudo de dinâmica molecular para estes sistemas. Nossos resultados mostram que o *stacking* AB não é preservado e um *stacking* AB “frustrado” pode facilmente explicar as principais características experimentais (diagramas de força, comensurabilidade, dependência da força de atrito em relação à compressão axial aplicada) sem a necessidade de movimentos complexos (rotacionais e translacionais mencionados anteriormente) dos C<sub>60</sub>.

## 8.2 Metodologia

Nós fizemos simulações de dinâmica molecular clássica utilizando o campo de forças molecular UNIVERSAL1.02 [118, 119], que inclui termos como interações de van der Waals (potencial de Lennard-Jones 6-12), potencial para ligações entre átomos (potencial do oscilador harmônico), ângulos entre ligações atômicas, e potencial de torção (obs. na referência [119] são discutidos em detalhes). Nós consideramos estruturas contendo milhares de átomos de carbono o que inviabiliza o uso de métodos quânticos. Esta metodologia tem apresentado bastante sucesso no estudo de propriedades dinâmicas de estruturas compostas por átomos de carbono [120, 121].

Em todas as simulações, nós utilizamos o seguinte critério de convergência: força máxima de 0.005 kcal/mol/Å com desvio quadrático médio (RMS) de 0.001 kcal/mol/Å, diferenças de energia de 0.0001 kcal/mol, deslocamento máximo atômico de 0.00005 Å com desvio quadrático médio de 0.00001 Å. Após os procedimentos iniciais de minimização de energia, realizamos uma dinâmica de impulso considerando o *ensemble* microcanônico (número constante de partículas, volume e energia total). Passos de 1 femtosegundo (fs) foi utilizado em todas as simulações.

## 8.3 Resultados

Na Figura 8.1 nós mostramos a configuração de equilíbrio encontrado para o caso de uma molécula de  $C_{60}$  isolada e uma monocamada de  $C_{60}$  (MC) depositada sobre um plano de grafite. Para o caso de uma molécula isolada de  $C_{60}$  nós observamos um *stacking* AB entre um dos seus anéis hexagonais e o hexágono do grafite. Este é o mesmo *stacking* observado entre os planos de grafite. A distância entre o centro de uma molécula de  $C_{60}$  e o plano de grafite é de  $6.38 \text{ \AA}$ .

Nós calculamos a energia de formação ( $\delta E$ ) do sistema formado por um  $C_{60}$ /plano de grafite utilizando a seguinte relação:

$$\delta E = E_S - E_{C_{60}} - E_G \quad (8.1)$$

onde  $E_S$ ,  $E_{C_{60}}$  e  $E_G$  referem-se à energia total para o sistema  $C_{60}$ /plano de grafite (S), à molécula isolada de  $C_{60}$  ( $C_{60}$ ), e o plano de grafite isolado (G), respectivamente.

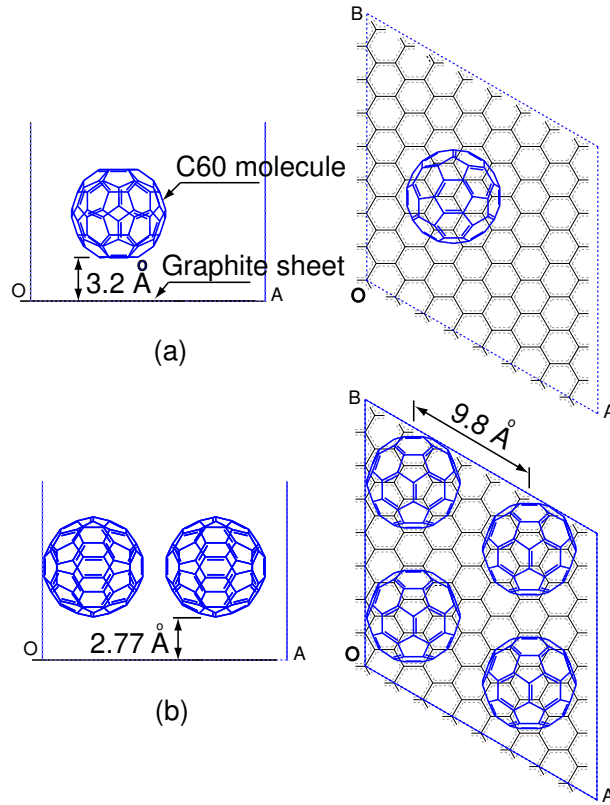


Figura 8.1: Configuração de equilíbrio para o  $C_{60}$  depositado sobre um plano de grafite. (a) Molécula de  $C_{60}$  isolada formando *stacking* AB com o grafite. (b) Uma monocamada de  $C_{60}$  formando *stacking* AB frustrado com o plano de grafite.

A energia de formação para o *stacking* AB e para o *stacking* AB frustrado são  $-29.89$  e  $-28.98$

kcal/mol, respectivamente. Estes resultados indicam que para uma molécula isolada de  $C_{60}$  a configuração com *stacking* AB é a situação mais estável do ponto de vista energético, o que está em acordo com outros resultados teóricos [122].

O fato que o *stacking* AB é energeticamente favorável pode ser entendido como uma consequência direta da configuração de simetria que maximiza a interação de van der Waals. Isto é melhor ilustrado na Figura 8.2 onde nós mostramos moléculas de aceno (tipos benzenóides – segmentos de grafite) ao redor de uma molécula de  $C_{60}$ . Nossos resultados mostram que o arranjo mais estável é obtido quando as moléculas de aceno estão dispostas sobre os anéis hexagonais do  $C_{60}$  e de forma paralela (configuração de *stacking* AB como entre planos de grafite). Este arranjo é da ordem de 0.5 kcal/mol mais estável do que quando os acenos estão dispostos sobre os anéis pentagonais da molécula de  $C_{60}$ .

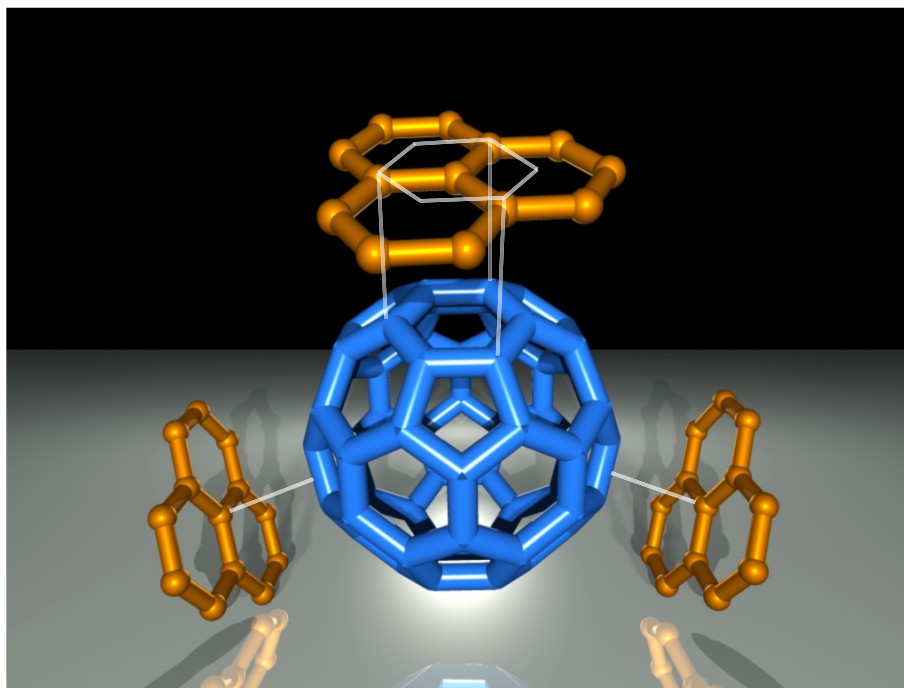


Figura 8.2: Configuração de equilíbrio para três moléculas de acenos ao redor de uma molécula de  $C_{60}$ . A configuração mais estável é aquela com *stacking* AB entre os acenos e a molécula de  $C_{60}$ .

Entretanto, a situação é completamente diferente quando uma monocamada de  $C_{60}$  é formada. Neste caso nós temos uma competição entre o ganho energético da interação molécula-molécula versus molécula-grafite. Ao contrário do modelo proposto por Miura *et.al.* [114], nossos resultados mostram que a interação entre molécula-molécula domina a contribuição para a energia de van der Waals e o *stacking* AB é então “frustrado”. A configuração mais estável é aquela que somente

um átomo da molécula de  $C_{60}$  aponta para o centro geométrico do hexágono do plano de grafite (linha de projeção ortogonal passando pelo centro do hexágono do grafite) [Figura 8.1 (b)]. A distância entre o centro da molécula de  $C_{60}$  e o plano de grafite é de 6.39 Å. A monocamada de  $C_{60}$  (MC- $C_{60}$ ) apresenta simetria hexagonal, com uma distância entre duas moléculas vizinhas de 9.86 Å (Figura 8.1 (b)), em excelente concordância com dados experimentais disponíveis [114, 123, 124]. A configuração de *stacking* AB frustrado é quase 3.0 kcal/mol mais estável que para aquela com *stacking* AB. Na Figura 8.3 nós apresentamos uma representação tridimensional de uma monocamada de  $C_{60}$  depositada sobre uma superfície de grafite. Nós observamos que as moléculas de  $C_{60}$  estão dispostas nas intersecções das direções  $\langle 12\bar{3}0 \rangle$  (centros dos hexágonos do grafite) apresentando *stacking* AB “frustrado”.

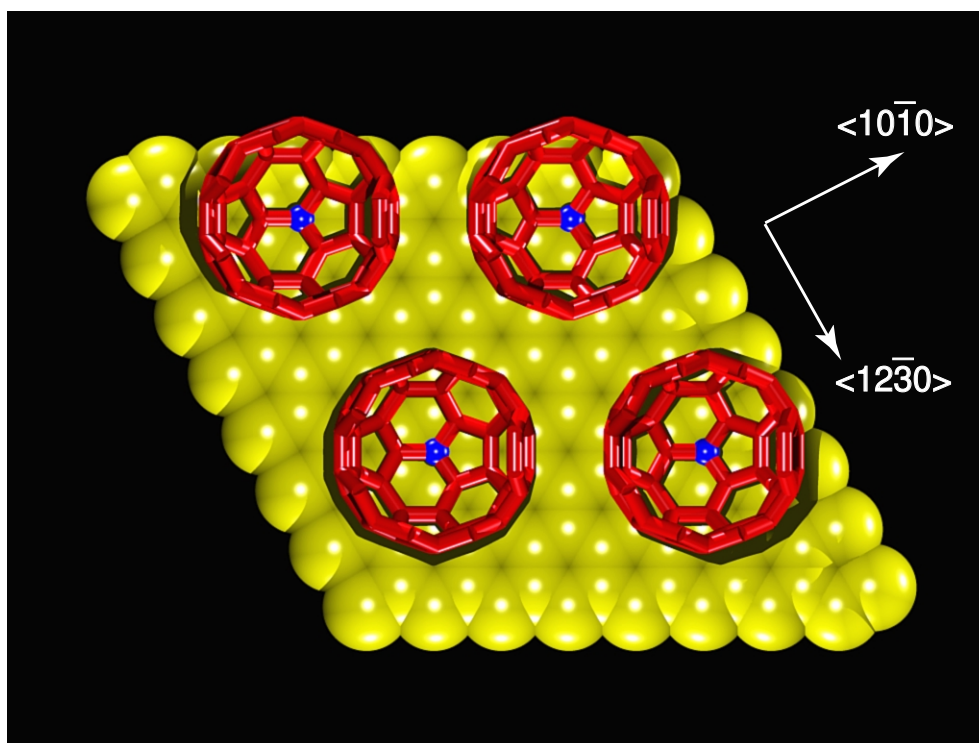


Figura 8.3: – Representação tridimensional de uma monocamada de  $C_{60}$  depositada sobre uma superfície de grafite. As moléculas de  $C_{60}$  apresentam um arranjo com *stacking* AB frustrado. As setas indicam as principais direções de simetria do plano de grafite.

Miura *et.al.* [114] também observou um comportamento único da força de atrito apresentando *loopings* (sem histerese) e repetindo com certa periodicidade, com regimes positivos e negativos, mas com a média da força de atrito igual a zero. A periodicidade desta repetição é da ordem de 10 Å. Miura *et.al.* [114] propôs o modelo de rotações e translações da molécula de  $C_{60}$  baseado em



parte neste comportamento da força.

Nós podemos explicar este comportamento da força de atrito sem a necessidade das rotações e translações da molécula do  $C_{60}$ . Com este objetivo nós realizamos simulações onde *flakes* (pedaços de grafite) movem-se com velocidade constante a uma distância média em relação ao arranjo  $C_{60}$ /grafite, da ordem de 2.8 Å (a mesma configuração do arranjo experimental). Na Figura 8.4 apresentamos o gráfico da força que age nos *flakes* de grafite. Há regiões positivas e negativas mas a média da força é zero e com periodicidade de 9.8 Å ao longo da direção  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ , exatamente as mesmas características observadas experimentalmente. Usando um modelo rígido, Miura *et.al.* [114] foram incapazes de explicar este comportamento da força. Outro aspecto muito interessante observado por Miura *et.al.* [114] foi o comportamento da força de atrito em função da força axial (compressão) aplicada sobre a amostra (o arranjo *flake* e  $C_{60}$ /grafite). Eles observaram que aumentando o valor da força axial aplicada sobre a amostra (até um determinado limite) os valores da força de atrito apresentaram mudanças insignificantes. Uma possibilidade para este comportamento é que as múltiplas camadas de grafite estejam absorvendo grande parte da compressão aplicada. Com o propósito de testar esta hipótese nós construímos supercélulas com diferentes números de camadas de grafite e uma monocamada de  $C_{60}$ . Nós então reduzimos o parâmetro  $c$  de equilíbrio da rede cristalina de 5% e realizamos uma completa reotimização da estrutura. Analisando as mudanças geométricas das distâncias entre os planos de grafite-grafite e entre grafite- $C_{60}$  nós pudemos determinar as regiões que sofrem maiores deformações. Na Figura 8.5 nós apresentamos estes resultados. Nós observamos, como suposto, que as camadas de grafite estão absorvendo a maior parte da compressão, o que explica o comportamento experimental.

Nós simulamos também o deslocamento de um *flake* (pedaço) de grafite sobre a superfície de grafite. Nossos resultados mostram (como o esperado) um movimento em zig-zag do *flake* (ver referência [114]), como uma consequência natural da busca de posições mais estáveis entre o *flake* e a superfície de grafite, ou seja, sempre mantendo o *stacking* AB. Este comportamento é independente das condições iniciais do movimento dado ao *flake* de grafite. Por outro lado, quando um *flake* de grafite se move sobre uma superfície formada por uma monocamada de  $C_{60}$ /grafite, o movimento do *flake* é sempre retilíneo. Nós observamos que o movimento das moléculas de  $C_{60}$  é diferente do proposto por Miura *et.al.* [114] (movimentos de rotação seguidos de translações mantendo o *stacking* AB). As moléculas de  $C_{60}$  se movem de uma forma complexa, sendo que na maior parte do tempo elas apresentam um movimento oscilatório ao redor de suas posições iniciais. Este comportamento diferente de deslocamento do *flake* de grafite sobre uma superfície de grafite ou sobre uma monocamada de  $C_{60}$  (depositada sobre uma superfície de grafite), e o fato que a energia de van der Waals é menor na segunda situação, explica as diferenças nas propriedades de atrito entre as superfícies grafite-grafite e o sistema formado por grafite-monocamada de  $C_{60}$  depositado

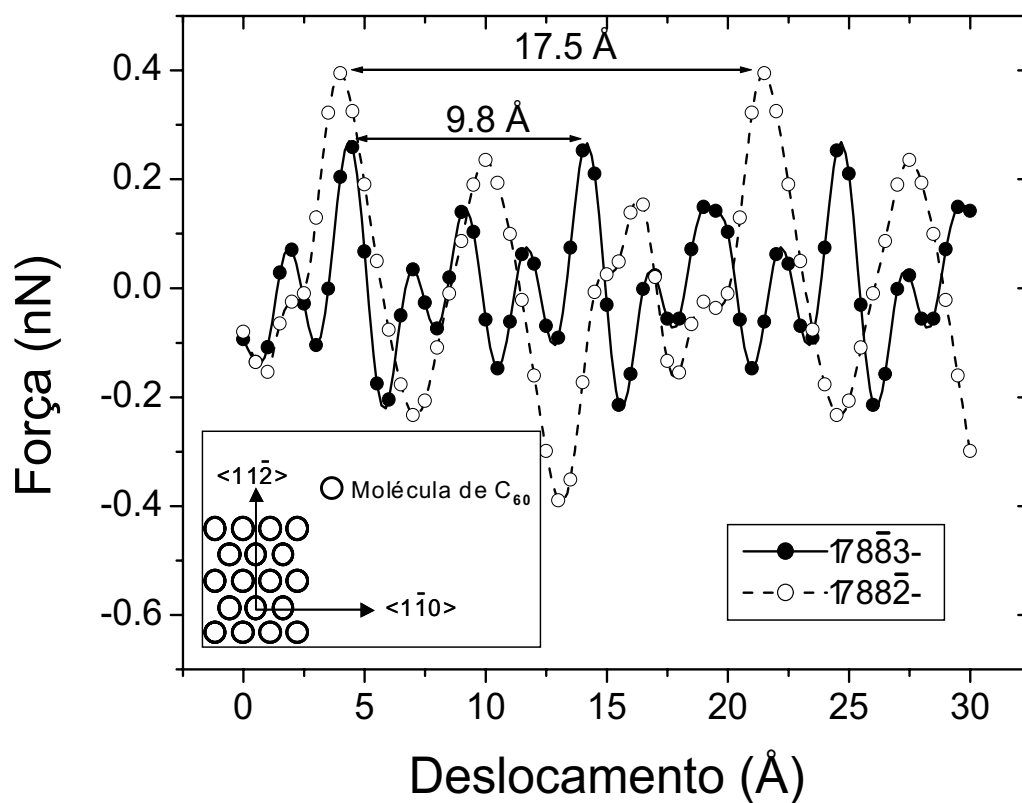


Figura 8.4: Gráfico da força que age sobre os flakes (pedaços de grafite) nas direções  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$  e  $\langle 11\bar{2} \rangle$ . No quadro à esquerda dentro do gráfico indicamos as principais direções de simetria de uma monocamada de  $C_{60}$  sobre grafite. Estas direções correspondem às linhas de deslocamento dos flakes de grafite sobre os quais mapeamos a força.

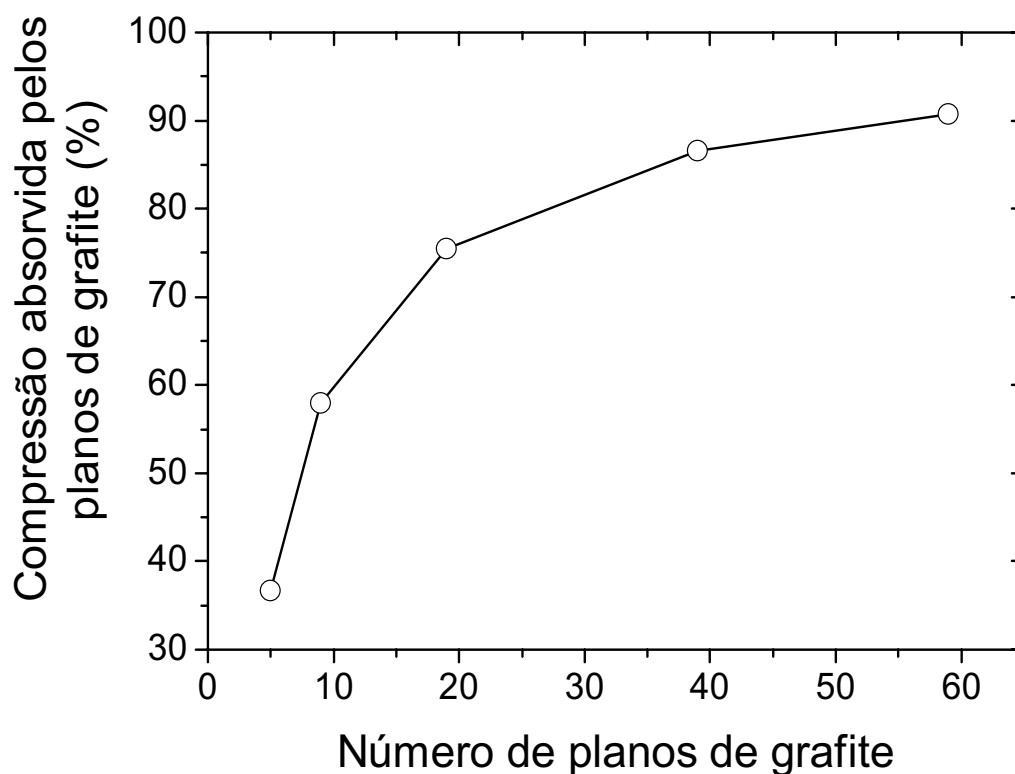


Figura 8.5: Compressão percentual absorvida pelos planos de grafite em função do número de planos de grafite. Nesta simulação consideramos uma célula unitária com uma monocamada de  $C_{60}$  entre números variados de planos de grafite. E todos os casos estudados nós comprimimos o eixo  $c$  (parâmetro  $c$  da célula unitária) de 5%, perpendicularmente aos planos de grafite e à monocamada de  $C_{60}$ . Conforme aumenta o número de planos de grafite estes absorvem quase que totalmente a deformação induzida pela compressão mecânica.

sobre grafite.

## 8.4 Conclusões

Com o uso de simulações de dinâmica molecular clássica para o estudo dos nanorolamentos de  $C_{60}$ , nos obtemos um *stacking* AB frustrado para as moléculas de  $C_{60}$  formando uma monocamada sobre a superfície do grafite como a configuração mais estável do ponto de vista energético. Entretanto, o movimento dos *flakes* de grafite sobre a monocamada de  $C_{60}$  (depositada sobre a superfície do grafite), não corresponde ao movimento rotacional e translacional, em que os anéis hexagonais do  $C_{60}$  sempre mantém o *stacking* AB com a superfície de grafite, como proposto por Miura *et.al.* [114]. Utilizando os aspectos energéticos gerados pelo *stacking* frustrado nós explicamos as principais características experimentais observadas (diagramas de força, comensurabilidade, dependência da força de atrito em relação à compressão axial aplicada) sem a necessidade de movimentos complexos (rotacionais e translacionais mencionados anteriormente) do  $C_{60}$ . O ultra-baixo atrito observado entre o  $C_{60}$  e o grafite deve-se à diminuição da interação de van der Waals entre a monocamada de  $C_{60}$  e o grafite, como também ao movimento característico dos *flakes* de grafite sobre a monocamada de  $C_{60}$ .

# Referências Bibliográficas

- [1] W. A. Little, *Phys. Rev.* **A134**, 1416 (1964).
- [2] J. Firedel e D. Jérôme, *Contemp. Phys.* **23**, 583 (1984).
- [3] T. J. Skotheim (ed.), *Handbook of Conducting Polymers*, vols. 1 e 2, Marcel Dekker, New York, (1986).
- [4] H. Shirakawa, E. J. Jovi, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang e A. J. Heeger, *J. Amer. Che. Soc.* **99**, 578 (1977).
- [5] H. A. Mizes e E. M. Conwell, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1505 (1993).
- [6] Veja por exemplo, *Proceedings of the International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals*, *Synth.Met.* **119-121**,1-1905 (2001).
- [7] D. Braun, *Materialstoday* edição de junho, 32 (2002).
- [8] T. Kobayashi, H. Yonegama, H. Tamura, *J. Electroanal. Chem.* **161**, 419 (1984).
- [9] D. Jérôme, K. Bechgaard, *Nature* **410**, 162 (2001).
- [10] A. J. Heeger, D. Moses, M. Sinclair, *Synth. Met.* **15**, 95 (1986).
- [11] H. S. Nalwa (ed.), *Handbook of Organic conductive Molecules and Polymers*, John Wiley & Sons, Chichester – England (1997), pg 470 Vol. 2.
- [12] T. Alfrey Jr., J. J. Bohrer e H. Mark, *Copolymerization*, Interscience Publishers, New York (1952).
- [13] D. S. Galvão, D. A. dos Santos, B. Laks, C. P. de Melo e M. J. Caldas, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 786 (1989); **65**, 526 (1990).
- [14] P. A. Schulz, D. S. Galvão e M. J. Caldas, *Phys. Rev.* **B44**, 6073 (1991).

