

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN"

Nei Marçal

ESTUDO DA ESTRUTURA ELETRÔNICA DO POLISELENOFENO PELO

MODELO DE HÜCKEL SIMPLES COM COMPRESSIBILIDADE

*Este exemplar corresponde à redação final da
tese de mestrado defendida pelo aluno Nei Marçal e
aprovada pela Comissão Julgadora.
Campinas, 03 de junho de 2002.*

Banca Examinadora:

Bernardo Laks

Prof. Dr. Bernardo Laks – UNICAMP (Orientador)

Prof. Dr. David Mendez Soares – IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Francisco Carlos Lavarda – DF/UNESP/BAURU-SP

Trabalho apresentado ao Instituto de Física da
Universidade Estadual de Campinas como parte
integrante dos requisitos para obtenção do título de
Mestre em Física.

IFGW - UNICAMP

Campinas - SP

2002

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

UNIDADE IFGW
Nº CHAMADA 16-837102
M33e
V EX
TOMBO BCI 49993
PROC 16-837102
C 0X
PREÇO R\$ 11,00
DATA _____
Nº CPD _____

IF 1332

CM00170465-4

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

M33e

Marçal, Nei

Estudo da estrutura eletrônica do poliselenofeno pelo
Modelo de Huckel Simples com compressibilidade /
Nei Marçal. --Campinas, SP : [s.n.], 2002.

Orientador: Bernardo Laks.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Estrutura eletrônica. 2. Polímeros condutores.
3. Condutores orgânicos. 4. Teoria atômica. I. Laks,
Bernardo. II. Universidade Estadual de Campinas.
Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.

Agradecimentos

Agradeço ao professor e amigo Bernado Laks, pelas horas de conversa, por acreditar que eu era capaz, por me mostrar o quanto a Física é fascinante, pelo incentivo e por tantas outras coisas. Sem esta pessoa hoje eu não haveria sequer terminado o curso de graduação. Muito obrigado por ter me estendido a mão quando eu precisei.

A Andrea Elena Pizarro Muñoz, que ainda terá o sobrenome Marçal. Obrigado pelos momentos de carinho e compreensão, obrigado pela paciência. Eu te amo.

Agradeço muito a Alexandre Abdalla Araújo, amigo a toda prova e que passou grande parte do tempo ao meu lado, é um irmão por consideração.

Agradeço também às bibliotecárias e em especial a Célia, Tânia, Andrea, Silvia e Rita pela amizade e simpatia que sempre me trataram, e os outros funcionários que tornam minha vida aqui nesta Universidade muito prazerosa.

Aos meus amigos da M12 A e da Universidade, desculpem-me por não citar todos, pois são muitos, graças a Deus. Mas posso assegurar que esta tese é um pouco de vocês, do convívio, amadurecimento e experiências que passamos. Obrigado por estarem sempre por perto.

Muito obrigado ao CNPq pelo apoio financeiro e à UNICAMP por toda a infraestrutura fornecida para a execução deste trabalho.

*Dedico este trabalho aos
responsáveis por tudo que sou:
meus pais, meu irmão e minha avó querida.*

RESUMO

Antes da década de 70, todos os materiais poliméricos eram considerados como isolantes e todas as suas aplicações tecnológicas levavam em conta esta característica. De lá para cá uma nova classe desses materiais, os polímeros conjugados, determinaram uma nova forma de aplicação de sistemas poliméricos baseados, em suas propriedades elétricas e de ótica não-linear. Um maior estímulo surgiu a partir do experimento de MacDiarmid, Heeger e Shirakawa [1] que, expondo o poliacetileno a agentes oxidantes, demonstraram ser possível a sua obtenção de um sistema no estado metálico. Atualmente encontramos filmes de poliacetileno são obtidos com condutividade elétrica da ordem do cobre (10^5 S/cm).

O poliacetileno, quando no regime metálico, i.e., sob alta dopagem, apresenta algumas características de metal comum: alta condutividade elétrica (cresce 13 ordens de grandeza), susceptibilidade de Pauli finita e absorção no infravermelho. Já outras propriedades como a presença de modos vibracionais localizados no infravermelho e o não comportamento da condutividade com o inverso da temperatura e, evidenciam ser este um material não usual.

O acréscimo na condutividade tem sido explicado através da formação de distorções locais da rede (denominados defeitos conformacionais) em torno da carga cedida pelo dopante.

O caráter destes defeitos conformacionais depende da topologia do estado fundamental do polímero considerado. No caso do poliacetileno, que apresenta estado fundamental degenerado, o mecanismo de condução pode se dar por sóliton quer com carga positiva, quer com carga negativa. Nossos estudos demonstram que a desordem exerce um papel fundamental no mecanismo de condução.

Já para polímeros com estado fundamental não degenerado como o politiofeno e o polipirrol, defeitos conformacionais do tipo pólaron e bipólaron foram detectados. Estes sistemas são constituídos por anéis pentagonais em que um dos vértices é um heteroátomo (N no caso do pirrol, S no tiofeno e Se no selenofeno). Medidas experimentais de absorção ótica, ressonância de spin, magnetosusceptibilidade fornecem importantes informações sobre os defeitos conformacionais predominantes.

Estudos recentes com oligômeros de selenofeno sugerem a possibilidade de escolha deste material como alternativa ao politiofeno para dispositivos condutores e óticos não lineares. Suas propriedades, tais como estabilidade ambiente, polarizabilidade e *gap* de energia estimularam sua aplicação.

Este trabalho subdivide-se em duas etapas. Na primeira, investigamos a estrutura eletrônica de oligômeros de selenofeno na presença de defeitos conformacionais do tipo pólaron e bipólaron. Para isto utilizamos os métodos semi-empíricos na determinação da geometria do sistema. Na segunda, investigamos a estrutura eletrônica do poliselenofeno submetido a diferentes arranjos de defeitos conformacionais na cadeia polimérica utilizando para isto as técnicas NFC (Contagem de Fatores Negativos) e de Iteração Inversa para a análise da estrutura eletrônica descrita pelo hamiltoniano abaixo.

$$H = \sum_i \{ \alpha_i |i\rangle \langle i| + \beta_{i,i\pm 1} |i\rangle \langle i\pm 1| + f(r_{i,i+1}) \}$$

ABSTRACT

Previously to the decade of the 70's polymeric materials were understood as insulators and all technological applications had taken this feature in account. Since then a new category of these materials, the doped conjugated polymers, would determine a new form of application of polymeric systems based in its electric and non linear optical properties. The major stimulus came from the experiment of Mac Diarmid, Heeger and Shirakawa [1] who, through exposure of polyacetylene to oxidant agents, had demonstrated the possibility of obtaining the system in the metallic state. Nowadays, polyacetylene films are produced with electric conductivity of the same order copper of (10^5 S/cm).

Polyacetylene, when in the metallic regimen, i.e., under high doping, presents some common metal features: high electric conductivity (it grows 13 orders of magnitude), finite Pauli susceptibility and absorption in the infra-red. Other properties, as the presence of vibrational modes located in the infra-red and the non behavior of conductivity with the reverse temperature, indicate these is not an usual material.

The upgrade in the conductivity has been explained through the formation of local distortions of the backbone, called conformational defects, around the charge transferred by the dopant.

The character of these conformational defects depends on the topology of the ground state of the polymer considered. In the case of polyacetylene, which presents degenerated ground state, the conduction mechanism can be explained by solitons either positively or negatively charged. Our studies demonstrate that the disorder plays an essential role in the conduction mechanism.

Otherwise, for polymers with non degenerated ground state, as the polythiophene and polypyrrole, conformational defects of the types polaron and bipolaron had been detected. These systems are constituted by pentagonal rings in which one of the vertices is a heteroatom (N in the case of pyrrole, S in thiophene, and Se in selenophene). Experimental measures of optic absorption, spin resonance, magneto susceptibility supply important information about predominant conformational defects.

Recent studies with selenophene oligomers suggest the possibility of choosing this material as an alternative to the polythiophene for non linear optic and conducting

devices. Its properties, lives as stability, polarizability and energy gap would be good ingredients for its applications.

This work is subdivided in two parts. In the first part the electronic structure of the selenophene in the presence of conformational defects of polaron and bipolaron type is investigated. For this purpose, we use the semi-empirical methods in the determination of the system geometry. In the second part, the electronic structure of the poliselenophene submitted to different arrays of the conformational defects in the polymeric string is investigated. In this part, the techniques NFC (Negative Factor Counting) and of Reverse Iteration are the tools employed in the analysis of the electronic structure described by down Hamiltonian.

$$H = \sum_i \{ \alpha_i |i\rangle \langle i| + \beta_{i,i\pm 1} |i\rangle \langle i \pm 1| + f(r_{i,i+1}) \}$$

ÍNDICE

RESUMO	6
ABSTRACT	8
ÍNDICE	10
INTRODUÇÃO	11
POLÍMEROS CONJUGADOS	13
DEFEITOS CONFORMACIONAIS	15
SÓLITON	17
PÓLARON	19
BIPÓLARON	20
OBJETIVO DA TESE	21
POTENCIAL DE TORÇÃO	22
METODOLOGIA	23
DISCUSSÃO	23
ESTRUTURA DE BANDAS π DO POLISELENOFENO	26
METODOLOGIA	26
DESCRIÇÃO DA ESTRUTURA DE BANDAS π DO POLISELENOFENO CONSIDERANDO A COMPRESSIBILIDADE DAS LIGAÇÕES σ .	30
METODOLOGIA	31
DESCRIÇÃO DOS DEFEITOS PELO MODELO TIPO HÜCKEL COM COMPRESSIBILIDADE	36
METODOLOGIA	37
DENSIDADE DE ESTADOS DO POLISELENOFENO.	44
RESULTADOS	46
DISTRIBUIÇÃO UNIFORMEMENTE ORDENADA	47
SEGREGAÇÃO DE DEFEITOS CONFORMACIONAIS (ILHAS)	50
DISTRIBUIÇÃO ALEATÓRIA	53
CONCLUSÃO	56
REFERÊNCIAS	57
APÊNDICES	59

INTRODUÇÃO

A Física Moderna introduziu mudanças radicais no conhecimento científico a partir da percepção de que várias grandezas físicas eram quantizadas. Houve portanto a necessidade do desenvolvimento de uma nova teoria e experimentos que a comprovassem. Para realização destes experimentos novas técnicas de medidas e equipamentos foram criados, como por exemplo (XPS, IR, NMR, etc). Graças a tais resultados deu-se a consolidação da Mecânica Quântica. Desta forma, a Física do Estado Sólido realizou um grande salto gerando o conhecimento necessário para projetar novos materiais, com propriedades ópticas e eletrônicas específicas. Entre os materiais que têm despertado interesse devido às suas possibilidades de aplicações tecnológicas estão os polímeros orgânicos conjugados. Numa definição simplificada, sistema conjugado é formado por uma estrutura de carbono, onde ligações entre carbonos se alternam entre simples e duplas. Estes materiais apresentam propriedades muito interessantes [2]: condutividade elétrica que pode ser controlada por tratamentos químicos de redução ou oxidação do polímero, podendo apresentar condutividade da mesma ordem de grandeza que o cobre, polarizabilidade, transição de fase, termocromismo, eletrocromismo, entre outros. A abrangência das aplicações neste campo é imensa, gerando novos desafios, tais como o projeto de novos tipos de condutores, supercondutores (como o polisulfonitrila, ou a possibilidade de supercondutores orgânicos à temperatura ambiente), dispositivos ópticos, termo-sensores, micro baterias, filmes fotocromáticos, etc.

Como sabemos, o processo de síntese de polímeros é conhecido desde o início do século XVIII. No entanto o conceito de macromolécula é recente: ele foi proposto em 1921 por Herman Staudinger (1881-1965), considerado pai da Química Moderna de Polímeros. Prêmio Nobel em 1953, até a metade da década de 30, as idéias de Staudinger não eram completamente reconhecidas. Mas atualmente, o conceito de macromolécula já está bem estabelecido, bem como a sua importância na tecnologia moderna. Apesar de todo desenvolvimento feito nestes últimos 40 anos, ainda hoje existem questões intrigantes que ficaram abertas até para os polímeros mais comuns. Para todos estes

materiais, e para muitas moléculas simples, a Química Quântica está começando a fornecer ferramentas poderosas para interpretar e prever propriedades físicas e químicas (estrutura, tamanho de ligação, reatividade, etc) para as quais é necessário um conhecimento bem detalhado da estrutura do polímero.

Para termos idéia da importância dos polímeros atualmente, em um estudo feito na década de 80 nos E.U.A., mostrou-se que 25% dos polímeros sintéticos produzidos eram utilizados em embalagens, 21% nas indústrias de construção civil, 15% para construção de componentes eletrônicos e elétricos, 10% na fabricação de colas, tintas, cimentos, revestimentos, 7% na indústria automobilística, 5% na indústria de decoração, 2.5% como artigos para cozinha. Em 1960 um carro possuía em média 10kg de plásticos; em 1966 possuía 17kg de plásticos; em 1972 possuía 48Kg; em 1979 60Kg; e em 1980 85kg de plásticos. No início da década de 80 a produção de plástico ultrapassou a produção de alumínio, cobre e aço nos E.U.A.

Evidentemente a crise do petróleo diminuiu o crescimento da produção de polímeros. No entanto, hoje vemos a tendência do preço do plástico diminuir em contraste com a tendência de muitos outros materiais.

O estudo dos polímeros acarretou descobertas surpreendentes na pesquisa científica. Até 1960 a literatura apresentava polímeros como bons isolantes elétricos. Porém em 1964 foi publicado o trabalho que podemos considerar um marco na área de polímeros não-convencionais [3]. Este trabalho sugeriu que certos materiais orgânicos poderiam ser supercondutores de alta temperatura crítica, propondo que a formação de pares de Cooper poderiam ocorrer em uma cadeia orgânica por processos de transferência de carga entre radicais orgânicos altamente polarizáveis conectados à cadeia. Embora este tipo de supercondutividade excitônica ainda não tenha sido observado, este trabalho despertou grande interesse pelas propriedades até então inusitadas de materiais orgânicos conjugados.

Com a descoberta de que o polímero inorgânico polinitreto de enxofre $(\text{SN})_x$ é um metal [3] em 1973, foi dado um dos passos importantes para o desenvolvimento de polímeros condutores. Enquanto a condutividade elétrica do polietileno (um dos plásticos de grande consumo) está torno de 10^{-14}S/cm e a do cobre em torno de $6 \times 10^5\text{S/cm}$, a condutividade elétrica do $(\text{SN})_x$ é de 10^3S/cm (todos à temperatura ambiente).

Apesar do $(\text{SN})_x$ ser um polímero inorgânico, ele mostrou que um polímero poderia apresentar alta condutividade elétrica, e este fato impulsionou a pesquisa de novos materiais poliméricos condutores. Este caráter condutor do $(\text{SN})_x$ se deve ao fato de que cada unidade de S-N apresenta um elétron desemparelhado, gerando uma banda de valência semipreenchida. Mas tarde mostrou-se que este polímero se torna supercondutor a temperatura crítica abaixo de 0.3K [4].

Mas a grande revolução científica aconteceu em 1977, quando a partir do trabalho de Shirakawa, Heeger e MacDiarmid [1] descobriu-se que a condutividade elétrica do poliacetileno (um polímero orgânico conjugado intrinsecamente isolante, um semiconductor) à temperatura ambiente podia ser aumentada de várias ordens de grandeza até atingir valores metálicos [6] gerando o que chamamos de polímeros não convencionais (poliacetileno, polipirrol, poliselenofeno, politiofeno, polifurano, etc.). Além disso, esta transição de isolante para metal apresenta caráter de reversibilidade. Este controle reversível da condutividade elétrica é gerado a partir da exposição do polímero a agentes oxidantes (metais alcalinos) ou redutores (I_2 ou AsF_5) [6]. Em analogia à terminologia utilizada para semicondutores inorgânicos, o mecanismo de exposição dos polímeros a estes agentes oxidantes ou redutores ficou conhecido como dopagem, do tipo n sendo o agente redutor e dopagem do tipo p sendo o agente oxidante.

O efeito da dopagem na condutividade elétrica dos polímeros orgânicos é distinto daquele efeito provocado nos semicondutores inorgânicos [7]. Como a dopagem é reversível [8] isso mostra que o dopante não pertence à estrutura polimérica, não alterando a estrutura permanentemente.

POLÍMEROS CONJUGADOS

Os polímeros conjugados de forma geral são polímeros planares. Isto se deve ao fato de seu esqueleto estrutural ser formado por átomos de carbono, apresentando uma formação geométrica tal que os elétrons de valência podem ser melhor representados por orbitais hibridizados do tipo sp^2 [9]. Esta configuração apresenta três orbitais híbridos sp^2 , cujos lóbulos principais são coplanares e estão posicionados a 120° uns dos outros, e um

outro orbital puro que não se mistura com os outros três, chamado $2p_z$, com seu eixo de simetria perpendicular ao plano definido pelos demais, como mostra a Figura 1.

Esta perpendicularidade gera uma diferença de simetria entre os orbitais coplanares híbridos sp^2 e o orbital $2p_z$ e isto leva a estados eletrônicos moleculares com energias muito diferentes: estados eletrônicos moleculares gerados a partir de uma base

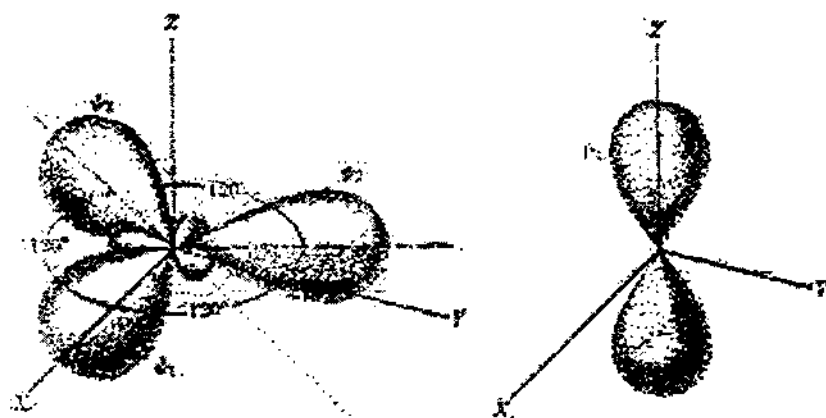


Figura 1-Representação da hibridização sp^2 do átomo de carbono.

de orbitais $2p_z$ conhecidos como estados π e estados eletrônicos moleculares gerados a partir de uma base de orbitais coplanares híbridos sp^2 , conhecidos como estados σ . Os estados do tipo π são gerados por ligações dos orbitais $2p_z$ entre os átomos de carbono, assim como os estados do tipo σ são gerados por ligações do tipo coplanar híbrida sp^2 , entre os átomos de carbono. As ligações do tipo σ (Figura 2)

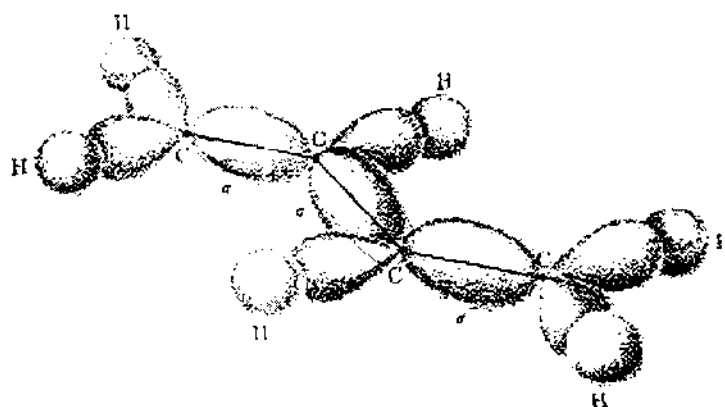


Figura 2- Representação dos orbitais que formam as ligações químicas do tipo σ entre átomos de carbonos, gerando ligações localizadas entre os átomos ligados e difíceis de serem dissociadas.

