

Estudo da Estrutura Eletrônica e das Propriedades Ópticas  
de Copolímeros formados por Vinílenos e Anéis de Tiofeno

Por Nei Marçal  
Orientado por Bernardo Laks

Este  
Exemplar corresponde  
à redação final da  
Tese de Doutorado de  
fechada pelo aluno  
Nei Marçal e aprovada  
Comissão Julgadora  
22/12/2008 Bernardo Laks

Grupo de Sólidos Orgânicos e Novos Materiais - GSONM  
Departamento de Física Aplicada - DFA  
Instituto de Física Gleb Wataghin - IFGW  
Universidade Estadual de Campinas - Unicamp

Tese de Doutorado apresentada no  
Instituto de Física Gleb Wataghin da  
Universidade Estadual de Campinas para  
obtenção do Título de Doutor em Ciências.

Campinas, 27 de Fevereiro de 2008 (Data da defesa de tese)

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

M33e Marçal, Nei  
Estudo da estrutura eletrônica e das propriedades ópticas  
de copolímeros formados por vinílenos e anéis de tiofeno /  
Nei Marçal. -- Campinas, SP : [s.n.], 2008.

Orientador: Bernardo Laks.  
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas,  
Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Estrutura eletrônica. 2. Modelos semi-empíricos.  
3. Polímeros conjugados. 4. Transições metal-isolante.  
I. Laks, Bernardo. II. Universidade Estadual de Campinas.  
Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.

(vsv/ifgw)

- **Título em inglês:** Study of electronic structure of the propriety optics of copolymers  
make for vinylene and rings of Thiophene
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
  1. Electronic structure
  2. Semi-empirical model
  3. Conjugated polymer
  4. Metal-insulator transitions
- **Área de concentração:** Estrutura Eletrônica de Átomos e Moléculas ; Teoria
- **Titulação:** Doutor em Ciências
- **Banca examinadora:**

Prof. Bernardo Laks  
Prof. David Mendes Soares  
Prof. Paulo Monteiro Vieira Braga Barone  
Prof. Ricardo Paupitz Barbosa dos Santos  
Prof. Varlei Rodrigues
- **Data da defesa:** 27/02/2008
- **Programa de Pós-Graduação em:** Física





Secretaria de Pós-Graduação - Tel: (19) 3521-5305 FAX: (19) 3521-4142

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **NEI MARÇAL - RA 921567**,  
APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN" DA UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 27/02/2008.

**COMISSÃO JULGADORA:**

Prof. Dr. Bernardo Laks – DFA/IFGW/UNICAMP  
(Orientador do Candidato)

Prof. Dr. Ricardo Paupitz Barbosa dos Santos – CCA/UEM

Prof. Dr. Paulo Monteiro Vieira Braga Barone – IF/UFJF

Prof. Dr. Varlei Rodrigues – DFA/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. David Mendes Soares – DFA/IFGW/UNICAMP

Universidade Estadual de Campinas - Instituto de Física Gleb Wataghin – Secretaria da Pós-Graduação  
CP 6165 – CEP 13083-970 - Campinas - SP –  
Fone: +55 19 3521-5305 / 3521-5279 / 3521-5280  
e-mail: [secpós@ifi.unicamp.br](mailto:secpós@ifi.unicamp.br)

# Agradecimentos

Primeiramente, gostaria de agradecer ao Prof. Bernardo Laks que me orientou neste trabalho e contribuiu para o sucesso do mesmo.

Aos amigos que conheci durante esta jornada de 16 anos de UNICAMP, são inúmeros e não seria possível lembrar de todos aqui. No entanto aos mais próximos e presentes como Alexandre Abdalla (o cabecão), Alfredo Vaz (Alf), Fernando Sato (satão), Osmar Aléssio, Peter Sussner, Joelson, Ronaldo, Carlos Brandão, Marina, Hipólita, Fernando Silveira (brócolis), Renilson, Fabiana Moura (Fabi), Heloisa (grande amiga Helô), Leandro, Hugo, Alexandre Pancote (pancada), Márcio (totem), Marcelo Zimmer, Fidel e outros muitos outros amigos agradeço de coração o companheirismo nesta jornada que marcou minha vida e deixará maravilhosas recordações.

Agradeço a todos amigos da M12A da moradia em geral, aos funcionários da Biblioteca Tânia, Mario, Célia, Rita e Diná. Agradeço também especialmente aos funcionários da secretaria da pós graduação Armando, Cássia e Maria Ignês.