- [15] N. F. Mott e E. A. Davies, *Electronic Process in Non-Crystalline Materials*, Claredon, Oxford, (1972) pg. 32.
- [16] H. L. Wu e P. Philips, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1366 (1991).
- [17] F. C. Lavarda, D. S. Galvão e B. Laks, *Phys. Rev.* **B45**, 3107 (1992).
- [18] F. C. Lavarda, M. C. dos Santos, D. S. Galvão e B. Laks, *Phys. Rev.* **B49**, 979 (1994).
- [19] F. C. Lavarda, M. C. dos Santos, D. S. Galvão e B. Laks, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1267 (1994).
- [20] R. Giro, M. Cyrillo, D. S. Galvão, *Chem. Phys. Lett.* **366**, 170 (2002).
- [21] P. Dean, J. L. Martin, *Proc. Roy. Soc.* **A259**, 409 (1960).
- [22] J. Ladik, M. Seel, P. Otto and A.K. Bakhshi, *Chem. Phys.* **108**, 203 (1986).
- [23] D. E. Goldberg, *Genetic Algorithms in Search, Optimization and Machine Learning*, New York - Addison-Wesley Public Company (1989).
- [24] J. Holland, *Adaptation in Natural and Artificial Systems*, The University of Michigan Press, Ann Arbor (1975).
- [25] S. Forrest, *Science* **261**, 872 (1993).
- [26] A. Prugelbennett e J. L. Shapiro, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1305 (1994).
- [27] D. M. Deaven e K. M. Ho, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 288 (1995).
- [28] J. P. K. Doye e D. J. Wales, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1357 (1998).
- [29] J. Houdayer e O. C. Martin, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1030 (1999).
- [30] I. Rata, A. A. Shvartsburg, M. Horoi, T. Frauenheim, K. W. M. Siu, K. A. Jackson, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 546 (2000).
- [31] C. Lopez, A. Alvarez, E. Hernandez-Garcia, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2300 (2000).
- [32] B. L. Wang, S. Y. Yin, G. H. Wang, A. Buldum, J. J. Zhao, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2046 (2001).
- [33] A. Streitwieser Jr., *Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York (1961).
- [34] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Sawders College Publishing, New York (1976) pg 175.

- [35] P. Dean, *Proc. Roy. Soc.* **A254**, 507 (1960); **A259**, 409, (1960); **A260**, 263 (1961); P. Dean, *Rev. Mod. Phys.* **44**, 127 (1972).
- [36] R. L. Haupt and S. E. Haupt, *Practical Genetic Algorithms*, John Wiley & Sons, Inc., New York (1998).
- [37] M. Mitchell, *An Introduction to Genetic Algorithms*, Cambridge, MIT Press (1996).
- [38] R. G. Bell, P. Dean, D. C. Hibbins-Butler, *J. Phys.* **3**, 2111 (1970).
- [39] P. Dean, *Rev. Mod. Phys.* **44**, 122 (1972).
- [40] D. S. Galvão, D. A. dos Santos, B. Laks, C. P. de Melo, and M. J. Caldas, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 786 (1989).
- [41] F. C. Lavarda, M. C. dos Santos, D. S. Galvão, and B. Laks, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1267 (1994).
- [42] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling and b. P. Flannery, *Numerical Recipes in Fortran: The Art of Scientific Computing*, Vol.1, 2nd edition - Cambridge University Press, p.271, Cambridge (1992).
- [43] Aspectos gerais sobre a área de polímeros condutores veja por exemplo: *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, vols. 1-3, edited by H. S. Nalva, John Wiley & Sons Ltd., New York (1997).
- [44] H. Shirakawa, E. J. Jovi, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, and A. J. Heeger, *J. Amer. Chem. Soc.* **99**, 578 (1977).
- [45] A. G. MacDiarmid. J. C. Chiang, A. F. Richter, and A. J. Epstein, *Synth. Met.* **18**, 285 (1987).
- [46] S. Stafström, J. L. Brédas, A. J. Epstein, H. S. Woo, D. B. Tanner, W. S. Huang, and A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1464 (1987).
- [47] H. Y. Choi and E. J. Mele, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 2188 (1987).
- [48] M.G. Roe, J. M. Ginder, P. E. Wigen, A. J. Epstein, M. Angelopoulos, e A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 2789 (1988).
- [49] W. P. Su and A. J. Epstein, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1497 (1993).
- [50] S. M. Long, Y. Sun, A. G. MacDiarmid, and A. J. Epstein, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3210 (1994).

- [51] F. L. Pratt, S. J. Blundell, W. Hayes, K. Nagamine, K. Ishida, e A. P. Monkman, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2855 (1997).
- [52] W. Fontana and P. Schuster, *Science* **280**, 1451 (1998).
- [53] E. Van Nimwegen, J. P. Crutchfield, M. Mitchell, *Theor. Comp. Sc.* **229**, 144 (1999).
- [54] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **109**, 1492 (1958).
- [55] P. Phillips, H. -L. Wu, *Science* **252**, 1805 (1991) e referências citadas neste artigo.
- [56] H. -L. Wu, P. Phillips, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1366 (1991).
- [57] B. Laks, D. S. Galvão, *Phys Rev. B* **56**, 967 (1997).
- [58] L. Freund, W. Heitz, *Makromol. Chem.* **191**, 815 (1990).
- [59] R. B. Seymour, G. S. Kirshenbaum, *High Performance Polymers: Their Origin and Development*, Elsevier, New York, (1986).
- [60] J. E. Frommer, R. L. Elsenbaun, R. R. Chance, *ACS Symp. Ser.* **242**, 447 (1984).
- [61] E. M. Geniès, A. Boyle, M. Lapkowski, C. Tsintavis, *Synth. Met.* **36**, 139 (1990).
- [62] W. R. Salaneck, I. Lundström, T. Hjertberg, C. B. Duke, E. Cowell, A. Paton, A. G. MacDiarmid, N. L. D. Somasiri, W. S. Huang, A. F. Richter, *Synth. Met.* **18**, 291 (1987).
- [63] L. X. Wang, T. Soczka-Guth, E. Havinga, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Edit. Engl.* **35**, 1495 (1996).
- [64] Y. H. Tak, H. Bässler, J. Leuninger, K. Müllen, *J. Phys. Chem. B* **102**, 4887 (1998).
- [65] J. Leuninger, C. Wang, T. Soczka-Guth, V. Enkelmann, T. Pakula, K. Müllen, *Macromolecules* **31**, 1720 (1998).
- [66] D. S. Saxon, R. A. Rutner, *Philips Res. Rep.* **4**, 81 (1949); J. M. Luttinger, *Philips Res. Rep.* **6** 1951, 303 (1951).
- [67] B. Y. Tong, *Phys. Rev.* **175**, 710 (1968); B. Y. Tong, S. Y. Tong, *Phys. Rev.* **180**, 739 (1969).
- [68] D. S. Galvão, D. A. dos Santos, B. Laks, C. P. de Melo, M. J. Caldas, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 786 (1989).



- [69] H. Shirakawa, C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1098 (1977).
- [70] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature* **347**, 539 (1990).
- [71] G. Grem, G. Leditzky, B. Ulrich, G. Leising, *Adv. Mater.* **4**, 36 (1992).
- [72] 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. Bredas, M. Logdlund, W. R. Salaneck, *Nature* **397**, 121 (1999).
- [73] H. S. Nalwa, *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, John Wiley & Sons – New York, Vol. 2, (1997) pag. 248.
- [74] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebish, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 3902 (1985).
- [75] J. J. P. Stewart, *J. Comp. Chem.* **10**, 209 (1989); MOPAC program, version 6.0, Quantum Chemistry Exchange Program No. 455.
- [76] J. Ridley, M. C. Zerner, *Theor. Chim. Acta*, **42**, 223 (1976).
- [77] W. D. Edwards, M. C. Zerner, *Theor. Chim. Acta*, **72**, 347 (1987).
- [78] M. Cyrillo, D. S. Galvão, *EPA Newsletter* **67**, 31 (1999)  
<http://www.unicamp.br/gsonm/chem2pac>
- [79] <http://www.wavefun.com>
- [80] R. B. Capaz, M. J. Caldas, *J. Molec. Struct. (Theochem)*, **464** 31 (1999).
- [81] D. Chen, M. J. Winokur, M. A. Masse, F. E. Karasz, *J. Polym. Sci. B. Polym. Phys.*, **30** 11 (1992).
- [82] Y. Cão, P. Smith, *Synth. Met.* **69**, 191 (1995).
- [83] A. G. MacDiarmid, A. J. Epsteins, *Synth. Met.* **69**, 85 (1995).
- [84] G. Gustafsson, *et al.*, *Nature* **357**, 477 (1992).
- [85] Y. Yang, A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 1245 (1994).

- [86] Y. Yang, *et al.*, *J. Appl. Phys.* **77**, 694 (1995).
- [87] M. E. Vaschetto, A. P. Monkman, M. Springborg, *J. Molec. Struct. (Theochem)* **468**, 181 (1999).
- [88] Z. T. de Oliveira, M. C. dos Santos, *Chem. Phys.* **260**, 95 (2000).
- [89] C. M. Mikulski, P. J. Russo, M. S. Saran, A. G. MacDiarmid, A. F. Garito e A. J. Heeger, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 6358 (1975).
- [90] V. V. Walatka, M. M. Labes, J. H. Perlstein, *Phys. Rev. Lett.* **34**, 577 (1984).
- [91] M. Kertsz, Y. S. Lee, J. J. P. Stewart, *Int. J. Quantum Chem.* **25**, 305 (1989).
- [92] M. Baurgarten, *et. al.*, *Synth. Met.* **47**, 21 (1992).
- [93] N. Tyutyulkov, *et al.*, *Synth. Met.* **53**, 205 (1993).
- [94] P. M. Viruela, R. Viruela, E. Ortí, *Synth. Met.* **69**, 705 (1995).
- [95] K. Tanaka e T. Yamabe, *Makromol. Chem. Suppl.* **14**, 45 (1985).
- [96] K. Tanaka, K. Ueda, T. Koike, M. Ando, T. Yamabe, *Phys. Rev. B* **32**, 4279 (1985).
- [97] K. Tanaka, S. Yamanaka, K. Ueda, S. Takeda, T. Yamabe, *Synth. Met.* **20**, 333 (1987).
- [98] S. Yamanaka, T. Inoue, T. Aoyagi, T. Komatsu, *Synth. Met.* **46**, 221 (1992).
- [99] P. W. Atkins, *Quanta – A Handbook of Concepts*, Oxford University Press (1991).
- [100] Jahn and Teller, *Proc. Roy. Soc.* **A161**, 220 (1937).
- [101] Sobre a metodologia Hartree-Fock veja por exemplo: W. J. Hehre, L. Radom, P. V. R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, Nwe York (1986).
- [102] Sobre a base 6-31G veja: W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **56**, 2257 (1972).
- [103] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [104] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [105] T. A. Halgren, *J. Computational Chem.* **17**, 490 (1996).
- [106] S. Granick, *MRS Bull.* **16**, 33 (1991).

- [107] *Handbook of Micro/Nanotribology*, (ed. B. Bhushan) (CRC, Boca Raton, Florida, 1995).
- [108] H. Hirano, K. Shinjo, R. Kaneko, e Y. Murata, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2642 (1991).
- [109] P. E. Sheehan e C. M. Lieber, *Science* **272**, 1158 (1996).
- [110] G. He, M. H. Muser, e M.O. Robbins, *Science* **284**, 1650 (1999).
- [111] B. Bhushan , J. N. Israelachvilli, U. Landman, *Nature (London)* **374**, 607 (1995).
- [112] G. Binnig, C. f. Quate, Ch. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930 (1986).
- [113] C. M. Mate, G. M. McClelland, R. Erlandsson, S. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1942 (1987)
- [114] K. Miura, S. Kamaya, N. Sasaki, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 055509 (2003).
- [115] B. Bhushan, B. K. Gupta, G. W. Van Cleef, G. Capp, J. V. Coe, *Tribol. Trans.* **4**, 573 (1993).
- [116] R. Lüthli, E. Meyer, H. Haefke, L. Howald, W. Gutmannsbauer, H. –L. Güntherodt, *Science* **266**, 1979 (1994).
- [117] R. Lüthli, E. Meyer, H. Haefke, L. Howald, W. Gutmannsbauer, M. Gugglsberg, M. Bammerlin, H. –L. Güntherodt, *Surf.Sci.* **338**, 247 (1995).
- [118] UNIVERSAL1.02 – Campo de forças molecular da Accelrys®Inc. como parte integrante dos pacotes computacionais Materials Studio e Cerius2: <http://www.accelrys.com>
- [119] A. K. Rappé, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard, W. M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10024-10035 (1992).
- [120] R. H. Baughman, D. S. Galvão, *Nature (London)* **365**, 735 (1993).
- [121] S. B. Legoas, V. R. Coluci, S. F. Braga, P. Z. Coura, S. O. Dantas, D. S. Galvão, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 055504 (2003).
- [122] P. A. Gravi, M. Devel, Ph. Lambin, S. Bouju, Ch. Girard, A. A. Lucas, *Phys. Rev. B* **53**, 1622 (1996).
- [123] S. Okita, K. Miura, *Nano Lett.* **1**, 101 (2001).
- [124] B. Bhushan, J. Ruan, B. K. Gupta, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **26**, 1319 (1993).

# Lista de Figuras

2.1	Fluxograma do micro algoritmo genético ( $\mu$ GA) utilizado neste trabalho. . . . .	11
2.2	Representação dos cromossomos como <i>bit-strings</i> para ligas binárias até ligas quaternárias e seu significado em representação decimal como concentração percentual de cada tipo de unidade monomérica. . . . .	13
2.3	Representação esquemática do processo de obtenção da função avaliadora ( <i>fitness function</i> - $f(x)$ ). Veja discussão no texto. . . . .	15
2.4	Possíveis unidades monoméricas que compõem as cadeias das polianilinas como um exemplo ilustrativo. . . . .	15
2.5	Comportamento da função avaliadora $f(x)$ em função do <i>gap</i> . $f(x)$ foi definida para que o GA encontre estruturas com valor de <i>gap</i> específico (valor de $gap = \varphi$ ). . . . .	17
3.1	Possíveis unidades monoméricas que compõem as cadeias das polianilinas. . . . .	20
3.2	Densidade de estados para a liga $A_{50}B_{20}C_{30}$ em diferentes configurações : em (a) uma única ilha de 30 unidades C no centro da cadeia; em (b) ilhas com no máximo 5 unidades C distribuídas aleatoriamente; em (c) cadeia sem ilhas de unidades C, ou seja sem que haja duas ou mais unidades C consecutivas na cadeia e distribuídas aleatoriamente e em (d) cadeia gerada aleatoriamente sem restrições. Como podemos observar a configuração da cadeia não afeta a densidade de estados. . . . .	24
3.3	Expansão dos coeficientes ao quadrado do último orbital ocupado para a liga $A_{50}B_{20}C_{30}$ em diferentes configurações: em (a) uma única ilha de 30 unidades C no centro da cadeia; em (b) ilhas com no máximo 5 unidades C distribuídas aleatoriamente; em (c) cadeia sem ilhas de unidades C, ou seja sem que haja duas ou mais unidades C consecutivas na cadeia e distribuídas aleatoriamente e em (d) cadeia gerada aleatoriamente sem restrições, caso mais geral possível considerado em todas as simulações seguintes deste trabalho. . . . .	25
3.4	$f(x)$ em função da concentração de unidades C. Maiores detalhes no texto. . . . .	26

3.5	Média do <i>fitness</i> $\langle f(x) \rangle$ (linha contínua) e o melhor <i>fitness</i> (em tracejado) em função do número de gerações para a liga $A_{50}B_{50-x}C_x$ . . . . .	27
3.6	Representação 3D do espaço de fases para as ligas ternárias. Os pontos em preto representam os valores (em concentração relativa) dos cromossomos gerados pelo GA. . . . .	28
3.7	Média do <i>fitness</i> $\langle f(x) \rangle$ (linha contínua) e o melhor <i>fitness</i> (linha tracejada) em função do número de gerações para a liga ternária $A_{q1}B_{q2}C_{100-q1-q2}$ . . . . .	29
3.8	(a) Densidade de estados eletrônicos para a solução proposta pelo GA (liga $A_{77}B_5C_{18}$ ). A seta indica a posição do nível de Fermi (HOMO); (b) Coeficientes ao quadrado do correspondente HOMO. Na parte superior da figura (b) apresentamos a configuração da cadeia em termos das unidades monoméricas A, B e C . . . . .	30
4.1	Monômeros (a) da polianilina (PANI) na forma leucoesmeraldina; (b) polifenileno-sulfeto (PPS) e em (c) polifenileno sulfeto-fenilenoamina (PPSA) . . . . .	33
4.2	Possíveis unidades monoméricas que podem formar as cadeias poliméricas do copolímeros de PPS com PANI. . . . .	34
4.3	Média do <i>fitness</i> e melhor <i>fitness</i> da população (5 indivíduos) para a liga ternária $A_xB_yC_{100-x-y}$ . Os números indicados acima de cada platô da curva do melhor <i>fitness</i> indicam os estágios de evolução da população. . . . .	38
4.4	Visualização tridimensional do espaço de fases. Os pontos em preto representam os valores dos cromossomos gerados pelo GA para a liga $A_xB_yC_{100-x-y}$ . . . . .	38
4.5	A introdução de unidades D e E na liga $A_{33}B_{33}C_{34}$ cria estados dentro do gap, diminuindo o gap da liga $A_{33}B_{33}C_{34}$ para aproximadamente $0,4\beta$ (região do infravermelho próximo). A introdução de unidades F faz a liga $A_{33}B_{33}C_{34}$ ter banda de valência semipreenchida. . . . .	40
4.6	(a) Densidade de estados para a solução proposta pelo GA. A seta indica a posição do nível de Fermi; (b) coeficientes ao quadrado do correspondente HOMO. Na parte inferior indicamos a composição da cadeia em termos das unidades A, C e F. . . . .	43
4.7	(a) e (b), Densidade de estados para a solução proposta pelo GA ( $A_7B_5C_1D_{30}F_{57}$ na geração 74 e $A_1D_{45}F_{54}$ na geração 328). As setas indicam a posição do nível de Fermi; (c) e (d), coeficientes ao quadrado do correspondente HOMO. Na parte inferior indicamos a composição da cadeia em termos das unidades A, B, C, D e F. . . . .	45
5.1	Representação esquemática de parte da cadeia do PPP e do PPV. . . . .	48
5.2	Gráfico relacionando o gap em função da concentração de PPV nas cadeias de PPP obtido através do método da busca sistemática, variando-se a concentração de PPV de 0 a 100% em passos de 1%. . . . .	52

5.3	Configuração de dímeros de PPP e PPV mostrando os respectivos ângulos de torção girados no cálculo da barreira de torção. . . . .	53
5.4	Curva de barreira de torção para o PPP e PPV calculadas utilizando-se os métodos semi-empíricos AM1 e PM3. . . . .	54
5.5	Superfícies de energia (calor de formação) em função dos ângulos diedrais do PPP (3 anéis) e PPV (2 anéis) calculadas com os métodos semi-empíricos AM1 e PM3. Apesar de nosso cálculo ser feito para os ângulos de torção de 0 a 360°, nos gráficos mostramos somente o intervalo de 0 a 180°, devido ao intervalo restante ser completamente simétrico, podendo desta forma mostrar mais detalhes da superfície. . . . .	55
5.6	Representação esquemática da estrutura ABA com os respectivos eixos de rotações dos anéis benzenóides indicados pelas setas. Este critério, como exemplificado nesta figura, foi seguido para as buscas conformacionais das demais estruturas. . . . .	56
5.7	Conformações com mínimo de energia obtidas através da busca conformacional realizadas nas estruturas AAAA, BBB, ABA e BABA estudadas. . . . .	57
5.8	Espectros de absorção simulados com o método ZINDO/S-CI para as estruturas da Tabela 5.3 . . . . .	61
6.1	Representação esquemática dos diferentes tipos de unidades monoméricas que constituem as cadeias de copolímeros formados pela combinação de PPV com PANI. . . . .	64
6.2	(a) Densidade de estados eletrônicos para a melhor liga ternária proposta como solução pelo GA. A seta indica a posição do nível de Fermi; (b) coeficientes ao quadrado do correspondente HOMO. Na parte superior da 6.2 (b) indicamos a composição da cadeia em termos das unidades monoméricas C e E. . . . .	69
6.3	(a) Representação tridimensional do espaço de fases (plano representado pelas linhas pretas e verdes) com os respectivos valores percentuais dos cromossomos gerados pelo GA (pontos em preto) na simulação da busca das concentrações $x$ e $y$ para a liga $C_{100-x-y}D_xE_y$ que produza uma estrutura com <i>gap</i> nulo e menor IPN (HOMO mais delocalizado possível sobre a cadeia); e (b) histograma das concentrações de cada unidade monomérica gerado pelo GA. . . . .	71
6.4	Média do fitness $\langle f(x) \rangle$ (curva contínua) e melhor fitness (curva em tracejado) em função das gerações do GA. O gráfico maior na parte inferior da figura é uma ampliação da área delimitada pelo retângulo dentro do gráfico menor na parte superior da figura. . . . .	72

6.5	a) Densidade de estados eletrônicos para a melhor liga quaternária proposta como solução pelo GA (C <sub>41</sub> E <sub>59</sub> ). A seta indica a posição do nível de Fermi; (b) coeficientes ao quadrado do correspondente HOMO. Na parte inferior da Figura 6.5 (b) indicamos a composição da cadeia em termos das unidades monoméricas C e E. . . . .	74
6.6	Densidade de estados para as ligas obtidas através do GA na otimização da concentração relativa que produz estruturas com determinado valor de <i>gap</i> (referentes à Tabela 6.6). As setas com as letras H e L indicam a posição do HOMO ( <i>highest occupied molecular orbital</i> ) e LUMO ( <i>lowest unoccupied molecular orbital</i> ). . . . .	77
6.7	Curva de barreira de torção para a PANI e PPV (estruturas com 2 anéis) calculadas utilizando-se os métodos semi-empíricos AM1 e PM3. . . . .	79
6.8	Representação esquemática da PANI e PPV. As setas indicam os diedros analisados na busca conformacional. Para a PANI nós giramos os diedros indicados pelas setas em torno da ligação entre o carbono e nitrogênio do anel central. Para o PPV nós giramos os diedros em torno da ligação C6-C7 e C8-C9. . . . .	79
6.9	Confórmeros de menor energia obtidos através da busca conformacional para as estruturas: (a) AAAA; (b) AEAA e (c) EAEA. . . . .	81
6.10	Espectros de absorção simulados com o ZINDO/S-CI para as ligas apresentadas na Tabela 6.7 . . . . .	84
6.11	Espectros de absorção Vis-UV simulados com o ZINDO/S-CI para os oligômeros apresentados na Tabela 6.8 . . . . .	86
6.12	Representação tridimensional do HOMO ( <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> ) para as estruturas apresentadas na Tabela 6.8. Resultados obtidos de cálculos com o AM1. . . . .	87
7.1	Representação esquemática de parte da cadeia unidimensional do poliparafenileno (PPP). . . . .	91
7.2	Representação esquemática das diferentes formas de diboranas consideradas neste trabalho. . . . .	91
7.3	Curva de densidade de estados eletrônicos (elétrons $\pi$ ) para os homopolímeros: 1,4diborana, 2,3diborana e 2,6diborana (unidades A, B e C respectivamente – vide Figura 7.2). As setas indicam a posição do último orbital molecular ocupado HOMO. Pelo método de Hückel acoplado ao NFC a 2,6diborana é uma candidata a apresentar condutividade intrínseca. . . . .	96

7.4	(a) Densidade de estados para a solução proposta pelo GA para as ligas binárias de diboranas. A seta indica a posição do HOMO (highest occupied molecular orbital); (b) coeficientes ao quadrado do respectivo HOMO. Na parte superior da Figura 7.4 (b) indicamos a composição da cadeia em termos das unidades monoméricas A e C.	97
7.5	(a) Densidade de estados para a solução proposta pelo GA para as ligas ternárias de diboranas ( $A_xB_yC_{100-x-y}$ ). A seta indica a posição do HOMO (highest occupied molecular orbital); (b) coeficientes ao quadrado do respectivo HOMO. Na parte inferior de (b) indicamos a composição da cadeia em termos das unidades monoméricas A, B e C.	98
7.6	Numeração usada nas moléculas de diboranas	99
7.7	Curvas de barreira de torção para a 1,4diborana (unidade A) com 2 anéis. Para os métodos semi-empíricos AM1 e PM3, para cada conformero gerado fez-se uma completa otimização de geometria fixando-se somente os ângulos de torção. Para os métodos HF/6-31G** e B3LYP/LACVP** fez-se cálculo 1SCF devido ao custo computacional.	101
7.8	Curvas de barreira de torção para a 2,3diborana (unidade B) com 2 anéis. Para os métodos semi-empíricos AM1 e PM3, cada conformero gerado fez-se uma completa otimização de geometria fixando-se somente os ângulos de torção. Para os métodos HF/6-31G** e B3LYP/LACVP** fez-se cálculo 1SCF devido ao custo computacional.	102
7.9	Configuração alternada para o dímero da 2,3diborana	103
7.10	Curvas de barreira de torção para a 2,6diborana (unidade C) com 2 anéis. Para os métodos semi-empíricos AM1 e PM3, cada conformero gerado fez-se uma completa otimização de geometria fixando-se somente os ângulos de torção. Para os métodos HF/6-31G** e B3LYP/LACVP** fez-se cálculo 1SCF devido ao custo computacional.	103
7.11	Conformações de menor energia obtidas através da busca conformacional feita com os métodos AM1 e PM3 para as diferentes formas de diboranas estudadas. As letras AAAA, BBBB, CCCC e ABCA indicam a composição da cadeia em termos das unidades monoméricas A, B e C (vide Figura 7.2).	106
8.1	Configuração de equilíbrio para o $C_{60}$ depositado sobre um plano de grafite. (a) Molécula de $C_{60}$ isolada formando stacking AB com o grafite. (b) Uma monocamada de $C_{60}$ formando stacking AB frustrado com o plano de grafite.	113
8.2	Configuração de equilíbrio para três moléculas de acenos ao redor de uma molécula de $C_{60}$ . A configuração mais estável é aquela com stacking AB entre os acenos e a molécula de $C_{60}$ .	114