(daqui por diante entenderemos por ligações do tipo σ e π , como ligações geradas por esta base de orbitais eletrônicos moleculares) são ligações mais direcionais (localizadas) sendo assim mais “fortes” do que as ligações do tipo π , as ligações do tipo π formam um orbital molecular estendido por toda a estrutura molecular formando o sistema π (Figura 3) devido ao recobrimento dos orbitais $2p_z$ de átomos vizinhos, gerando o conceito de comprimento de conjugação que é a extensão do sistema π , sendo ela responsável pela condutividade eletrônica.

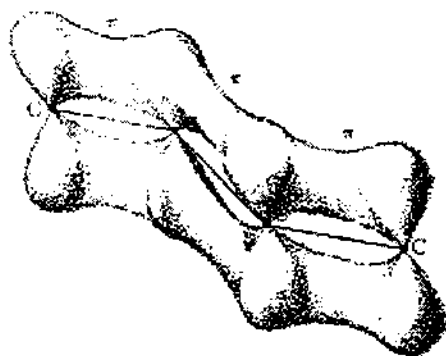


Figura 3- Representação dos orbitais que formam as ligações químicas do tipo π entre átomos de carbonos estendida sobre toda estrutura polimérica.

Os estados eletrônicos moleculares π apresentam uma energia maior quando comparada aos estados eletrônicos moleculares σ . Assim os orbitais $2p_z$ contribuem de forma preponderante nas propriedades elétricas, ópticas e magnéticas dos polímeros conjugados.

DEFEITOS CONFORMACIONAIS

Os polímeros conjugados não convencionais têm a condutividade elétrica modificada drasticamente quando o polímero é submetido a um processo de dopagem. Neste processo o dopante não entra na estrutura polimérica. Ele fica próximo da macromolécula caracterizando uma dopagem intersticial. Na região da macromolécula onde se encontra o dopante, os comprimentos de ligações da estrutura polimérica se modificam gerando uma deformação estrutural. Esta deformação pode ser produzida pelo campo eletromagnético

gerado entre polímero e dopante, podendo ocasionalmente ocorrer até transferência de carga entre o dopante e o polímero.

Quando dopamos um sistema heterocíclico (composto de anéis de carbono que apresentam um heteroátomo em cada anel como por exemplo enxofre, nitrogênio, oxigênio e, no nosso caso selênio). A presença do dopante faz com que os comprimentos de ligações entre os átomos dos anéis se modifiquem na região onde se encontra o dopante e o anel localizado nesta região, que antes apresentava uma característica aromática (grosseiramente podemos dizer que a ligação entre os átomos de Carbono β do anel é uma ligação do tipo “simples”) passa a apresentar uma característica quinóide (grosseiramente podemos dizer que a ligação entre os carbonos β do anel é uma ligação do tipo “dupla”), como exemplificado com a Figura 4.

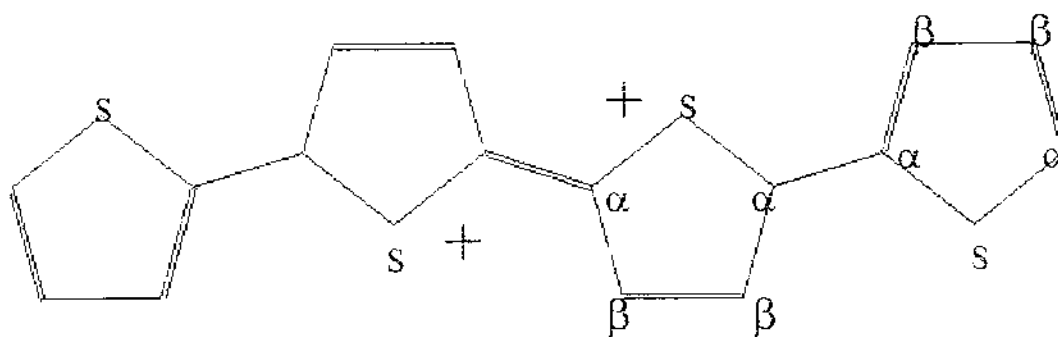


Figura 4- Inversão do comprimento de ligação devido à presença do dopante próximo da estrutura polimérica.

Este efeito de deformação provocado na estrutura polimérica devido à presença de um dopante provoca um defeito na regularidade das repetições de monômeros (a menor célula repetidora do polímero) no polímero. Este defeito gerado é chamado de defeito conformacional [9]. Os defeitos conformacionais podem ser divididos em três tipos:

- Sóliton.
- Pólaron.
- Bipólaron.

Sóliton

Um exemplo de polímero que apresenta este tipo de defeito conformacional é o trans-poliacetileno [11,12] (Figura 5). Outro exemplo é a polianilina, com a conformação química da pernigranilina. Como estes polímeros apresentam 2 possibilidades de conformação estrutural com a mesma energia, o seu estado fundamental é degenerado (no caso do poliacetileno infinito, as ligações simples e duplas podem ser trocadas sem custo energético, veja a figura abaixo).

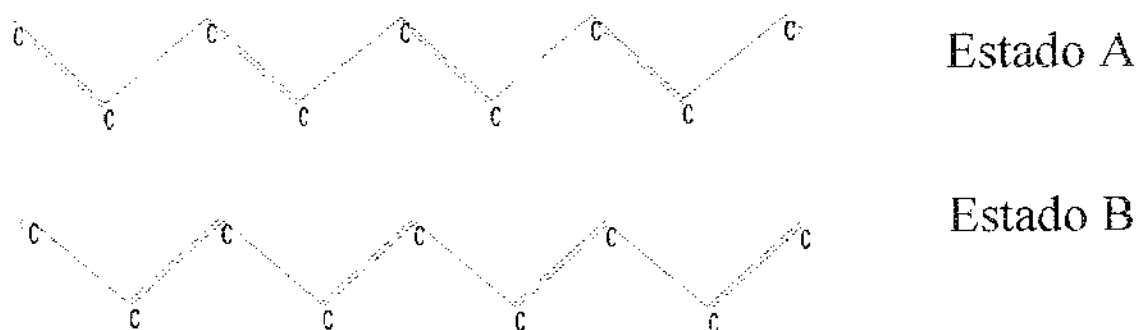


Figura 5- Possíveis configurações de mesma energia do estado fundamental degenerado para o trans-poliacetileno. A diferença entre os dois sistemas é o deslocamento da dimerização.

Então quando temos um único defeito conformacional do tipo sóliton gerado por uma dopagem do tipo p (dopantes que recebem elétrons), nota-se o surgimento de um único estado eletrônico desocupado no meio do *gap* como exemplificamos na Figura 6. A localização do estado de defeito no centro do *gap* se dá devido ao fato de estarmos utilizando o modelo tipo Huckel que considera somente a interação entre átomos ligados e despreza o *overlap* entre as funções de onda, gerando assim uma simetria entre a banda de valência e a banda de condução. O surgimento de um único estado eletrônico é explicado devido ao fato do subsistema formado ao lado esquerdo do defeito e do subsistema formado ao lado direito do defeito, apresentarem a mesma energia. Uma característica dos polímeros que apresentam defeitos conformacionais do tipo sóliton é que pode ou não ocorrer a transferência de carga entre dopante e polímero. Por esta razão apresentamos dois exemplos, sóliton carregado onde o dopante retirou um elétron da estrutura polimérica (tipo p), e sóliton neutro, no qual não há a transferência de carga.

Um efeito que ocorre é a deformação da estrutura polimérica na região onde se encontra o dopante, gerando uma quebra de conjugação (ou uma inversão da dimerização).

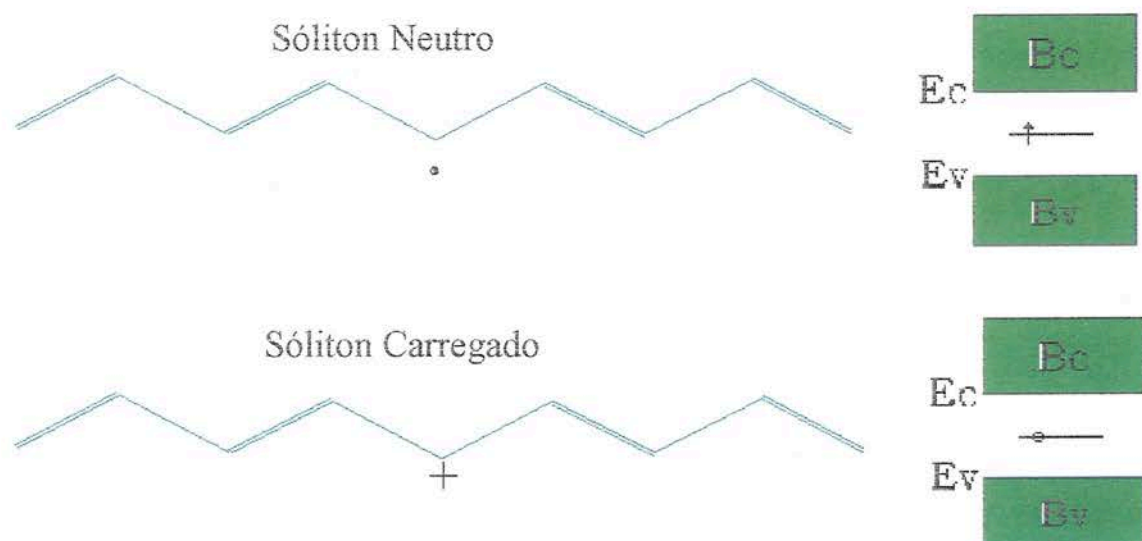


Figura 6- Representação de um sítion neutro S^0 , e de um sítion positivamente carregado, S^+ , em uma cadeia de trans-poliacetileno. O ponto (\bullet) representa um elétron desemparelhado. A geometria é "equivalente" de ambos os lados do defeito de alternância de ligação onde o elétron está localizado. Os estados eletrônicos correspondentes, que surgem na região do *gap*, estão ilustrados à direita. E_v e E_c representam, respectivamente, o topo das bandas de valência, B_v , e de condução, B_c .

À medida que aumentamos a concentração de dopantes no polímero, muitos defeitos conformacionais são gerados na estrutura polimérica. Se estes defeitos estiverem suficientemente afastados uns dos outros, tudo se comporta como se houvesse somente um defeito conformacional no polímero, pois um defeito não interage com o outro defeito. No entanto quando os defeitos estão próximos uns dos outros, a interação entre eles faz com que haja uma separação da energia dos estados de defeitos que antes não ocorria e começa a surgir uma banda de estados de defeitos desocupada (no caso do sítion carregado positivamente) no centro do *gap*, como na Figura.7, que pode tornar-se larga o suficiente, fechando o *gap* e provocando a sobreposição da banda de defeitos com a banda de valência.

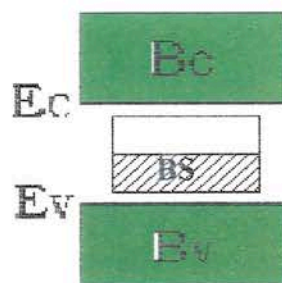


Figura 7-O diagrama representa a banda de defeito conformacional do tipo sóliton, BS, gerada no trans-poliacetileno altamente dopado.

Nesse caso, o polímero que antes possuía um comportamento isolante agora passa a ter um comportamento metálico. A esta mudança damos o nome de transição isolante-metal.

Pólaron

Quando se dopa um polímero conjugado formado por monômeros heterocíclicos como politiofeno ou poliselenofeno, o defeito conformacional gerado necessariamente armazena a carga transferida entre dopante e polímero. Como neste caso os polímeros não apresentam simetria estrutural as ligações simples e duplas não podem ser intercambiadas sem custo energético. Então para um único defeito conformacional do

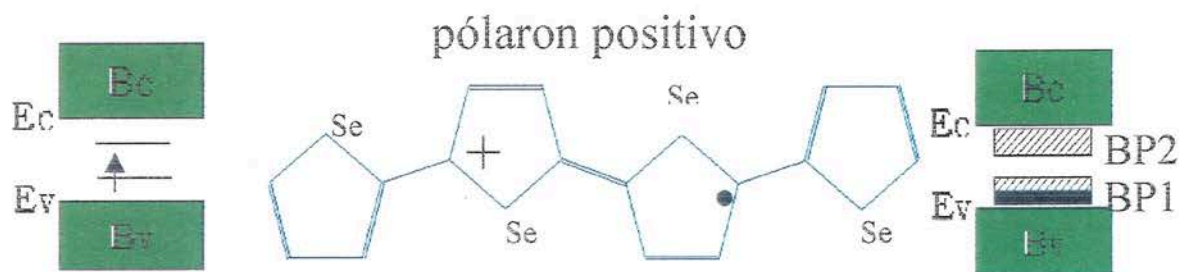


Figura 8-Distorções geométricas induzidas pela presença de carga adicional em um polímeros de estado fundamental não degenerado (com relação à geometria), o poliselenofeno. O caso de uma única carga positiva associada à formação de um pólaron, P^+ , é mostrado no centro da figura. O estado eletrônico correspondente está representado à esquerda enquanto que a banda de defeitos semi preenchida, BP1, tipo pólaron, está representada à direita. E_v e E_c representam, respectivamente, o topo das bandas de valência, B_v , e o fundo da banda de condução, B_c .

tipo pólaron, dois estados de defeitos surgem, um próximo ao fundo da banda de condução e outro próximo ao topo da banda de valência, como na Figura. 8

Quando aumentamos a concentração de dopantes, por exemplo do tipo p , aumentamos a quantidade de defeitos conformacionais que quando interagem geram duas bandas de defeitos: uma completamente desocupada e uma semipreenchida (no caso do pólaron positivo), podendo ocasionalmente gerar uma transição isolante-metal. Um outro aspecto que notamos, é que na região onde se encontra o defeito conformacional o anel é deformado e a estrutura polimérica na região do dopante deixa de apresentar um caráter aromático e passa a apresentar um caráter quinóide pela inversão de dimerização (ou seja, houve uma inversão na conjugação) no anel.

Bipólaron

Este tipo de defeito é bastante semelhante ao pólaron, porém cada defeito conformacional gerado por um dopante por exemplo do tipo p , contribui com duas cargas positivas (dois buracos) para a estrutura do polímero, enquanto que o pólaron contribui somente com uma carga. Isto faz com que uma das bandas de defeito para pólarons seja semipreenchida, enquanto para bipólarons a banda de defeito junto ao topo da banda de valência é completamente desocupada conforme representado no diagrama da Figura 9.

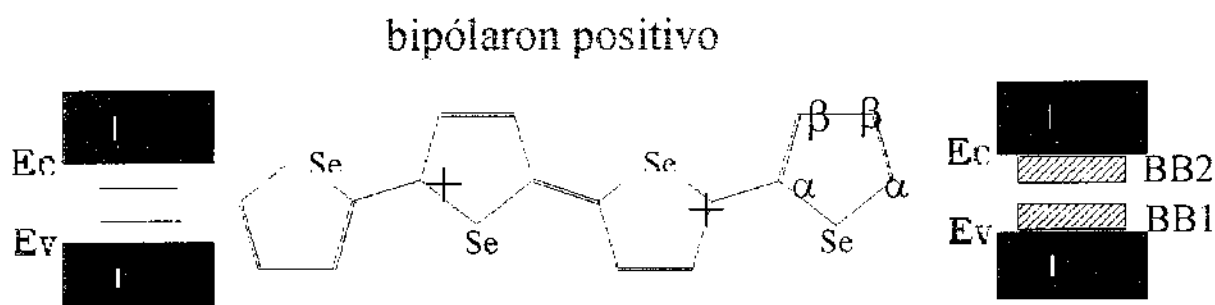


Figura 9- Distorções geométricas induzidas pela presença de carga adicional em um polímeros de estado fundamental não degenerado (com relação a geometria), o poliselenofeno. O caso de duas cargas positivas associadas à formação de um bipólaron, B^+ , é mostrado no centro da figura. O estado eletrônico correspondente está representado à esquerda enquanto que a banda de defeitos desocupada, BB1, tipo bipólaron está representada à direita. E_v e E_c representam, respectivamente, o topo das bandas de valência, B_v , e o fundo da banda de condução, B_c .

Se compararmos as diferenças entre os tipos de defeitos conformacionais perceberemos que para o sóliton, a estrutura polimérica pode ou não apresentar carga, e apresentando carga deverá possuir spin. Uma outra diferença é que enquanto o defeito conformacional do tipo bipólaron não apresenta spin, o defeito conformacional do tipo pólaron apresenta spin.

OBJETIVO DA TESE

Este estudo tem como objetivo constatar a possibilidade de se obter uma transição isolante-metal do poliselenofeno, Figura 10, analisando o comportamento do *gap* de energia quando o polímero é submetido à dopagem. Este polímero pode apresentar uma condutividade da ordem de $(10^{-4} - 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1})$ quando dopado [13].

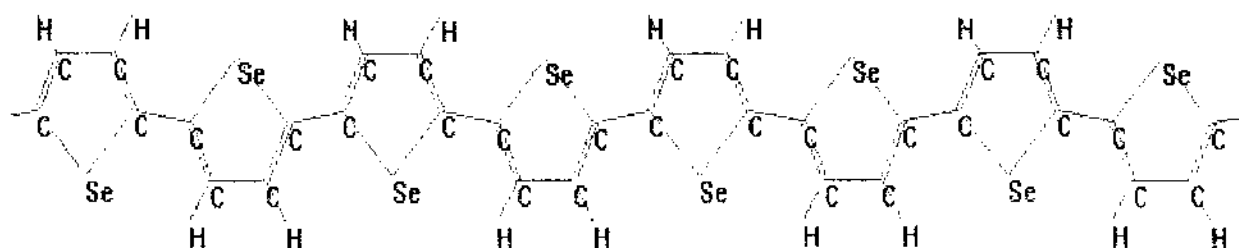


Figura 10- Representação da estrutura química do polímero poliselenofeno.

Existem dados experimentais de ESR [14] (espectroscopia de ressonância eletromagnética) que indicam que o portador de carga é positivo e que ele é um defeito conformacional do tipo bipólaron. Por este motivo os resultados dos cálculos apresentados na tese são referentes a defeitos de bipolarons positivos do poliselenofeno.

Nossos próximos passos serão descrever o oligômero neutro do poliselenofeno, descrever o defeito conformacional de interesse, gerar polímeros com diferentes arranjos com respeito a disposição dos defeitos e verificar a possibilidade de encontrarmos o poliselenofeno no estado metálico.

Em vários momentos iremos apresentar resultados de outros polímeros que apresentam uma topologia semelhante ou que serviram de base de comparação para que pudéssemos chegar a conclusões mais seguras.

POTENCIAL DE TORÇÃO

Início o estudo do poliselenofeno, questionando como deverá ser a geometria do polímero quanto à sua planaridade. O sistema polimérico é caracterizado por apresentar anéis heterocíclicos que podem possuir, a priori, qualquer ângulo de torção entre os anéis. Ângulo de torção (φ) é o ângulo em que um anel está rotacionado em relação ao anel vizinho, como na Figura 11.

Desta forma calculamos o calor de formação para a conformação geométrica correspondente a cada ângulo de torção (calor de formação de um composto é o acréscimo na quantidade de calor quando 1 mol de uma substância gasosa é formada de seus elementos gasosos; uma outra forma aproximada de definir calor de formação é considerá-lo com a soma das energias de ligação entre os átomos que constituem a substância).

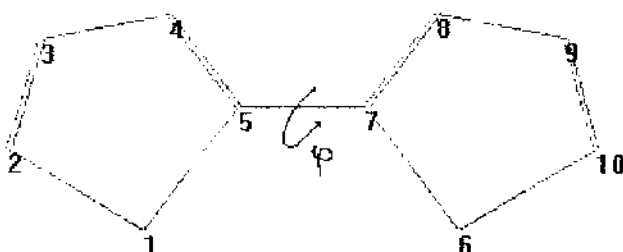


Figura 11- Representação do diselenofeno. Os números especificam os átomos, sendo o 1 e o 6 átomos de selênio e o restante átomos de carbonos. Não estamos representando os átomos de hidrogênio, o ângulo de torção entre os dois anéis é representado por φ .