Agradeço a Unicamp que me ofereceu toda infra-estrutura necessária para me formar como profissional e ao corpo docente que me preparou.

Ao CENAPAD pelo parque computacional disponível. Ao Cnpq pela bolsa de doutoramento, à CAPES e à FAPESP que de forma indireta, também contribuíram para este trabalho e ao anônimo contribuinte brasileiro, meus sinceros agradecimentos.

Também não posso me esquecer de agradecer ao ex-presidente Fernando Henrique Cardoso que, com sua política de financiamento a ciência e educação, me ensinou durante o mestrado e grande parte do meu doutorado que não possuo nenhuma inclinação para uma vida franciscana, pois durante todo seu mandato, não houve sequer um reajuste no valor das bolsas de estudo. E como qualquer um pós graduando, com dedicação exclusiva a pesquisa, fica refém de uma bolsa (salário) que perde seu poder de compra devido à inflação. Fica aqui registrada minha indignação.

# Dedicatória

*Aos meus pais, ao meu irmão, a minha avó e a Andrea Elena Pizzaro Munoz.*

# Resumo

Antes da década de 70, todos os materiais poliméricos eram considerados como isolantes e 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 Mac Diarmid, Heeger e Shirakawa [1] que, expondo o Poliacetileno a agentes oxidantes, demonstraram ser possível obter um sistema no estado metálico. Atualmente encontramos filmes de Poliacetileno com condutividade elétrica da ordem do cobre (105 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 evidenciam ser este um material não usual.

Estes polímeros conjugados que apresentam uma extensiva delocalização de elétrons são considerados semicondutores orgânicos com gap de energia relativamente pequeno, da ordem de 1,5 a 2,0 eV. O comportamento semicondutor e as propriedades decorrentes entre os elétrons e a luz têm originado a construção de vários dispositivos semicondutores e optoeletrônicos [2, 7, 3].

Problemas técnicos como estabilidade ao ambiente, processabilidade e solubilidade destes materiais provocaram a produção de uma nova classe de materiais poliméricos que foi obtida por polimerização eletroquímica [57, 58, 59] cuja estrutura molecular trata-se de sistemas que introduzem grupos vinilas (V) entre anéis de tiofeno (T). Experimentos de voltametria cíclica, espectroscopia de absorção ótica e ressonância eletrônica de spin indicam que esses sistemas possuem potencial de ionização e gap de energia menores que o apresentado pelo Politiofeno. Estudos com oligômeros de tiofeno (T) com vinilenos (V) sugerem a possibilidade de escolha desse material como alternativa ao politiofeno.

O objetivo deste trabalho foi investigar teoricamente a influência do grupo vinila (V) sobre as propriedades eletrônicas nestes polímeros, reproduzir os resultados experimentais

e determinar qual proporção de vinilenos (V) e tiofenos (T) que provoque o menor gap de energia de forma que quando sobre dopagem possibilite uma transição isolante metal.

Desta maneira, primeiramente, determinamos as geometrias dos sistemas de interesse utilizando métodos semi-empíricos. Posteriormente investigamos a estrutura eletrônica dos polímeros de tiofeno (T) com vinilenos (V), sendo que estes polímeros foram estudados para o caso neutro e na presença de defeitos conformacionais do tipo pólaron e bipólaron. Finalizamos o estudo investigando as absorções ópticas UV-vis dos sistemas de interesse através de cálculos semi-empíricos utilizando o código ZINDO/S.

# Abstract

Before the 1970s, all polymeric materials were considered insulators; therefore their technological applications would take this trait into account. Since then, a new development on these materials, the conjugated polymers, determined new applications for polymeric systems based in their electrical and nonlinear optical properties. Greater interest arose from the experiment by Mac Diarmid, Heeger and Shirakawa [1] who, by using polyacetylene and oxidizing agents, showed that it is possible to obtain a system in the metallic state. Nowadays it is possible to find polyacetylene films with electrical conductivity of the order of copper (10-5 S/cm). Polyacetylene, when in its metallic behavior, i.e., under high dopage, presents some characteristics of real metal: high electrical conductivity (increased by 13 orders of magnitude), finite Pauli susceptibility and infrared absorption. On the other hand, other properties such as the presence of vibrational modes localized on infrared and the odd behavior of conductivity versus the inverse of temperature make clear that this is a unusual material.

These conjugated polymers, presenting an extensive delocalization of electrons, are considered organic semiconductors with relatively low energy gap, of the order of 1.5 to 2.0 eV. The semiconductive behavior and the resulting properties of the interaction between electrons and light have been the drive for the manufacturing of several semiconductor and optoelectronic devices [2, 7, 3].