- 8.3 – Representação tridimensional de uma monocamada de  $C_{60}$  depositada sobre uma superfície de grafite. As moléculas de  $C_{60}$  apresentam um arranjo com stacking AB frustrado. As setas indicam as principais direções de simetria do plano de grafite. . . 115
- 8.4 Gráfico da força que age sobre os flakes (pedaços de grafite) nas direções  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$  e  $\langle 11\bar{2} \rangle$ . No quadro à esquerda dentro do gráfico indicamos as principais direções de simetria de uma monocamada de  $C_{60}$  sobre grafite. Estas direções correspondem às linhas de deslocamento dos flakes de grafite sobre os quais mapeamos a força. . . . 117
- 8.5 Compressão percentual absorvida pelos planos de grafite em função do número de planos de grafite. Nesta simulação consideramos uma célula unitária com uma monocamada de  $C_{60}$  entre números variados de planos de grafite. E todos os casos estudados nós comprimimos o eixo  $c$  (parâmetro  $c$  da célula unitária) de 5%, perpendicularmente aos planos de grafite e à monocamada de  $C_{60}$ . Conforme aumenta o número de planos de grafite estes absorvem quase que totalmente a deformação induzida pela compressão mecânica. . . . . 118

# Lista de Tabelas

3.1	Parâmetros de Hückel para as PANIs, em unidades de $\beta_0 = 2,5$ eV, obtidos da parametrização de Streitwieser [33]. . . . .	21
3.2	Possíveis definições da função avaliadora $f(x)$ e as respectivas soluções encontradas pelo GA. . . . .	22
4.1	Parâmetros de Hückel para as PANIs, PPS e PPSA em unidades de $\beta = 2,5$ eV. . .	35
4.2	Resultados obtidos utilizando o método da busca sistemática e o GA. $\beta=2,5$ eV. . .	37
4.3	Resultados obtidos pelo GA nas simulações para as ligas ternárias. GA otimizou as concentrações $x$ e $y$ para que encontre estruturas com valor específico de $gap$ (neste caso escolhemos o $gap = 0,95\beta$ que corresponde a região do verde no espectro do visível). $\beta = 2,5$ eV. . . . .	39
4.4	Melhores ligas poliméricas encontradas em cada um dos platôs de evolução durante a simulação do GA, na otimização da concentração relativa $x$ , $y$ , $z$ e $w$ da liga quaternária $A_xB_yC_zD_wF_{100-x-y-z-w}$ com a finalidade de se encontrar estruturas com $gap$ zero e menor IPN. . . . .	44
5.1	Parâmetros de Hückel para os copolímeros de PPP com PPV, em unidades de $\beta_0=2,5$ eV	49
5.2	Ligas de PPP com PPV obtidas através da busca sistemática utilizando-se o método de Hückel. Na última coluna da tabela apresentamos as ligas encontradas classificadas segundo um critério que se ajuste aos valores experimentais de eletroluminescência para os homopolímeros . . . . .	51
5.3	Simulação do espectro de absorção para estruturas neutras (ligas binárias) selecionadas pelo método da busca sistemática . . . . .	59
6.1	Parâmetros de Hückel para os copolímeros de PPV com PANI, em unidades de $\beta_0 = 2,5$ eV. . . . .	66

6.2	Resultados obtidos através da método da busca sistemática e confrontados com as simulações feitas com o algoritmo genético (GA) para a otimização da concentração $x$ de ligas que apresentem um determinado valor de <i>gap</i> $\varphi$ ou que apresentem <i>gap</i> nulo e menor IPN. . . . .	68
6.3	Resultados obtidos pelo GA na otimização das concentrações $x$ e $y$ de ligas ternárias que produzam estruturas com <i>gap</i> nulo e menor IPN possível. O IPN mede o grau de delocalização do HOMO. . . . .	70
6.4	Resultados obtidos pelo GA na otimização das concentrações $x$ , $y$ , $z$ e $w$ de ligas quaternárias que produzam estruturas com <i>gap</i> nulo e menor IPN possível. O IPN mede o grau de delocalização do HOMO. . . . .	73
6.5	Resultados encontrados pelo GA na otimização das concentrações $x$ , $y$ e $z$ da liga quaternária $A_{100-x-y-z}B_xD_yE_z$ com a finalidade de encontrar estruturas com <i>gap</i> nas respectivas regiões do visível: vermelho, laranja, amarelo, verde, azul e violeta. .	76
6.6	Valores de <i>gap</i> reajustados das ligas obtidas pelo GA, baseados nos valores de <i>gap</i> experimentais dos homopolímeros $A_{100}$ e $E_{100}$ . . . . .	76
6.7	Resultados obtidos do cálculo de espectro de absorção usando o método ZINDO/S-CI para as ligas apresentadas na Tabela 6.6, como possíveis candidatas a apresentarem valores de <i>gap</i> intermediários aos homopolímeros. Na penúltima e última colunas apresentamos os valores obtidos através do algoritmo genético (GA) e os valores ajustados com os dados experimentais de <i>gap</i> obtidos para os homopolímeros, respectivamente - valores da Tabela 6.6 para efeito de comparação. . . . .	82
6.8	Resultados obtidos do cálculo de espectro de absorção usando o método ZINDO/S-CI para as ligas encontradas pelo GA que apresentam transição isolante metal. . . . .	85
7.1	Parâmetros de Hückel para as diboranas, em unidades de $\beta_0 = 2,5$ eV. . . . .	93
7.2	Comparação entre os comprimentos de ligação e os ângulos entre as ligações obtidos por cálculos semi-empíricos e ab-initio. . . . .	100
7.3	Ângulos de torção obtidos para as diferentes estruturas de diboranas na busca conformacional feita com os métodos AM1 e PM3. . . . .	105
7.4	Valores de Calor de Formação obtidos para as diferentes formas de diboranas calculados com as metodologias AM1, PM3, HF/6-31G*, HF/6-31G** e B3LYP/LACVP**, impondo ou não simetria no sistema para o estudo da distorção pseudo Jahn-Teller. Para os sistemas com simetria consideramos do grupo pontual C2 e sem simetria C1.	108

## Apêndice A

# Produção Científica

### Trabalhos apresentados em eventos científicos

- 1.) XII Simpósio Brasileiro de Química Teórica - XII SBQT - realizado de 23 a 26 de Novembro de 2003 no Hotel Glória- Caxambú - MG. Trabalhos apresentados (pôster): *i.) Band Gap Engineering for poly(p-phenylene) and poly(p-phenylenevinylene) copolymers using tight-binding approach; ii.) Molecular dynamics simulations of C<sub>60</sub> nanobearings.*
- 2.) XXVI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada - realizado de 6 a 10 de Maio de 2003 no Hotel Glória - Caxambú - MG. Trabalho apresentado (pôster): *Effect of Gas Exposition and Light Irradiation on the Optical Properties of Rhodium Phtalocyanine Films.*
- 3.) II Encontro do Instituto Multidisciplinar de Materiais Poliméricos - IMMP - realizado no Centro de Convenções do Hotel Estância Atibainha, Nazaré Paulista - SP de 13 a 17 de Abril de 2003. Trabalho apresentado (pôster): *Using Artificial Intelligence Methods to Design New Conducting Polymers.*
- 4.) XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais CBECIMAT - realizado em Natal - RN de 09 a 13 de Novembro de 2002. Trabalho apresentado (pôster): *Using Artificial Intelligence Methods to Design New Conducting Polymers.*
- 5.) 1º Workshop Internacional sobre células de combustíveis - realizado no dia 31 de Outubro de 2002 no Centro de Convenções da UNICAMP, Campinas - SP.
- 6.) Escola de Modelagem Molecular em Sistemas Biológicos - realizado de 12 a 17 de Agosto de 2002 no Laboratório Nacional de Computação Científica - LNCC/MCT em Petrópolis - RJ. Trabalho apresentado (pôster): *Semi-empirical Studies on the Electronic Structure of Polyphenylene Sulfide-*

*Phenyleneamine (PPSA) Oligomers.*

7.) VIII Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica - VIIIEBEE - realizado de 14 a 18 de Julho de 2002 no Ritz Hotel - Juiz de Fora - MG. Trabalho apresentado (pôster): *Designing Conductive Polyaniline Alloys Using Genetic Algorithms.*

8.) XI Simpósio Brasileiro de Química Teórica - XI SBQT - realizado de 18 a 21 de novembro de 2001 no Hotel Glória - Caxambú - MG. Trabalho apresentado (pôster): *Semi-empirical Studies on the Electronic Structure of Polyphenylene Sulfide-Phenyleneamine (PPSA) Oligomers.*

9.) School on Computational Physics - realizado de 20 a 24 de agosto de 2001, no Centro Internacional de Física da Matéria Condensada da Universidade de Brasília - DF. Trabalho apresentado (pôster): *Designing Conductive Polyaniline Alloys using Genetic Algorithms.*

### **Publicações em periódicos nacionais e internacionais**

1.) S. F. Braga, V. R. Coluci, S. B. Legoas, R. Giro, D. S. Galvão, R. H. Baughman, *On the structural and dynamical features of carbon nanoscrolls*, Nano Letters - *in press*.

2.) S. B. Legoas, R. Giro, D. S. Galvão, *Nanotribological aspects of C<sub>60</sub> molecular bearings*, Chemical Physics Letters **386**, 425-429 (2004).

3.) R. Giro, M. Cyrillo, D. S. Galvão, *Using Artificial Intelligence Methods to Designs New Conducting Polymers*, Materials Research **6** (4), 523-528 (2003).

4.) R. Giro, D. S. Galvão, *Semi-empirical Studies on the Electronic Structure of Polyphenylene Sulfide-Phenyleneamine (PPSA)*, International Journal of Quantum Chemistry **95**, 252-259 (2003).

5.) R. Giro, M. Cyrillo, D. S. Galvão, *Designing Conducting Polymers using Genetic Algorithms*, Chemical Physics Letters **366**, 170-175 (2002).

6.) R. Giro, M. Cyrillo, D. S. Galvão, *Designing Conducting Polymers with Genetic Algorithms*, Material Research Society Symposium Proceedings **700**, S.8.6.1-S.8.6.6 (2002).

### **Artigos submetidos à publicação**

1.) R. Giro, M. J. Caldas, D. S. Galvão, *Band Gap Engineering for poly(p-phenylene) and poly(p-phenylene vinylene) copolymers using tight-binding approach*, International Journal of Quantum Chemistry.

2.) Paulo R. A. Campos, Viviane M. de Oliveira, R. Giro, D. S. Galvão, *The emergence of prime*

*numbers as the result of evolutionary strategy*, Physical Review Letters.

3.) A. O. dos Santos, L. H. Avanci, L. P. Cardoso, R. Giro, S. B. Legoas, D. S. Galvão, J. N. Sherwood, *Hystereselike behaviour in MBANP Crystals*, Crystal Growth Design.

4.) Luciana Gaffo, Odilon D. D. Couto Jr.1, Ronaldo Giro, Maria J. S. P. Brasil, Douglas S. Galvão, Fernando Cerdeira, Osvaldo N. de Oliveira Jr, Karen Wohnrath, *Alteration in the Optical Properties of Langmuir-Blodgett Films of Rhodium Phtalocyanines Exposed to Chlorine Gas*, Solid State Communications.

## Apêndice B

# Outros trabalhos associados à tese

Nesse apêndice apresentamos outros trabalhos associados ao projeto de tese.

# On the Structural and Dynamical Features of Carbon Nanoscrolls

S. F. Braga<sup>1,\*</sup>, V. R. Coluci<sup>1,2</sup>, S. B. Legoas<sup>1</sup>, R. Giro<sup>1</sup>, D. S. Galvão<sup>1</sup>, and R. H. Baughman<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas, C.P. 6165, 13083-970 Campinas SP, Brazil and*

<sup>2</sup>*NanoTech Institute and Department of Chemistry, University of Texas, Richardson, Texas 830688*

(Dated: October 8, 2003)

Recently a new and simple chemical route for obtaining carbon structures generically named carbon nanoscrolls (CNSs) has been achieved. CNSs are pure curled carbon sheets. In this work we have investigated the structural features and stability of CNSs through molecular dynamics simulations. Our results show that the CNS formation is a self-sustained curling process when a critical overlap area is reached. Another important result from the simulations was the observation of significant geometrical changes upon charge injection (electroactuation).

PACS numbers: 61.46.+w, 81.05.Zx

Carbon-based materials present an enormous variety of forms and properties. Among these structures we can mention graphite, diamond, carbon fibers, fullerenes<sup>1</sup>, onions<sup>2</sup>, and carbon nanotubes (CNTs)<sup>3,4</sup>. Recent developments<sup>5,6</sup> in synthesis have led to a discovery of a simple, low-temperature, and efficient chemical route to a different carbon-based structures, generically named carbon nanoscrolls (CNSs)(Fig. 1). This new chemical route consists on the graphite intercalation with potassium metal followed by exfoliation with ethanol, forming a dispersion of carbon sheets. After an energy assisted process (sonication), carbon nanoscrolls are formed (see video01)<sup>7</sup>. While CNTs are pure carbon sheets in a tubular form (capped or not on their ends) CNSs are curled sheets without end caps (Fig.1).

Surprisingly, only very few studies<sup>8–12</sup> have been reported for CNSs structures. This can be explained in part by the intrinsic previous experimental difficulties in purification, isolation and characterization. The recent route, allowing an easy and efficient way of producing CNSs at room temperature, has opened new and interesting perspectives for the investigation of these materials. CNSs are remarkable structures sharing some of the structural features of CNTs and, due to the fact that surface area on both sides of the graphene sheets are in principle accessible (which does not occur for CNTs),

they can be explored for a rich variety of applications, such as hydrogen storage or energy harvesting in supercapacitors<sup>6</sup>. From a theoretical point of view only analytical studies have been reported<sup>13–15</sup>. In these pioneer works, continuum elasticity theory was applied to analyze the structural and stability aspects of the scrolls. However, important points related to geometry of relaxed scrolled structures and specific dynamic features of their formation process could not be properly addressed using continuum models.

In this work we report the first atomistic study for CNS structures. Molecular dynamics simulations have been carried out to investigate structural and dynamic features of selected CNS configurations. We have analyzed both neutral and charged structures in order to investigate the possibility of electroactuation (geometrical changes upon charge injection).

CNS structures were initially generated by curling graphene sheets in truncated Archimedean-type spiral<sup>16</sup> and labelled according to the curling angle  $\theta$  (Fig. 2). Similarly to CNT nomenclature, zigzag ( $\theta=0^\circ$ ), armchair ( $\theta=90^\circ$ ), and chiral ( $0<\theta<90^\circ$ ) names could also be used for CNSs. We restricted the investigation of the scroll formation evolution by considering initial structures of two types:  $\alpha$  (Fig. 2(b)), where there is no flat regions; and  $\beta$  (Fig. 2(c)), where curled and flat graphene regions are present. Although there are many other possible initial structures, the basic structural features can be addressed using these two types. We have investigated structures containing up to  $\sim 20000$  carbon atoms which precludes the use of quantum methods. The evolution of the scroll formation was simulated using molecular dynamics methods for different temperatures (up to 300K). In average, each simulation was carried out for a period of 50 ps, in time steps of 1 fs. Geometrical optimizations and molecular dynamics simulations were carried out using a standard molecular force field which includes van der Waals, bond stretch, bond angle, bending, electrostatic and torsional terms<sup>17</sup>. This methodology had been proved to be very effective in the study of structural and dynamical properties of carbon structures<sup>18,19</sup>.

The CNS formation can be considered as a process dominated by two major energetic contributions, an elas-

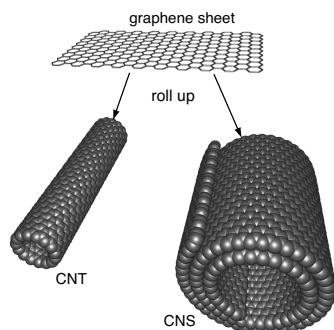


FIG. 1: Schematic view of carbon-based structures: graphene, carbon nanotube (CNT) and carbon nanoscroll (CNS).



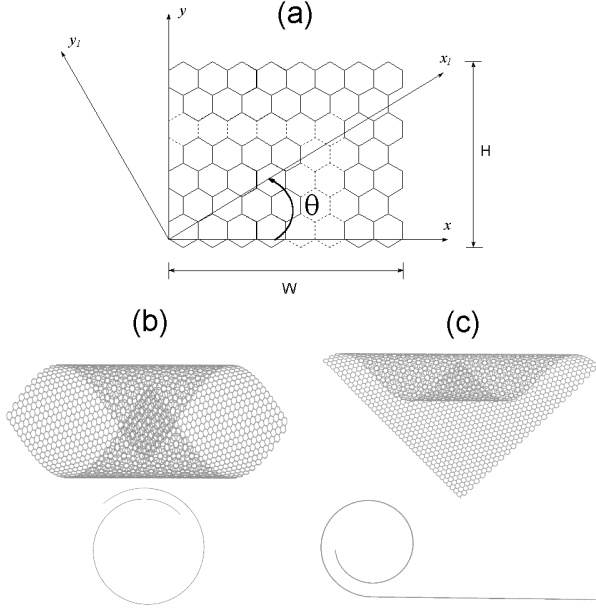


FIG. 2: (a) The uncurled honeycomb lattice of a graphene sheet (width  $W$  and height  $H$ ).  $x_1$  and  $y_1$  are the scroll axis, which are rotated by an angle  $\theta$  with respect to the reference coordinate system  $xy$ . The scroll is generated curling the sheet along the axis  $y_1$ . Examples of  $\alpha$  (b) and  $\beta$ -type (c) nanoscrolls (with  $\theta=45^\circ$ ) and their cross sections are shown.

tic one related to the geometric deformations, generated by the curling of isolated graphene sheets (causing loss of stability), and the van der Waals interactions of overlapped regions (increasing the stability).

Fig.3 shows schematically the CNS formation process. The relative energy of stabilization  $\Delta E$  (scroll energy minus the graphene layer (uncurled scroll) energy per carbon atom) of non-optimized  $\alpha$ -type Archimedean spiral scrolls in different geometrical configurations are presented. As the graphene sheet curvature increases, with no overlapping regions (configurations 1 up to 8, Fig. 3), the increase in torsion and inversion energy contributions make the rolled structure less stable in relation to the graphene sheet. This implies that the transition from graphene to these structures needs to be energy assisted (e.g., through sonication as in experimental procedures)<sup>5,6</sup>. As the rolling continues and surface overlapping regions appear (configuration 9, Fig. 3, for instance) the van der Waals contributions increase the structural stability. There is a critical limit value for the overlapping surfaces from which the rolling process evolves spontaneously driven by the excess of the van der Waals forces. This limit value depends on CNS dimensions. For the structure indicated in Fig. 3 this is typically two lines of hexagons of the graphene sheet. The final structure can even be more stable than its parent graphene sheet (configuration 10, Fig 3). There is a critical minimum diameter value ( $\sim 20\text{\AA}$ ) for the scroll stability, which seems to be consistent with experimental

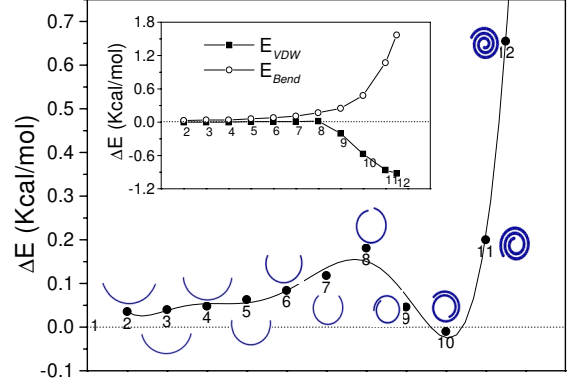


FIG. 3: Relative energy mapping of bending and rolling structures during the nanoscroll formation. Each point corresponds to the total energy of a specific configuration of an Archimedean based spiral. All the structures were generated from the same graphene layer with 1506 carbon atoms ( $\alpha$ -type,  $\theta = 90^\circ$ , and  $W$  and  $H$  equal to 30.06 and 121.46  $\text{\AA}$ , respectively), differing only by the spiral curvature. The torsion plus inversion ( $E_{Bend}$ ) and van der Waals energies ( $E_{VDW}$ ) are shown in the inset graph. Dotted lines represent graphene energy.

observations<sup>11</sup>. For smaller values the bending contributions outperform the van der Waals energetic gain and the structure becomes less stable (see inset, Fig. 3).

In order to address the importance of the topological (width, height and rolling angles, Fig. 2) and curling ( $\alpha$  and  $\beta$ ) features in the CNSs formation and stability we have carried out simulations for different configurations. In Fig. 4 we present the results for two representative cases. We have considered an  $\alpha$ -type squared layer ( $W=L=100\text{\AA}$ ) curled in two different angles ( $\theta=90^\circ$  and  $45^\circ$ ). In Fig. 4 are indicated the temporal energy profiles for the cases where the critical overlap limit for spontaneous rolling has not been attained (left), and for when the self-rolled scrolls are formed (right). We can see that the energy profile for rolling is angle dependent and the carbon layer bending is slightly energetically favored for  $\theta=45^\circ$  (Fig. 4, left). On the other hand, when the critical overlap limit is reached the spontaneous scroll formation occurs with the configuration for  $\theta=90^\circ$  being the most stable structure. These processes can be better understood analyzing videos 02-04<sup>7</sup> for the molecular dynamics simulations. It is important to point out that chiral scrolls can eventually evolve to armchair/zigzag-like scroll configurations, specially for relative small carbon layers where the border effects are more important. An example of this process can be seen in video05<sup>7</sup>.

For a fixed curling angle the height( $H$ )/width( $W$ ) ratio strongly affects the scroll stability. This is shown in Fig. 5 where the relative energy as function of  $H$  and  $W$  is depicted for the case of  $\theta=0$ . For a fixed  $W$  ( $H$ ) the relative stability with respect to the parent graphene sheet increases proportional to  $H$  ( $W$ ) values, although with different rates. The decreasing in energy (increase

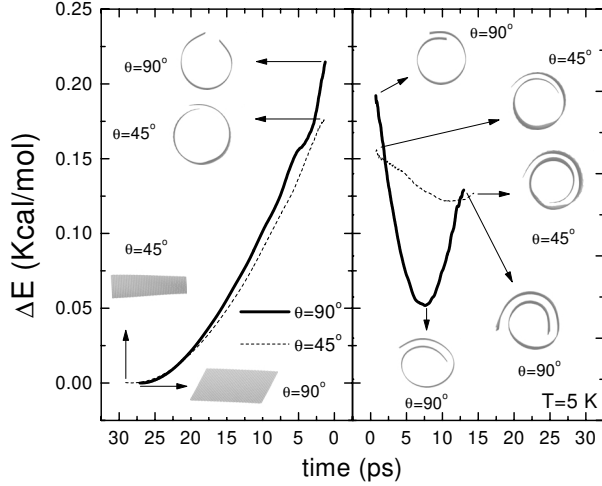


FIG. 4: Temporal evolution of the relative energy  $\Delta E$  obtained from dynamics simulations for  $\alpha$ -type structures at 5K. Structures of representative simulation points are also indicated.

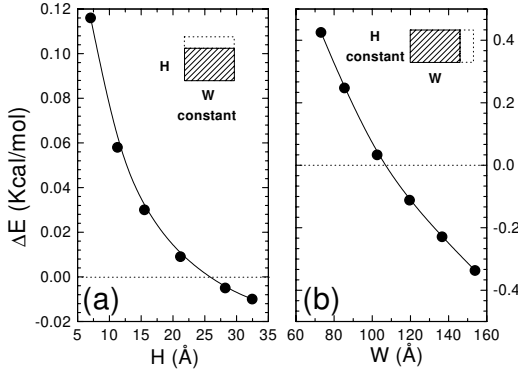


FIG. 5: Relative energy  $\Delta E$  of optimized scroll structures as a function of their (a) height  $H$  for  $W=107.78$  Å; and (b) width  $W$ , for  $H=30.54$  Å. All initial structures were truncated Archimedean-type spirals<sup>16</sup> with the internal diameter  $\sim 20$  Å and  $\theta=0$ .

in stability) is faster increasing  $W$  than  $H$ . This can be explained in terms of the exposed edges as  $H$  increases, which decreases stabilization. These results are in agreement with continuum models<sup>15</sup>.