Fizemos assim o cálculo para o diselenofeno com a configuração inicial planar, conhecida como configuração *sis*, Figura 11, ou seja o ângulo de torção de 0° . Variamos o ângulo de torção de 10 em 10 graus até uma variação total de 180° , conhecida como configuração *anti-sis*.

Calculamos o calor de formação para cada conformação geométrica e graficamos o calor de formação versus ângulo de torção, obtendo assim um potencial de torção como função do ângulo ϕ .

Apesar deste estudo do diselenofeno investigar uma molécula no estado gasoso, este cálculo forneceu um bom indicativo de qual será a configuração geométrica quanto à planaridade do polímero [15], pois esta é de fundamental importância a planaridade do polímero. Ela é responsável também pelo comprimento de conjugação do sistema.

METODOLOGIA

Obtivemos a estrutura inicial do diselenofeno, através do software HyperChem5.0 e otimizamos sua estrutura utilizando Mecânica Molecular. Calculada as coordenadas de cada átomo, tomamos estes dados como entrada para calcular o calor de formação para cada ângulo de torção através do software Mopac2000 onde utilizamos o método semi-empírico AM1 para otimização da estrutura resultante.

A única condição imposta no cálculo para cada ângulo de torção, foi que o ângulo de torção se mantivesse fixo enquanto o restante da estrutura estivesse livre de modo a convergir para uma configuração com a menor energia possível, resultando no menor calor de formação para o dado ângulo de torção. Após obtido isto, variamos o ângulo de torção e realizamos uma nova otimização da estrutura.

DISCUSSÃO

Os gráficos abaixo (Figura 12 e Figura 13), representam o calor de formação em função da variação do ângulo de torção para o diselenofeno e o ditiofeno. Nelas observamos dois mínimos.

Chamamos de potencial de torção a energia necessária para passarmos de um mínimo para o outro. No caso do diselenofeno temos um mínimo no ângulo de 30° e outro no ângulo de 170° . Como o calor de formação para o ângulo de torção de 170° é a configuração que apresenta menor custo energético para sua formação, é de se esperar

que esta configuração seja predominante na estrutura polimérica. Vemos também que o potencial de torção para configuração *sis* é bem menor que para configuração *anti-sis*.

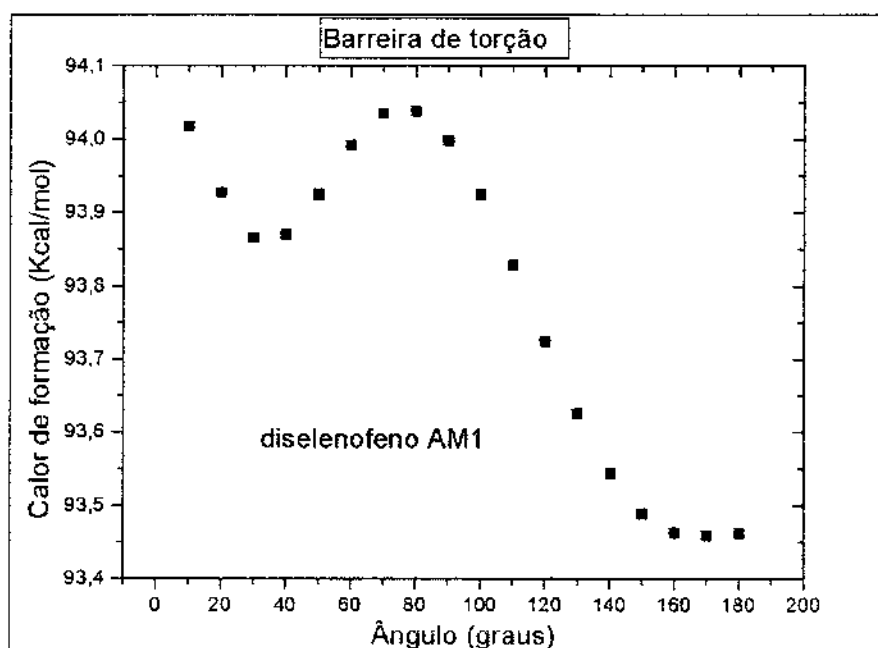


Figura 12- Potencial de torção para o diselenofeno. Com o ângulo $\varphi=0$ tendo a configuração *sis*.

Isto mostra que uma estrutura *sis* pode ocasionalmente tornar-se uma estrutura *anti-sis* através do acréscimo de uma pequena quantidade de energia. O efeito oposto necessita de uma quantidade de energia muito maior.

Apresentamos também o cálculo da barreira de torção do ditiofeno (Figura 13). Utilizamos a mesma metodologia apresentada para o diselenofeno. Realizamos este cálculo pois a estrutura dos dímeros são bem semelhantes do ponto de vista topológico, podendo o ditiofeno (por ser uma material já bem estudado) ser utilizado como modelo de prova comparativo com os resultados obtidos para o diselenofeno. No caso do ditiofeno temos um mínimo no ângulo de 30° e outro no ângulo de 150° . Como o calor de formação para o ângulo de torção de 150° é a configuração que apresenta menor custo energético para sua formação, esperamos que esta configuração seja predominante na estrutura polimérica. Vemos também que o potencial de torção para configuração *sis* é bem menor que para configuração *anti-sis*. Isto mostra que uma estrutura *sis* pode ocasionalmente tornar-se uma estrutura *anti-sis* através do acréscimo de uma pequena

quantidade de energia. O efeito oposto necessita de uma quantidade de energia muito maior, como verificamos também para o caso do diselenofeno.

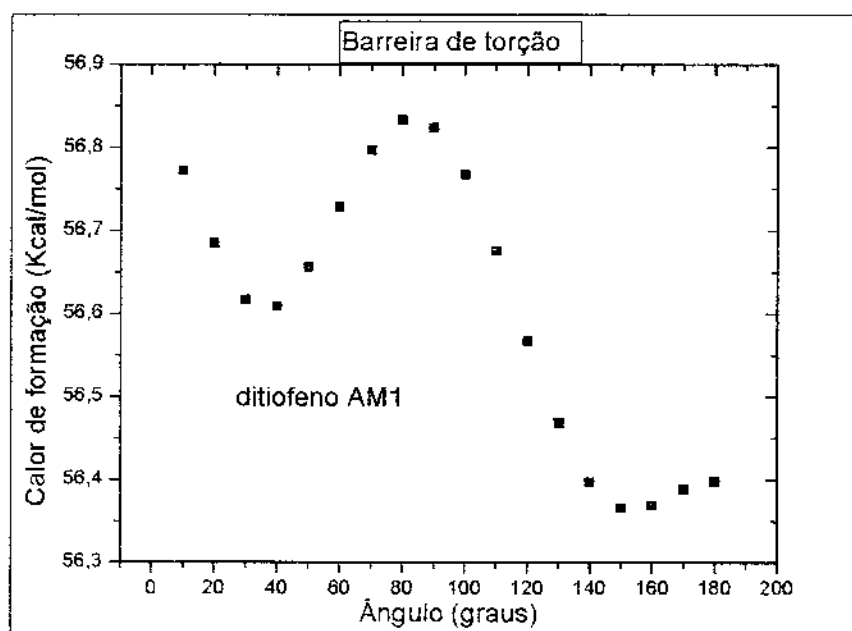


Figura 13- Potencial de torção para o ditiofeno. Com o ângulo $\varphi=0$ tendo a configuração *sis*.

Como vemos o ditiofeno não possui uma configuração geométrica planar, pois o ângulo de torção entre os anéis de menor energia é de 150° , no entanto estamos fazendo cálculos para somente 2 anéis. Pela literatura disponível sabemos que a medida que o oligômero aumenta a configuração geométrica da cadeia a ficar mais planar, e outro efeito que também contribui para planaridade da cadeia é o efeito de empacotamento entre as macromoléculas que constituem o polímero.

Então vemos que estes resultados não são conclusivos devido ao tamanho dos oligômeros estudados, mas nos dão uma boa estimativa do comportamento geral dos polímeros. Para termos resultados conclusivos seria preciso aumentar o tamanho do oligômero de forma a descrever o comportamento de um polímero e calcular a barreira de potencial para todos seus ângulos de torções entre os anéis com todas combinações possíveis. Assim teríamos um resultado mais realístico.

ESTRUTURA DE BANDAS π DO POLISELENOFENO

Dado que estamos interessados em estudar o poliselenofeno, um semicondutor orgânico que pode apresentar transição isolante-metal quando dopado, calculamos a estrutura de banda dos orbitais p_z do poliselenofeno neutro de modo a caracterizar sua estrutura eletrônica. Como concluímos do potencial de torção, a cadeia polimérica desse material apresenta uma estrutura planar e os orbitais p_z estão localizados perpendicularmente à estrutura σ formando uma nuvem eletrônica estendida por toda a cadeia. Os elétrons dos orbitais p_z distribuídos pela estrutura polimérica interagem com o ambiente externo da macromolécula por apresentar uma energia maior que os elétrons dos outros orbitais, respondendo assim pelas propriedades químicas, ópticas, elétricas e magnéticas nos sistemas conjugados planares.

METODOLOGIA:

Para gerar a estrutura de bandas dos orbitais p_z , utilizamos o modelo do tipo Hückel [16] (Apêndice A) produzindo a matriz do Hamiltoniano monoelétrônico, na qual consideramos apenas interações de elétrons π entre átomos vizinhos ligados (tipo *tight-binding*). Escolhemos este modelo por apresentar um baixo custo computacional para sistemas contendo um número elevado de átomos e por descrever outros polímeros satisfatoriamente quando comparado com os dados experimentais. O Hamiltoniano no modelo tipo Hückel é formado pelos elementos de matrizes abaixo:

$$H = \sum_i \{ \alpha_i |i\rangle\langle i| + \beta_{i,i\pm 1} |i\rangle\langle i\pm 1| \} \quad (1)$$

Como os orbitais atômicos 3d do selênio têm uma fraca interação com os orbitais vizinhos, desprezamos sua interação e adotamos somente os orbitais atômicos $2p_z$ dos carbonos e $4p_z$ dos selênios para constituírem a base de estados que estão associados aos *Kets* $|i\rangle$.

Os coeficientes α_i (integrais de Coulomb) representam a energia efetiva do elétron no estado $|i\rangle$, ou seja, α_i é o elemento da diagonal da matriz que representa a energia efetiva de um elétron ligado no orbital p_z do átomo i . Os coeficientes β_i (integrais de ressonância) representam a energia de interação entre átomos no estado $|i\rangle$ e seu vizinho no estado $|i\pm 1\rangle$. Com o auxílio do Teorema de Bloch podemos obter a estrutura de banda π para o polímero, correspondente ao modelo tipo Hückel. No caso do poliselenofeno os parâmetros α_i e β_i não estão disponíveis para o modelo Hückel Simples. Então, as integrais de Coulomb e as integrais de Ressonância foram tratadas como parâmetros a serem ajustados com os valores de *gap* de 2.06 eV e largura de banda valência de 2.41 eV, disponíveis na literatura [17].

Diagonalizando a matriz do Hamiltoniano obtemos os autovalores e autovetores do polímero, gerando assim seus níveis energéticos e a função de onda para cada nível energético.

Para melhor compreender o comportamento das bandas de energia em função da variação dos parâmetros, estudamos o poliacetileno, pois ele é um polímero simples sendo a base dos polímeros de interesse neste trabalho. Pois, se considerarmos desprezível a interação do heteroátomo com os carbonos, podemos notar que a estrutura resultante, sem o heteroátomo, é a de um poliacetileno trans-sisóide. No entanto, o modelo Hückel Simples que utilizamos para obter a estrutura de bandas π , considera somente os parâmetros α e β . Este modelo não considera possíveis isômeros de um mesmo sistema a ser estudado. Desta forma podemos considerar que o poliacetileno trans-transóide e o poliacetileno trans-cisóide serão descritos produzindo os mesmos resultados, independente de sua conformação geométrica com relação à isomeria do polímero. Portanto utilizaremos o poliacetileno trans-transóide como corpo de prova para estudarmos o comportamento da estrutura de bandas π .

Com os dados obtidos da tese de doutorado de Francisco Carlos Lavarda [18] o poliacetileno trans-transóide possui: $\beta_{CC}=2.9$ eV (integral de ressonância da dupla ligação entre carbonos), $\beta_C=2.1$ eV (integral de ressonância da ligação simples entre carbonos); a energia do *gap* é $E_g=1.64$ eV e a largura total das bandas é $W=10.0$ eV.

Com os parâmetros α_i e β_i podemos calcular a estrutura de banda do poliacetileno obtendo a energia do *gap* (E_g) para este polímero dada pela equação:

$$E_g = 2|\beta_{CC} - \beta_C| \quad (2)$$

enquanto que a largura total das bandas W é dada por:

$$W = 2|\beta_{CC} + \beta_C| \quad (3)$$

Podemos observar que o valor da energia do *gap* é fortemente influenciado pelo módulo da diferença entre as integrais de ressonância, e a largura da banda é influenciada pelo módulo da soma das integrais de ressonância. Então, para uma boa descrição do valor de energia do *gap* da energia da largura de banda, devemos utilizar β_{CC} e β_C que satisfaçam as equações (2) e (3).

Depois de entender qual o comportamento da estrutura de bandas do poliacetileno, dedicamo-nos a estudar um polímero mais semelhante ao poliselenofeno e que já fosse amplamente estudado. O politiofeno devido à sua semelhança estrutural com o poliselenofeno, apresenta propriedades parecidas.

O primeiro fato a se analisar no politiofeno é que se o valor de β_S (integral de ressonância do enxofre com os carbonos vizinhos) for muito pequeno, tudo se passa como se o enxofre não está ligado aos carbonos vizinhos e então ficamos com uma estrutura igual à do poliacetileno. Deste fato extraímos um forte indicativo de que as energias do *gap* e da largura da banda de valência devem ser influenciadas pelos β_C , β_{CC} e pelo β_{CK} (integral de ressonância da ligação entre anéis) e que eles são os responsáveis pela conjugação e conseqüentemente pela possibilidade de ocorrer a transição isolante-metal. Com os parâmetros retirados de Lavarda [18] para os valores de E_g , W , β_C , β_{CC} , β_{CK} e β_S , calculamos a estrutura de banda do politiofeno (Figura 14).

No caso do poliselenofeno, os únicos parâmetros utilizados da literatura [17] são a energia do *gap* $E_g=2.06\text{eV}$ e a largura da banda de valência 2.41eV . Como não possuíamos os valores das integrais de Coulomb e de Ressonância tivemos que contornar o problema, gerando um programa que realiza uma busca objetivando a obtenção de um conjunto de parâmetros betas $\{\beta\}$ (integrais de ressonância) e alfas $\{\alpha\}$ (integrais de Coulomb) que satisfaça os valores da energia de *gap* e da largura da banda de valência.

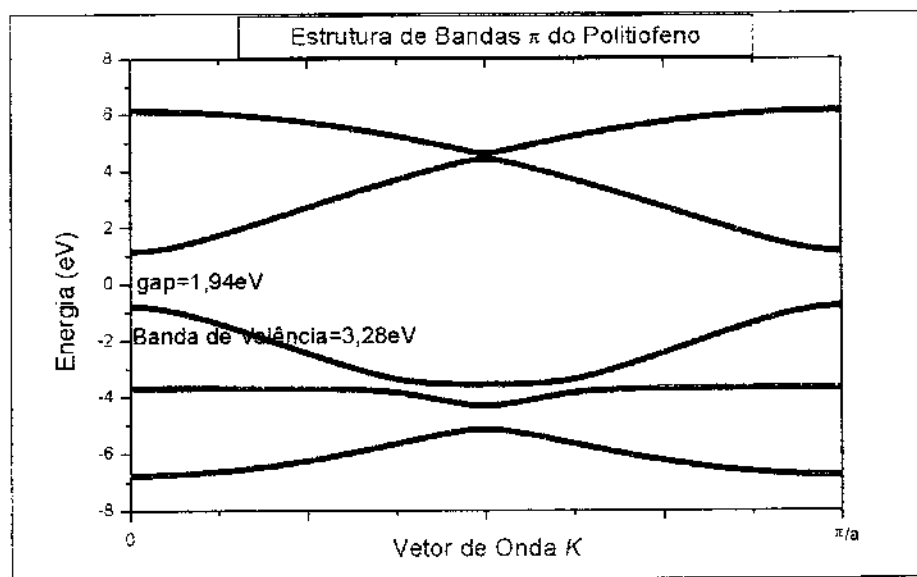


Figura 14–Gráfico da estrutura de bandas π para o polítiofeno com parâmetros obtidas através do Modelo tipo Hückel com compressibilidade [17].

Utilizamos o conjunto de integrais de ressonância do polítiofeno como ponto de partida e os melhores valores encontrados para descrição da estrutura de bandas π do poliselenofeno foram:

$$\begin{array}{lll} \beta_{se} = -0.9458 \text{ eV} & \beta_{cc} = -3.8994 \text{ eV} & \beta_c = -3.2042 \text{ eV} \\ \beta_{ck} = -2.9705 \text{ eV} & \alpha_{se} = -3.1 \text{ eV} & \alpha_c = 0.0 \text{ eV} \end{array}$$

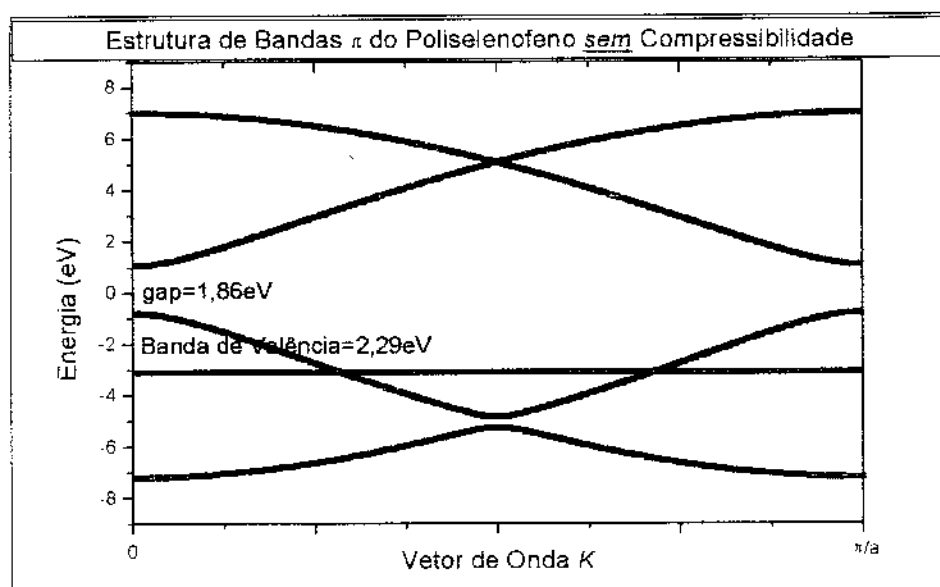


Figura 15–Gráfico da estrutura de bandas π do poliselenofeno obtida através do Modelo tipo Hückel.

Com isso conseguimos um conjunto de parâmetros que descreve razoavelmente o *gap* (com o erro de 9,9%) e a largura da banda de valência (com o erro de 4,7%) encontrados na literatura [17]. Assim, geramos a estrutura de banda para o poliselenofeno na Figura 15.

Vemos que a estrutura de bandas π do poliselenofeno é semelhante à estrutura de bandas π do politiofeno, conforme esperávamos. Isto se deve ao fato dos polímeros apresentarem uma grande semelhança estrutural, já observada quando estudamos o caso do potencial de torção.

DESCRIÇÃO DA ESTRUTURA DE BANDAS π DO POLISELENOFENO CONSIDERANDO A COMPRESSIBILIDADE DAS LIGAÇÕES σ .