Technical problems, such as environmental stability, processability and solubility of these materials, gave rise to the production of a new kind of polymeric materials that were obtained by electrochemical polymerization [57, 58, 59], in which the molecular structure is a system that introduces vinylene groups (V) between thiophene rings (T). Experiments involving cyclic voltametry, optical absorption spectrometry and spin electronic ressonance indicate that these systems have ionization potential and energy gap smaller than those presented by Polythiophene. Studies with thiophene oligomers (T) with vinylene (V) suggest this material can be chosen as an alternative to Polythiophene.

The goal of this work is to theoretically investigate the influence of the vinyl group (V) on the electronic properties on these polymers, reproduce experimental results and determine what is the vinylene (V) to thiophene (T) rate that causes the smallest energy gap, such that

doping will produce a insulator-metal transition.

Therefore, we first determine the target systems' geometry using semi-empirical methods. Then we investigate the electronic structure of the tiophene (T) and vinylene (V) polymers both for neutral systems and in the presence of conformational defects of polaron and bipolaron types. We finalized the study by investigating the UV-vis optical absorption of the target systems through semi-empirical calculations using ZINDO/S code.

# Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>10</b>
<b>2</b>	<b>TEORIA</b>	<b>14</b>
2.1	POLÍMEROS CONJUGADOS . . . . .	14
2.2	DEFEITOS CONFORMACIONAIS . . . . .	15
2.2.1	SÓLITON . . . . .	17
2.2.2	PÓLARON . . . . .	18
2.2.3	BIPÓLARON . . . . .	20
2.3	TEORIA DO ORBITAL MOLECULAR . . . . .	21
2.4	FUNÇÃO DE ONDA MOLECULAR . . . . .	22
2.4.1	FUNÇÕES DE SLATER . . . . .	24
2.4.2	FUNÇÕES GAUSSIANAS . . . . .	25
2.5	MECÂNICA QUÂNTICA DE MUITOS CORPOS . . . . .	27
2.6	APROXIMAÇÃO DA INDEPENDÊNCIA TEMPORAL . . . . .	27
2.6.1	APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER . . . . .	28
2.6.2	EQUAÇÕES DE HARTREE-FOCK . . . . .	33
2.6.3	CONFIGURAÇÃO DE INTERAÇÃO . . . . .	41
2.7	MÉTODOS SEMI-EMPÍRICOS . . . . .	45
<b>3</b>	<b>CONFORMAÇÃO GEOMÉTRICA</b>	<b>50</b>
<b>4</b>	<b>ESTRUTURA ELETRÔNICA DOS COPOLÍMEROS</b>	<b>62</b>
4.1	DETERMINAÇÃO DA CÉLULA UNITÁRIA . . . . .	62
4.2	ESTRUTURA DE BANDAS E DENSIDADE DE ESTADOS . . . . .	69
4.3	FUNÇÃO DE ONDA PARA POLÍMEROS CONTENDO DEFEITOS CON- FORMACIONAIS BIPOLARÔNICOS. . . . .	90
4.4	CONCLUSÃO . . . . .	96



<b>5</b>	<b>ABSORÇÃO ÓPTICA</b>	<b>97</b>
5.1	INTRODUÇÃO . . . . .	97
5.1.1	[T(V)T] . . . . .	99
5.1.2	[T(2V)T] . . . . .	107
5.1.3	OUTROS MONÔMEROS . . . . .	115
5.2	REPARAMETRIZAÇÃO DO ZINDO . . . . .	116
5.3	CONCLUSÃO . . . . .	144
<b>6</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS</b>	<b>145</b>
<b>7</b>	<b>Apêndice</b>	<b>147</b>
7.1	APÊNDICE A . . . . .	147
7.1.1	APROXIMAÇÃO DO MODELO DO ELÉTRON INDEPENDENTE (campo médio) . . . . .	147
7.1.2	HÜCKEL SIMPLES . . . . .	148
7.1.3	ZDO . . . . .	150
7.1.4	MÉTODO SEMI-EMPÍRICO CNDO (complete neglect of differential overlap). . . . .	151
7.2	APÊNDICE B . . . . .	155
7.2.1	TÉCNICA DE CONTAGEM DE FATORES NEGATIVOS . . . . .	155
7.3	APÊNDICE C . . . . .	157
7.3.1	TÉCNICA DE ITERAÇÃO INVERSA . . . . .	157