The energy behavior differences in the scroll formation, from a rectangular sheet initially curled in  $\alpha$  and  $\beta$ -types, are shown in Fig. 6. The scroll rolling from  $\alpha$ -type configuration is energetically more favorable and faster than the  $\beta$  one. This can be seen from the initial values and by the inclination of the  $E_{TOT}$  curves (Fig. 6(a)). The  $\alpha$ -type allows the simultaneous movement of both overlapped edges in opposite directions causing the faster scroll formation (video06)<sup>7</sup>. This feature can be also visualized in Fig. 6(b) where the fast van der Waals gain for the  $\alpha$ -type is clearly observed. On the other

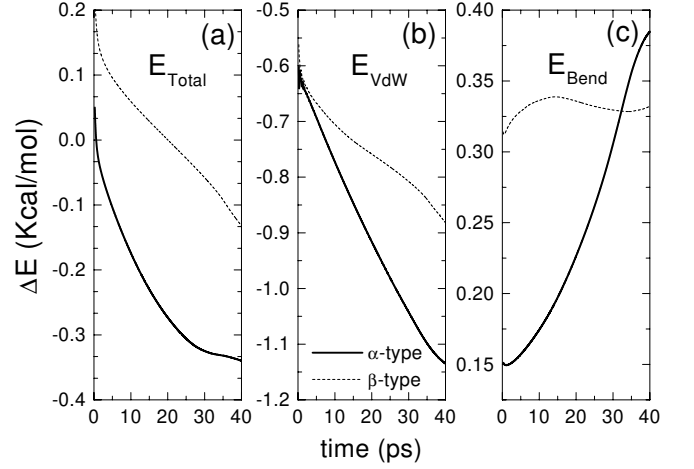


FIG. 6: (a) Total ( $E_{Total}$ ), (b) van der Waals ( $E_{VdW}$ ), and (c) torsion plus inversion ( $E_{Bend}$ ) energies during the dynamical process of the scroll formation for  $\alpha$  and  $\beta$ -types ( $\theta=0$ ,  $W=146$ , and  $H=45$  Å,  $T=5$ K).

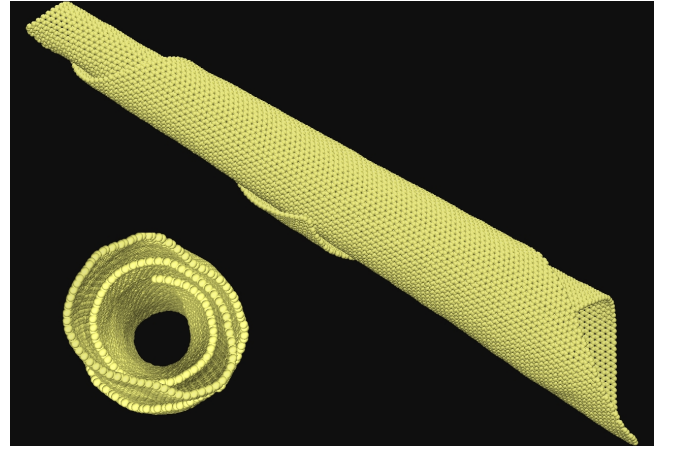


FIG. 7: Three dimensional view of a CNS of 19210 atoms obtained from dynamics simulation. The simulation was carried out at 300 K during 48 ps using a  $\beta$ -type structure with  $\theta=60^\circ$ . A conical shaped scroll with  $\sim 2.5$  turns can be seen.

hand,  $\beta$ -type configuration presents a more complex behavior, specially for  $E_{Bend}$ , where geometrical changes in the flat graphene region occurs at the same time as the scroll is being formed (video07)<sup>7</sup>. In spite of these differentiated behavior both types can lead to the self-rolling process and to generate similar CNSs.

For larger structures both tubular and conical shape scrolls can occur. Fig. 7 shows a CNS obtained from a simulation of  $\beta$ -type initial structure with  $W=215$  and  $H=230$  Å. The structural features observed in this simulated CNS are in good qualitative agreement with the available experimental data<sup>6</sup>.

Electroactuation effects were observed for CNTs, and they can be exploited as a structural basis for

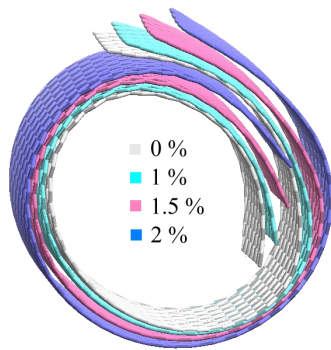


FIG. 8: Overimposed nanoscrolls structures for different percentage of electron charge injection.

nanoactuators<sup>20</sup>. In general for metallic CNTs<sup>21,22</sup> negative and positive charge injections produce expansion and contraction, respectively. The fact that in CNSs both internal and external surface are possibly accessible (in contrast with CNTs) suggest that electroactuation could be very effective. In order to test this hypothesis we have carried out simulations of charge injection using the method of charge equilibration<sup>23</sup>.

We started from a neutral optimized CNS and then different charge densities are injected in the system and equilibrated before a new geometry/energy optimization. We have considered charge densities equal to 0.01, 0.015, and 0.02  $e^-$  per carbon atom. In Fig. 8 we show superimposed images of charged CNSs for different injected charge values. A direct increase in the scroll radius was observed as a function of charge density. These radii increasing are clearly visible and are evidences of a significant electroactuation for these structures. Also, in contrast with CNTs where comparable axial and radial

geometrical changes upon charge injection are present<sup>22</sup>, for CNSs the radial expansion are much more significant than the axial one. This can be understood in terms of “openess” of CNS structures which energetically favors the spiral expansion. In order to have an independent verification of this effect we have also carried out quantum mechanical calculations<sup>24</sup> for smaller structures. The results of both methodologies are consistent and strongly support the possibility of electroactuation for CNSs.

In summary, in this work we have studied structural and dynamical properties of carbon nanoscrolls (CNSs) using molecular dynamics simulations. Our results show that the CNSs are stable and their formation is a self-sustained curling process when a critical overlap area is reached resulting from an energetic competition between van der Waals and bending energy terms. We have observed that CNS formation are possible for diverse geometries and depending on their dimensions CNSs can be even more stable than their related graphene sheets. Another important result from the simulations was the observation of a significant electroactuation. This aspect has not been yet experimentally investigated and opens new and interesting perspectives for the use of these materials.

### Acknowledgments

The authors acknowledge financial support from the Brazilian agencies CAPES, FAPESP, CNPq, IMMP/MCT, and the Robert A. Welch Foundation. We also acknowledge the use of computational facilities at CENAPAD-SP.

\* Author to whom correspondence should be addressed. FAX:+55-19-37885343. Electronic address: [scheila@ifi.unicamp.br](mailto:scheila@ifi.unicamp.br)

<sup>1</sup> M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. C. Ecklund, *Science of Fullerenes & Carbon Nanotubes*, Academic Press, New York, 1996.

<sup>2</sup> D. Ugarte Nature (London) **359**, 707 (1992).

<sup>3</sup> S. Iijima, Nature (London) **354**, 56 (1991).

<sup>4</sup> R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, London, 1998.

<sup>5</sup> H. Shioyama and T. Akita, Carbon **41**, 179 (2003).

<sup>6</sup> L. M. Viculis *et al.*, Science **299**, 1361 (2003).

<sup>7</sup> Supplementary Material .

<sup>8</sup> S. Amelinckx *et al.*, Science **267**, 1334 (1995).

<sup>9</sup> V. Z. Mordkovich *et al.*, Carbon **34**, 1301 (1996).

<sup>10</sup> Y. Maniwa *et al.*, Phys. Rev. B **64**, 073105 (2001).

<sup>11</sup> O. Zhou *et al.*, Science **263**, 1744 (1994).

<sup>12</sup> W. Ruland *et al.*, Carbon **41**, 423 (2003).

<sup>13</sup> J. G. Lavin *et al.*, Carbon **40**, 1123 (2002).

<sup>14</sup> D. Tománek, W. Zhong, and E. Krastev, Phys. Rev. B **48**, 48

(1993).

<sup>15</sup> D. Tománek, Physica B **323**, 86 (2002).

<sup>16</sup> Truncated Archimedean-type spiral is defined by the parametric equation  $r = a\phi + a_0$ , where  $a$  and  $a_0$  are non-zero constants, and  $r$  and  $\phi$  are the usual cylindrical coordinates.  $a$  is related to the initial interlayer spacing  $d$  as  $a = d/2\pi$  where  $d = 3.4$  Å considered in this work.

<sup>17</sup> Universal1.02 Molecular Force Field, available from Accelrys, Inc. as part of Cerius2 suite programs. <http://www.accelrys.com>

<sup>18</sup> R. H. Baughman and D. S. Galvão, Nature (London) **365**, 735 (1993).

<sup>19</sup> S. B. Legoas *et al.*, Phys. Rev. Lett. **90**, 055504 (2003).

<sup>20</sup> R. H. Baughman *et al.*, Science **284**, 1340 (1999).

<sup>21</sup> Y. N. Gartstein *et al.*, Phys. Rev. Lett. **89**, 045503 (2002).

<sup>22</sup> M. Verissimo-Alves *et al.*, Phys. Rev. B **67**, 161401 (2003).

<sup>23</sup> A. K. Rappé and W. A. Goddard, J. Phys. Chem. **95**, 3358 (1991).

<sup>24</sup> AM1 Semiempirical calculations for structures containing 400 carbon atoms with charge injection values of -0.01 and -0.02 per carbon atom.

# The emergence of prime numbers as the result of evolutionary strategy

Paulo R. A. Campos,<sup>\*</sup> Viviane M. de Oliveira,<sup>†</sup> R. Giro,<sup>‡</sup> and Douglas S. Galvão<sup>§</sup>

*Departamento de Física Aplicada, Instituto de Física Gleb Wataghin,  
Universidade Estadual de Campinas 13083-970 Campinas SP, Brazil*

We investigate by means of a simple theoretical model the emergence of prime numbers as life cycles, as those seen for some species of cicadas. The cicadas, more precisely, the Magicicadas spend most of their lives below the ground and then emerge and die in a short period of time. The Magicicadas display an uncommon behavior: their emergence is synchronized and these periods are usually prime numbers. In the current work, we develop a spatially extended model at which preys and predators coexist and can change their evolutionary dynamics through the occurrence of mutations. We verified that prime numbers as life cycles emerge as a result of the evolution of the population. Our results seem to be a first step in order to prove that the development of such strategy is selectively advantageous, especially for those organisms that are highly vulnerable to attacks of predators.

PACS numbers: 89.75.-k, 89.75.Fb, 02.50.Ey

It is well established that species evolve by increasing their adaptation to the environment where they live. In this sense, Sewall Wright created the metaphor of an uphill climbing to the Darwinian evolution [1]. In order to become selectively stronger, species improve their fitness through the occurrence of mutations at the genotype level which confers a selective advantage or by developing new strategies of competition with other species.

In this contribution we investigate, within a theoretical framework, the occurrence of periodical behavior for the life cycles in nature. Especially, we focus our analysis on finding mechanisms that can generate life cycles which are prime numbers such as those known for the cicadas. The cicadas have attracted the attention of the scientific community since a long time ago which dates from the end of the nineteenth century [2]. This great interest owes to the uncommon behavior displayed by those insects which is not found in any other species in nature. Despite the long period of investigation, the dynamics of the periodical cicadas is still poorly understood. The cicadas, more specifically the genus *Magicicadas*, have 13- or 17-year life cycles which are the longest life cycle known for any insect. The *Magicicadas* spend most of their lives underground before they emerge and assume their adult form, reproducing and dying within few weeks. Interestingly, all the cicadas in a given location emerge at the same time, in an impressive synchronism [3–6]. In different regions, the broods of cicadas can be out of synchrony [6, 7]. The most interesting feature of the life cycle of the *Magicicadas* is that they appear in prime numbers, and so the cicadas have been pointed out as a biological generator of prime numbers [8, 9]. Do the long life cycle and the fact they appear in prime number

have evolutionary implications? It has been proposed [3] that this could be the result of an evolutionary strategy to avoid parasites. It would be very difficult to the parasites to match the life cycle if it appears in prime numbers. For instance if the cicadas have a life cycle of 17 years and the parasites of a couple of years they would meet only one time out of hundreds of years. This would lead to the extinction of the parasites if they depend on the cicadas to reproduce. In fact no specific periodic predator to cicadas have been found up to date.

Another relevant feature about the *Magicicadas* is their abundance when compared to other kind of cicadas [10, 11]. This abundance enables to satiate predators and so to avoid extinction since the *Magicicadas* are extremely vulnerable to their predators, especially birds [2, 3, 12]. As pointed out by Lloyd and Dybas [3], the *Magicicadas* are really an unique phenomenon in Biology.

Few models have been reported addressing this unusual *magicicada* behavior, but a coherent theory to describe the evolutionary mechanism that guided the emergence of this synchronism and long life cycles is still missing. As far as we know the most relevant mathematical description of the cicadas behavior was developed by Hoppensteadt et al. [11]. They present a mathematical formulation for the cicadas which invokes the predator-prey relation and also consider the limiting capacity of the environment. As result, they showed that it is possible to find a synchronized and long life cycle solution for the cicadas if the system satisfy a set of conditions based on the parameters of the model.

In the current paper, we wish to investigate the appearance and advantages of producing evolutionary strategies that yield life cycles which are given by prime numbers. For that purpose, we introduce a spatial model where the agents can change their strategies by mutations which alter the length of their life cycles. In our formulation, we use the cellular automaton approach to describe the spatial-temporal evolution of the population [13]. A cellular automaton is a regular spatial lattice of cells, each of these cells can assume any one of a finite number of

---

<sup>\*</sup>Electronic address: [prac@ifi.unicamp.br](mailto:prac@ifi.unicamp.br)

<sup>†</sup>Electronic address: [vivimol@ifi.unicamp.br](mailto:vivimol@ifi.unicamp.br)

<sup>‡</sup>Electronic address: [giro@ifi.unicamp.br](mailto:giro@ifi.unicamp.br)

<sup>§</sup>Electronic address: [galvao@ifi.unicamp.br](mailto:galvao@ifi.unicamp.br)

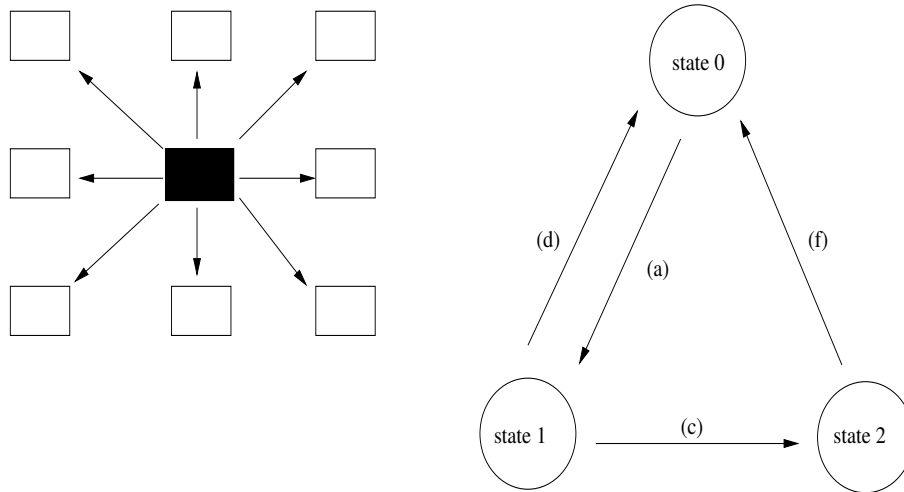


FIG. 1: Scheme of the dynamics rules of the cellular automaton. In part (a) we show the Moore neighborhood of a given cell. In part (b) we show the allowed transitions among the three states which is depicted by the directed arrows.

states. The state of each cell is updated simultaneously and the state of the entire lattice advances in discrete time steps. The state of each cell  $\mathbf{s}(t+1)$  at time  $t+1$  is determined by the state of its neighboring cells at the previous time  $t$  according to a local rule.

Our approach resembles the predator-prey model [14, 15] and we only make use of local dynamics rules to evolve the population. Spatially extended models have been largely employed to study ecological models [16], and provide a good way to explain deviations from the Lotka-Volterra dynamics. Besides, the emergent patterns of evolution in several systems can contribute with new insights that are not captured by the quantitative analysis which deals with differential equations and assumes homogeneous environments. As an example, we cite the spatial structure of evolution in prebiotic scenarios [17], where the emergent structural pattern shows to be a relevant mechanism to ensure the maintenance of evolutionary information, and the outcome against parasites which invades the system. This formulation has the benefit that we do not have to work with a large set of parameters.

Although a simple spatially extended model has been proposed recently to describe the cicadas behavior [9], the formulation considers that the predators also exhibit a periodical life cycle and have similar dynamics as those of the preys. In this manner, the selection of life cycles concerns the optimal way to make the emergence of preys do not coincide with the emergence of predators. However, there is no evidence for the existence of such kind of parasitoids in nature. It looks more realistic to assume the existence of a predator, for instance birds, which are constantly available to feed on the cicadas. Thus, our formulation is completely general and address more fundamental questions rather than the production of life cycles which does not match with the life cycles of some sort of parasitoids.

Our model is defined as follows. We consider a two-

dimensional lattice of linear size  $L$  and  $N = L \times L$  sites with periodic boundary conditions. Each lattice site  $\mathbf{s}_i$  can take one of the three possible states:  $\mathbf{s}_i = 0, 1$  and  $2$ . The state  $0$  denotes that the site is empty, the state  $\mathbf{s}_i = 1$  corresponds to a cell which is occupied by a prey, whereas state  $\mathbf{s}_i = 2$  means that a predator exists in that site. To each prey, we ascribe a quantity  $T_{inc}(i)$  which defines the period that it remains below the ground before emerging, i.e., the sequence of events from the egg to the reproducing adult. In the same way, we ascribe to each predator a quantity  $T_{starv}$  which defines the maximum time that it can remain alive without food supply. After that period of starvation the predator dies. We consider the Moore neighborhood, i.e., each cell interacts with its eight nearest neighbor cells (see Figure 1). The population evolves according to the following dynamic rules:

- a cell in state  $0$ :
  - (a) can change to state  $1$  if there are at least  $k_{prey}$  emerging neighbors cells in state  $1$ . In this case, we randomly select a prey among those in the neighborhood to produce an offspring and to occupy the cell. The offspring inherits the same period of incubation  $T_{inc}(i)$  of its parent when mutations do not take place. If the offspring is hit by a mutation, which occurs with probability  $U_{inc}$ , the quantity  $T_{inc}(i)$  equally decrease or increase by one unit.
  - (b) it will remain in state  $0$  if there are less than  $k_{prey}$  neighbors in state  $1$ .
- a cell in state  $1$ :
  - (c) During emergence, the cell can change to state  $2$  if there are at least  $k_{predator}$  predators in

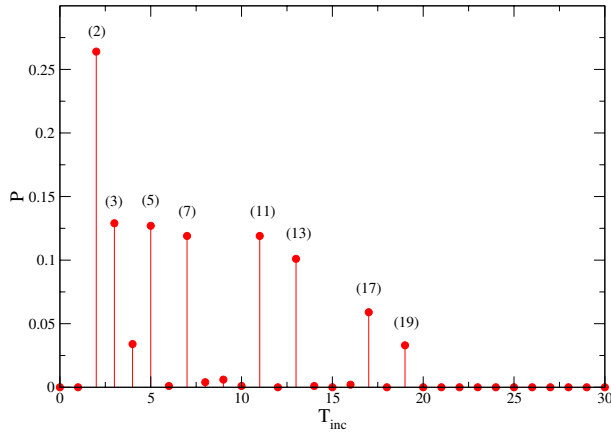


FIG. 2: Distribution of the dominant value of life cycles of preys after the population has evolved for 20,000 generations. The data were taken over 1000 independent simulations. The parameter values are  $L = 100$ ,  $k_{prey} = 4$ ,  $k_{predator} = 4$ ,  $U_{inc} = 10^{-5}$  and  $U_{starv} = 10^{-5}$ . The initial concentrations of empty sites  $x_0$ , preys  $x_{prey}$  and predators  $x_{pred}$  was 0.5, 0.45 and 0.05, respectively. In all simulation we randomly assigned the initial values for  $T_{inc}(i)$  and  $T_{starv}(i)$ .

its Moore neighborhood. In this situation, we randomly choose a predator among those in its neighborhood to produce an offspring and to occupy the cell. The offspring inherits the same period of incubation  $T_{starv}(i)$  of its parent when mutations do not take place. If the offspring is hit by a mutation, which occurs with probability  $U_{starv}$ , the quantity  $T_{starv}(i)$  equally decrease or increase by one unit.

- (d) During emergence, if there are at least one predator and less than  $k_{prey}$  predators, the prey is eaten and the cell will be empty in the next generation, i.e., it will move to state 0.

- (e) In all other situations, the cell will keep in state 1.

- a cell in state 2:

- (f) can change to state 0 if for a time interval  $T_{starv}(i)$ , the predator haven't eaten any prey.

- (g) Otherwise, it will remain in state 2.

The mutation mechanism permits that the life cycles of the preys change by one unit at each occurrence and the predators change their period of resistance to the lack of food. In this way, the population generates a greater diversity of species, which enables the species to search for better evolutionary strategies. In this direction, previous investigations have demonstrated the occurrence of increasing and/or decreasing of the life cycles in *Magica* records [6, 7].

In *Figure 2* we show the results for the distribution of the dominant value of life cycles of preys in the population. By dominant we mean the most frequent value

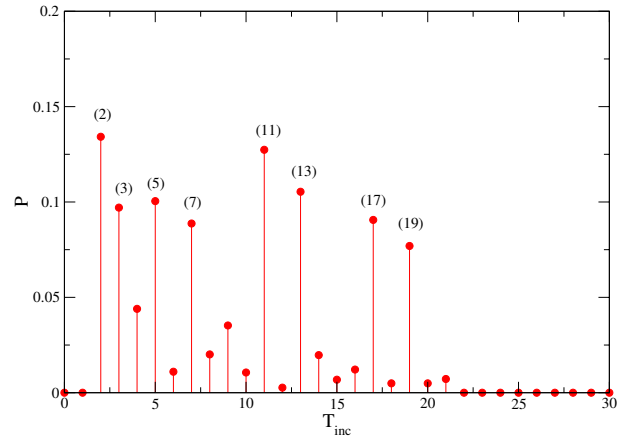


FIG. 3: Distribution of the dominant value of life cycles of preys after the population has evolved for 20,000 generations. The data were taken over 1000 independent simulations. The parameter values are  $L = 100$ ,  $k_{prey} = 4$ ,  $k_{predator} = 4$ ,  $U_{inc} = 10^{-5}$  and  $U_{starv} = 10^{-5}$ . The initial concentrations of empty sites  $x_0$ , preys  $x_{prey}$  and predators  $x_{pred}$  was 0.5, 0.4 and 0.1, respectively. In all simulations we randomly assigned the initial values for  $T_{inc}(i)$  and  $T_{starv}(i)$ .

of  $T_{inc}(i)$  in the population of preys. We estimated the distribution from 1000 distinct runs. In these simulations we considered a two-dimensional lattice of linear size  $L = 100$ . From the Figure, we clearly can see that the prime life cycles for the preys dominates the distribution. We also notice that life cycles of small length are most likely to occur than long life cycles. On the other hand, the histogram for the life cycles of predators does not display any particular pattern and we corroborated that the distribution is rather uniform (data not shown). This is a strong evidence of evolutionary advantages for the prime life cycles. If this is true we can expect that if you increase the evolutionary pressure increasing the numbers of predators the prime number strategy would be more evidenced and longer cycles should appear.

In *Figure 3* we show the results for the distribution of life cycles of preys, now with the initial fraction of predators on the lattice higher than in the previous simulations. As we expected the life cycles of preys are predominantly prime numbers as before, and longer life cycles have higher chance to occur than in the previous cases shown in *Figure 2*.