Visto que com o modelo tipo Hückel não fomos capazes de diminuir satisfatoriamente o erro na descrição da energia do *gap* e da largura da banda de valência, introduziremos aqui de forma indireta, uma correção sobre as bandas π devido aos orbitais σ . Então para melhorar a descrição, incorporamos no Hamiltoniano o efeito de compressibilidade das ligações σ . Este efeito é modelado por uma função que representa a energia elástica dependente explicitamente do comprimento de ligação (apêndice B). Então o novo Hamiltoniano [19] fica:

$$H = \sum_i \{ \alpha_i |i\rangle\langle i| + \beta_{i,i\pm 1} |i\rangle\langle i\pm 1| + f(r_{i,i+1}) \} \quad (4)$$

Neste modelo permitimos a relaxação da estrutura polimérica através da otimização da energia total (eletrônica+elástica) melhorando os resultados obtidos da estrutura de bandas. Neste Hamiltoniano as integrais de ressonância β são calculadas através da relação do tipo Coulson [20] possuindo uma dependência explícita do comprimento de ligação (r), dada pela equação:

$$\beta(r) = -A \exp\left(-\frac{r}{B}\right) \quad (5)$$

A energia elástica da ligação σ é representada por uma função que depende do comprimento de ligação entre átomos ligados. Esta função tem o formato da curva de

Morse (Apêndice B) para pequenas perturbações na região do mínimo de energia, ou seja, em torno da distância r_0 padrão, representada pela equação abaixo:

$$f(r) = C\beta(r)(r - r_0 + B) \quad (6)$$

onde, r é a distância entre dois átomos ligados na cadeia e A , B e C são parâmetros de ajuste a serem determinados. r_0 é o comprimento padrão da ligação σ entre os orbitais sp^2 .

METODOLOGIA

Dado que determinamos os melhores valores das integrais de ressonância, as funções de onda para cada nível de energia do poliselenofeno no modelo tipo Hückel, então utilizaremos este conjunto de valores de para determinar os parâmetros A , B , e C .

Os parâmetros A e B determinam as integrais de ressonância através da relação do tipo Coulson [20] e C determina a função que modela a energia elástica de compressibilidade da ligação σ .

No entanto, visto que as integrais de ressonância da relação do tipo Coulson e a função da energia elástica de compressibilidade da ligação σ são dependentes da distância entre átomos ligados, utilizamos deste modo as distâncias obtidas através de um calculo HF (Hartree Fock) do tipo *ab initio* [21] apresentado no trabalho de Salzner [17]. Utilizamos este trabalho como referência para descrição da estrutura de bandas do poliselenofeno neutro com compressibilidade.

Portanto os comprimentos de ligação entre os átomos ligados são:

$R_{Se}=1.884 \text{ \AA}$ (comprimento de ligação entre os átomos de carbono e selênio)

$R_{CC}=1.379 \text{ \AA}$ (comprimento de uma ligação dupla entre dois átomos de carbono)

$R_C=1.449 \text{ \AA}$ (comprimento de uma ligação simples entre dois átomos de carbono)

$R_{Ck}=1.476 \text{ \AA}$ (comprimento de uma ligação simples entre dois átomos de carbono de anéis ligados)

E as integrais de ressonância utilizadas do modelo tipo Hückel são:

$$\beta_{Se} = -0.9458 \text{ eV}$$

$$\beta_{CC} = -3.8994 \text{ eV}$$

$$\beta_C = -3.2042 \text{ eV}$$

$$\beta_{Ck} = -2.9705 \text{ eV}$$

Com este conjunto de dados é possível a determinação de vários valores de A's e B's, com as equações abaixo:

$$A = -\beta_k \exp\left(\frac{r_k}{B}\right) \quad (7)$$

e

$$B = \frac{r_i - r_j}{\ln\left(\frac{\beta_j}{\beta_i}\right)} \quad (8)$$

Escolhemos utilizar as distâncias e as integrais de ressonância que fazem parte da conjugação, devido ao fato de nossos estudos preliminares mostrarem que estes dados são os mais importantes para descrição da estrutura de banda dos elétrons π como foi averiguado no caso do poliacetileno.

Como desejamos obter a estrutura geométrica que represente o estado de menor energia possível e a partir desta configuração determinar o parâmetro C, calculamos qual configuração geométrica apresenta o mínimo de energia. Como se sabe, para determinarmos o mínimo de uma função devemos impor que sua segunda derivada seja positiva, e para determinarmos quais são os parâmetros que estabelecem este mínimo, determinamos quais parâmetros determinam uma derivada primeira nula. Para isso

impomos $\left(\frac{dE}{dr_{i,i\pm1}}\right) = 0$ onde a energia é a grandeza que desejamos minimizar e o

comprimento de ligação é o parâmetro da qual a energia é dependente explicitamente. Visto que a condição de minimização de energia é a derivada da energia em função do comprimento de ligação, geramos a expressão :

$$E = \sum_i q_i \alpha_i + 2 \sum_i p_{i,i+1} \beta_{i,i+1} \quad 0 = \frac{d\bar{E}}{dr_{i,i+1}} = 2p_{i,i+1} + C(r_{i,i+1} - r_o) \quad (9)$$

onde $p_{i,i+1}$ é a ordem de ligação entre átomos ligados i e $i+1$. Esta informação é obtida dos coeficientes da função de onda calculada pelo modelo de Hückel Simples, pois a quantidade de carga entre átomos ligados é definida por:

$$p_{i,i+1} = \sum_j v_j \frac{c_{ji}^* c_{j,i+1} + c_{ji} c_{j,i+1}^*}{2} \quad (10)$$

Na equação acima o termo v_j representa a ocupação eletrônica do orbital j que é 0 para um orbital molecular desocupado, 1 para um orbital molecular semi-ocupado e 2 para um orbital molecular plenamente ocupado. O termo c_{ji} representa o coeficiente do orbital atômico p_{zi} na função de onda para um dado orbital molecular j .

Determinamos assim o valor do parâmetro C que define a função de compressibilidade e que ajustará a estrutura de bandas do polímero. Determinamos também r_{0Se} no lugar de r_0 , quando desejamos utilizar o comprimento de ligação entre os átomos de carbono e selênio onde r_0 é o comprimento de ligação padrão os átomos de carbono.

Obtemos assim, através dos nossos critérios descritos acima, um conjunto de parâmetros que possibilitam gerar os elementos de matriz do Hamiltoniano levando em consideração o efeito da compressibilidade.

Os parâmetros A , B , C , r_0 , e r_{0Se} obtidos são :

$$\begin{array}{lll} A=176.6 \text{ eV} & B=0.3565 \text{ \AA} & C=8.105 \text{ \AA}^{-1} \\ r_0=1.578 \text{ \AA} & r_{0Se}=1.932 \text{ \AA} & \end{array}$$

Com estes parâmetros definidos, desenvolvemos um programa específico (fluxograma no Apêndice C) que calcula a conformação geométrica de menor energia para um oligômero de 30 anéis. Neste programa, atingiu-se rapidamente uma convergência para uma estrutura mais estável energeticamente e os resultados das integrais de ressonância geradas após essa convergência foram:

$$\begin{array}{ll} \beta_{Se}=-0.882 \text{ eV} & \beta_{CC}=-3.753 \text{ eV} \\ \beta_C=-2.835 \text{ eV} & \beta_{Ck}=-2.772 \text{ eV} \end{array}$$

Com estes novos valores das integrais de ressonância considerando o efeito da compressibilidade, fizemos uma nova busca de valores de integrais de Coulomb para o selênio que melhor descrevesse os valores do *gap* e da largura da banda de valência. Este valor, $\alpha_{Se} = -3.44$ eV, não é muito diferente do valor que determinamos. Porém, houve um ajuste fino na largura da banda de valência.

Chamamos a atenção para o fato de que as integrais de ressonância e as integrais de Coulomb que apresentamos são os valores para os anéis centrais do oligômero. Oligômero este formado por 30 anéis de selenofeno, sendo o suficiente para que os anéis centrais não sejam influenciados pelos efeitos de pontas gerados pelas extremidades da cadeia. Deste modo os anéis centrais têm a estrutura geométrica dos anéis que descrevem um polímero infinito. Utilizaremos as características geométricas deste anel central para aplicar o Teorema de Bloch e gerar a estrutura de banda dos elétrons π (Figura 16) verificando que os resultados obtidos estão de acordo com os valores do *gap* (com o erro de 0,74%) e da largura da banda de valência (com o erro de 0,17%) encontrados na literatura [17].

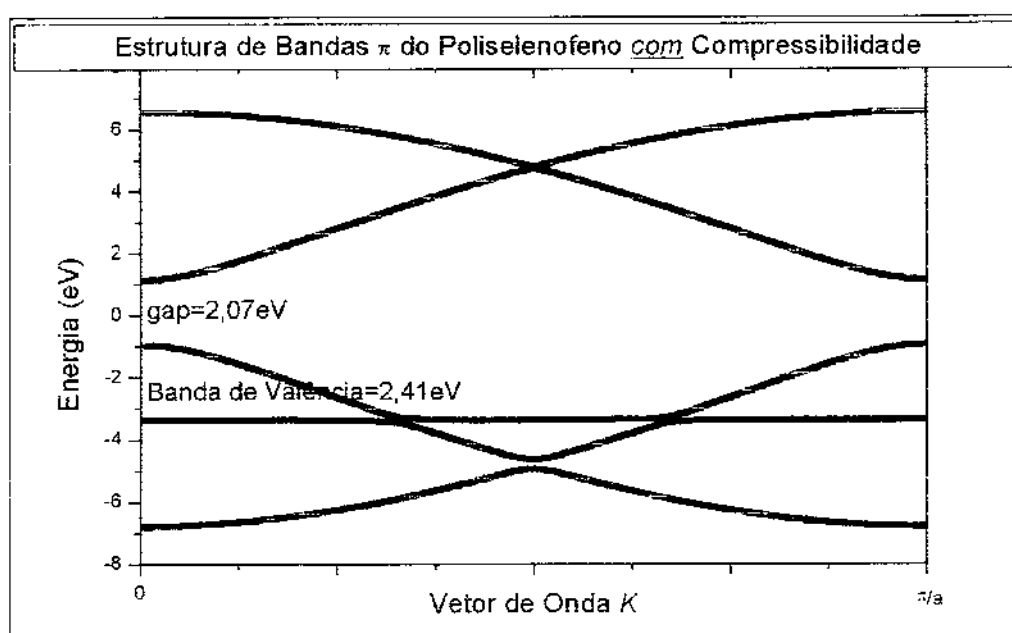


Figura 16- Gráfico da estrutura de bandas π obtida através do Modelo tipo Hückel com compressibilidade.

Comparando as duas estruturas de bandas geradas, com compressibilidade e sem compressibilidade, podemos avaliar a diferença entre as bandas (Figura 17). Podemos notar que a diferença entre as bandas não são significativas. No entanto estas diferenças são responsáveis por um melhor ajuste da largura da banda de valência e da energia do *gap*.

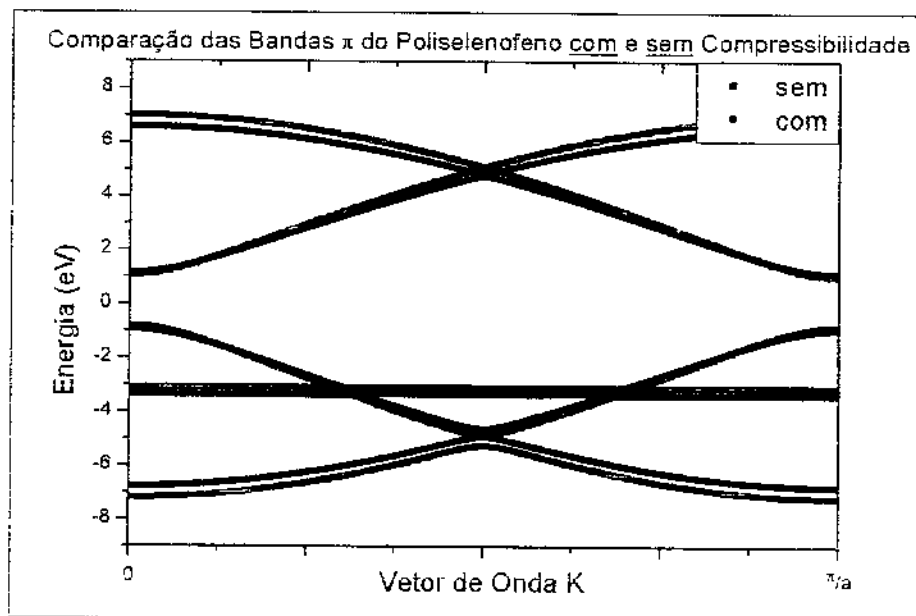
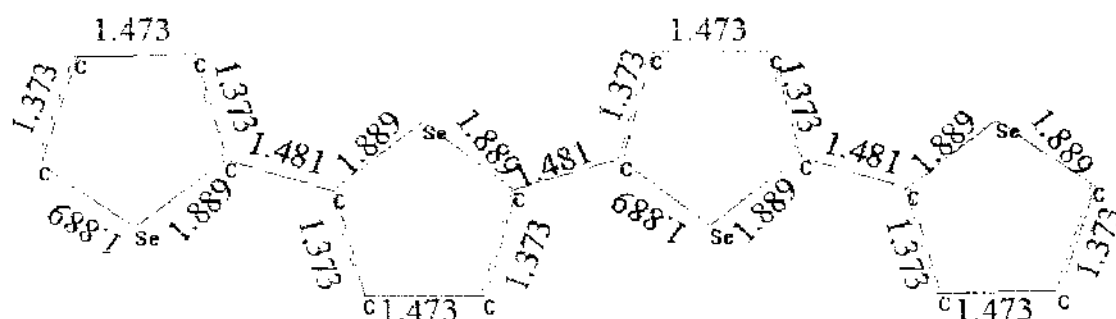


Figura 17-Gráfico comparativo entre as estrutura de bandas π do poliselenofeno sem compressibilidade e com compressibilidade.

Deste modo, com os novos valores para as integrais de ressonância, calculamos através da equação (5) as distâncias entre os átomos ligados no centro do oligômero, produzindo após a otimização, a estrutura mostrada a seguir.

Com estes dados atingimos um dos objetivos que era descrever a estrutura de bandas de elétrons π do polímero neutro através do modelo tipo Huckel com compressibilidade, tão boa quanto a descrição feita pela extrapolação dos resultados para o *gap* e da largura da banda de valência realizada através de cálculos *ab initio*[17]. Nosso próximo objetivo é descrever o defeito conformacional causado no oligômero quando submetido à presença de um dopante.



DESCRIÇÃO DOS DEFEITOS PELO MODELO TIPO HÜCKEL COM COMPRESSIBILIDADE

Como já conseguimos descrever satisfatoriamente a célula unitária do poliselenofeno neutro, vamos atacar o problema de descrever a célula unitária de um defeito conformacional do poliselenofeno dopado. Como vimos, quando o polímero é dopado podem ocorrer defeitos conformacionais como sólitons, pólarons ou bipólarons. Para polímeros formados por anéis heterocíclicos, o estado fundamental é não degenerado e os tipos de defeitos conformacionais possíveis de serem gerados são do tipo pólaron e bipólaron. Deste modo, nosso problema restringiu-se a analisar o comportamento da estrutura eletrônica quando o polímero apresenta defeitos conformacionais do tipo pólaron e bipólaron.

A diferença entre o polímero neutro e o polímero com defeito conformacional neste caso é o fato do polímero com defeito conformacional apresentar necessariamente carga, podendo ser positiva ou negativa. Para o caso de defeitos conformacionais do tipo pólaron o polímero também apresentará spin total diferente de zero devido banda de defeitos semipreenchida, gerando assim um momento magnético resultante que poderá ser medido por ESR (Espectroscopia de Ressonância Elétron Spin) [14].

Deste modo, para modelarmos o defeito conformacional gerado pelo dopante, utilizamos o Hamiltoniano formalmente equivalente ao do sistema neutro representado pela expressão abaixo:

$$H = \sum_i \{ \alpha_i |i\rangle\langle i| + \beta_{i,i+1} |i\rangle\langle i \pm 1| + f(r_{i,i+1}) \} \quad (11)$$

Podemos constatar que este Hamiltoniano é o mesmo utilizado para descrever o polímero neutro com compressibilidade [19]. Com este Hamiltoniano descrevemos um oligômero grande o suficiente (com 30 anéis) para que não ocorram efeitos de ponta nas células centrais do oligômero, nem mesmo quando dopado. E ao mesmo tempo consideramos o efeito da compressibilidade.

METODOLOGIA:

Utilizamos o mesmo programa feito no caso do oligômero neutro que gera a célula neutra, para gerar a célula que modela o defeito conformacional com a diferença de que neste caso o último estado ocupado não é o mesmo que no caso neutro, por causa da presença de carga transferida entre o dopante e oligômero. Então através de um processo autoconsistente, após algumas interações o cálculo converge para uma dada energia e a variação da distância de ligação entre os átomos ligados dos anéis centrais do oligômero tende a valores desprezíveis atingindo assim as condições de autoconsistência impostas.

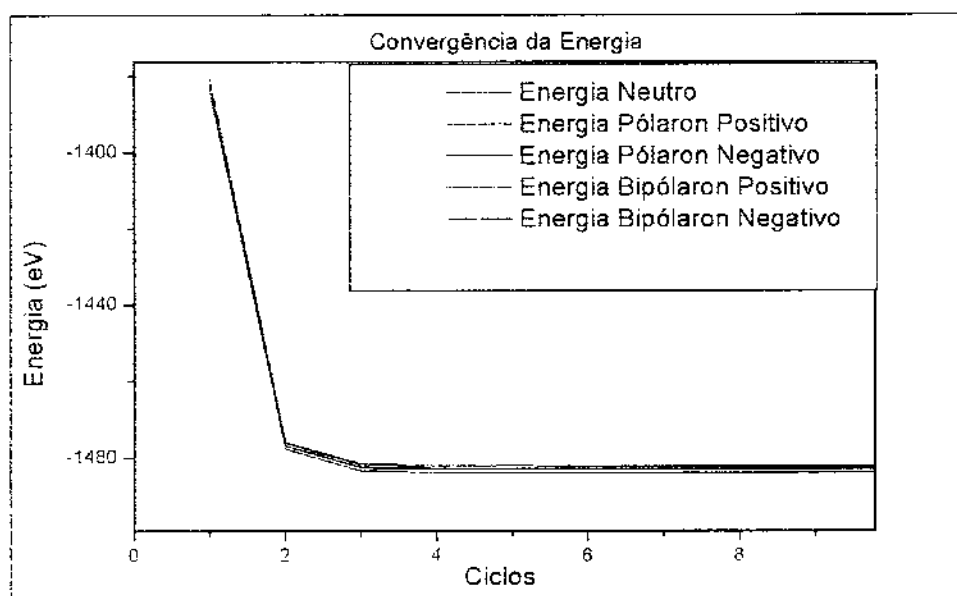


Figura 18-Representamos no gráfico o ritmo de convergência da energia do sistema no programa autoconsistente que desenvolvemos para os vários tipos de defeitos conformacionais e para o caso neutro. Este gráfico foi cortado pois o programa atinge somente a autoconsistência após aproximadamente 50 ciclos, no entanto a energia no sistema permanece constante a partir do oitavo ciclo.

Deste modo obtemos uma célula que modela o defeito conformacional e permite descrever o oligômero dopado que apresenta defeitos conformacionais do tipo pólaron, positivo e negativo ou bipólaron, positivo e negativo.