# Lista de Figuras

2.1	Representação da hibridização $sp^2$ do átomo de carbono. . . . .	14
2.2	Representação dos orbitais que formam as ligações químicas do tipo $\sigma$ entre átomos de carbonos, gerando ligações localizadas entre os átomos ligados e difíceis de serem dissociadas. . . . .	15
2.3	Representação dos orbitais que formam as ligações químicas do tipo $\pi$ entre átomos de carbonos estendida sobre toda estrutura polimérica. . . . .	16
2.4	Inversão do comprimento de ligação devido à presença do dopante próximo da estrutura polimérica. . . . .	16
2.5	Possíveis configurações de mesma energia do estado fundamental degenerado para o trans-poliacetileno. A diferença entre os dois sistemas é o deslocamento da dimerização. . . . .	17
2.6	Representação de um sólito neutro $S^0$ , e de um sólito positivamente carregado, $S^+$ , em uma cadeia de trans-Poliacetileno. O ponto 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 <i>gap</i> , estão ilustrados à direita. $E_v$ e $E_c$ representam, respectivamente, o topo e o fundo da banda de valência, $B_v$ , e o começo da banda de condução, $B_c$ . . . . .	18
2.7	O diagrama representa a banda de defeito conformacional do tipo sólito ( $S^+$ ), $BS$ , gerada no trans-poliacetileno altamente dopado. . . . .	19
2.8	Distorções geométricas induzidas pela presença de carga adicional em um polímero de estado fundamental não degenerado (com relação à geometria), o Politiofeno. 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, $B_c$ . . . . .	19

2.9	Distorções geométricas induzidas pela presença de carga adicional em um polímero de estado fundamental não degenerado (com relação à geometria), do Poliotiofeno. 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, $B_c$ . . . . .	20
2.10	Do lado esquerdo, mostramos a representação de uma função de onda que possui o mesmo orbital espacial, para os elétrons de <i>spin</i> $\alpha$ e os elétrons de <i>spin</i> $\beta$ . Nas duas colunas da direita, representa-se esquematicamente a função de onda, onde os elétrons de <i>spin</i> $\alpha$ formam um conjunto distinto dos elétrons de <i>spin</i> $\beta$ . . . . .	38
2.11	Do lado esquerdo mostra-se a representação de um determinante para simples excitação. No lado direito é mostrada a representação de um determinante para dupla excitação. . . . .	43
3.1	Esquema do monômero $[T(1V)T]$ com ângulo diedral ( $\theta_1 = 0$ ), formado entre o primeiro anel de tiofeno (esquerda) e o grupo vinileno, e o ângulo diedral ( $\theta_2 = 0$ ) formado entre o segundo anel de tiofeno (direita) e o grupo vinileno. . . . .	51
3.2	Esquema do $2[T(1V)T]$ com ângulo diedral ( $\theta_3$ ) formado entre monômeros vizinhos, assumindo neste caso o valor $\theta_3 = 0$ graus. . . . .	51
3.3	(a, b) São apresentadas a superfície multiconformacional e curvas de nível da superfície multiconformacional do monômero $[T(1V)T]$ respectivamente, calculado através do modelo PM3. O eixo vertical representa a diferença da energia total entre o sistema mais estável e as outras conformações. . . . .	53
3.4	(a, b) São apresentadas a superfície multiconformacional e as curvas de nível da superfície multiconformacional do monômero $[T(1V)T]$ respectivamente, calculado através do modelo <b>AM1</b> . O eixo vertical representa a diferença da energia total entre o sistema mais estável e as outras conformações. . . . .	53
3.5	Conformação geométrica do $[T(1V)T]$ para os oligômeros mais estáveis. Em (a) estamos utilizando o esquema de numeração usado para identificar os átomos do monômero no texto. . . . .	54
3.6	Diferença de energia entre o sistema mais estável e as outras conformações como uma função do ângulo de torção $\theta_3$ foram calculados com os modelos semi-empíricos <b>AM1</b> (quadrado) e <b>PM3</b> (circulo). Nestes cálculos o ângulo $\theta_3$ começou a ser variado a partir da conformação anti-planar. . . . .	56