From our simulations, we found out that a higher concentration of predators will usually come out a higher concentration of predators in the long term evolution if the system maintains the coexistence of both predators and preys. Thus, the preys are effectively subjected to a stronger competition with their predators. In this manner, our results show that the preys tend to increase their life cycles in such way that it allows them to avoid extinction, since the preys are extremely vulnerable to the presence of predators. We have also ascertained that extinction of preys with the subsequent extinction of predators happens when the population of predators attains

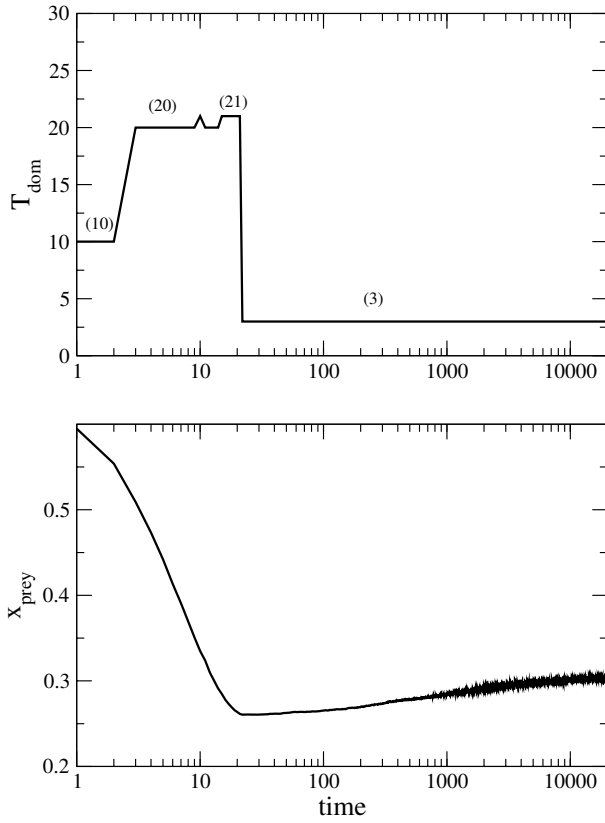


FIG. 4: Temporal evolution of the dominant value of life cycles of preys in the population,  $T_{dom}$ , and the concentration of preys. The parameters are  $L = 100$ ,  $k_{inc} = k_{pred} = 4$ ,  $U_{inc} = 10^{-5}$ ,  $U_{starv} = 10^{-5}$  and initial concentrations  $x_{empty} = 0.3$ ,  $x_{prey} = 0.595$  and  $x_{predator} = 0.105$ . The numbers between parenthesis in part (a) are the corresponding values of  $T_{dom}$ .

high concentration values and so the predators feed on the preys as much as they can.

In Figure 4 we depict a typical scenario for the temporal evolution of the concentration of preys in a given population. We can see that while the predominant life cycle of preys is not a prime number, the density of preys decreases as the population evolves in time. The selection of a prime number for the predominant life cycle prevents a further decreasing of the density of preys in the population.

This is a clear evidence that the selection of prime numbers of life cycles corresponds to the optimal strategy for the preys in order to prevent extinction and make the density grows. We have also observed that preys try to extend their life cycles as the density of predators increases but an indefinite growth of predators density leads to the collapse of the population with the resulting extinction of both species.

In summary we have demonstrated based on a spatially extended cellular automaton model that the appearance of life cycle in prime numbers can be explained as a result of a winning evolutionary strategy of prey-predator competition. The prime life cycle dominates the population distribution and stabilizes the prey populations. Increasing predator competition favor longer prime cycles but after a certain limit of predator populations both species become extinct. This is the first neutral and completely general model to demonstrate that the appearance of prime numbers in nature can be the result of a winning evolutionary strategy of prey-predator games.

The authors acknowledge the financial support of the Brazilian Agencies FAPESP and CNPq.

- 
- [1] S. Wright, *Genetics* **16**, 97–159 (1931).
  - [2] A. W. Butler, *Bull. U. S. D. A. Div. Ent.* **12**, 24–31 (1886).
  - [3] M. Lloyd and H. S. Dybas, *Evolution* **20**, 466 (1966).
  - [4] C. L. Marlatt, *The periodical cicada*, USDA Bureau of Entomology Bulletin **71** (1907).
  - [5] R. Karban, *Nature* **287**, 326–327 (1980).
  - [6] G. Kritsky, *Nature* **341**, 288–288 (1989).
  - [7] C. Simon and A. Martin, *Nature*, 288–289 (1989).
  - [8] E. Goles, O. Schulz and M. Markus, *Nonlinear Phenomena in Complex Systems* **3**, 208–213 (2000).
  - [9] E. Goles, O. Schulz and M. Markus, *Complexity* **6**, 33 (2001).
  - [10] R. M. May, *Nature* **277**, 347–349 (1979).
  - [11] F. C. Hoppensteadt and J. B. Keller, *Science* **194**, 335–337 (1976).
  - [12] R. H. Beamer, *Univ. Kansas Sci. Bull.* **18**, 155 (1928).
  - [13] S. Wolfram, *J. Stat. Phys.* **45**, 471–526 (1986).
  - [14] A. J. Lotka, *Elements of Mathematical Biology*, New York: Dover Publications (1956).
  - [15] V. Voterra, *Mem. Acad. Lincei* **2**, 31–113 (1928).
  - [16] D. Tilman and P. Kareiva, *Spatial Ecology: The role of space in population dynamics and interspecific interactions*, Princeton University Press (1997).
  - [17] M. C. Boerlijst and P. Hogeweg, *Physica D* **48**, 17–28 (1991).

# Hysteresislike behaviour in MBANP Crystals

Adenilson O. dos Santos<sup>1</sup>, Luis H. Avanci<sup>1</sup>, Lisandro P. Cardoso<sup>1,\*</sup>, Ronaldo Giro<sup>1</sup>, Sérgio B. Legoas<sup>1</sup>, Douglas S. Galvão<sup>1</sup> and John N. Sherwood<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, C. P. 6165, CEP 13083-970, Campinas – SP, Brazil.*

<sup>2</sup> *Pure and Applied Chemistry Department, University of Strathclyde, Glasgow, G1 1XL-UK*

AUTHOR E-MAIL ADDRESS (cardoso@ifi.unicamp.br)

**ABSTRACT:** In the first study [L. H. Avanci *et. al.*, *Physical Review B* **2000**, 61, 6507] of the small changes in the [(-)-2-( $\alpha$ -methylbenzylamino)-5-nitropyridine] (MBANP) unit cell parameters due to a strain produced by  $\vec{E}$ , the corresponding variation in the ( $hkl$ ) peak position and the observed strain were related to the piezoelectric coefficients in the X-ray multiple diffraction method. In this work, it is reported an experimentally observed hysteresislike variation of the unit cell parameters of the organic MBANP under the influence of an externally applied dc electric field. Rocking curves were measured using a SIEMENS P4 single crystal diffractometer equipped with encoders to ensure step sizes in omega axis smaller than 1 mdeg. At the beginning of the experiments the electric field was increased from zero to  $3.2 \times 10^5$  V/m and then decreased back to zero. It was then reversed in polarity from zero to  $-3.2 \times 10^5$  V/m and returned to zero again in order to complete the whole E-cycle. The measured strain versus E-cycle showed interesting butterfly wing shape hysteresis behaviour. We carried out quantum mechanical calculations in isolated MBANP molecules. The results show that the main features of the hysteresis shape can be explained in terms of changes in charge profiles and geometry of isolated MBANP molecules induced by the electric field.

---

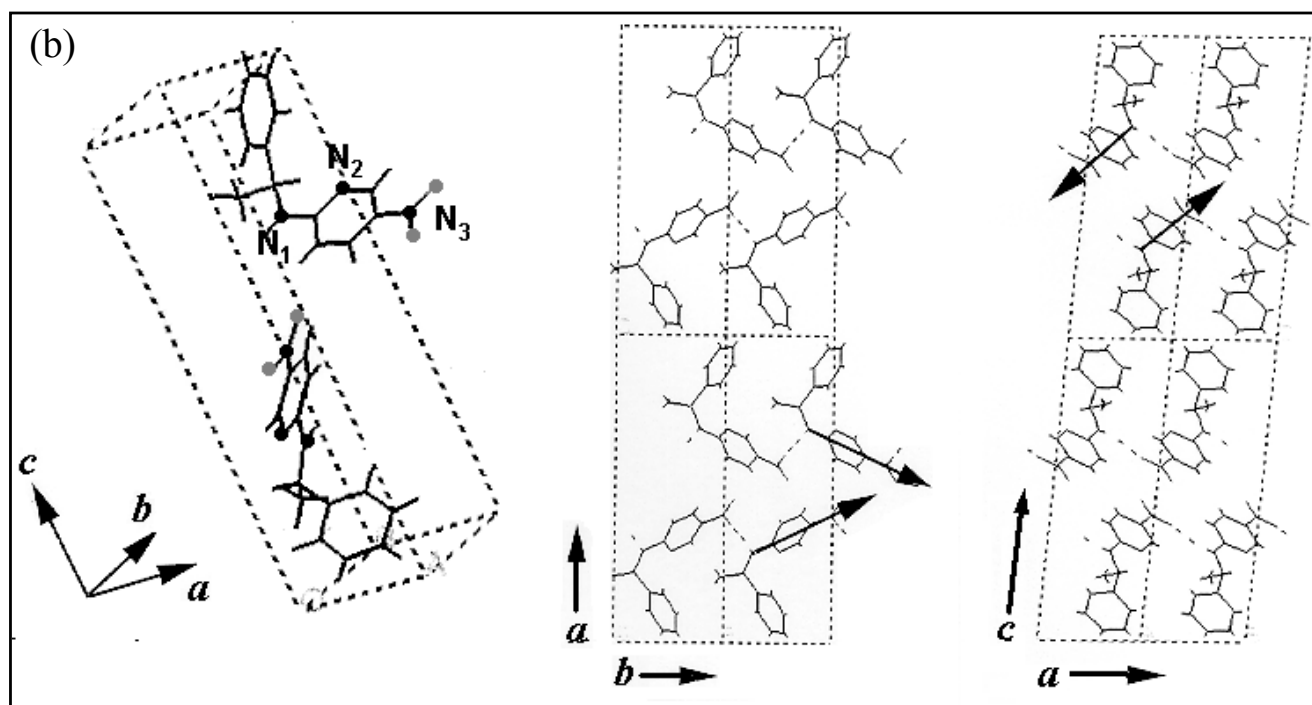
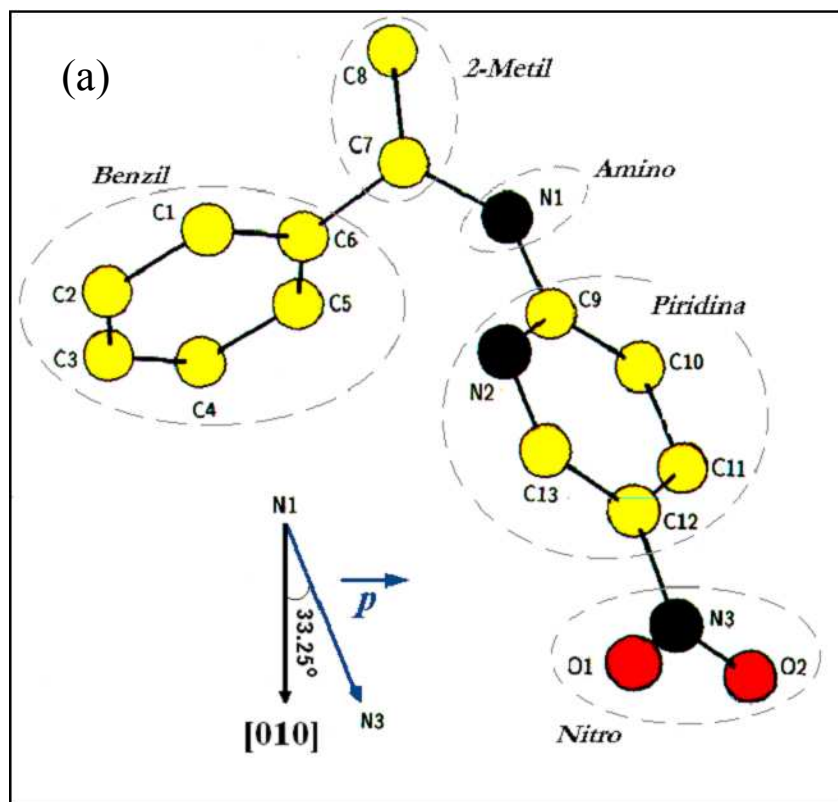
\* To whom correspondence should be addressed. Lisandro P. Cardoso, Instituto de Física Gleb Wataghin, CP 6165, CEP 13083-970, Campinas – SP, Brazil. E-mail: cardoso@ifi.unicamp.br



## Introduction

In recent years, large high quality non-centrosymmetric organic single crystals, grown at the University of Strathclyde, Glasgow, UK, have shown interesting and potentially useful properties<sup>1</sup>. In addition to exceptional optical nonlinearities, the space groups are all of the type that produces piezoelectricity<sup>2</sup>. A surprising ferroelectric behaviour observed in mNA material was qualitatively explained in terms of the geometrical distortions of isolated mNA molecules<sup>3</sup>. The results showed that the main features of the non-linearity could be explained in terms of changes in the acceptor-donor properties of isolated mNA molecules.

One such material MBANP has been the subject of a thorough ultrasonic study which led to the measurement of most of its elastic<sup>4</sup> and piezoelectric tensors using the multiple diffraction technique<sup>5</sup>. MBANP [(-)-2-( $\alpha$ -methylbenzylamino)-5-nitropyridine] molecular formula  $C_{13}H_{13}N_3O_2$ , crystallises in the monoclinic space group  $P2_1$ , point group 2 [16] with unit cell (Figure 1 (b)) dimensions of  $a = 5.392$  Å,  $b = 6.354$  Å,  $c = 17.924$  Å and  $\beta = 94.60^\circ$ . The MBANP molecule (Figure 1 (a)) is butterfly shaped containing two aromatic rings angled at  $84.6^\circ$ . However, the possibility of small angle deformations in the solid state can lead to an alteration in this angle. Charge transfer occurs between the amino nitrogen (donor) and nitro nitrogen (acceptor) so that the molecular dipole moment  $\vec{p}$  have its largest component in the (001) direction at an angle of  $33.25^\circ$  to the unique axis  $\vec{b}$ .



**Figure 1** – (a) Schematic representation of MBANP molecule; and (b) unit cell of MBANP crystal.

Intermolecular hydrogen bonding occurs in the [011] direction between molecules related by a [1,1,0] translation. Due to this, MBANP can contribute to wave propagation in both [010] and [001] directions. Although hydrogen bonding does not have a great effect on the molecular shape it does play an important role in imposing a strong net alignment of the molecular dipoles within the material. The alignment of the molecular dipoles contributes to the optical non-linearity of the material. In MBANP the chiral methylbenzylamino group causes non-centrosymmetry and the nitro (acceptor) and amino (donor) provide the polarisable functionality, which are needed for second harmonic generation. Hyperpolarisability in MBANP is due chiefly to the dipole moment of the pyridine fragment.

In this work, the same experimental procedure used to study the effects of an external electric field (E) in the mNA crystal lattice was employed in case of the **MBANP** organic material. The whole E-cycle experimental results for MBANP also showed an E-induced hysteresislike variation of the unit cell parameters. The measured strain versus E-cycle showed an interesting “butterfly wing shape” hysteresislike behaviour. We intend to carry out quantum mechanical calculations to address the problem of whether the main features of this particular behaviour can be explained in terms of the geometrical distortions of isolated MBANP molecules or are dominated by molecular interactions.

## Experimental Section

In the experiments, the X-ray beam was incident on the narrower platelike sample face (c-axis). The peak shifts for the primary diffraction ( $0\ 0\ -10$ ) rocking curves were obtained by measuring the change in the corresponding Bragg angle ( $\theta$ ):

$$\frac{\Delta c}{c} + \cot \beta \Delta \beta = -\cot \theta^{00\ell} \Delta \theta^{00\ell} \quad (1).$$

Rocking curves were measured using a SIEMENS P4 single crystal diffractometer equipped with encoders to ensure step sizes in the omega axis smaller than 1 mdeg. The wavelength used throughout the experiments was 1.3922 Å (Cu K<sub>β</sub> - conventional radiation). The accuracy of the experimental equipment was checked by measuring several rocking curves for MBANP in the absence of the electric field. During all measurements the full width at half maximum (FWHM) of the (0 0 -10) diffraction peaks were determined as a function of *the applied electrical field* E<sub>y</sub>. Its strength started from 0 V/m and was increased up to 3.4 x10<sup>5</sup> V/m and after this, decreased back to zero. Then, it was reversed in polarity from zero to -3.4 x 10<sup>5</sup> V/m and finally, returned to zero again to complete the whole E-cycle.

The experimental results for MBANP also showed an E-induced hysteresislike variation of the unit cell parameters. The measured strain versus E-cycle showed an interesting “butterfly wing shape” hysteresislike behaviour.

### Theoretical Calculations

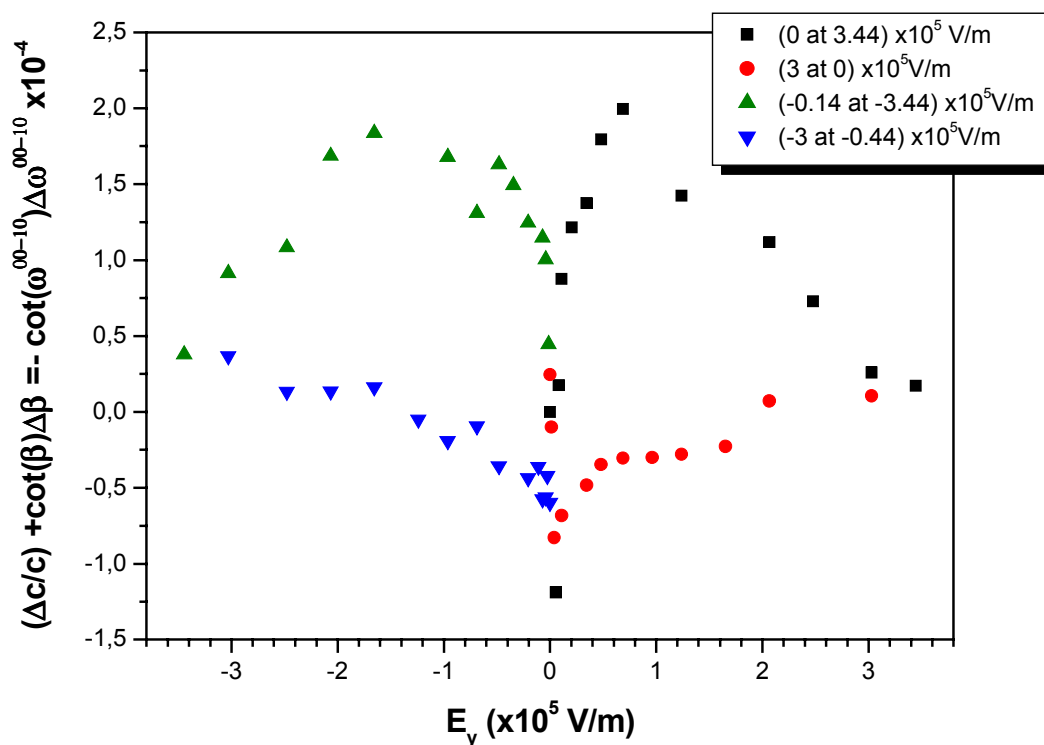
The calculations were carried out using the well-known semiempirical method AM1 (Austin Method One)<sup>6</sup>, with a modified code, which allows the introduction of an external electric field into the Hamiltonian. The details of the methodology have been discussed elsewhere<sup>7</sup>. In spite of their simplicity, semiempirical and even simpler topological methods have been proved to be efficient tools for the investigation of the electronic structure of organic materials<sup>8</sup>.

The geometrical optimizations of MPANP molecule were performed as a function of the

electric field strength applied towards the dipole moment direction (see Figure 1(a)). This choice was made due the group  $\text{NO}_2$  behave like charge donor and the  $\text{NH}$  group (the origin of adopted coordinate system for molecular calculations) as acceptor (in principle). In this direction the electric field maximize the charge transfer

## Results and Discussions

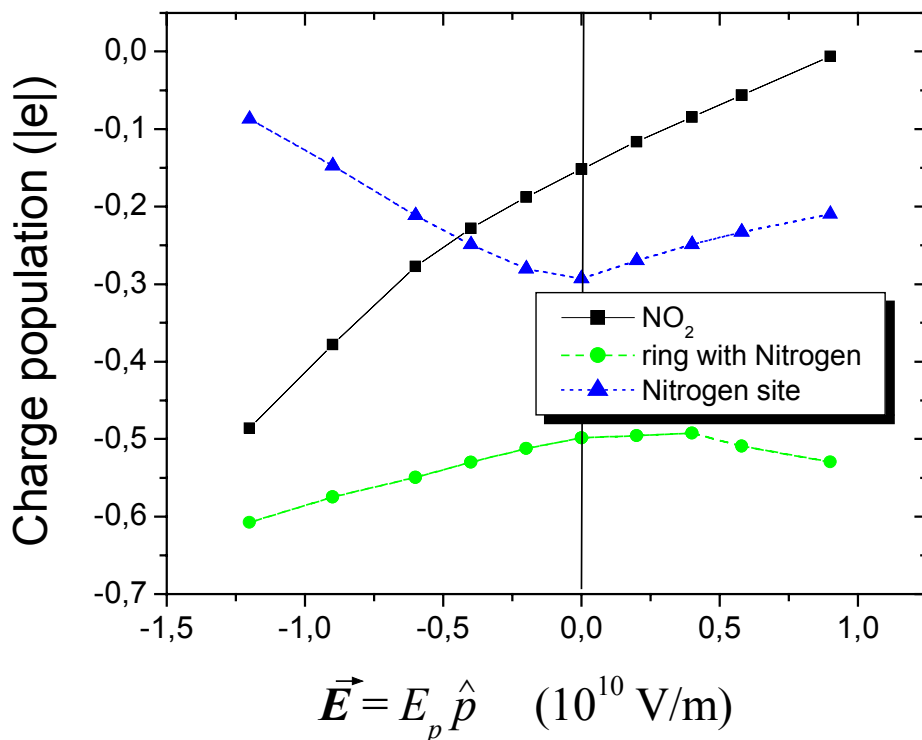
The peaks shifts in the  $(0\ 0\ -10)$  rocking curves (see equation 1), as a function of applied electric field on MBANP crystals are shown in Figure 2. The external applied electrical field induced a hysteresislike variation in the unit cell parameters. The measured strain versus E-cycle showed an interesting “butterfly wing shape” hysteresislike behaviour.



**Figure 2** – Lattice distortion through  $(0\ 0\ -10)$  rocking curves as a function of applied electric field.

Exploring the symmetry properties of MBANP crystals we can qualitatively express lattice crystal changes dimensions in terms of geometric changes of isolated MBANP molecules. Our results show that the major effect of applied electric field is a rotational movement of benzene ring (group benzil) and  $\text{CH}_3$  group (metyl) around  $\text{N1} - \text{C9}$  bond (see Figure 1 (a)), and a distortion of N-C bond lengths. These changes can be linked to the charge population since they have the same qualitatively behaviour <sup>7,9</sup>. The option to use charge population analysis (instead of bond-length deformations) is based on the fact that it is an intrinsic property of the molecular structure and is very easy to visualize. The use of bond length deformations would require geometric corrections (projections over the plane) for each value of the electric field, a very tedious process that does not add any helpful information to our qualitatively analysis.

In Figure 3 we present the results of the calculations for the charge populations over the acceptor (NH group), donor ( $\text{NO}_2$  group) and the ring with nitrogen atom. When the electric field is positive along  $\vec{p}$  direction the  $\text{NO}_2$  and NH groups are transferring charge to ring between these groups, but as  $E$  increasing only  $\text{NO}_2$  we observe linear variations. For negative values of  $E$  the NH group is transferring charge to  $\text{NO}_2$  group and the ring between both. In both cases ( $E$  positive and negative) the ring with nitrogen atom are always receiving charge. These distinct changes and non-linear behaviour are related to different types of geometrical deformations: simple elongation of bond lengths (donor) and elongation followed by torsional change (acceptor).



**Figure 3** – Charge population in  $\text{NO}_2$  group, nitrogen site and ring with nitrogen atom between both as a function of the strength of the applied electric field  $E$  towards the dipole moment  $\vec{p}$  direction. See text for discussion.

The torsional change of benzene ring around acceptor (NH group) is characterized by a positive rotation through N1-C9 axis until reach the major  $E$  strength (positive value). After that, as  $E$  is decreasing, we observe a negative rotation passing for zero value of  $E$  to major  $E$  strength (negative value). When it happens, as  $E$  is decreasing in module until reach the zero value through negative axis, we observe a positive rotation again. This behaviour repeat successively as the electric field are changing through positive to negative values.

This results in a macroscopic memory effect since the relaxation times will have different time scales. Also, as the facility for charge transfer is related to the hardness of the molecular structures (strain/stress)<sup>10</sup>, we expected an inverse steeper dependence of charge population and  $\Delta c/c$  with the electric field, as experimentally observed.

The molecular interactions will be very important in defining the macroscopic behaviour of MBANP crystals. As the molecules are arranged in different way in a crystal and the rotation of benzene ring as a function of electric field will present different orientations, this effect could result in a memory

effect. Further calculations are being performed.

In summary, the above results strongly suggest that the observed features can be directly associated with changes in the donor-acceptor properties of isolated molecules.