Vemos na Figura 18 o quão rápida é a convergência para uma determinada energia. Também notamos que tanto para o caso neutro quanto para os diversos tipos de defeitos a energia para a qual o sistema com compressibilidade convergiu estão muito próximas uma das outras. Podemos reparar que com menos de 5 ciclos o sistema já havia convergido e notamos que a variação de energia no processo é grande, o que nos leva a acreditar que encontramos o mínimo de energia global. No entanto para assegurar que estamos certos da convergência para estrutura de menor energia, impusemos um outro parâmetro de parada no programa que é a variação do comprimento de ligação de ciclo para ciclo. Mostramos no gráfico da Figura 19 que o comprimento de ligação entre os

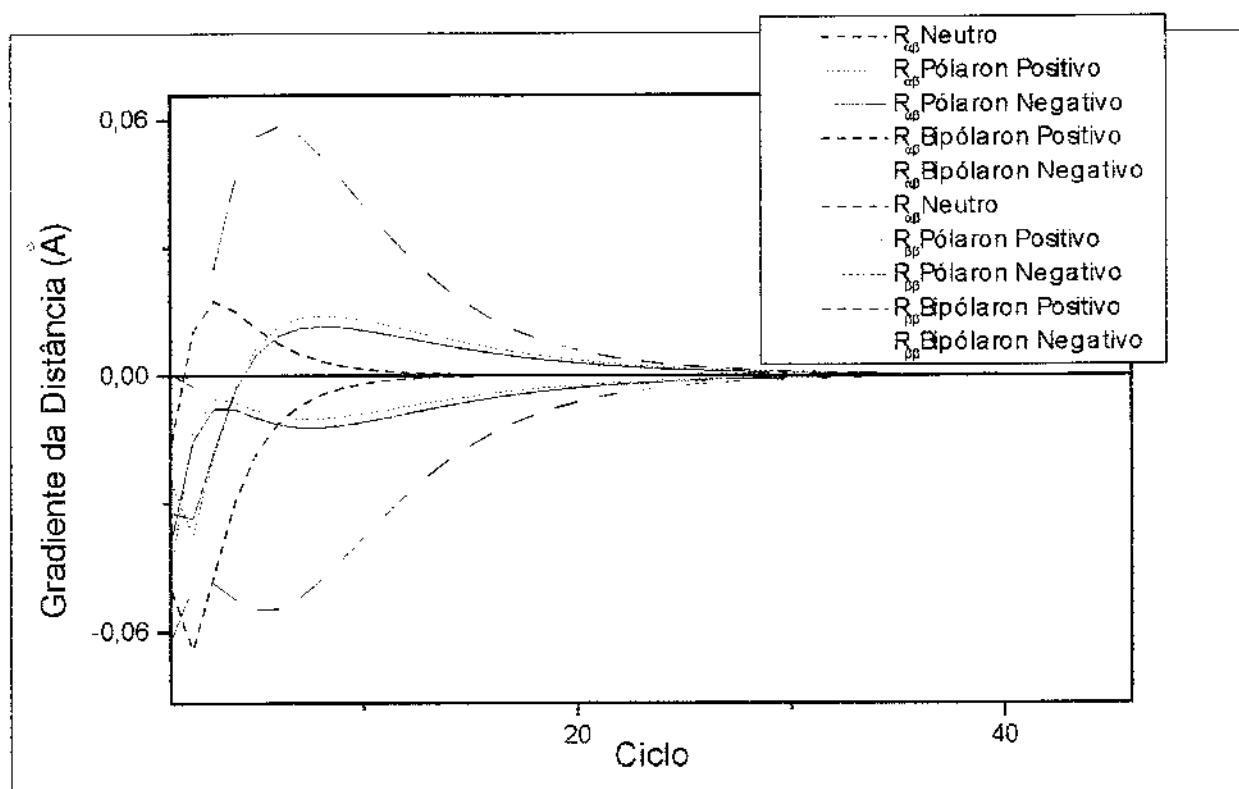


Figura 19-O gráfico mostra a variação da distância entre os átomos de carbono α,β e β,β da célula central do oligômero de um ciclo para o ciclo consecutivo. Do lado direito vemos uma legenda que está especificando cada tipo de defeito conformacional ao qual o oligômero foi submetido.

átomos de carbono β e β e também α e β do anel central do oligômero converge quando não ocorre variação entre o comprimento de ligação entre dois ciclos consecutivos. Vemos que a convergência para estrutura de menor energia é mais rápida para o oligômero neutro, seguido do oligômero que apresenta um defeito conformacional do tipo pólaron. O defeito do tipo bipólaron tem uma velocidade de convergência lenta. Isto se deve ao fato do oligômero apresentar carga ± 2 e que estas cargas influenciam nos comprimentos de ligações entre os átomos. Desta forma o oligômero sofre uma maior deformação devido a este tipo de defeito e até a estrutura sofrer a relaxação e obter a mínima energia para o oligômero, o processo auto-consistente necessita de varias recursões para chegar ao fim.

Quando comparamos o número de recursões para se obter a convergência na energia e a convergência nos comprimentos de ligações entre os átomos ligados, notamos que a energia atinge a convergência com aproximadamente 5 ciclos enquanto os comprimentos de ligações podem necessitar de até 50 ciclos para obter a convergência. Isto indica que se obtém rapidamente a energia de mínimo do oligômero, mas que o relaxamento da estrutura geométrica do oligômero dá-se lentamente devido ao rearranjo dos comprimentos de ligações na estrutura oligomérica.

No gráfico da Figura 20 mostramos o comprimento de ligação entre os átomos de Carbono β e β , α e β do anel central do oligômero. Estes comprimentos variam de forma diferenciada dependendo do tipo de defeito conformacional ao qual o oligômero está submetido. Podemos notar que à medida em que o programa gera um novo ciclo, os comprimentos de ligação tendem a valores constantes, revelando que a variação dos comprimentos de um ciclo para outro está sendo mínima, o que já sabemos pelo gráfico da Figura 19 e que o processo de relaxamento está próximo da autoconsistência.

Observamos somente a variação entre os átomos de carbono β e β , α e β do anel central do oligômero, pois sabemos que é a região do oligômero que sofre maior modificação em seus comprimentos de ligação entre átomos ligados devido à localização da carga.

Analisando o caso do oligômero neutro, temos que as duplas ligações dos átomos de carbono α e β diminuíram sua distância entre átomos após a convergência e as ligações simples dos átomos de Carbono β e β ficaram maiores. Já no caso do defeito do

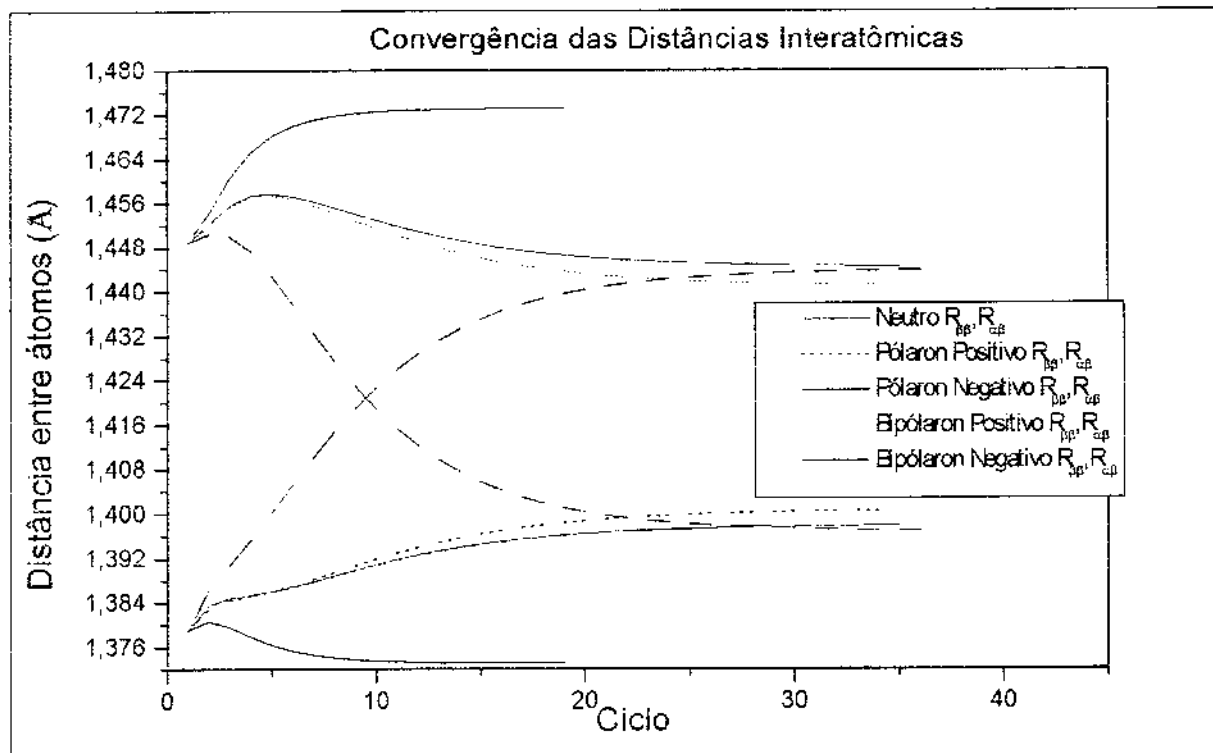


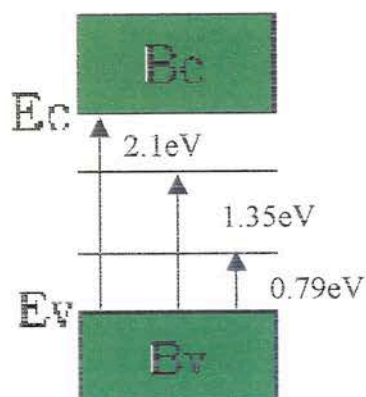
Figura 20 -O gráfico mostra distância entre os átomos de carbono α, β e β, β da célula central do oligômero. Do lado direito vemos uma legenda que está especificando cada tipo de defeito conformacional ao qual o oligômero foi submetido.

tipo pólaron, as duplas ligações (α e β) aumentaram enquanto as simples ligações (β e β) diminuíram.

O principal efeito foi observado no caso de defeitos do tipo bipólaron onde houve a mudança do caráter aromático para o caráter quinóide. Isto ocorreu devido ao fato das ligações entre os átomos de carbono β e β , que no início do processo eram caracterizadas por ligações simples, nos anéis centrais do oligômero, passaram a apresentar uma distância característica de duplas ligações, pois após o relaxamento da estrutura do sistema houve a diminuição da distância entre os átomos ligados. O efeito oposto ocorreu com o comprimento de ligação dos átomos de carbono α e β dos anéis centrais do oligômero. Eles deixaram de apresentar uma característica de dupla ligação e passaram a apresentar uma característica de simples ligação. Pois a distância entre os átomos ligados aumenta suficientemente para mudar a conjugação dentro do anel após a relaxação do sistema, mudando assim a característica de aromática para quinóide dos anéis centrais do oligômero.

Através de dados experimentais [14] supomos que os defeitos conformacionais responsáveis pela condução elétrica são os bipólarons positivos.

OLIGÔMERO



41

Como podemos ver, dois estados de impureza são gerados no interior do *gap* de energia correspondente ao oligômero puro. No entanto, esta não é a única mudança que ocorre nas características do oligômero. No próximo gráfico da Figura 22 apresentamos a função de onda do último estado ocupado, onde podemos observar que a função de onda é estendida sobre toda a cadeia.

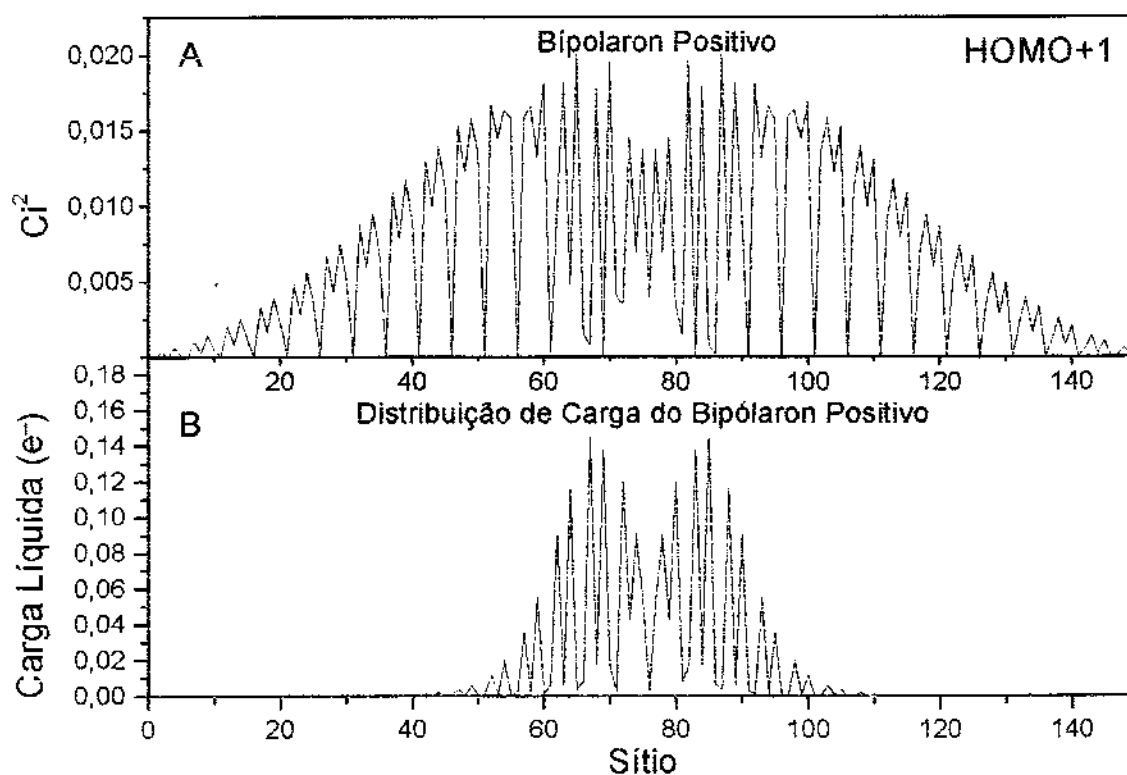


Figura 22-(a) Coeficientes de expansão da função de onda $\{c_i^2\}$ para o último estado ocupado. (b) Distribuição de carga líquida para oligômero carregado.

Esta função de onda (Fig.22A) apresenta dois picos separados no centro da estrutura que podemos atribuir à repulsão eletrônica entre as cargas que constituem o defeito.

Isto torna-se explícito no gráfico da distribuição de carga líquida (Fig 22B) (carga fornecida pelo dopante) ao longo da cadeia oligomérica. Neste, verificamos que a carga se localiza no centro do oligômero, fato esperado devido à simetria do sistema, e que no centro do oligômero há um decréscimo na quantidade de carga líquida, o que pode

ser explicado pela repulsão. Um outro detalhe que podemos notar é a amplitude da distribuição da carga do dopante ao longo de aproximadamente 8 anéis de selenofeno, a região do oligômero em que ocorreu a deformação de seus comprimentos de ligações. O quanto estas ligações se deformaram quando a cadeia é submetida a um tipo de defeito conformational pode ser estimado através do padrão de alternância de ligações C-C (Fig.23), definido como:

$$\Delta r_i = (-1)^i (r_{i,i+1} - r_{i-1,i}) \quad (13)$$

Este padrão de alternância mostra que no centro da cadeia temos uma região de células na qual a deformação foi intensa, como podemos ver para o caso do defeito bipolarônico gerando uma estrutura quinóide.

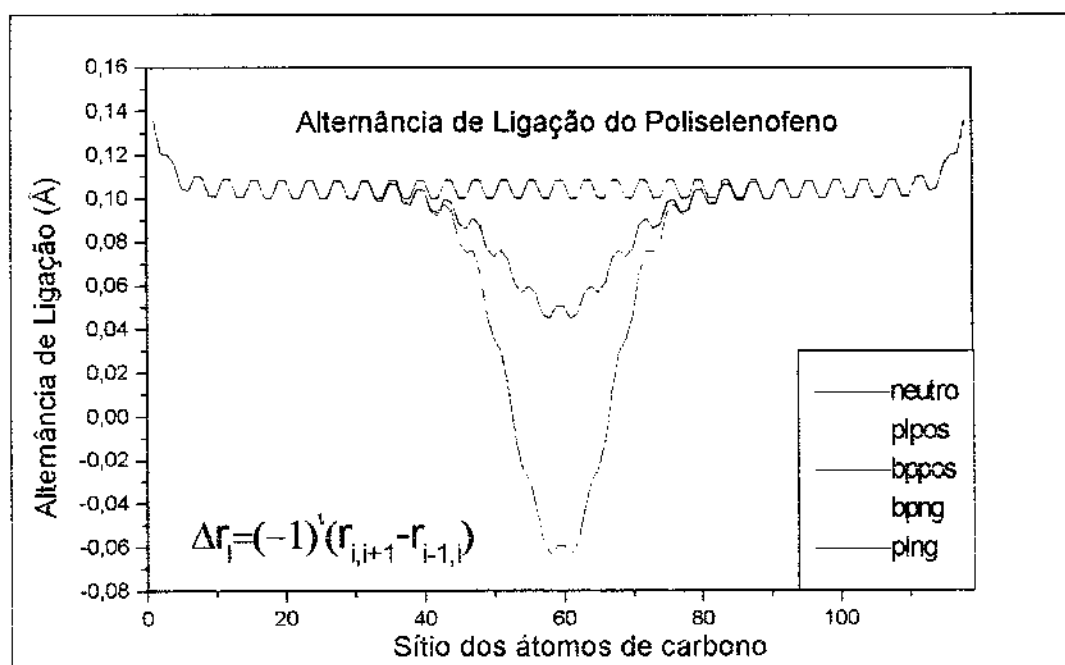


Figura 23- Padrão de alternância de ligações C-C.

É possível verificar que as células centrais em ambos os casos (oligômero neutro ou carregado) não sofrem influência das pontas, ou seja, para o caso da cadeia carregada observa-se que um número pequeno de células centrais contém grande parte da distorção a partir de uma determinada distância do centro da cadeia, todos os parâmetros retornam aos valores obtidos para a cadeia neutra.

Desta maneira, a partir das regiões centrais de ambos os casos, podemos obter os elementos de matriz para duas células básicas: uma neutra e a outra carregada. O Hamiltoniano de uma cadeia contendo um número arbitrário de cargas pode ser construído a partir das células básicas, neutras e carregadas, que podem ser colocadas em sequência ordenada ou aleatória.

Para o oligômero neutro, praticamente todos os anéis, com exceção dos anéis da ponta, são iguais. Assim, adotamos o tamanho da célula básica neutra como sendo um anel, para descrever a estrutura neutra, e para a célula carregada precisamos de quatro anéis para descrever a célula unitária do defeito conformacional de características quinóide, como se pode ver pela (Fig. 23). Esta célula contém 70% da carga extra da cadeia (Fig. 22B).

Deste modo, conseguimos o segundo passo para a solução de nosso problema que era descrever uma célula que contivesse as informações sobre o defeito conformacional.

Estamos prontos para construir as macromoléculas que nos interessam, podendo estudar o comportamento da estrutura eletrônica quando o polímero possui defeitos conformacionais e como o arranjo dos defeitos conformacionais influencia na estrutura eletrônica. Após a construção das macromoléculas utilizaremos a técnica NFC [22] (Contagem de Fatores Negativos), que será descrita a seguir, para determinarmos a densidade de estados no espectro de energia de interesse. Também obteremos a função de onda para o último estado ocupado HOMO (*highest-occupied molecular orbital*) através da técnica de Iteração Inversa aplicada ao cálculo de autovetores [23] das macromoléculas de interesse.

DENSIDADE DE ESTADOS DO POLISELENOFENO.

Através da Técnica NFC desenvolvida por Dean [22] quando estudava propriedades vibracionais de ligas metálicas (em uma dimensão) e que mais tarde foi estendida ao estudo de propriedades eletrônicas de sistemas desordenados [24,25], iremos obter a DOS (densidade de estados) de nossas cadeias poliméricas contendo 100 anéis de Selenofeno descritos pelo modelo de Hückel Simples com compressibilidade.