3.7	Esquema do PA (trans-transoide).	57
3.8	Esquema do PA (cis-transoide).	57
3.9	Esquema do PA (trans-cisoide).	59
3.10	O primeiro anel da esquerda para direita, é rotulado como T e o segundo anel como t.	59
3.11	Em cada colchete está reapresentando um monômero, definimos como <i>anti-gauche</i> ou abreviadamente de <i>anti</i> , a orientação de um monômero em relação ao seu vizinho.	59
3.12	Em cada colchete está representado um monômero sendo definida como <i>syn-gauche</i> ou abreviadamente de <i>syn</i> , a orientação de um monômero em relação ao seu vizinho.	60
3.13	No esquema oligomérico observamos que o primeiro anel é t, o grupo vinileno está ligado da forma V, sendo representado por (2V) e o segundo anel é rotulado por T. Os monômeros estão ligados na configuração <i>anti</i> , de um monômero para o seu vizinho ocorre uma simples repetição, como se fosse um carimbo.	60
4.1	Padrão de alternância de ligações C-C do oligômero 6[T2VT] otimizados pelo modelo AM1. Na legenda temos altneutro, altpolpos, altpolneg, altbippos e altbipneg que corresponde ao padrão de alternância do oligômero sem carga, com carga +1, com carga -1, com carga +2 e com carga -2 respectivamente..	64
4.2	Padrão de alternância de ligações C-C do oligômero 7[T2VT] otimizados pelo modelo AM1. Na legenda temos altneutro, altbippos e altbipneg que corresponde ao padrão de alternância do oligômero sem carga, com carga +2 e com carga -2 respectivamente.	65
4.3	Distribuição de carga líquida do oligômero 6[T(2V)T] descrevendo um bipólaron positivo. No gráfico separamos a carga dos Carbonos dos anéis (T), a carga dos Carbonos do grupo vinila (V) e a carga dos átomos de Enxofre (S).	66
4.4	Comprimento C-C de ligação (em Å) otimizado pelo modelo <b>AM1</b> para metade de 6-monômero neutros (quadrados cheios) e duplamente oxidado (círculos cheios) do [T(2V)T]. A ligação número 1 fica situada no meio do caminho dos átomos carbono-carbono enquanto a ligação 35 se localiza no final da cadeia.	67
4.5	Representamos a diferença entre o comprimento de ligação entre Carbonos da estrutura neutra do 6[T(V)T] e o comprimento de ligação entre Carbonos, da estrutura carregada, para cada sítio atômico de Carbono.	68
4.6	Gráfico da estrutura de bandas $\pi$ do [T(V)T] neutro, obtido através do Modelo tipo Hückel Simples, com $k = 1.75$ e geometria calculada através dos modelos <b>PM3</b> (vermelho) e <b>AM1</b> (preto).	71

4.7	Gráficos das estruturas de bandas $\pi$ do $[T(V)T]$ , do PA e do PT para vários valores de $k$ e para modelos diferentes (tipo Hückel Simples e tipo Hückel Estendido). A geometria foi calculada através do modelo <b>PM3</b> e o valor do <i>gap</i> de energia é apresentado no gráfico. . . . .	72
4.8	Lado esquerdo, gráfico da estrutura de bandas $\pi$ do $[T(V)T]$ neutro, obtido através do Modelo tipo Hückel Estendido, com $k = 2.01$ e geometria calculada através do modelo <b>PM3</b> . Lado direito: densidade de estados obtida com a técnica NFC para cadeias com 100 monômeros $[T(V)T]$ . . . . .	73
4.9	Comportamento do <i>gap</i> de energia para cada oligômero neutro de interesse. . .	74
4.10	Gráfico da estrutura de bandas do $[T(V)T]$ neutro com compressibilidade. . .	77
4.11	Comportamento do <i>gap</i> de energia para cada oligômero neutro de interesse. No canto superior direito apresentamos uma legenda que refere-se ao monômero do polímero estudado. . . . .	79
4.12	Comportamento do <i>gap</i> de energia para cada oligômero neutro de interesse. No canto superior direito apresentamos uma legenda que refere-se ao monômero do polímero estudado. . . . .	80
4.13	Variação do <i>gap</i> de energia em função do número incorporado de vinilenos (V) no monômero. . . . .	81
4.14	Variação do <i>gap</i> de energia para vários arranjos de unidades de tiofeno (T) e vinileno (V) no monômero do polímero gerado. Na legenda mostram-se os tipos de monômeros estudados, onde para cada tipo de ponto no gráfico o número de (T) é fixo e o que varia é o número de (V). . . . .	82
4.15	Estimativa da energia referente aos estados de defeito bipolarônico em função de baixas concentrações de dopantes. A concentração de defeitos conformacionais bipolarônicos positivos é indicada na legenda localizada no canto superior direito. . . . .	84
4.16	Estimativa da energia referente aos estados de defeito bipolarônico em função de baixas concentrações de dopantes. A concentração de defeitos conformacionais bipolarônicos positivos é indicada na legenda localizada no canto superior direito. . . . .	85
4.17	Comportamento do <i>gap</i> de energia em função da concentração de dopantes para o polímero formado a partir do monômero $[T(V)T]$ e $[T(V)]$ . A localização do HOMO está representada pela seta. . . . .	86
4.18	Comportamento do <i>gap</i> de energia em função da incorporação de vinileno (V) formando diferentes monômeros, com a concentração de dopante igual a 25mol%. A localização do HOMO está representada pela seta. . . . .	87