**Acknowledgement** This work was supported by Brazilian agencies FAPESP, CNPq, CAPES and FAEP-UNICAMP.

## References

- 
- (1) Halfpenny, P.J.; Morrison, H.; Ristic, R.I.; Shepherd, E.E.A.; Sherwood, J.N.; Simpson, G.S.; Yoon, C.S.; *Proc. Royal Soc. (London)* **1993**, A440, 683
  - (2) Avanci, L. H.; Cardoso, L. P.; Girdwood, S. E.; Pugh, D.; Sherwood, J. N.; Roberts, K. J.; *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 81, 5426.
  - (3) Avanci, L. H.; Braga, R. S.; Cardoso, L. P.; Galvão, D. S.; Sherwood, J. N.; *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 83, 5146.
  - (4) Gilmour, S.; Pethrick, R.A.; Pugh, D.; Sherwood, J.N.; *Philosophical Magazine* **1993**, B67, 855
  - (5) Avanci, L. H.; Cardoso, L. P.; Sasaki, J. M.; Girdwood, S. E.; Roberts, K. J.; Pugh, D.; Sherwood, J. N.; *Physical Review B* **2000**, 61, 6507.
  - (6) Dewar, M. S.; Zoebish, E. G.; Healy, E. F.; Stewart, J. J. P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3902.
  - (7) Dantas, S. O.; dos Santos, M. C.; Galvão, D. S. Galvão, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 256, 207.
  - (8) Galvão, D. S.; dos Santos, D. A.; Laks, B.; de Melo, C. P.; Caldas, M. J.; *Phys. Rev. Lett.* **1989**, 63, 786 ; **1990**, 65 527.
  - (9) Pickholz, M; dos Santos, M. C.; *J. Mol. Struct.: Theochem* **1998**, 432, 89.
  - (10) Toledano, J. C.; and Toledano, P.; *The Landau Theory of Phase Transitions* (World Scientific, Singapore, **1987**), and references therein.



# EFFECTS OF CHLORINE GAS EXPOSITION ON THE OPTICAL PROPERTIES OF RHODIUM PHTHALOCYANINE FILMS

*Luciana Gaffo<sup>1\*</sup>, Odilon D. D. Couto Jr.<sup>1</sup>, Ronaldo Giro<sup>1</sup>, Maria J. S. P. Brasil<sup>1</sup>, Douglas S. Galvão<sup>1</sup>,  
Fernando Cerdeira<sup>1</sup>, Osvaldo N. de Oliveira Jr.<sup>2</sup> and Karen Wohnrath<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas, Caixa Postal 6165, 13.083-970 Campinas, SP, Brazil

<sup>2</sup>Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, CP 369, 13560-970 São Carlos, SP, Brazil.

<sup>3</sup>Departamento de Química, Universidade Estadual de Ponta Grossa, 84030-000 Ponta Grossa, PR, Brazil.

## ABSTRACT

We investigated the effects of exposing rhodium phthalocyanine films deposited on glass substrates by the Langmuir-Blodgett technique to chlorine gas. The visual aspect of the films is altered upon chlorination, changing in color from blue to transparent. We performed optical absorption and Raman Scattering measurements on our films prior to and after exposing it to chlorine gas. We observed a pronounced quenching of the Q-absorption band at 662 nm as a result of chlorine incorporation, while the other characteristic absorption bands of the film are not affected by the process. Equivalent effects were observed in the Raman spectra. Leaving the previously exposed films in air for several hours results in a recovery of the optical spectra. We also present the results of calculations of the phthalocyanine molecule for various possible configurations of chlorine incorporation as a tool to

understand the microscopic origin of the changes in the optical properties of the film exposed to chlorine gas.

## 1. INTRODUCTION

The growth of thin films and multi-layer structures of organic semiconducting materials has shown great progress recently, mainly for the potential of using those materials with interesting optoelectronic properties due develop new devices. In particular, high quality materials are now being produced with the Lagmuir-Blodgett (LB) technique [1]. Especially important are the metallic phthalocyanines (MPc), where the metal atom, M, determines the optical gap of the material through hybridization of the metal's atomic orbitals with the  $\pi$ -orbital of the organic core. The adsorption of certain gaseous molecules by these films produces changes in their optical and electrical properties [2-6]. Hence, the electrical or optical response of these films can be used as the basis for constructing gas sensors.

In the present paper, we study the effects on the optical properties of a thin film of Rhodium phthalocyanine (RhPc) exposed to a flux of Chlorine. The films were deposited on a glass substrate by the LB technique. Exposure to chlorine affects both the optical absorption in the visible region and the Raman spectrum of the film. These alterations are manifested as a suppression of some specific peaks in both spectra. We do not observed the appearance of frequency shifts in those peaks, neither the introduction of new structures in the spectra of the material. In particular, the characteristic Q-absorption band centered at 662 nm in as-grown films is strongly suppressed by chlorination. This produces a marked change in the color of the film, from blue in the original film to transparent in the exposed film. The results of Raman scattering measurements also showed a selective suppression of the vibrational modes associated with the molecular macrocycle under chlorination. Leaving the

previously exposed films in air for several hours results in the desorption of the chlorine atom, as shown by the recovery of the optical spectra to their original form. We also performed a molecular simulation with the semi-empirical methods PM3 and ZINDO-1/CI. The calculation shows that the binding of one chlorine atom to the Rh atom is the most probable configuration under chlorination and causes a redistribution of charge, which alters the frontier molecular orbitals and results in the suppression of the Q absorption line. This charge redistribution should also affect the intensity of Raman peaks originated from modes that more strongly couples the electronic states of the macrocycle (i.e., modes which involve distortions of the macrocycle), leaving the other Raman lines relatively unaffected.

## **2. EXPERIMENTAL**

The synthesis of Rhodium phthalocyanine was carried out using the Nyokong method [7]. The complex was characterized by elemental analysis, UV-visible absorption and Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy. The spreading solution for monolayer experiments was obtained by dissolving the RhPc complex in chloroform under ultrasonification for 10 min. The concentration was about 0.4 mg/mL. Ultra pure water with an electrical resistivity of 18.2 M $\Omega$ cm, supplied by a Mili-RO coupled to a Mili-Q purification system, was used as the sub phase. The LB films were deposited, at room temperature, using a KSV 5000 LB instrument mounted on an anti-vibration table in a class 10,000 clean room. The monolayer was compressed with a barrier speed of 10 mm/min and the dipping speed was 3 mm/min. The films were transferred to glass substrates at a constant surface pressure of 35 mN/m with a 0.6 transfer ratio and the Z-type transfer. We performed optical absorption and Raman scattering experiments on the films before and after being exposed to a chlorine atmosphere.

Unpolarized micro-Raman measurements were made in the backscattering configuration at room temperature using a laser intensity of  $\sim 1.5 \times 10^4$  Watts/cm<sup>2</sup> of the 633 nm line of a He-Ne laser as the exciting radiation. Scattered light was analyzed with a triple Jobin Yvon T-4000 XY spectrometer equipped with a multichannel charge-coupled device. An optical microscope with an x50 objective was used to focus the laser beam on the sample and collect the scattered light. The laser spot on the sample had a diameter between 1 and 2  $\mu$ m. The spectral resolution of the system is estimated to be of the order of 1.5 cm<sup>-1</sup>. Optical absorption was measured using a Perkin Elmer Lambda 9 UV-Visible/near IR spectrophotometer equipped with deuterium (vis/near IR) and halogen (UV) lamps with a spectral resolution of  $\sim 2$  nm.

The system used to expose the LB films to Cl<sub>2</sub> gas, is shown schematically in figure 1. The gas resulted from the oxidation of concentrated HCl with potassium permanganate. After a period of ten minutes of exposure to the Cl<sub>2</sub> gas, the film was removed from the chamber and the optical measurements were performed, with the sample in air. These measurements were repeated several hours later to study the optical properties of the sample after desorption.

### 3. THEORY

Since the incorporation of Cl in the RhPc molecule could produce a relatively large amount of possible structures, it is not practical to use *ab initio* methods in our calculations. We then resort to semi-empirical model calculations. Sophisticated semi-empirical methods like MNDO (modified neglect of differential overlap) [8], AM1 (Austin method one) [9] and PM3 (parametric method 3) [10] provide a good balance between quality and computational effort and have been extensively used with success to treat organic molecules [11]. There is an ongoing debate about the relative merits of AM1

and PM3 methods [11-21]. Since our structures (RhPc) has a rhodium atom and only the PM3 method has been parameterized for this metal, we have chosen this method to carry out the geometrical optimizations. We first performed the geometrical optimization with the TITAN package and afterward we optimized our results again using the HYPERCHEM software.

Geometrical features such as bond lengths, bonds and dihedrals angles, as well as heats of formation and dipole moment values are well described by PM3. The electronic transitions are however overestimated by the PM3, as expected from a Zero Differential Overlap (ZDO) method without Configuration Interaction (CI) calculations. In order to have a more realistic description of the electronic transitions to simulate the absorption spectra, it was then necessary to use additional methods specially developed to handle these aspects. We have chosen the ZINDO/1-CI (Zerner's Intermediate Neglect of Differential Overlap – Spectroscopic for transitions metals) method. We have carried out ZINDO/1-CI calculations using on average 200 configurations (singlet/triplet) with the geometries obtained from PM3 calculations into the HYPERCHEM 6.0. The average ZINDO errors [11] are estimated to be of the order of 100 nm for bands above 250 nm.

The simulated absorption spectra were generated by enveloping the ZINDO transition energies with Lorentzian curves with half-width of 0.05 eV weighted by the oscillator strength values.

#### **4. RESULTS AND DISCUSSION**

The surface pressure ( $\pi$ -A) isotherm of a RhPc monolayer formed on ultrapure water at 22°C are shown in Figure 2. The monolayer is characteristic of a condensed type without a trace of liquid expanded region and no distinct phase transitions in the solid at 59 mN/m. The limiting mean molecular area for RhPc, obtained by extrapolation of the steep part of the isotherm to zero pressure,

was approximately  $75 \text{ \AA}^2$ . This value is much lower than the total area of one phthalocyanine ring, which is  $160 \text{ \AA}^2$  [22,23]. Therefore, the RhPc molecules appear to be oriented in an edge-on conformation with respect to the subphase.

The room temperature optical absorption of the RhPc film is displayed in Fig. 3, where we present the spectra of the film before exposure, immediately after exposure to  $\text{Cl}_2$  gas and 24hs after exposure. The only part of the spectrum substantially affected by exposure to  $\text{Cl}_2$  gas is the visible region, between 550nm and 650 nm (green-red region). A detail of this spectral region is shown in the inset of this figure. Three broad absorption bands (labeled A, B and C) appear in these spectra, centered at 599 nm, 662 nm and 728 nm, respectively. The intensities of these bands, obtained by fitting this region of the spectrum with three independent Lorentzian curves are shown in table I. The central B band is by far the most intense member of this triplet and probably corresponds to the Q-band of the free molecule. This band is strongly suppressed by chlorination and recovers to about 70% of its original intensity after a period of several hours (see table I), indicating that the process is reversible. The lowest energy band of this triplet A, at 599 nm, is also suppressed by chlorination by a slightly smaller degree. In contrast, the highest energy line (C at 728 nm) is very little affected by exposure to chlorine gas. The suppression of the (red) B line produces a change in color of the film, from blue to transparent, which gives an immediate visual signal of the presence of this gas in the environment of the LB film.

Similar changes are observed in the Raman spectrum of the material, as shown in Fig. 4. Some Raman peaks are more strongly suppressed by chlorination, while others are little affected. The spectrum is partially recovered 48 hours after exposure. The theoretical simulation throws some light on the observed behavior of the optical spectra.

We started analyzing different structures representing alternative possibilities of how the chlorine atoms bind to the RhPc molecule. We found four different configurations of chlorine binding to the RhPc molecule that resulted in energetically stable structures which are shown in Fig. 5. For each structure we performed a geometric optimization of the structure at the PM3 level. We started with an initially symmetric geometry for all configurations but after the PM3 optimization, the symmetry was naturally broken. After the optimization, we calculated the absorption spectra corresponding to the configurations presented in fig. 5 in the visible and near UV regions using the ZINDO/1-CI program and considering 10 states above and 10 states below the ground state, with 200 CI configurations.

The calculated absorption spectra are shown in Figure 6. Figure 6(a) corresponds to the pure RhPc molecule. Comparing this spectrum with the experimental absorption curve presented on fig. 3, we observe that there is an acceptable qualitative agreement between them: both the theory and the experiment show two main absorption peaks in the region between 250 and 800nm. There is, however, a significant difference between the position of the calculated absorption peaks of the free molecule and the experimental observations in the solid film. In the latter, the peaks are observed at 290 nm and 622 nm respectively, while in the simulation they are located at 350 nm and 482 nm. This discrepancy is somewhat larger than that expected for the ZINDO program. We must remember, however, that the calculation refers to the free molecule, while the experiment was performed on the solid film. It is well-known that the formation of crystalline phases results in energy shifts (and splittings) of the absorption bands relative to the isolated molecular values, due to the molecular stacking of the molecules in the film. The calculations are thus not adequate to analyze the energy position of the absorption peaks. We believe however that they provide a satisfactory result about the intensity of the main absorption bands of the rhodium phthalocyanine. Consequently, we will not consider the effect

of chlorine adsorption on the energy position of the calculated spectra but only analyze the intensity changes of the low wavelength (u.v.) and the high wavelength (visible) absorption bands obtained by our calculations when a chlorine atom is bind to the RhPc molecule.

In this spirit, we look for the configuration that better represents the main results of chlorine adsorption by the RhPc film as observed experimentally i.e: a suppression of the visible absorption band while the intensity of the u.v. band remains basically constant. The configuration presented on fig. 6(b) corresponds to the arrangement of fig. 5(a), where a single chlorine atom attaches itself to the Rh atom in an out-of-plane arrangement. We observe that, for this configuration, the high wavelength (visible) absorption band is completely suppressed while the intensity of the low wavelength (u.v.) one remains almost constant, in a good qualitative agreement with our experimental results. In contrast, when two chlorine atoms are attached to the Rh atom (fig. 5(b)), the high wavelength (visible) absorption band is the one that is suppressed while the intensity of the low wavelength (u.v.) one remains nearly unchanged (fig. 6c). The spectra presented in figures 6(d) and 6(e) correspond to configurations where chlorine atoms are attached to nitrogen atoms of the RhPc molecule. In those cases, we observe that the chlorine binding results in a spread out and decrease of intensity of both the u.v. and the visible absorption bands, which is not the behavior observed experimentally. The disagreement is stronger for the  $\text{RhPcCl}_2$  configuration (fig. 5(d)), for which all absorption bands are strongly reduced (fig. 6(e)). These effects are attenuated for the  $\text{RhPcCl}$  configuration (fig. 5(c)) and its corresponding absorption spectrum (fig 6(d)), which shows that in this case the reduction of the u.v. band is relatively smaller than that suffered by the visible band. Considering the accuracy of our calculations, this configuration could also be considered as a possible representation of the experimental behavior. However, the Raman scattering results indicate that the binding of a single



chlorine atom to the Rh is more likely to represent the actual configuration after chlorination, as we discuss below.

A detailed analysis of the spectra presented in fig. 4 shows that the Raman peaks which are mostly affected by chlorination involve vibrations of the molecular macrocycle, such as the  $678\text{ cm}^{-1}$  peak which is associated to the breathing mode of the macrocycle [24]. Since the laser used for excitation in the Raman scattering measurements ( $633\text{ nm}$ ) is in resonance with the visible absorption line ( $662\text{ nm}$ ), the peaks corresponding to these vibrational modes suffer a preferential resonant enhancement in the as-grown material. The reduction of the visible absorption band for the chlorinated material should therefore result in the suppression of the resonant effect, causing a marked reduction in the intensity of these peaks. Peaks originating in other type of vibrations are not so selectively enhanced by resonance in the as-grown material and, therefore, should not show a marked reduction upon chlorination. For instance, the intensity of the  $1528\text{ cm}^{-1}$  peak, which is associated to C-H stretch and essentially does not involve the molecular macrocycle, varies only slightly when the film is exposed to chlorine gas [24]. Therefore, the Raman results indicate that the process of chlorination mainly affects the macrocycle region of the RhPc molecule. This is in good agreement with the RhPcCl configuration (fig. 5a)). The calculations for this case show that the main effect of introducing a single Cl atom bounded to the Rh atom is a rearrangement of the electronic distribution at the molecular macrocycle.

## 5. CONCLUSIONS

We have studied the effects of  $\text{Cl}_2$  gas adsorption by thin films of RhPc. Analysis of the optical results, supported by semi-empirical calculations, indicates that the most probable configuration resulting of the chlorination process is the binding of a single Cl atom to the Rh atom. This binding

results in a redistribution of charge in the molecular macrocycle of the phthalocyanine molecule, which is responsible for changes in both the absorption and the Raman spectra. These qualitative conclusions, based on the model calculation, are in agreement with the experimental results.

The exposure of RhPc films to chlorine affects the optical properties of the films in a very particular way, reducing significantly only some specific absorption and Raman scattering bands, which is a desirable characteristic for potential sensors. The visual aspect of the film also changes under chlorination, going from blue to transparent. Furthermore, we have showed that those effects are reversible. Even though these properties suggest that the RhPc film is a promising material for developing chlorine sensors, a long and detailed investigation of the process, including quantitative results such as pressure calibrations and time resolved measurements, is still necessary in order to prove to possibility of developing practical devices.

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful to Prof. Fernando Iikawa for his generous help with the Raman system. This project received partial funding from the *Fundação de amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo* (FAPESP) through research grant No. 01/01067-4 as well as through master (ODDC), doctoral (RG) and postdoctoral (LG) fellowships.

## REFERENCES

- [1] H. Ding, V. Erokhin, M.K. Ram, S. Paddeu, L. Valkova, C. Nicolini, *Thin Solid Films* 379 (2000) 279.
- [2] M.L. Rodriguez-Méndez, M.I. Gobernado-Mitre, J. Souto, J. de Saja-González, J.A. de Saja, *Sensors and Actuators B* 24-25 (1995) 643.
- [3] R. Rella, A. Serra, P. Siciliano, A. Tepore, L. Valli, A. Zocco, *Thin Solid Films* 286 (1996) 256.
- [4] K.R. Rickwood, D.R. Lovett, B. Lukas, J. Silver, *J. Mater. Chem.* 5(5) (1995) 725.
- [5] T. Richardson, V.C. Smih, A. Topacli, J. Jiang, C.H. Huang, *Supramolecular Science* 4 (1997) 465.
- [6] R. Aroca, H. Bolourchi, D. Battisti, K. Najafi, *Langmuir* 9 (1993) 3138.
- [7] T. Nyokong, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1994) 1359.
- [8] M.J.S. Dewar, M.L. McKee, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 5231.
- [9] M.J.S. Dewar, E.G. Zoebish, E.F. Healy, J.J.P Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3902.
- [10] J.J.P Stewart, *J. Comp. Chem.* 10 (1989) 209, MOPAC program, version 6.0, Quantum Chemistry Exchange Program No. 455.
- [11] M.C. Zerner, *Reviews in Computational Chemistry II*, Lipkowitz, K. B. and Boyd, D. B., Eds., VCH Publishers, 1991, 313-365.
- [12] P. Scano, C.J. Thompson, *Comp. Chem.* 12 (1991) 172.
- [13] A. Koll, M. Rospenk, E. Jagodzinska, T. Dziembowska, *J. of Molecular Structure*, 552 (2000) 193.
- [14] H.F. dos Santos, W.B. de Almeida, *J Mol. Structure (THEOCHEM)*, 335 (1995) 129.
- [15] V.V. Kislov, V.M. Petrov, S.Y. Noskov, V.N. Petrova, S.N. Ivanov, *Internet Journal of Chemistry*, 2(9) (1999) 1.

- [16] C.W. Jefford, G. Bernadinelli, M.C. Josso, P.Y. Morgantini, J.J. Weber, Mol. Struct. (THEOCHEM) 337 (1995) 31.
- [17] Z.G. Soos, D.S. Galvão, J. Phys. Chem., 98 (1994) 1029 and references therein.
- [18] Z.G. Soos, D.S. Galvão, S. Ramasesha, S.J. Etemad, Chem. Phys., 98 (1993) 3016.
- [19] L. Gorb, A. Korkin, J. Leszczynski, A. Varnek, F. Mark, K.J. Schaffner, Mol. Struct. (THEOCHEM), 425 (1998) 137.
- [20] M.A. Palafox, F.J. Melendez, J. Mol. Struct. (THEOCHEM) 459 (1999) 239.
- [21] M.J.S. Dewar, E.F. Healy, A.J. Holder, Y.C. Yuan, J. Comp. Chem., 11(4) (1990) 541.
- [22] W.C. Moreira, R. Aroca, Spectrochimica Acta-A, 51 (1995) 2325.
- [23] R.E. Clavijo, D. Battisti, R. Aroca, G.J. Kovacs, C.A. Jennings, Langmuir, 8 (1992) 113.
- [24] C. Jennings; R. Aroca, A.M. Hor, R.O. Loutfy, J. Raman Spectroscopy, 15(1) (1984) 34

## FIGURE CAPTIONS

**Figure 1.** Experimental arrangement used for exposing the LB films to Cl<sub>2</sub> gas.

**Figure 2.** Surface pressure-area per molecule isotherm of RhPc monolayer on water subphase (spreading volume = 400 μL; subphase temperature = 22° C; compression speed = 10 mm/min).

**Figure 3.** Optical absorption of a 14ML RhPc film (continuous) before, (dotted) immediately after and (dashed) several hours after being exposed to Cl<sub>2</sub> gas. Inset shows detail of the visible part of the spectrum.

**Figure 4.** Raman spectra of a 35ML RhPc film (dotted) before and (continuous) after exposure to Cl<sub>2</sub> gas.

**Figure 5.** Possible configurations of the chlorinated molecule.

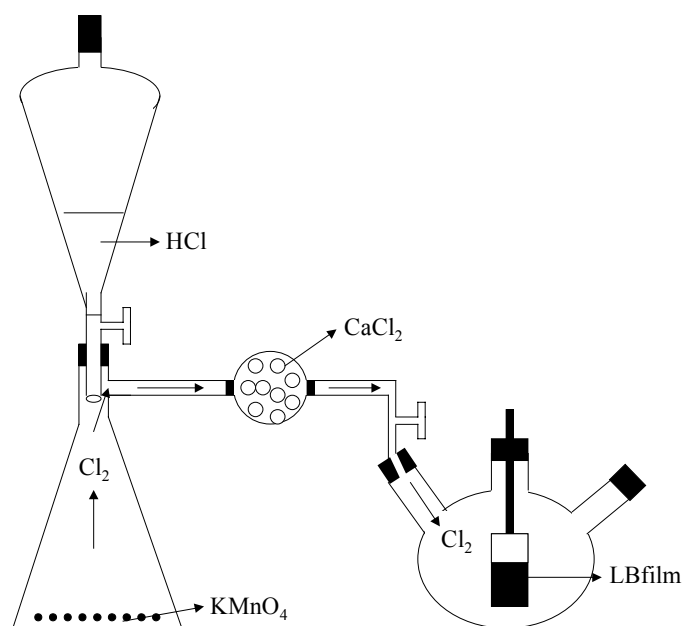
**Figure 6.** Simulated absorption spectra of the free molecule (a) pure, (b) – (d) chlorinated in the configurations of Fig. 5 (a)- (d) and (f) comparison between the RhPc molecule and the chlorinated variety of Fig 5(a), for the spectral region studied experimentally.

## TABLE CAPTION

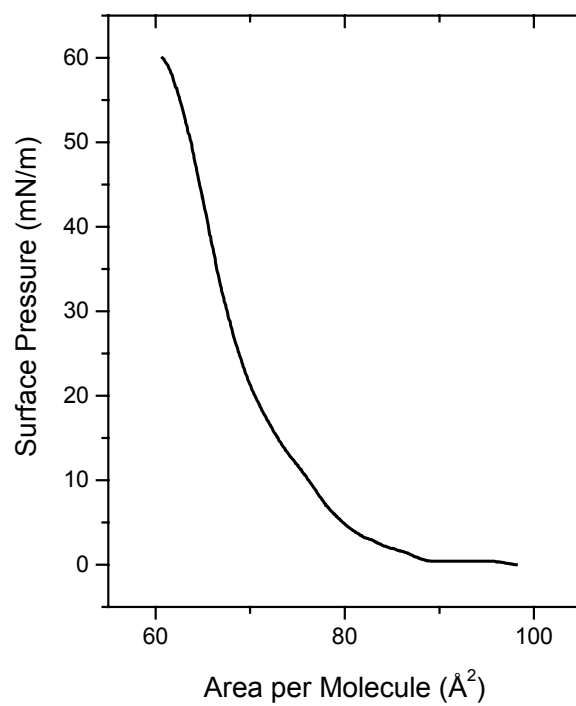
**Table I.** Experimental values for the photon energies and relative intensities (arbitrary units) of the triplet defining the absorption threshold (AT) of the RhPc film before, immediately after and several hours after chlorination.