A Técnica NFC (Apêndice D) nos permite determinar os autovalores do Hamiltoniano correspondente ao sistema polimérico obtendo desta maneira quantidade de estados para um dado autovalor. Variando λ (autovalor) de 0,1 em 0,1 eV sobre todo o espectro de energia de interesse, determinamos assim a DOS da Matriz de Fock. Calculamos a DOS através de um algoritmo que evita a diagonalização de matrizes simétricas reais de dimensões muito grandes e o que resulta em um baixo custo computacional.

Desta maneira, a partir da célula que descreve o defeito conformacional (bipólaron positivo) e da célula que descreve o oligômero neutro, podemos obter os elementos de matriz para as duas estruturas. O Hamiltoniano de uma cadeia contendo um número arbitrário de cargas (entenda-se número de defeitos conformacionais) pode ser construído a partir das células básicas, neutra e carregada, que podem ser colocadas em sequência ordenada ou aleatória.

Supomos aqui que a concentração de dopantes está relacionada com o número de bipolarons na base de dois dopantes para cada bipólaron.

Assim sendo temos todo o ferramental para obter a densidade de estados do polímero e estudar seu comportamento em função da concentração de defeitos conformacionais e da maneira que estes defeitos conformacionais estão distribuídos ao longo da cadeia polimérica.

No entanto, ainda nos falta a informação a respeito de quão localizada é a função de onda correspondente ao último estado energético ocupado (HOMO), pois a condução eletrônica somente ocorrerá se a função de onda for estendida sobre toda a cadeia polimérica caracterizando um comportamento metálico para o polímero.

A função de onda é obtida através de um cálculo recorrente da função de onda para o autovalor de interesse por meio do Método de Iteração Inversa [23] (Apêndice C). Este método é uma forma alternativa para sistemas muito grandes, como neste caso.

Desta forma estamos preparados para estudar a densidade de estados para o poliselenofeno.

RESULTADOS

Nosso primeiro cálculo foi obter a densidade de estados do poliselenofeno neutro e a função de onda para o HOMO. Nosso polímero tem 1000 anéis que estão descritos por células neutras. Podemos observar a DOS no gráfico da Figura 24.

Observamos a presença de um *gap* de energia aproximadamente entre -1,0 e 1,0 eV pois a densidade de estados nesta região é nula. Como sabemos o número total de elétrons π da cadeia polimérica e temos o número de estados preenchidos correspondentes a cada energia, determinamos assim qual a energia do último estado ocupado e concluimos que o HOMO está situado no topo da banda de valência que corresponde à energia aproximada de -1,0 eV no gráfico, que é a região que possui densidade de estados não nula antes do *gap* de energia.

Observamos também a existência de uma densidade de estados não nula após o *gap* de energia

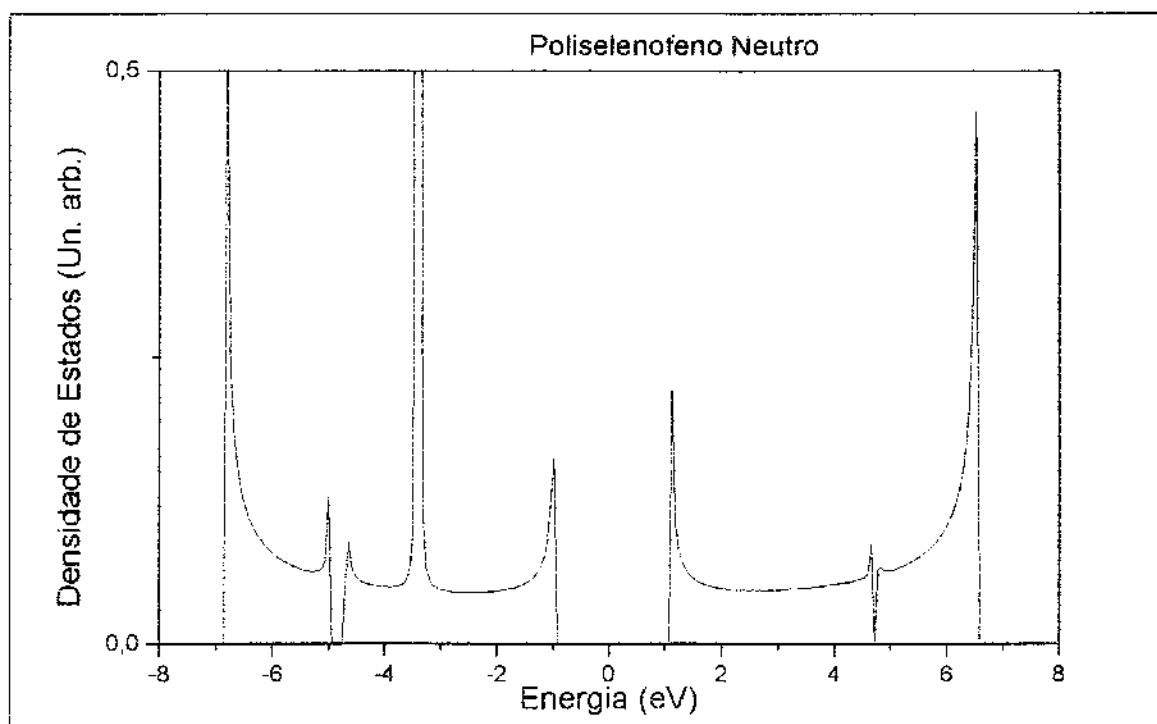


Figura 24- Densidade de estados obtida com a técnica NFC para cadeias com 1000 anéis de selenofeno.

para energias superiores a 1,0 eV. Esta região de energia caracteriza a banda de condução na qual encontramos estados de energia desocupados. O *gap* de energia deste material é de aproximadamente ~2,0

eV, o que o caracteriza como sendo um semi-condutor (mau condutor elétrico) por apresentar um *gap* energético elevado, muito maior que do silício não dopado, que é da ordem de $\sim 1,1$ eV. Estes resultados estão de acordo com os resultados anteriores e com a literatura [17].

Imporemos defeitos conformacionais na estrutura do polímero (doparemos a cadeia polimérica). Nosso objetivo é estudar o comportamento da densidade de estados na região onde existe o *gap* de energia, estudando-o em função da concentração dos defeitos conformacionais dispostos ordenadamente na cadeia. Posteriormente estudaremos o caso de defeitos conformacionais dispostos aleatoriamente na cadeia.

Distribuição Uniformemente Ordenada

No gráfico da Figura 25 a seguir observamos a evolução do *gap* de energia para distribuições ordenadas de bipólarons. Adotamos o procedimento de manter os bipólarons separados por um número fixo de células neutras. Primeiramente separamos 1 bipólaron entre 96 células neutras é único o bipólaron ficou posicionado no centro da cadeia.

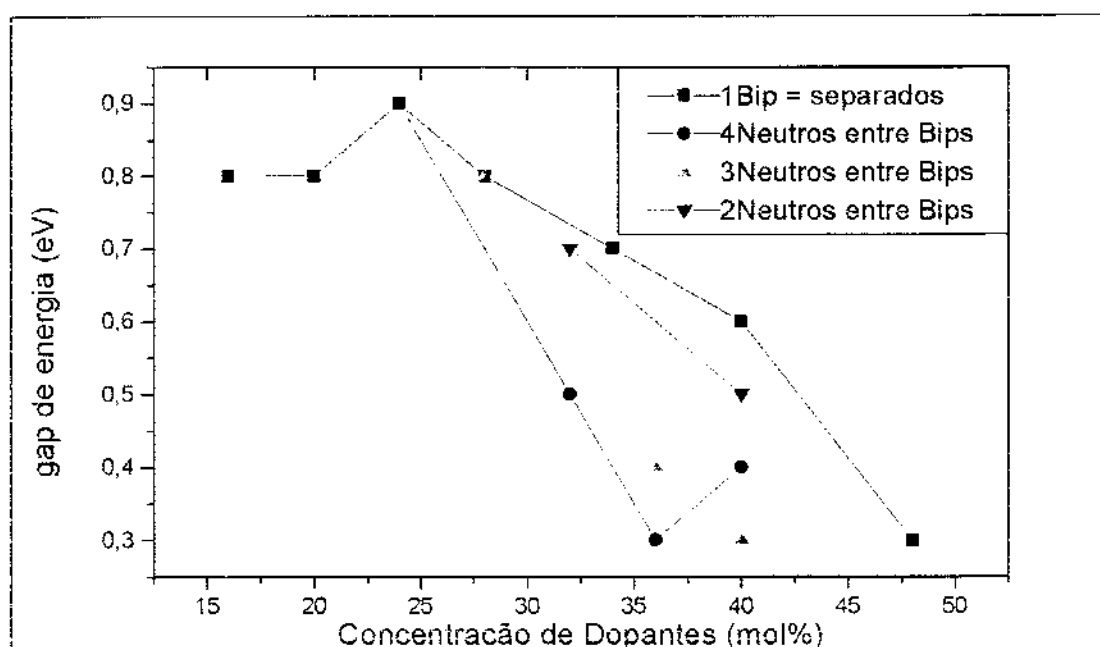


Figura 25- Gap de energia para arranjos de defeitos conformacionais dispostos ordenado e uniformemente na cadeia polimérica de 100 anéis de selenofeno.

Quando aumentamos a concentração de dopantes para formação de 2 bipólarons entre 92 células neutras no total, dispostas em 31 células neutras, 1 bipólaron, 30 células neutras, 1 bipólaron e 31 células neutras, fazemos com que os bipólarons estejam igualmente separados por células neutras de forma que o número total de anéis seja mantido constante igual a 100. Desta forma, aumentamos a concentração de defeitos conformacionais até atingirmos uma concentração de dopantes próxima de 50 mol%, representado pelos pontos quadrados no gráfico.

Notamos que, com o aumento da concentração de dopantes, a distância entre defeitos conformacionais diminui e ocorre a interação entre as regiões dopadas (*overlap* entre as funções de onda dos defeitos) gerando estados de defeitos no interior do *gap* de energia que formam uma banda de defeitos. No entanto, a banda de defeitos gerada não provoca o desaparecimento do *gap* e o menor valor observado é de 0.3 eV.

Nossa próxima tentativa consiste em distribuir uniformemente os bipólarons na cadeia separados por 4 células neutras. Primeiramente um bipólaron, depois separamos 2 de bipólarons por 4 células neutras; posteriormente separamos 3 bipólarons com 4 células neutras entre cada um e por último separamos 4 bipólarons com 4 células neutras entre cada um. Como vemos no gráfico da Figura 24 representados pelos pontos vermelhos, à medida que aumentamos o agrupamento, aumentamos a concentração de dopantes e diminuimos o *gap* de energia do material. Verificamos que o *gap* de energia não desaparece e ocorre uma abertura do *gap* de energia para configuração do agrupamento de quatro bipólarons. Isto ocorre provavelmente pelo fato de a cadeia polimérica apresentar uma quantidade de estruturas quinóides superior à quantidade de estruturas aromáticas, mudando assim o polímero que estamos estudando, pois houve uma mudança do caráter aromático do polímero para o caráter quinóide devido ao alto teor de defeitos na cadeia polimérica. Gerou-se assim um polímero com características geométricas predominantes diferentes das características do polímero que nos propusemos a estudar.

Para os triângulos verdes e azuis adotamos a mesma metodologia de manter o número de células neutras entre bipólarons constante e variar o número de bipólarons nos agrupamentos, tomando o cuidado para que as estruturas quinóides não fossem majoritárias com relação às estruturas aromáticas. Também para estas configurações de agrupamentos de defeitos conformacionais concluímos que não ocorre o fechamento do

gap de energia. À medida que agrupamos bipólarons formando pares e trios, o *gap* de energia diminui para concentrações de dopantes menores. Isto nos levou a questionar o que ocorre se formarmos ilhas de bipólarons na cadeia.

Como experiência avaliamos qual o número máximo de células neutras que podíamos colocar entre dois defeitos, de forma que os estados de defeitos gerados no *gap* de energia não fossem degenerados, ou seja, houvesse uma interação entre defeitos. Concluimos que a quantidade ideal de separação é de 3 células neutras, para bipólarons isolados, mas quando construímos ilhas de bipólarons, a separação aumenta ainda que não significativamente.

Na Figura 26 representamos a função de onda para o HOMO do polímero dopado ordenadamente com uma concentração de dopantes de 20 mol%.

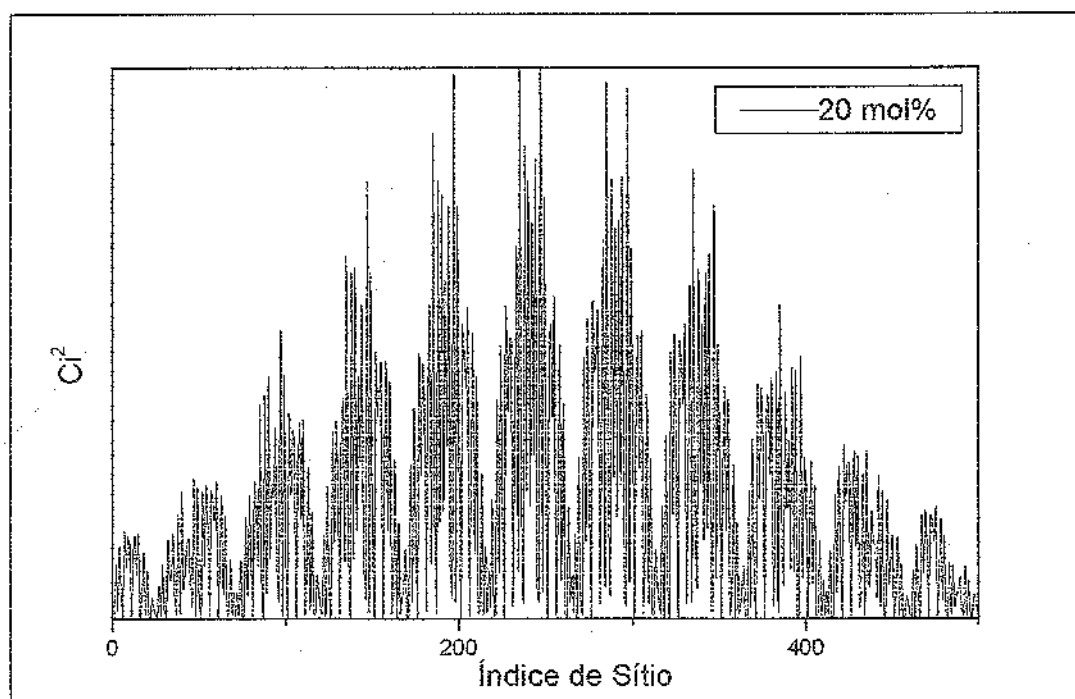


Figura 26-Coeficientes da expansão da função de onda $\{c_i^2\}$ para o HOMO com uma concentração de 20 mol% para distribuição ordenada e uniforme de bipólarons.

Notamos que a função de onda é estendida por toda cadeia, o que é uma das condições para que ocorra a condução elétrica. Porém, vimos na Figura 25 que o *gap* de energia para esta função de onda é de 0,8 eV, o que impossibilita a condução elétrica. Os vales apresentados na função de onda são causados pelos bipólarons que tendem a localizar

mais o excesso de carga. Estes bipólarons são distribuídos uniformemente e separados por 6 células neutras.

Dado que o caso da distribuição ordenada e uniforme de defeitos conformacionais na cadeia polimérica não resultou na transição isolante-metal, estudaremos então o efeito da segregação de defeitos conformacionais (ilhas), pois, com nosso estudo até o momento e através de dados da literatura [26], temos indicativos de que a segregação de defeitos conformacionais tende a fechar o *gap* de energia provocando a transição isolante-metal.

Segregação de defeitos conformacionais (Ilhas)

No diagrama da Figura 27 representamos os 2 estados de defeitos gerados por 1 bipolaron localizado no centro da cadeia e suas respectivas energias de transição. Como o polímero apresenta um defeito conformacional do tipo bipolaron positivo, há somente duas possibilidades de transições pois os estados de menor energia estão desocupados.

NFC 100Anéis

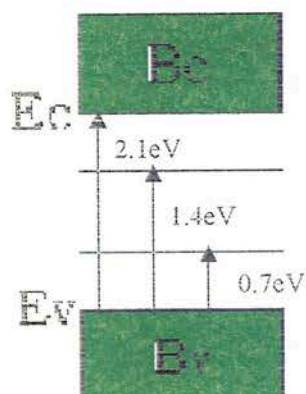


Figura 27- Diagrama da estrutura eletrônica e possíveis transições ópticas para o polímero poliselenofeno com um defeito conformacional do tipo bipolaron positivo.

Para obter a segregação de defeitos conformacionais e estudar o comportamento do *gap* de energia, geramos 2 defeitos conformacionais no centro da cadeia, para evitar eventuais efeitos de ponta. Para cada nova configuração de ilha no centro do polímero, acrescentamos 4 dopantes (2 bipólarons) à ilha antiga e

determinamos a densidade de estados no espectro de energia de interesse determinando a posição do HOMO e estudando o comportamento do *gap* de energia.

Na Figura 28 apresentamos um gráfico do comportamento da densidade de estados em função da energia. As setas representam a localização do HOMO para cada concentração de dopantes.

No gráfico de 0 mol% mostramos a densidade de estados do polímero neutro conforme já havíamos calculado anteriormente. Neste caso porém, a região de energia na qual estamos interessados é muito menor e representamos o intervalo onde se encontra o *gap* de energia para utilizar como comparação e estudar seu comportamento em relação à concentração de dopantes nos gráficos subseqüentes.

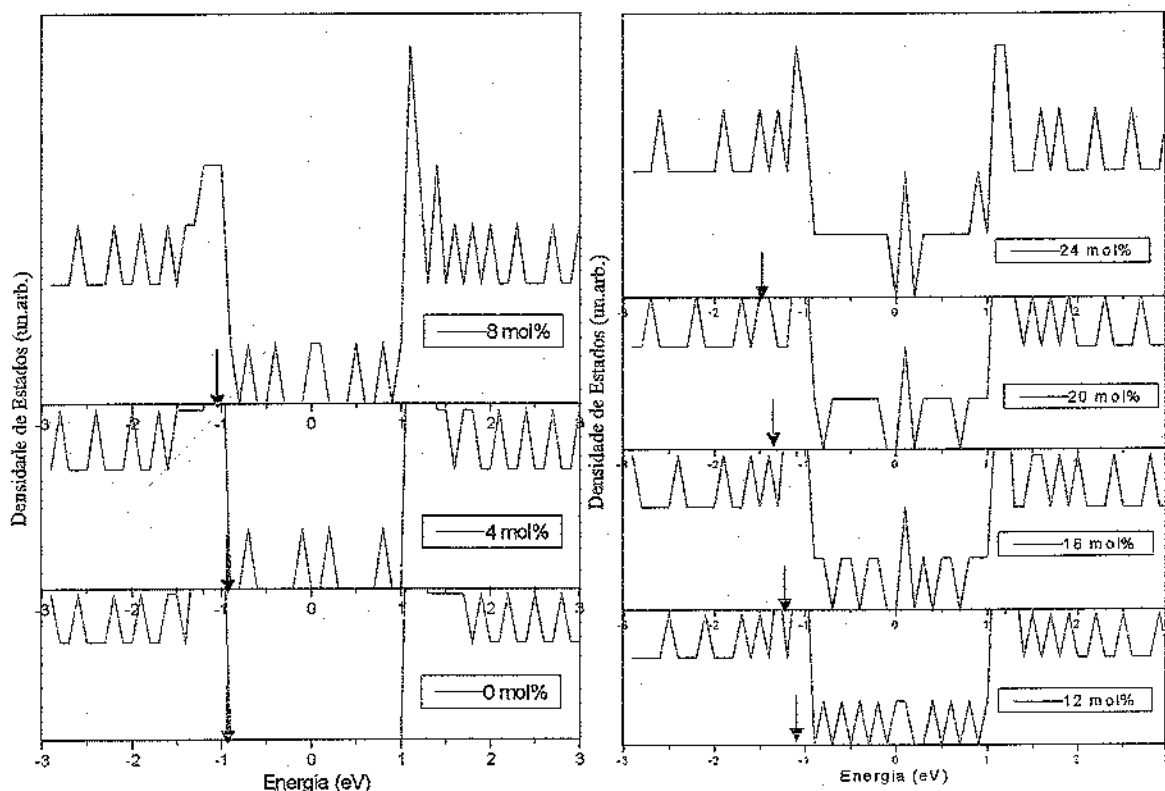


Figura 28- Comportamento do *gap* de energia para diferentes concentrações de dopantes onde os defeitos estão agregados (ilhas de bipolarons) no centro da cadeia polimérica. A localização do HOMO está representada pela seta.