Absorption peaks	$\lambda(\text{nm})$	E(eV)	Intensity (as-grown)	Intensity (chlorinated)	Intensity (recovered)
A	599	2.07	12,8	4,9	10,2
B	662	1.87	100	40,7	70,0
C	712	1.74	27,6	20,0	28,2

Table I.



**Figure 1 (L. Gaffo et al.)**



**Figure 2 (L. Gaffo et al.)**



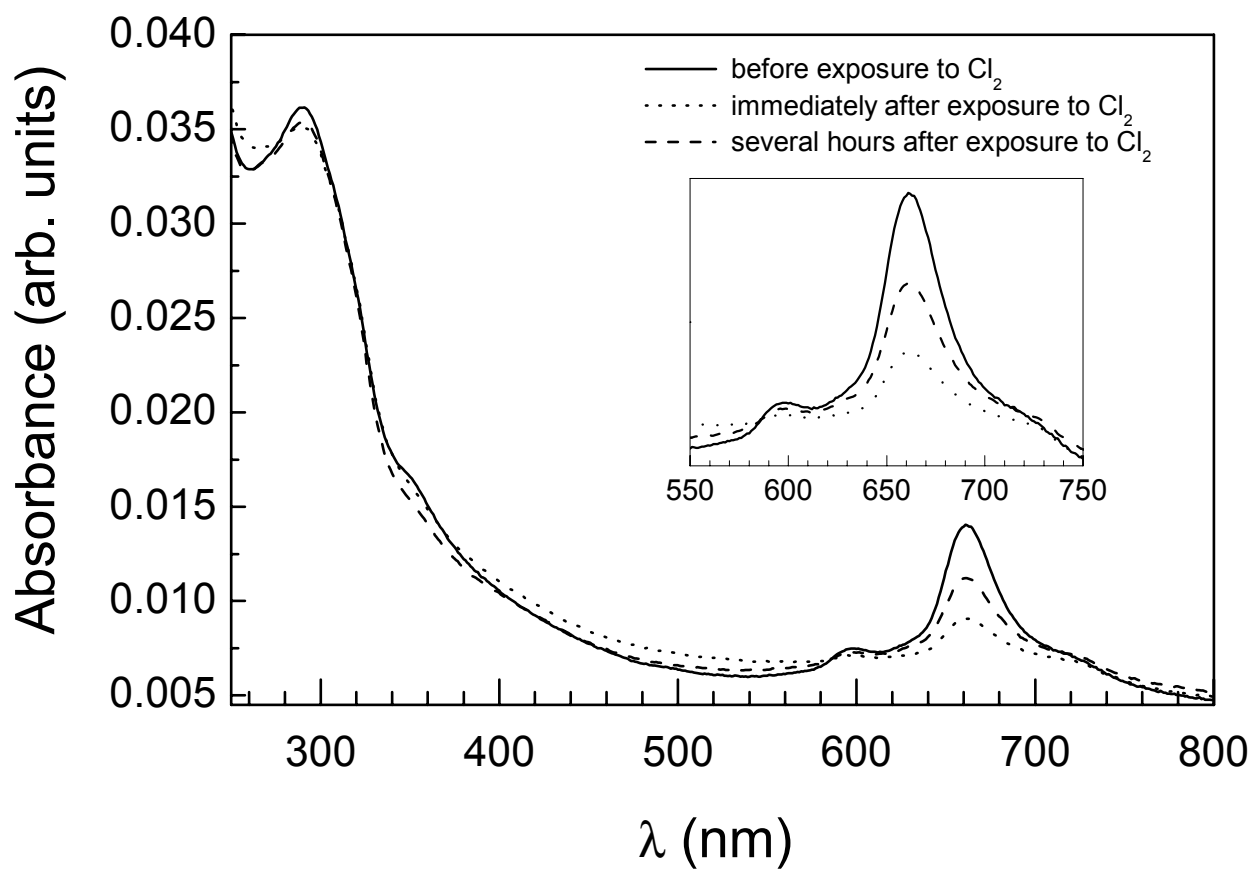
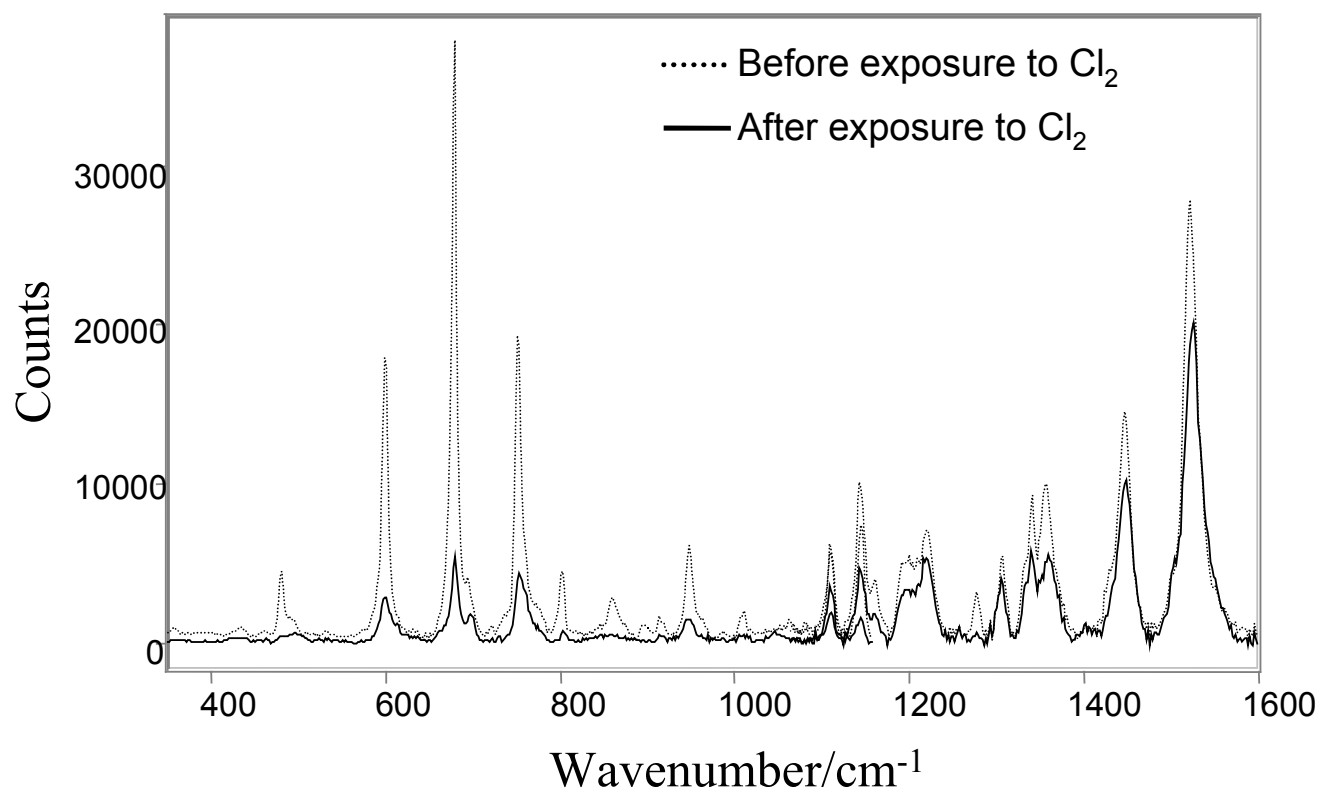


Figure 3 (L. Gaffo et al.)



**Figure 4 (L. Gaffo et al.)**

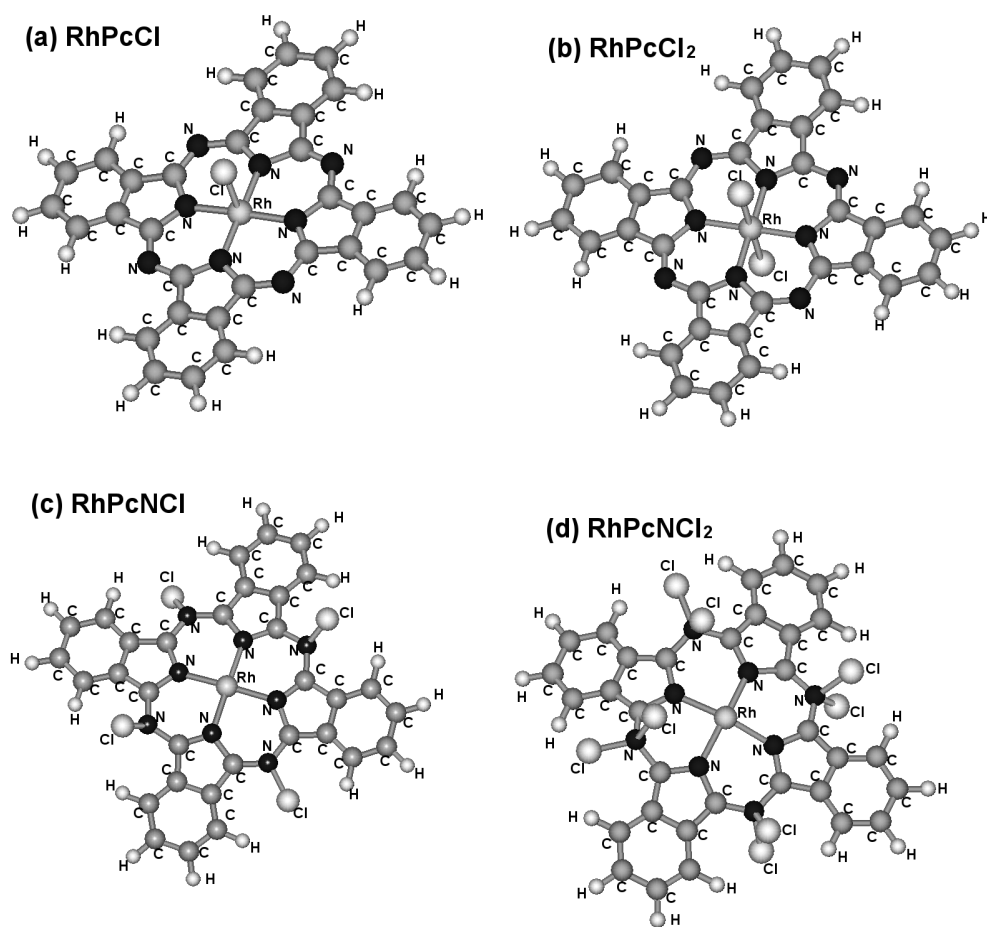
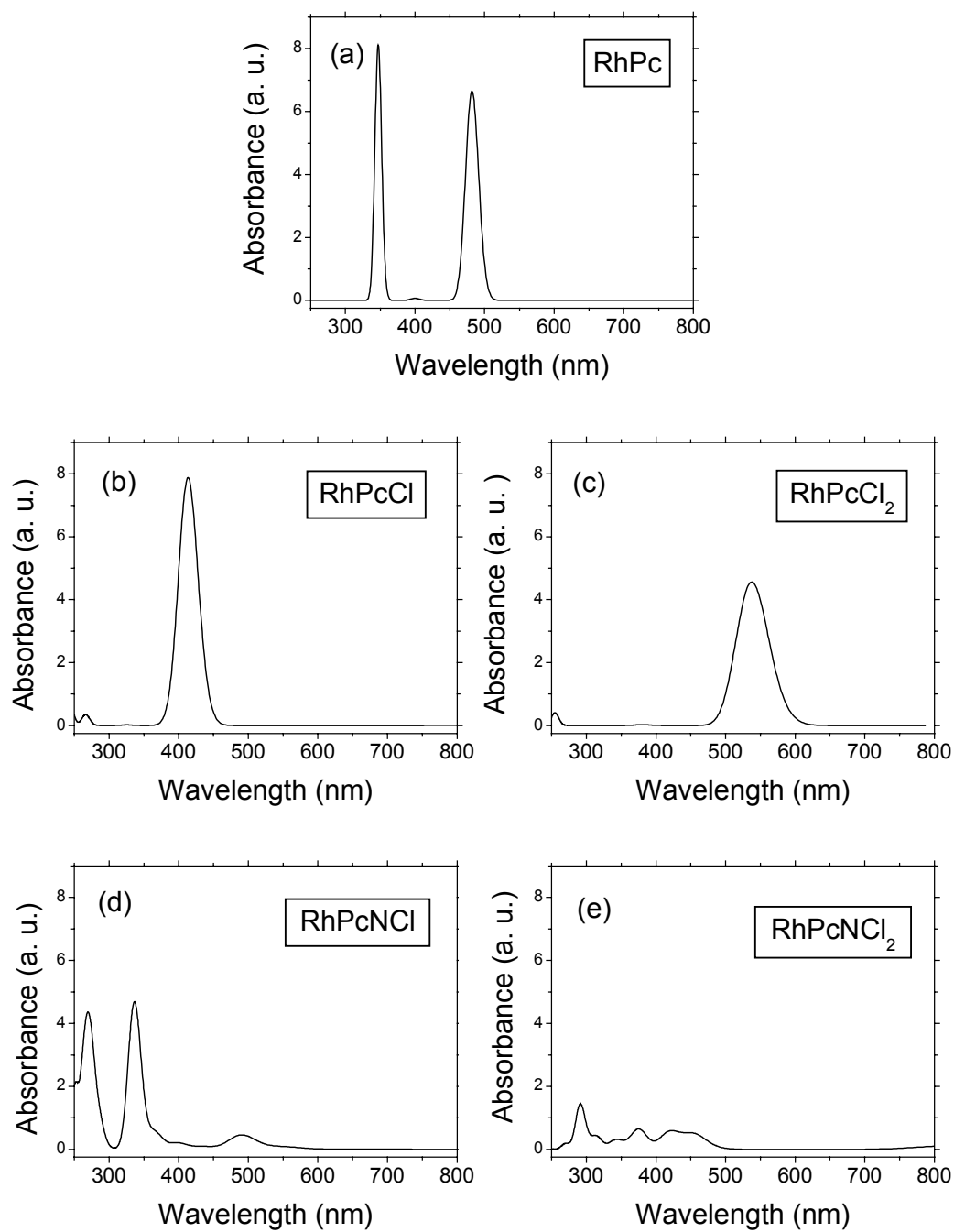


Figure 5 (L. Gaffo et al.)



**Figure 6 (L. Gaffo et al.)**

---

# Semiempirical Studies of the Electronic Structure of Polyphenylene Sulfide Phenyleneamine

---

R. GIRO, D. S. GALVÃO

*Instituto de Física Gleb Wataghin, DFA, UNICAMP, Campinas SP Brazil, CP 6165, Sao Paulo CEP 13083-970, Brazil*

*Received 17 November 2001; accepted 6 April 2003*

DOI 10.1002/qua.10722

---

**ABSTRACT:** Polyphenylene sulfide (PPS) and polyaniline (PANI) are heteroatom-containing polymers with unique properties. While PPS provides a good level of chemical and thermal stability, PANI is important due to its ability to form electrically conducting films. A combination of PPS and PANI, with alternating phenyleneamine and phenylene sulfide blocks, resulted in a new material combining the structural features of PPS and PANI. This copolymer is known as polyphenylene sulfide-phenyleneamine (PPSA). In this work we present geometric and spectroscopic studies on PPSA oligomers using the well-known semiempirical methods PM3 (parametric method 3) and ZINDO-S/CI (Zerner's intermediate neglect of differential overlap/spectroscopic-configuration interaction). PM3 results show that long PPSA oligomers present alternating in- and out-of-plane rings with torsion angles about 60°. The ZINDO-simulated spectra compare well with the available experimental data. The origin of the low PPSA conductivity is addressed in terms of electronic features presented by isolated polymeric chains. © 2003 Wiley Periodicals, Inc. *Int J Quantum Chem* 95: 252–259, 2003

**Key words:** polyphenylene sulfide phenyleneamine (PPSA); PM3; ZINDO-S/CI; conformational search; Vis-UV spectroscopy

---

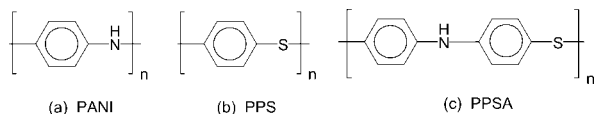
## Introduction

Conducting polymers are a new class of materials with unusual mechanical and electronic properties [1]. These materials have a wide range of applications, such as: smart windows, electronic

displays, microtweezers, microvalves, micropositioners for optic microscopic element, and many other kinds of applicabilities [2]. Even superconductivity has been recently reported [3, 4].

Among conducting polymers polyanilines (PANI) [5] and polyphenylsulfide (PPS) (Fig. 1) present unique properties. The name polyaniline encompasses a family of compounds where nitrogen atoms connect six-membered carbons rings of

*Correspondence to:* R. Giro, e-mail: giro@ifi.unicamp.br



**FIGURE 1.** Monomeric schematic representation: (a) PANI; (b) PPS; (c) PPSA.

benzenoid or quinoid character. PANI form good electrically conducting films [6], presenting conductivities up to  $100 \text{ Scm}^{-1}$  [7] when doped by acidic treatment or electrochemical oxidation or both [8].

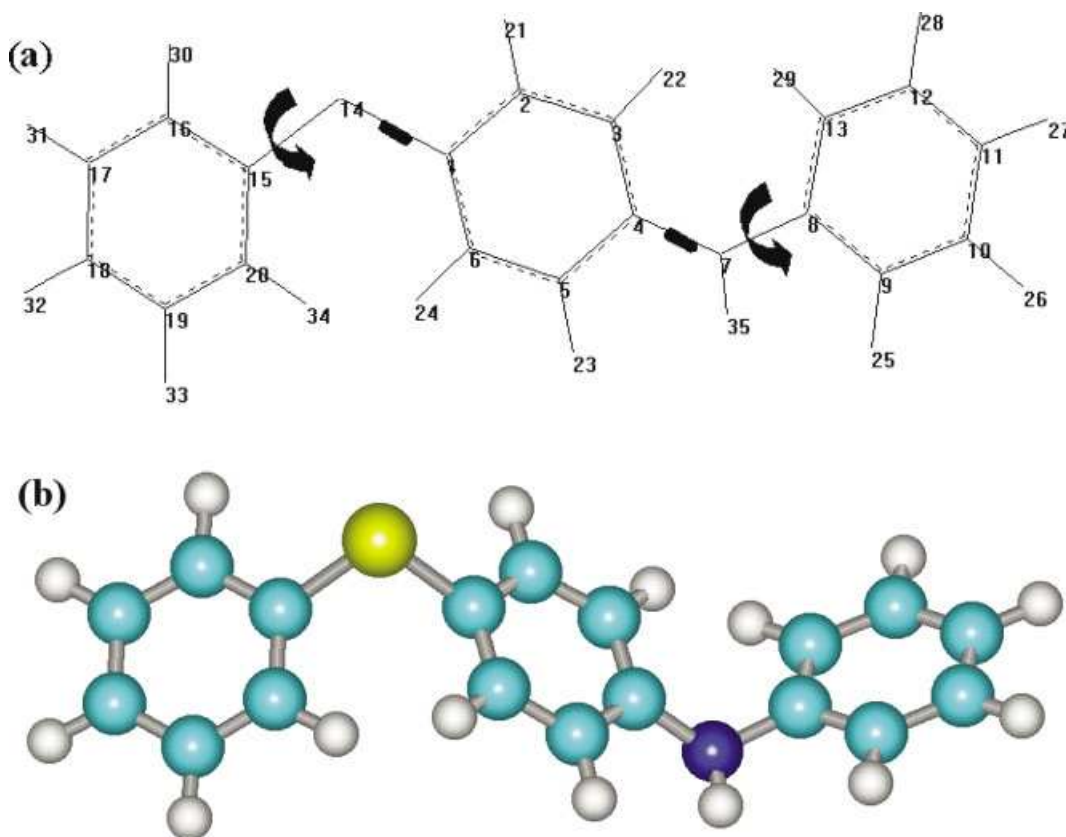
PPS is a polymer where sulfur atoms connect benzenoid rings. PPS presents a good level of chemical and thermal stability, good mechanical properties, easy processability, precise moldability, and dimensional stability [9]. PPS has been widely employed in areas such as electrical/electronics, mechanical, automotive, appliance, and coatings applications [10].

Similarly to PANI, PPS can become electrically conductive by doping with appropriate com-

pounds, such as arsenic pentafluoride, and presents conductivity of about  $200 \text{ Scm}^{-1}$  [11].

One attractive idea is trying to combine these two different materials to form a new polymer, exploring the best properties of each one. This has been experimentally realized by Müllen and collaborators [6] for a new polymer named poly(phenylenesulfidephenyleneamine) (PPSA) (Fig. 1).

A combination of PPS and PANI, with alternating phenyleneamine and phenylene sulfide building blocks, might result in materials presenting a wide range of proprieties. PPSA not only combines PPS and PANI structural features but also presents higher solubility besides good chemical stability. Free-standing PPSA films showed conductivity of 0.2 and  $0.9 \text{ Scm}^{-1}$  when doped with  $\text{SbCl}_5$  and  $\text{FeCl}_3$ , respectively. The films retained their flexibility after doping [6]. The conductivity of the black films remains unchanged for several weeks in dry air [6]. Due to these thermal and chemical stabilities, electron-rich character, and electrical conduc-



**FIGURE 2.** (a) Basic PPSA structural unit. The arrows indicated the dihedral angles analyzed in the conformational search. Sites 7 and 14 are nitrogen and sulfur atoms, respectively. (b) Best obtained conformer. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at [www.interscience.wiley.com](http://www.interscience.wiley.com).]

tivity, possible PPSA applications include hole-injection material for multiplayer light emitting diodes (LEDs) [12] and corrosion inhibitors [13].

Compared to PPS and PANI, PPSA conductivities are low. One possible explanation is the low polymer crystallinity, but this aspect needs further investigations [6, 13].

In this work we investigated geometric and spectroscopic (Vis-UV spectra) aspects of neutral PPSA oligomers. In particular, we analyzed their electronic structure to determine whether these materials could be used as structural motifs for new families of conducting polymers.

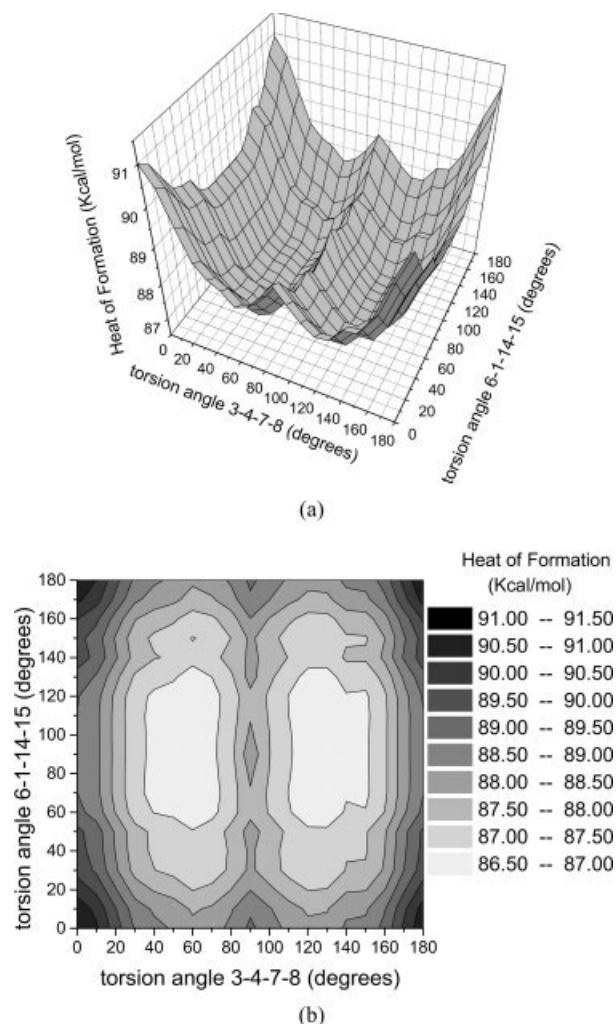
## Methodology

Because there are no experimental geometric data available for all the molecules that we intend to analyze, we need to carry out geometric optimizations. The size (from three to nine rings), number, and flexibility of the structures preclude the use of ab initio methods and lead us to use semiempirical ones.

Sophisticated semiempirical methods like MNDO (modified neglect of differential overlap) [14], AM1 (Austin method one) [15], and PM3 (parametric method 3) [16] provide a good balance between quality and computational effort and have been extensively used with success to treat organic molecules [16]. However, although it seems to be a consensus that AM1 is in general better than MNDO, there is an ongoing debate about the relative merits of AM1 and PM3. Some studies are in favor of PM3 [17–24] and some of AM1 [25–27], but overall PM3 seems to produce slightly better results. Based on that in this work we have chosen PM3 to carry out the geometric optimizations.

The flexibility of the structures (especially that of their rings) makes necessary a careful study of conformational searches to obtain the minimum energy configurations. This was made through rotation barriers calculations involving the desired dihedrals using the Chem2Pac software, version 2.0 [28] (semiempirical calculations). Chem2Pac is a free software package developed at our group and intended to be a kind of computational chemistry integrator for the Windows operating system. It presents at the same environment several freeware programs (MOPAC, BABEL, RASMOL, among others).

Chem2Pac allows the automatic conformer generation (maximum of two simultaneous selected



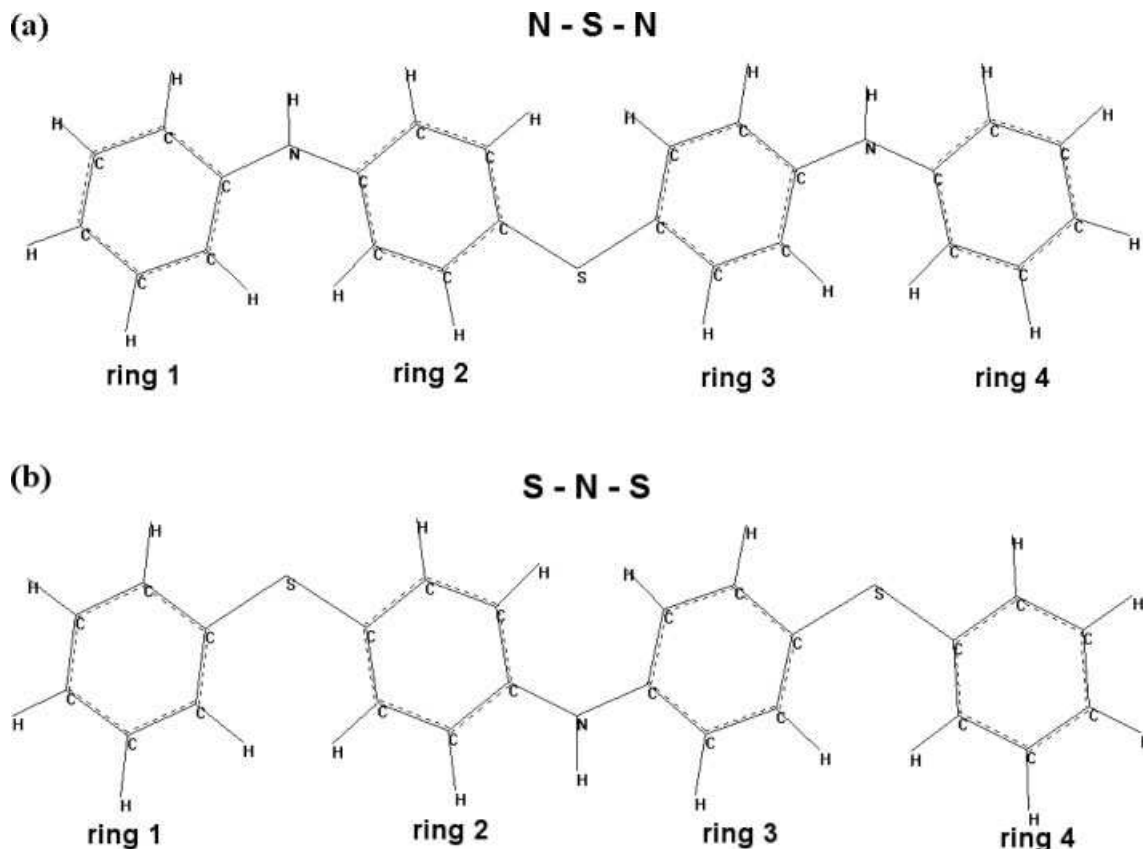
**FIGURE 3.** (a) 3-D conformational phase space generated simultaneously varying the dihedral angles indicated in Figure 2. (b) Corresponding 2-D contour plot.

dihedral angles). The conformer generation is followed by automatic PM3 geometric optimizations within the MOPAC package [16].

We considered here the study of three different PPSA oligomer types (from three to nine rings):

1. Oligomers with the same number of sulfur and nitrogen atoms.
2. Oligomers with the number of sulfur atoms greater than nitrogen ones.
3. Oligomers with the number of sulfur atoms lesser than nitrogen ones.

Geometric features such as bond lengths, bond and dihedrals angles, as well as heats of formation, dipole moment values, etc., are well described by



**FIGURE 4.** Schematic representation of typical neutral PPSA oligomers considered on calculations of heats of formation as a function of torsion angles. See text for discussion.

PM3, but the electronic transitions are overestimated, as expected from a zero differential overlap (ZDO) method without configuration interaction (CI) calculations. Thus, to have a more realistic description of the electronic transitions, i.e., to simulate the absorption spectra, it is necessary to use methods specially developed to handle these aspects. We have chosen the ZINDO/S-CI (Zerner's intermediate neglect of differential overlap-spectroscopic) method in a version specially calibrated to study organic compounds [29, 30]. We carried out ZINDO/S-CI calculations using on average 200 configurations (singlet/triplet) with the geometries obtained from PM3 calculations. Although there is no  $\sigma - \pi$  separation in our structures (they are not planar) the electronically active molecular orbitals are mainly composed of carbon  $2p_z$  atomic orbitals, preserving the typical  $\pi$  "character." Because of this we used the Mataga-Nishimoto approach for the gamma integrals with the usual interaction factors [30] of 1.267 and 0.585 (in principle for planar structures), respectively. This choice produced better

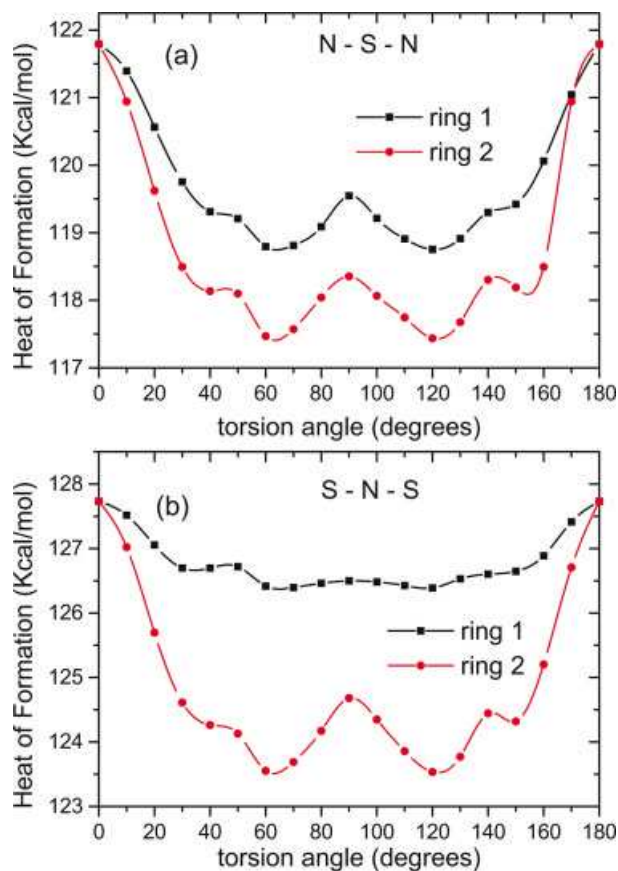
agreement with the available experimental data. The average ZINDO errors [17] are only 1000–2000  $\text{cm}^{-1}$  ( $\sim 0.1$ – $0.2$  eV) for all bands below 45,000  $\text{cm}^{-1}$ . This methodology (PM3 geometries for ZINDO/S calculations) has been used with success in the description of organic molecules [24, 31, 32, 33].

The simulated absorption spectra are generated by Lorentzian enveloping (half-width of 0.03 eV) the ZINDO transition energies weighted by the oscillator strength values [33].

## Results

We started analyzing the basic molecular structure associated with PPSA [Fig. 2(a)], which contains three rings. We carried out a conformational search varying simultaneously the two dihedral angles indicated in Figure 2. These angles were varied from 0–180°, in steps of 10°. For each conformer a full geometric optimization was performed.





**FIGURE 5.** Typical results for the heats of formation as a function of torsion angle for the structures indicated in Figure 4. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at [www.interscience.wiley.com](http://www.interscience.wiley.com).]

In Figure 3 we present the results from this conformational search. As shown by the figure, the conformational phase space is rich, with many local minima, especially for the dihedral angles involving the sulfur atom.

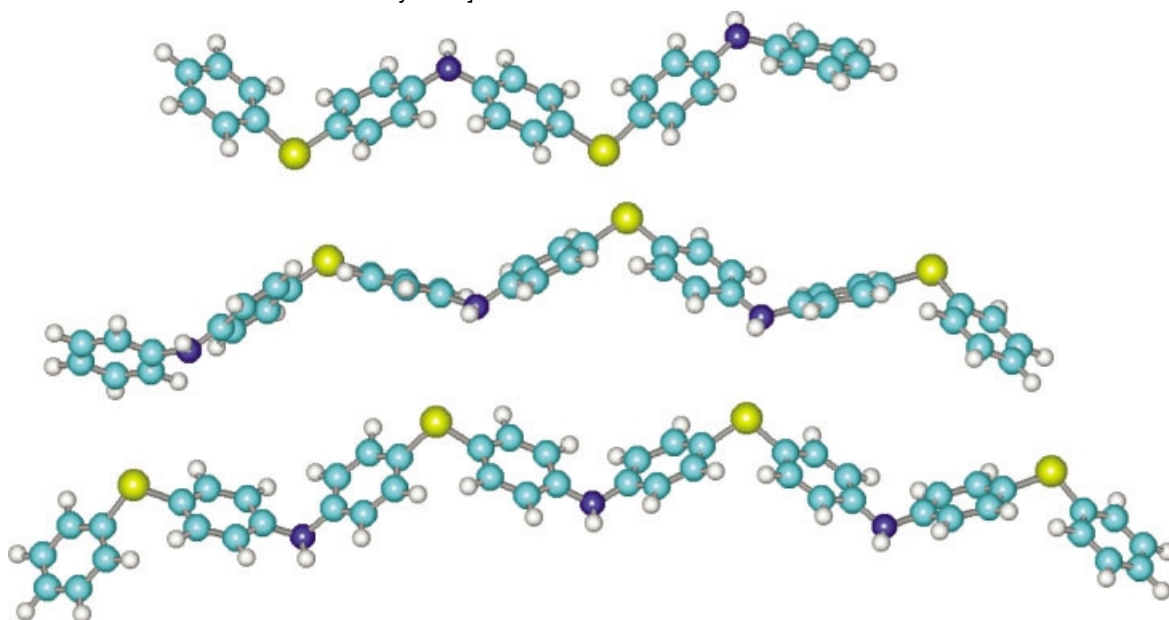
For the dihedral angles involving the nitrogen atom we have two regions of low energy (between 60 and 120°) separated by a barrier of about 1.5 kcal/mol. For the dihedrals involving the sulfur atom we have flat energy regions, which makes difficult the determination of the total minimum energy structure. This structure presents (with relation to the central ring) in- and out-of-plane torsion angles of 60° [Fig. 2(b)].

We then proceed to the calculations of longer oligomers (from three to nine rings).

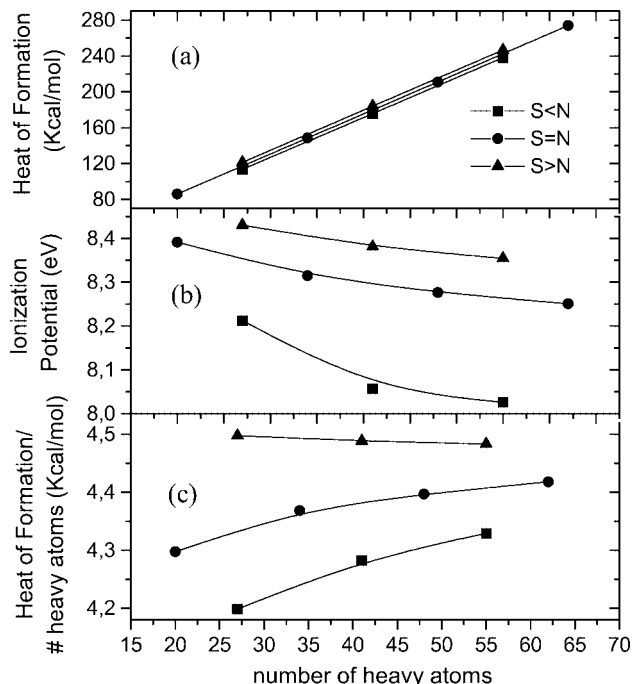
As for long oligomers the systematic conformational searches are impractical, we need to optimize our phase space sampling. The adopted procedure was initially to generate planar structures and then rotate one ring per time (from 0–180° in steps of 10°), keeping the remaining structure frozen (Fig. 4). This allows us a fast determination of good conformational phase space regions (Fig. 5).

Our results showed that the observed ring alternation (in and out of plane) for trimers is also present for long oligomers and seems to be a PPSA structural feature.

In Figure 6 we present 3-D representations of the oligomeric-optimized structures where this feature



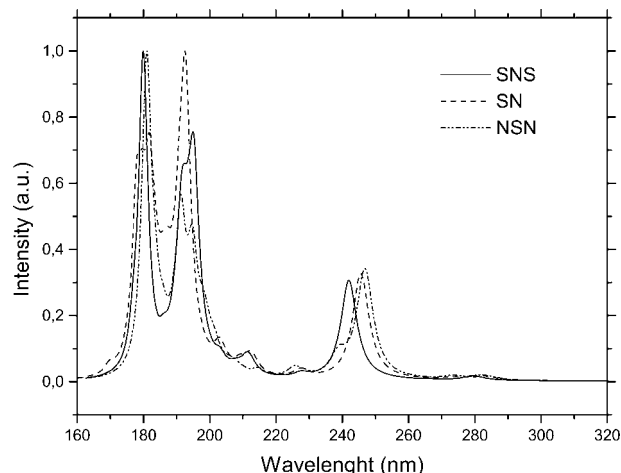
**FIGURE 6.** 3-D representation of optimized PPSA oligomers. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at [www.interscience.wiley.com](http://www.interscience.wiley.com).]



**FIGURE 7.** Figure 7. (a) Heats of formation, (b) ionization potentials, and (c) heats of formation per heavy atoms as a function of total number of heavy atoms. The linear behavior observed in (a) is due a proportional increment on heat of formation with the number of heavy atoms. The curve's asymptotic behavior for all three cases [ $S < NH$ ,  $S = NH$ , and  $S > NH$  in (b) and (c)] constitutes a good convergence test for complex geometric optimization calculations.

is clearly observed. These structures are in good agreement with the experimental data from X-ray [13] and NMR experiments [13].

Due to the complexity of the conformational phase space, besides the usual convergence tests (simulated annealing, recalculations from different starting points) we also analyzed the asymptotic behavior of the heats of formation and ionization



**FIGURE 8.** ZINDO-simulated absorption spectra for structures with 3 (SN) and 4 (SNS and NSN) rings. S or N refer to the heteroatom sequence (sulfur or nitrogen) connected to benzenoid rings.

potentials as a function of number of heavy (non-hydrogen) atoms. These results are displayed in Figure 7.

In Figure 8 we show the ZINDO-simulated absorption spectra for some selected structures. The main features are qualitatively similar. These results are in good agreement with the available experimental data [12]. In Table I we indicate the most relevant CI expansion coefficient contributions for the absorption and strongest peaks. With relation to the CI expansion coefficients the structures are more differentiated.

In contrast with what has been speculated in the literature [13] our results [ZINDO, PM3 geometric conformations and electronic delocalization patterns for the frontier orbitals (Fig. 9)] are not suggestive of possible conducting structures.

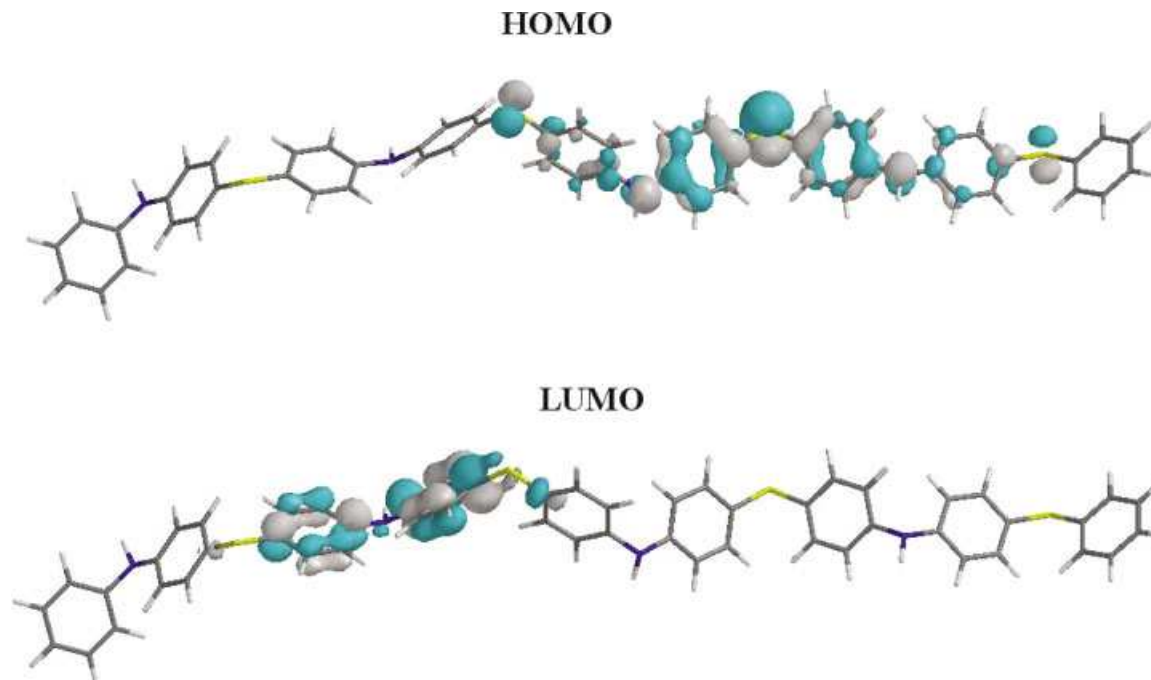
The low PPSA conductivity has been attributed to morphological reasons (low sample crystallini-

**TABLE I**

**Energy, oscillator strengths, and main CI contributions to the absorption threshold (AT) and the highest peak (HP) for the simulated absorption spectra shown in Figure 8.**

No.	AT (nm)	AT (eV)	Main contributions	HP (nm)	HP (eV)	Main contributions
SN	289	4.3	$0.5274 H \rightarrow L\rangle - 0.3192 H \rightarrow L + 1\rangle + 0.3197 H \rightarrow L + 5\rangle$	193	6.4	$-0.3597 H - 3 \rightarrow L\rangle + 0.3185 H - 1 \rightarrow L\rangle + 0.3396 H - 1 \rightarrow L + 1\rangle - 0.3221 H - 1 \rightarrow L + 4\rangle$
SNS	280	4.4	$0.4324 H \rightarrow L\rangle - 0.3831 H \rightarrow L + 3\rangle$	180	6.9	$0.3571 H \rightarrow L + 8\rangle$
NSN	284	4.4	$0.4748 H \rightarrow L\rangle + 0.3376 H \rightarrow L + 6\rangle$	181	6.8	$0.3447 H - 2 \rightarrow L + 4\rangle$

H and L, highest occupied molecular orbital (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbital (LUMO), respectively.



**FIGURE 9.** Delocalization patterns from frontier molecular orbitals: HOMO (highest occupied molecular orbital) and LUMO (lowest unoccupied molecular orbital). Results from PM3 calculations. [Color figure can be viewed in the on-line issue, which is available at [www.interscience.wiley.com](http://www.interscience.wiley.com).]

ty). Our results indicate that the low conductivity could be a direct effect of molecular electronic features and improving the crystallinity would not improve significantly the conductivity. One possibility to improve PPSA conductivity might be through the presence of laterally attached rich donor–acceptor groups. Further studies along these lines are in progress.

#### ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported in part by the Brazilian agencies CNPq, FINEP, and FAPESP. The authors are indebted to the late Prof. M.C. Zerner for kindly making available the ZINDO code.

#### References

- Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. *J Chem Soc Chem Commun* 1977, 578–580; Chiang, C. K.; Fincher, C. R.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Gau, A. C.; MacDiarmid, A. G. *Phys Rev Lett* 1977, 39, 1098–1101; MacDiarmid, A. G.; Heeger, A. J. *Synth Metal* 1980, 1, 101–118.
- Kobayashi, T.; Yonegama, H.; Tamura, H. *J Electroanal Chem* 1984, 161, 419–423.
- Schön, J. H.; Dodabalapur, A.; Bao, Z.; Kloc, C.; Schenker, O.; Batlogg, B. *Nature* 2001, 410, 189–192.
- Jérome, D.; Bechgaard, K. *Nature* 2001, 410, 162–163.
- Geniès, E. M.; Boyle, A.; Lapkowski, M.; Tsintavis, C. *Synth Metal* 1990, 36, 139–182.
- Wang, L. X.; Soczka-Guth, T.; Havinga, E.; Möllen, K. *Angew Chem Int Edit Engl* 1996, 35, 1495–1497.
- MacDiarmid, A. G. In: Salaneck, W. R.; Lundström, I.; Rånby, B., eds. *Conjugated Polymers and Related Materials*; Oxford University Press: Oxford, UK, 1993; p 73.
- Salaneck, W. R.; Lundström, I.; Hjertberg, T.; Duke, C. B.; Cowell, E.; Paton, A.; MacDiarmid, A. G.; Somasiri, N. L. D.; Huang, W. S.; Richter, A. F. *Synth Metal* 1987, 18, 291–296.
- Freund, L.; Heitz, W. *Makromol Chem* 1990, 191, 815–828.
- Seymour, R. B.; Kirshenbaum, G. S. In: *High Performance Polymers: Their Origin and Development*; Elsevier: New York, 1986.
- Frommer, J. E.; Elsenbaum, R. L.; Chance, R. R. *ACS Symp Ser* 1984, 242, 447–459.
- Tak, Y. H.; Bäessler, H.; Leuninger, J.; Müllen, K. *J Phys Chem B* 1998, 102, 4887–4891.
- Leuninger, J.; Wang, C.; Soczka-Guth, T.; Enkelmann, V.; Pakula, T.; Müllen, K. *Macromolecules* 1998, 31, 1720–1727.
- Dewar, M. J. S.; McKee, M. L. *J Am Chem Soc* 1977, 99, 5231–5241.
- Dewar, M. J. S.; Zoebish, E. G.; Healy, E. F.; Stewart, J. J. P. *J Am Chem Soc* 1985, 107, 3902–3909.
- Stewart, J. J. P. *J Comput Chem* 1989, 10, 209–220; MOPAC, version 6.0; Quantum Chemistry Exchange Program 455.

17. Zerner, M. C. In: Lipkowitz, K. B.; Boyd, D. B., eds. *Reviews in Computational Chemistry II*; VCH: New York, 1991; p 313–365.
18. Scano, P.; Thompson, C. *J Comput Chem* 1991,12, 172–174.
19. Koll, A.; Rospenk, M.; Jagodzinska, E.; Dziembowska, T. *J Mol Struct* 2000, 552, 193–204.
20. dos Santos, H. F.; de Almeida, W. B. *J Mol Struct Theochem* 1995, 335, 129–139.
21. Kislov, V. V.; Petrov, V. M.; Noskov, S. Y.; Petrova, V. N.; Ivanov, S. N. *Int J Chem* 1999, 2(9), 1–17.
22. Jefford, C. W.; Bernadinelli, G.; Josso, M. C.; Morgantini, P. Y.; Weber, J. *J Mol Struct Theochem* 1995, 337, 31–37.
23. Soos, Z. G.; Galvão, D. S. *J Phys Chem* 1994, 98, 1029–1033, and references therein.
24. Soos, Z. G.; Galvão, D. S.; Ramasesha, S.; Etemad, S. *J Chem Phys* 1993, 98, 3016–3021.
25. Gorb, L.; Korkin, A.; Leszczynski, J.; Varnek, A.; Mark, F.; Schaffner, K. *J Mol Struct Theochem* 1998, 425, 137–145.
26. Palafox, M. A.; Melendez, F. J. *J Mol Struct Theochem* 1999, 459, 239–271.
27. Dewar, M. J. S.; Healy, E. F.; et al. *J Comput Chem* 1990,11, 541–542.
28. Cyrillo, M.; Galvão, D. S. *EPA Newslett* 1999, 67, 31–34 (<http://www.unicamp.br/gsonm/chem2pac>).
29. Ridley, J.; Zerner, M. C. *Theor Chim Acta* 1976, 42, 223–236.
30. Edwards, W. D.; Zerner, M. C. *Theor Chim Acta* 1987, 72, 347–361.
31. Barone, P. M. V. B.; Dantas, S. O.; Galvão, D. S. *J Mol Struct Theochem* 1999, 465, 219–229.
32. Bolívar-Marinez, L. E.; dos Santos, M. C.; Galvão, D. S. *J Phys Chem* 1996, 106, 11029–11032.
33. Bolívar-Marinez, L. E.; Galvão, D. S.; Caldas, M. J. *J Phys Chem* 1999, B103, 2993–3000.