Quando dopamos o polímero com 8 dopantes ou 4 mol%, averiguamos o surgimento de 4 estados bipolarônicos no interior do *gap* de energia. No gráfico vemos

que para uma ilha de defeitos contendo 16 dopantes ou 8 mol% ocorre um afundamento do HOMO na banda de valência além do surgimento de 8 estados bipolarônicos no interior do *gap* de energia.

Para esta concentração de dopantes podemos notar que já existem estados acessíveis desocupados na banda de defeitos, o que possibilita a condutividade elétrica, isto se a função de onda do HOMO para esta configuração de dopantes for uma função de onda estendida. No entanto, continuamos a aumentar a concentração de dopantes para estudar o comportamento do *gap* de energia e verificamos que o HOMO continua afundando na banda de valência gerando mais estados disponíveis e que na região do *gap* de energia surge uma banda de defeitos à medida que dopamos o polímero (há um crescimento do tamanho da ilha) provocando o fechamento do *gap* de energia para uma concentração de 24 mol% ocorrendo assim uma transição isolante-metal no polímero.

Resta-nos calcular a função de onda em torno da energia do HOMO para verificar a possibilidade de condutividade elétrica. No gráfico da Figura 29 apresentamos o resultado obtido para duas concentrações de interesse.

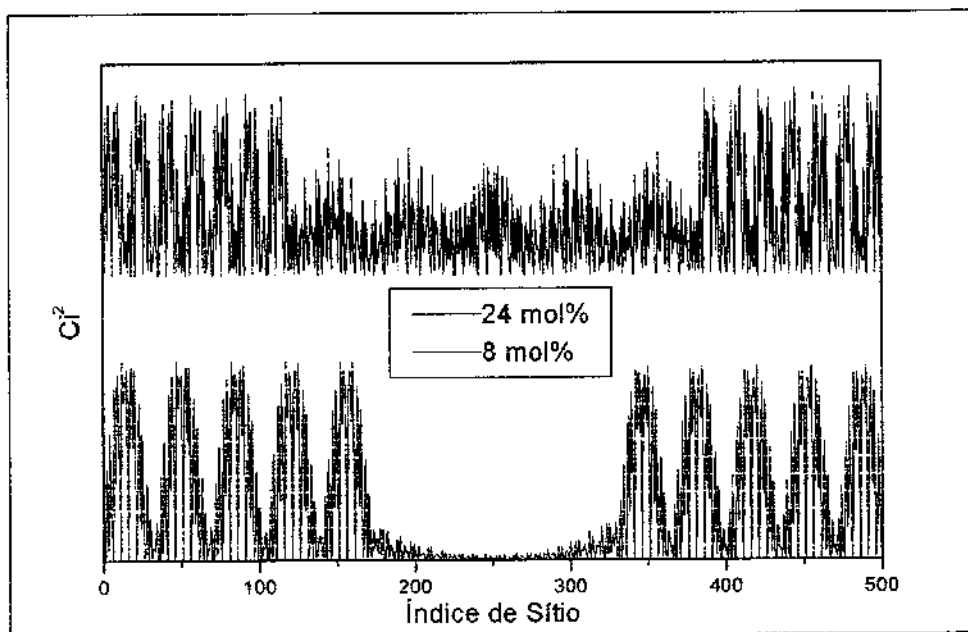


Figura 29- Coeficientes da expansão da função de onda $\{c_i^2\}$ para o HOMO com uma concentração de 24 mol% e de 8 mol% para distribuição de bipólarons agregados no centro da cadeia polimérica.

O primeiro cálculo para uma concentração de 8 mol% apresenta uma função de onda estendida por toda a estrutura. Na região da ilha de defeitos, a amplitude da função de onda é pequena, no entanto é suficiente para que ocorra a condução elétrica. Já o segundo cálculo, feito para a concentração em que ocorre a transição isolante-metal (24 mol%), vemos que a função de onda é estendida com uma amplitude da função de onda bem maior na região da ilha de defeitos, o que significa uma facilidade maior de condução elétrica.

Com este estudo conseguimos mostrar a existência de um regime metálico para o poliselenofeno quando dopado, que era nosso objetivo. Mostramos também que o efeito de segregação dos defeitos é fundamental para se obter a transição isolante-metal, conforme já sabíamos pela literatura.

Outro aspecto analisado foi estudo do efeito da ilha de defeitos quanto à sua localização na cadeia polimérica. Verificamos que a transição isolante-metal independe da localização da ilha na cadeia polimérica.

Falta-nos estudar o comportamento do *gap* de energia de um polímero no qual os dopantes estão dispostos aleatoriamente, pois este arranjo de dopantes é o mais realístico e provável de ser encontrado experimentalmente.

Distribuição Aleatória:

Para gerarmos a distribuição aleatória de defeitos conformacionais, sorteamos as posições através de um gerador de números randômico. Assim, não temos controle sobre a disposição dos defeitos. Caso desejemos uma nova configuração para mesma concentração de defeitos, necessitaremos de um novo sorteio de números que irá gerar um novo arranjo de defeitos conformacionais no polímero.

Em nosso estudo não conseguimos obter o fechamento do *gap* de energia quando a distribuição aleatória de defeitos não formava ilhas (segregação de defeitos). Uma explicação para isto é o fato dos defeitos estarem distantes um do outro, desta maneira os estados gerados no interior do *gap* de energia são estados de defeitos isolados, não gerando uma banda suficientemente larga para que ocorra o fechamento do *gap*.

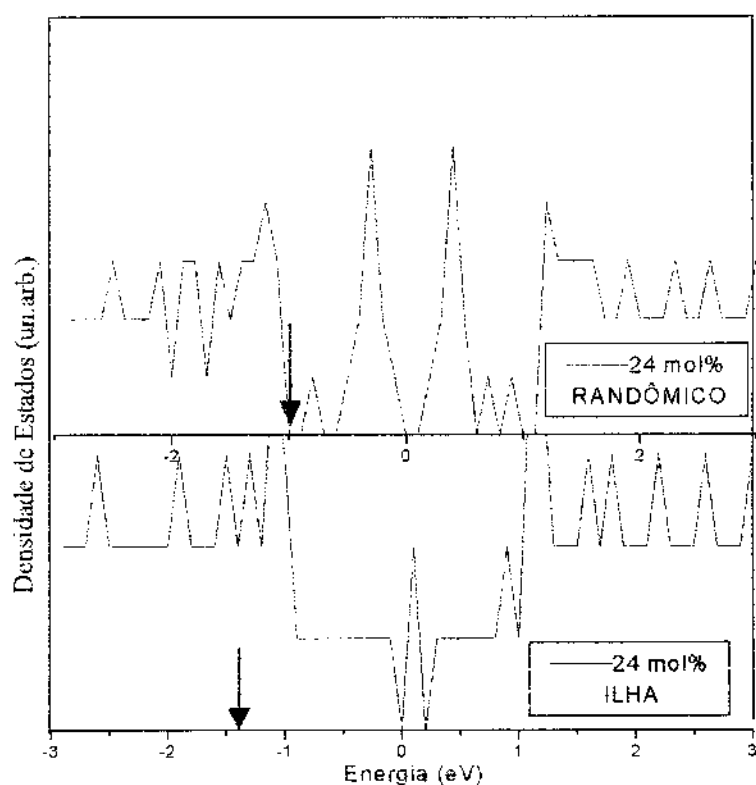


Figura 30- Densidade de estados para uma distribuição desordenada de bipólarons onde não temos a formação de ilhas com uma concentração de 24 mol% e densidade de estados para uma cadeia com defeitos agregados numa única ilha no centro do polímero com a mesma concentração.

Porém, quando calculamos a densidade de estados para uma configuração que possuía ilha de defeitos (segregação), conseguimos obter o fechamento do *gap* de energia, mas a concentração de dopantes era maior que 24 mol%. Este valor ocorreu no caso de uma única ilha no centro do polímero.

Verificamos também a necessidade da segregação de regiões aromáticas para que a função de onda no polímero seja estendida.

Apresentamos na Figura 30 o gráfico da densidade de estados para uma configuração gerada aleatoriamente na qual a concentração de dopantes é de 24 mol%. Vemos que se aumentarmos a concentração de dopantes iremos provavelmente conseguir o fechamento do *gap* de energia, pois haverá uma aproximação dos dopantes e possivelmente a formação de agregados de defeitos.

Em conjunto apresentamos comparativamente o gráfico da ilha de bipólarons isolada no centro da cadeia com a mesma concentração, no qual ocorre o fechamento do *gap* de energia. As setas nos gráficos indicam o HOMO da configuração, para o caso aleatório o polímero apresenta estados acessíveis pois, ocorre também para este caso o afundamento do HOMO podendo assim conduzir elétrons.

Com respeito à função de onda para esta configuração aleatória com concentração de 24 mol%, notamos (Figura 31) que é estendida ao longo da cadeia o que possibilita a condução elétrica. No entanto não obtemos a transição isolante-metal para esta configuração de defeitos conformacionais.

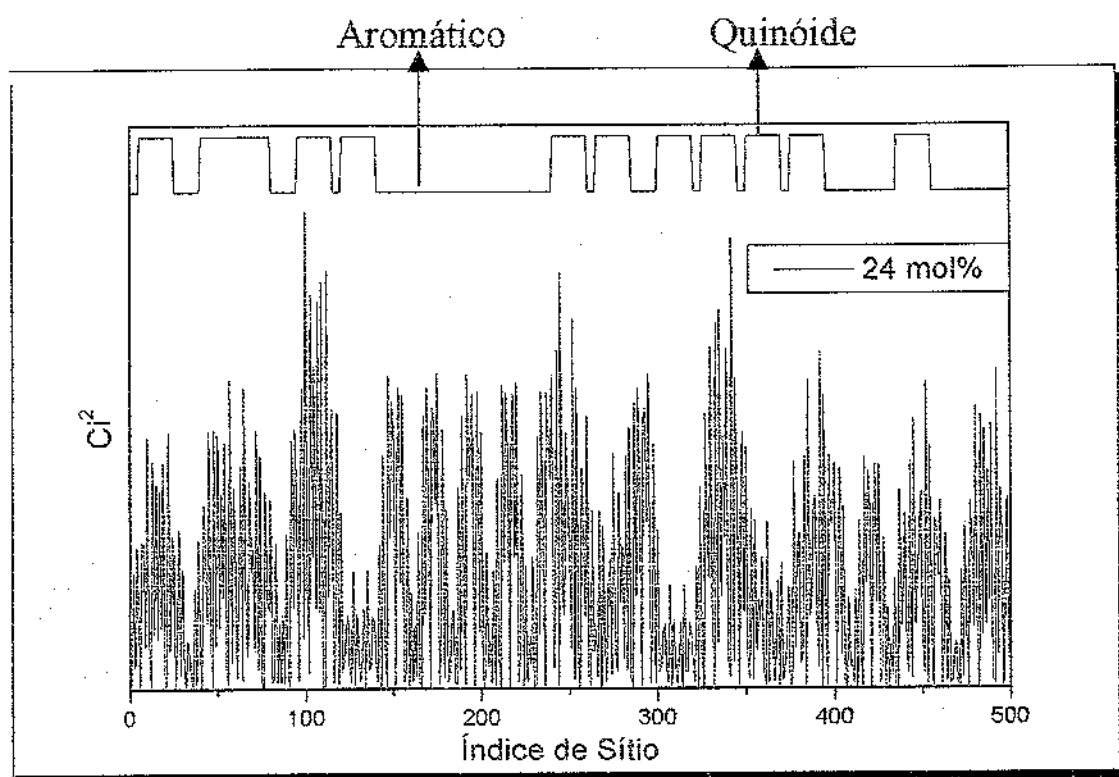


Figura 31- Coeficientes da expansão da função de onda $\{c_i^2\}$ para o HOMO com uma concentração de 24 mol% para uma configuração desordenada de bipólarons.

Isso ocorreu devido ao fato de não ter ocorrido a formação de ilhas de defeitos suficientemente grandes que provocassem o fechamento do *gap*.

Na parte superior do gráfico apresentamos a distribuição das regiões de características aromáticas e quinóides.

CONCLUSÃO

- A interação efetiva entre defeitos se dá somente quando estes defeitos se encontram muito próximos.
- Para distribuição periódica de defeitos, não ocorre o fechamento do *gap* de energia.
- Para segregação total dos bipólarons em ilhas, observamos que temos estados acessíveis para uma concentração acima de 8mol% e que a função de onda é estendida para o HOMO.
- Para uma distribuição desordenada de bipólarons com segregações, a função de onda é estendida para energia do HOMO. Porém a concentração de dopantes é maior.
- A desordem é um sistema mais provável de ser encontrado nos polímeros dopados, assim é de se esperar que a configuração desordenada com segregação descreva mais realisticamente o processo de condutividade elétrica.
- No sistema desordenado sem segregação de defeitos conformacionais, não há uma banda de defeitos larga o suficiente para o fechamento do *gap*.
- A condutividade elétrica do poliselenofeno, está intimamente ligada com a maneira que é feita a dopagem e a difusão do dopante no polímero. Acredito que futuramente o poliselenofeno terá uma condutividade comparável com a do politiofeno, devido ao aprimoramento das técnicas de dopagem.

Referências:

- [1] W.P. Su, J.R. Schrieffer, and A.J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.* 42, 1698 (1979).
- [2] Street, G.B.; in T.A. Skotheim (ed), *Handbook of Conducting Polymers*, Vol. 1, Marcel Dekker, New York, 1986.
- [3] W. A. Little, *Phys. Rev.* 134, A1416 (1964).
- [4] V. V. Walatka, M. M. Labes e J. H. Perlstein, *Phys. Rev. Lett.* 31, 1139 (1973).
- [5] R. L. Greene, G. B. Street e L. J. Suter, *Phys. Rev. Lett.* 34, 577 (1984).
- [6] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Loues, S. C. Gau e A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* 39, 1098 (1977).
- [7] B. Scrosati, *Prog. Sol. St. Chem.* 18, 1 (1988).
- [8] A O. Patil, A. J. Heeger e F. Wudl, *Chem. Rev.* 88, 183 (1988).
- [9] M. Alonso, E. J. Finn, *Física* (Addison Wesley Longman Ltd., 1999), Cap. 38 pg. 830.
- [10] J. L. Brédas e G. B. Street, *Acc. Chem Res.* 18, 309 (1985).
- [11] S. Roth, e H. Bleier, *Adv. Phys.* 36, 385 (1987).
- [12] A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer e W. P. Su, *Rev. Mod. Phys.* 60, 781 (1988).
- [13] S. Milleiori, A. Alparone, *Synth. Met.* 95 217-224 (1998).
- [14]. Spyridon Glenis, David S. Ginley, Arthur J. Frank, *J. Appl. Phys.* 62, 190-194 (1987).
- [15] R. Shabana, A. Galal, G. B. Mark, Jr. H, Zimmer, S. Gronowitz, A. B. Hornfeldt, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 988 (1988).

- [16] L. Salem, *The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems*, (Benjamin. New York, 1974), Cap. 1.3, pg. 7
- [17] Salzner U.; Lagowski J. B.; Pickup P. G.; Poirier R. A.; *Synth. Met.*, 96, 177-189 (1998).
- [18] “Transição Isolante-Metal em Polímeros Condutores”, F. C. Lavarda, *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, (1994).
- [19] Brédas J. L.; Chance R. R.; Silbey R.; *Phys. Rev.B* 1982, 26, 5643; Santos M. C.; Brédas J. L.; *Phys. Rev. Lett.*, 62, 2499 (1989).
- [20] L. Salem, *The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems*, (Benjamin. New York, 1974), pg. 141.
- [21] Villar H. O.; Otto P.; Dupuis M.; J. Ladik, *Synth. Met.*, 59, 97-110 (1993).
- [22] P. Dean, *Proc. Roy. Soc. London A* 254, 507 (1960); *Rev. Mod. Phys.* 44, 127 (1972).
- [23] Wilkison J. H.; *The Algebraic Eigenvalue Problem* (Clarendon, Oxford, 1965); p.633
- [24] M. Seel, *Chem. Phys.* 43, 103 (1981).
- [25] R. S. Day e F. Martino, *Chem. Phys. Lett.* 84, 86 (1981).
- [26] F. C. Lavarda, M. C. dos Santos, D. S. Galvão e B. Laks, *Phys. Rev.B*, 49, 979-983 (1994).

Apêndice A

HUCKEL SIMPLES

O tratamento teórico da estrutura eletrônica de polímeros conjugados é feito em sua maioria para cadeias isoladas.

O ponto de partida para descrição teórica da estrutura eletrônica de moléculas é a equação de Schrodinger.

A equação de Schrodinger para muitas partículas submetidas a um potencial V é:

$$H_{op} \Psi = E \Psi$$

onde o operador Hamiltoniano H_{op} é:

$$H_{op} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \sum_i \nabla_i^2 + V(\dots r_i \dots)$$

onde ∇_i^2 é o operador Laplaciano $\left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2}\right) + \left(\frac{\partial^2}{\partial y_i^2}\right) + \left(\frac{\partial^2}{\partial z_i^2}\right)$ para i th partícula. A função de onda Ψ , depende do vetor posição r_i de todas as partículas.

Se assumirmos que os elétrons se movimentam e os núcleos estão fixos, aproximação de Born-Oppenheimer, a equação de Schrodinger produzirá uma função de onda eletrônica Ψ que é somente a parte eletrônica da função Ψ apresentada anteriormente, e uma energia eletrônica E .

O operador Hamiltoniano fica então:

$$H_{op} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \sum_i \nabla_i^2 - e^2 \sum_v \sum_i \frac{Z_v}{r_{iv}} + e^2 \sum_i \sum_{<j} \frac{1}{r_{ij}}$$

onde os sucessivos termos representam: a energia cinética do elétron (i); atração núcleo elétron (onde Z_v é o número atômico v), r_{iv} é a distância entre o núcleo e o i th elétron; repulsão eletrônica entre elétrons onde r_{ij} é a distância entre o elétron i e o elétron j .

Infelizmente, para sistemas com mais de 2 elétrons, a solução analítica não é mais possível para este hamiltoniano a menos que façamos algumas aproximações

Como a principal dificuldade esta nos termos de 2 elétrons, se nós supuséssemos que o operador H_{op} é a soma de termos de 1 elétron, a solução ficaria imensamente mais simples.

Então, a teoria de elétron-independente que é uma aproximação da mecânica-quântica para teoria de estrutura eletrônica, começa assumindo que Ψ é uma solução da equação de Schrodinger para o operador H_{op} com termos de 1 elétron. Não assumindo efeitos de correlação.

Aceitando que a existência de elétrons π confere propriedades químicas aos polímeros, e que é um orbital molecular estendido responsável pela condução de elétrons, então desta forma produzimos a base da aproximação da teoria de mecânica-molecular para moléculas conjugadas.

- 1) Consideramos a equação de onda somente para elétrons π e ignoramos os elétrons σ , tomando uma média entre a interação dos elétrons π e σ .
- 2) Assumimos que a solução Ψ para os elétrons π , envolve orbitais de um-elétron e que Ψ é um orbital molecular estendido por toda estrutura molecular.

Uma forma simples de uma função de onda aproximada Ψ é o simples produto de orbitais.

$$\Psi(1,2,3,...n) = \Psi_1(1)\Psi_2(2)...\Psi_n(n)$$

Uma forma mais sofisticada de escrever Ψ é utilizar o determinante de Slater para o espaço completo incluindo o princípio de Pauli.

$$\Psi(1,2,3\dots 2n) = [(2n)!]^{-1/2} \begin{vmatrix} \Psi_1(1)\alpha(1) & \Psi_1(2)\alpha(2) & \dots & \Psi_1(2n)\alpha(2n) \\ \Psi_1(1)\beta(1) & \Psi_1(2)\beta(2) & \dots & \Psi_1(2n)\beta(2n) \\ \Psi_2(1)\alpha(1) & \Psi_2(2)\alpha(2) & \dots & \Psi_2(2n)\alpha(2n) \\ \Psi_2(1)\beta(1) & \Psi_2(2)\beta(2) & \dots & \Psi_2(2n)\beta(2n) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \Psi_n(1)\beta(1) & \Psi_n(2)\beta(2) & \dots & \Psi_n(2n)\beta(2n) \end{vmatrix}$$

Na teoria de Huckel Simples a aproximação crucial é reescrever o Hamiltoniano como a soma de termos de 1 elétron. Em outras palavras, faremos uma suposição grosseira, o potencial de 1 elétron é uma função v e suas coordenadas independem da posição dos outros elétrons. O v representa o campo do núcleo e alguns efeitos médios de todos elétrons. Portanto, o potencial v e o seu correspondente Hamiltoniano H_{eff} não estarão definidos explicitamente. Eles serão determinados por seus elementos de matriz que estará relacionado com quantidades empíricas.

$$H_{\text{op}} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \sum_i \nabla_i^2 + V \cong -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i v(i) = \sum_i H_{\text{eff}}(i)$$

Reescrevemos a equação de Schrodinger

$$[H_{\text{eff}}(1) + H_{\text{eff}}(2) + \dots] \Psi_1(1) \dots \Psi_j(i) \dots = E \Psi_1(1) \dots \Psi_j(i) \dots$$

ou

$$\sum \left[\Psi_1 \dots \Psi_{j-1} \Psi_{j+1} \dots \Psi_n \left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla_i^2 + v(i) \right) \Psi_j(i) \right] = E \Psi_1 \dots \Psi_j \dots \Psi_n$$

onde fazendo manipulações matemática chegamos a,

$$\frac{1}{\Psi_j} \left[-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla_i^2 + v(i) \right] \Psi_j(i) = E_j$$

e a energia,

$$E_1 + E_2 + \dots + E_J + \dots = E$$

Para moléculas conjugadas expandimos o orbital molecular em termos de um conjunto finito de orbitais atômicos disponíveis do tipo $2p_z$ - π pertencente a cada átomo. Assim asseguramos que o orbital molecular está estendido sobre toda estrutura molecular.

Os elétrons σ são considerados para formar um caroço cujo campo constante é adicionado ao campo do núcleo, e é claro, incluído no potencial v . Assim o j th orbital molecular é escrito como:

$$\Psi_j = \sum_r c_{jr} \varphi_r = c_{(j)1} \varphi_1 + c_{(j)2} \varphi_2 + \dots + c_{(j)n} \varphi_r$$

onde φ_r é o orbital atômico π do átomo r , e o somatório é sobre todos orbitais atômicos disponíveis. Este orbital molecular é uma aproximação que utiliza uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAO), sendo limitado a um conjunto de orbitais atômicos do tipo $2p_z$ - π .

A orbital molecular j th é determinada conhecendo-se os coeficientes c_{ji} . A determinação destes coeficientes é obtida resolvendo-se a equação de Hartree Fock que é obtida pelo método variacional, que produza a menor energia. Sabendo que:

$$E = \frac{\int \Psi^* H_{\text{eff}} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} = \frac{\sum_r \sum_s (c_r^* c_s \int \varphi_r^* H_{\text{eff}} \varphi_s d\tau)}{\sum_r \sum_s (c_r^* c_s \int \varphi_r^* \varphi_s d\tau)}$$

renomeando temos,

$$H_{rs} \equiv \int \varphi_r^* H_{\text{eff}} \varphi_s d\tau = \left(\int \varphi_s^* H_{\text{eff}} \varphi_r d\tau \right)^* \equiv (H_{sr})^*,$$

$$S_{rs} \equiv \int \varphi_r^* \varphi_s d\tau \equiv (S_{sr})^*$$

então ficamos com:

$$E = \frac{\sum_r \sum_s c_r^* c_s H_{rs}}{\sum_r \sum_s c_r^* c_s S_{rs}}$$

Quando minimizamos a energia devemos satisfazer tanto os coeficientes complexos como os reais, simultaneamente e independentemente.

Após um pouco de manipulações matemáticas temos a equação secular para cada orbital atômico φ_r .

$$\begin{aligned} \sum_s H_{sr} c_{(j)s}^* - E_{(j)} \sum_s S_{sr} c_{(j)s}^* &= 0 \\ \sum_s H_{sr} c_{(j)s} - E_{(j)} \sum_s S_{sr} c_{(j)s} &= 0 \\ (r = 1, 2, 3, \dots, n). \end{aligned}$$

Antes de tentar resolver a equação, faremos as seguintes suposições:

1) Assumimos que H_{π} é constante para todos orbitais idênticos φ_r independente de sua posição na molécula. E representa a energia efetiva do elétron π ligado no orbital φ_r . Chamamos essa constante de α ou integral de Coulomb onde:

$$\alpha = \int \varphi_r^* H_{\text{eff}} \varphi_r d\tau$$

2) Assumimos que H_{rs} ($r \neq s$) é zero, a menos que φ_r e φ_s correspondam à átomos ligados.

3) Se os átomos dos orbitais φ_r e φ_s estiverem ligados. H_{rs} é escrito como β_{rs} , e é assumido como uma constante para todas ligações similares. Chamamos β_{rs} de integral de ressonância

$$\beta_{rs} = \int \varphi_r^* H_{\text{eff}} \varphi_s d\tau$$

(r e s são átomos ligados)

4) É a última suposição é que o overlap atômico será desprezado.

$$S_{rs} = \delta_{rs}$$

Após estas suposições para simplificar, a equação secular fica da seguinte forma

$$(\alpha - E_{(j)}) c_{(j)r} + \sum_s \beta_{rs} c_{(j)s} = 0$$

$$(r = 1, 2, \dots, n)$$

Aqui a equação secular foi escrita em função de parâmetros empíricos α 's e β 's.

Apêndice B

O efeito da compressibilidade nos comprimentos de ligação entre Carbonos unidos em um sistema conjugado assume que as ligações do tipo σ , que formam o esqueleto do sistema, são comprimidas pelas ligações do tipo π , resultando no aumento da energia potencial do sistema.

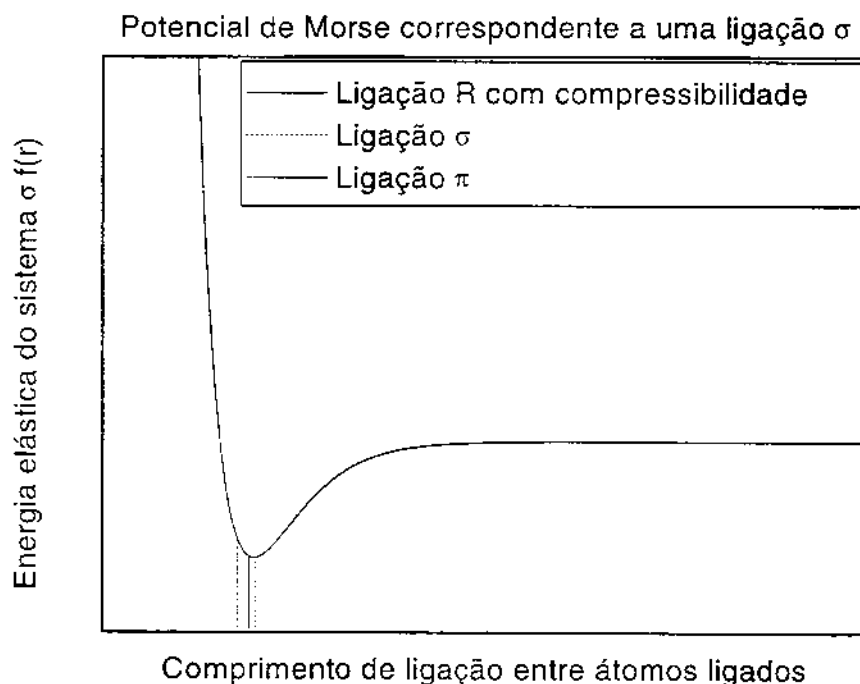
A energia elástica da estrutura σ é parametrizada segundo a fórmula:

$$f(r_{i,i+1}) = C\beta(r_{i,i+1})(r_{i,i+1} - r_0 + B)$$

$$= -AC \exp\left(\frac{-r_{i,i+1}}{B}\right)(r_{i,i+1} - r_0 + B)$$

onde as constantes A, B, C, e r_0 são parâmetros ajustáveis característicos de cada molécula, e i refere-se a cada o sítio átomo.

O gráfico de $f(r)$ possui o formato do potencial de Morse e é apresentado a seguir, sendo o mínimo de $f(r)$ representado por r_0 (comprimento de ligação padrão entre átomos de Carbono na hibridização sp^2).



Quando r_0 tem uma variação infinitesimal δ devido a compressibilidade o comprimento de equilíbrio torna-se R . Então quando impomos esta variação para integral de ressonância obtemos:

$$\beta(r) = -A \exp^{-r/B} = -A \exp^{-(r_0 + \delta)/B} \cong -A \exp^{-r_0/B} \left(1 - \frac{\delta}{B}\right)$$

chamando $\beta_0 = -A \exp^{-r_0/B}$

então,

$$\beta(r) = \beta_0 - \frac{\beta_0}{B} \delta$$

]

No modelo SSH, o termo de acoplamento elétron-fonon vem de uma aproximação de primeira ordem da função $f(r)$ como podemos ver facilmente.

$$f(r) = -C \left(\beta_0 - \frac{\beta_0}{B} \delta \right) (r_0 + \delta - r_0 + B) = CB\beta_0 - \frac{C\beta_0}{B} \delta^2 = f_0 - k\delta^2$$

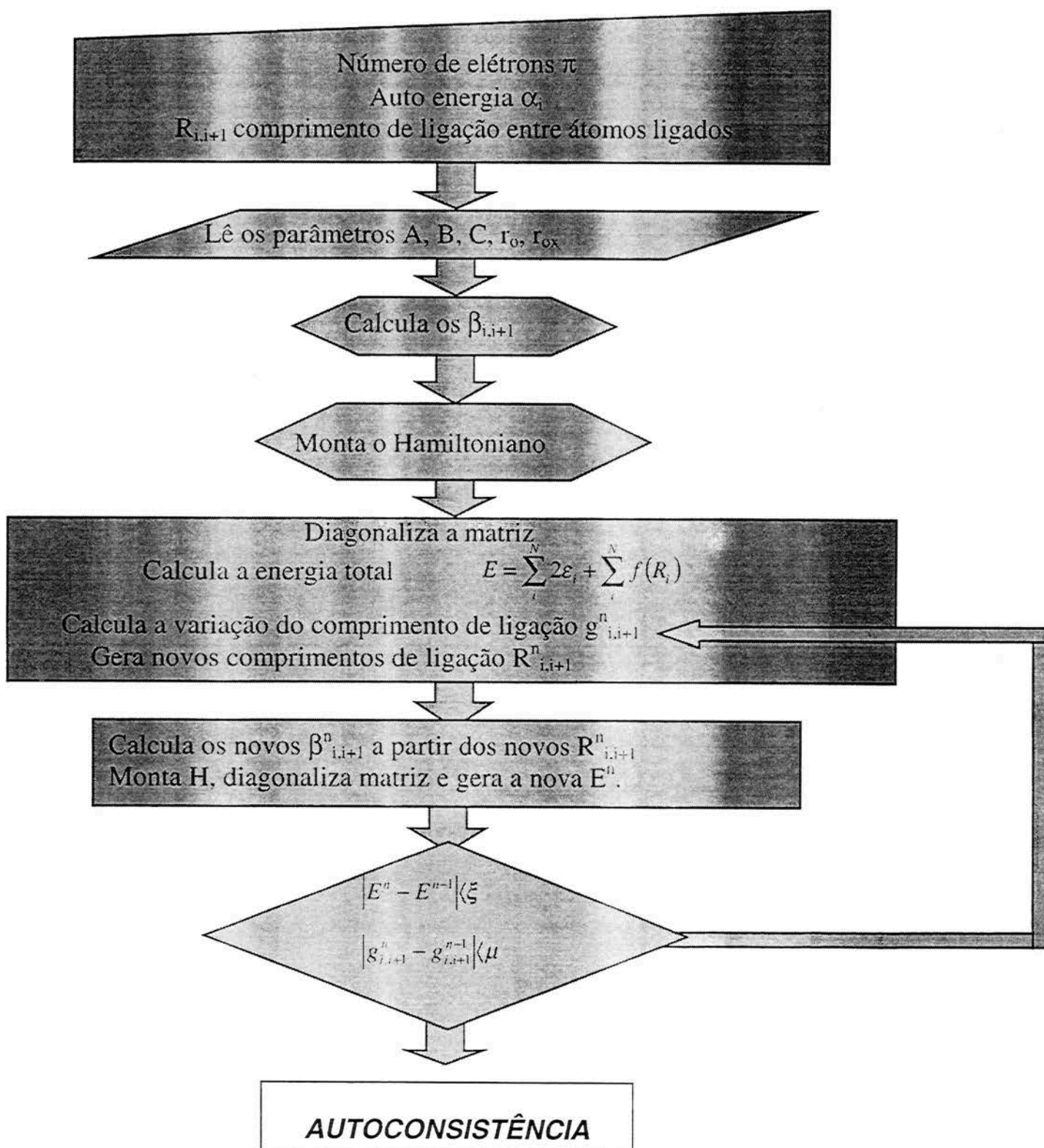
Mostrando ser uma força de origem elástica

Apêndice C

Etapas de execução do Programa

1. Lê o número de elétrons π , o número de átomos, o valor da autoenergia α_i , a distância $R_{i,i+1}$ entre os átomos ligados.
 2. Lê os parâmetros A, B, C, R_0 , R_{ose}
 3. Calcula as integrais de ressonância $\beta_{i,i+1}$, e monta a Hamiltoniano.
 4. Diagonaliza a matriz e monta a matriz.
 5. Calcula a energia total $E^n = \sum_i^n 2\varepsilon_i + \sum_i^N f(R_i)$
 6. Calcula a variação do comprimento de ligação $g_{i,i+1}$
 7. Calcula novas distâncias entre átomos ligados $R_{i,i+1}^n = R_{i,i+1}^{n-1} + \mu g_{i,i+1}$
 8. Calcula as novas integrais de ressonância $\beta_{i,i+1}$, monta o Hamiltoniano diagonaliza matriz e gera nova energia E_m
 9. Compara se $\left\{ E^n - E^{n-1} \left| e \left| g_{i,i+1}^n - g_{i,i+1}^{n-1} \right| \right\}$ que o critério de convergência então Fim.
Caso contrario volta para passo 6
- Onde i corresponde ao sítio de cada átomo, μ é uma constante de linearidade

Fluxograma do Programa de Otimização do Oligoselenofeno considerando o modelo de Hückel Simples com Compressibilidade.



Apêndice D

Técnica de Contagem de Fatores Negativos.

Considerando um hamiltoniano onde se considere interações somente entre primeiros vizinhos em uma cadeia unidimensional com N átomos, teremos a seguinte equação secular para solucionar:

$$(F - \lambda_{ij}S)|\psi_i\rangle = H(\lambda) = 0$$

Onde F é a matriz de Fock e S a matriz de *Overlap* entre os orbitais atômicos $|\phi_i\rangle$.
Sendo que:

$$|\psi_i\rangle = \sum_j c_{ij} |\phi_j\rangle$$

$$S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle$$

A diagonalização da matriz é uma tarefa computacional pesada quando a dimensão da matriz N é da ordem 10^3 ou mais. Como a matriz $H(\lambda)$ é uma matriz

$$|H(\lambda)| = \begin{vmatrix} A_1 - \lambda I & B_{1,2} & 0 & \dots & 0 \\ B_{1,2}^T & A_2 - \lambda I & B_{2,3} & \dots & 0 \\ 0 & B_{2,3}^T & A_3 - \lambda I & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & A_N - \lambda I \end{vmatrix}$$

triagonal em blocos:

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

$$H(\lambda) = L(\lambda) \cdot U(\lambda)$$

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

$$L(\lambda) = \begin{vmatrix} I_{l_1} & 0 & \dots & 0 \\ & I_{l_2} & 0 & \dots & 0 \\ & & \dots & & \\ 0 & \dots & 0 & L_m(\lambda) & I_{l_m} \end{vmatrix}$$

e

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

A partir desta decomposição encontramos uma forma recorrente para o cálculo das sub-matrizes $U_i(\lambda)$ em função das sub-matrizes A_i e B_i da matriz do Hamiltoniano. Desta forma obtemos:

$$U_j(\lambda) = (A_j - \lambda S_j) - (B_{j+1}^T - \lambda Q_{j+1}^T) U_{j+1}^{-1} (B_{j+1} - \lambda Q_{j+1})$$

sendo que,

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

Nas equações acima S_j e Q_{j+1} representam respectivamente os sub-blocos diagonais e não diagonais da matriz S . Desta forma o determinante da matriz do

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

Hamiltoniano será dado por:

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

Então o número de estados eletrônicos com energia menor que λ é dado pela soma do número de autovalores negativos de todas as matrizes $U_i(\lambda)$.

Deste modo variando-se o valor de λ sobre uma faixa de valores convenientes e então tomando a diferença entre o número de $U_i(\lambda)$'s negativos para valores consecutivos de λ , a densidade de estados pode ser obtida, para qualquer grau de precisão desejada.

Técnica de Iteração Inversa

Uma alternativa para resolução do sistema de equações extensos representado por:

$$(F - \lambda_i S) |\psi_i\rangle = H(\lambda) = 0$$

é a utilização da Técnica de Iteração Inversa aplicada ao cálculo dos autovetores, para obtenção da função de onda $|\psi_j\rangle$ associada a um autovalor λ_i . Considerando que:

$$|b_1\rangle = \sum_j d_j |\psi_j\rangle$$

escrevemos a seguinte equação tentativa no lugar da equação secular:

$$(F - \lambda S) |b_2\rangle = (F - \lambda S) \sum_j \frac{d_j |\psi_j\rangle}{(\lambda_j - \lambda)} = S \sum_j d_j |\psi_j\rangle = S |b_1\rangle$$

onde

$$|b_2\rangle = \sum_j \frac{d_j |\psi_j\rangle}{(\lambda_j - \lambda)}$$

e

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

assim

$$|b_3\rangle = \sum_j \frac{d_j |\psi_j\rangle}{(\lambda_j - \lambda)^2}$$

A repetição do procedimento nos leva a expressão geral:

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

onde sabemos que $|b_n\rangle$ será representado por:

$$|b_n\rangle = \sum_j \frac{d_j |\psi_j\rangle}{(\lambda_j - \lambda)^{n-1}}$$

Então, se λ é uma boa estimativa de autovalor $\lambda_{j'}$, isto é, $\lambda = \lambda_{j'} + \delta$, com δ muito menor que a separação média dos autovalores, após um certo número de iterações e da normalização teremos $|b_n\rangle = |\psi_{j'}\rangle$.

Estes cálculos na prática podem ser muito complicados, porém quando utilizamos a decomposição na forma LU da matriz $H(\lambda)$ a convergência é geralmente muito rápida, obtendo o autovetor após algumas repetições.