4.19	Comportamento do <i>gap</i> de energia em função da incorporação de vinileno (V) formando diferentes monômeros, com a concentração de defeitos conformacionais tipo bipólaron positivo igual a 25mol%. A localização do HOMO está representada pela seta. . . . .	88
4.20	Variação da distância entre átomos de Enxofre em função do acréscimo da quantidade de grupos vinilas (V) entre os átomos de Enxofre (entre os anéis de tiofeno(T)). . . . .	89
4.21	Comportamento do <i>gap</i> de energia para diferentes monômeros com a concentração de defeitos polarônicos positivos igual a 20mol%, distribuídos aleatoriamente. A localização do HOMO está representada pela seta. . . . .	91
4.22	Valores do quadrado dos coeficientes da função de onda $\{C_i^2\}$ para o estado HOMO. Cada gráfico refere-se a uma concentração de 25mol% de defeitos conformacionais do tipo Bipólaron Positivo. . . . .	93
4.23	Valores do quadrado dos coeficientes da função de onda $\{C_i^2\}$ para o estado HOMO. Cada gráfico possui uma concentração de 25mol% de defeitos conformacionais do tipo Bipólaron Positivo. . . . .	94
4.24	Valores do quadrado dos coeficientes da função de onda $\{C_i^2\}$ para o estado HOMO. Cada gráfico possui uma concentração de 20mol% de defeitos conformacionais do tipo Pólaron Positivo. . . . .	95
5.1	Resultado do cálculo INDO/SCI-AM1 (círculos cheios) e do INDO/SCI-PM3 (quadrado cheio) para as energias das transições do oligômero $[T(V)T]$ neutro como uma função do número de monômeros. . . . .	101
5.2	Resultado do cálculo INDO/SCI-AM1 (círculos cheios) e do INDO/SCI-PM3 (quadrado cheio) para as energias das transições do oligômero $[T(V)T]$ unicamente oxidado como uma função do número de monômeros. . . . .	104
5.3	Resultado do cálculo INDO/SCI-AM1 (círculos cheios) e do INDO/SCI-PM3 (quadrado cheio) para as energias das transições do oligômero $[T(V)T]$ duplamente oxidado como uma função do número de monômeros. . . . .	106
5.4	Espectro de absorção UV-vis simulado para o 6 $[T(V)T]$ no estado neutro (linha pontilhada), no estado unicamente oxidado (linha sólida) e duplamente oxidado (linha tracejada). . . . .	107
5.5	Evolução das energias de transição calculada com o INDO/SCI-AM1 do oligômero $[T(2V)T]$ como uma função do número de monômeros. As linhas tracejadas, traço dois pontos, traço ponto, pontilhada e sólida correspondem respectivamente, aos oligômeros 2 $[T(2V)T]$ , 3 $[T(2V)T]$ , 4 $[T(2V)T]$ , 5 $[T(2V)T]$ e 6 $[T(2V)T]$ oligômeros respectivamente. . . . .	109

5.6	Apresentamos os espectros de absorção UV-vis simulados para um $hexa[T(2V)T]$ no estado neutro (linha pontilhada), simplesmente oxidado (linha sólida), e duplamente oxidado (linha tracejada). . . . .	110
5.7	Evolução das energias de transição calculadas com o INDO/SCI-AM1 para os oligômeros $[T(2V)T]$ unicamente oxidado em função do número de monômeros. . . . .	112
5.8	Evolução das energias de transição, calculada com o INDO/SCI-AM1 dos oligômeros $[T(2V)T]$ duplamente oxidados em função do número de monômeros. . . . .	114
5.9	Energia da transição $H \rightarrow L$ em função do inverso do número de oligômero, para um conjunto de diferentes monômeros. Na legenda, canto superior esquerdo é representado os monômeros dos oligômeros calculados e seu respectivo <i>gap</i> obtido através de uma regressão linear. . . . .	115
5.10	Energia da transição $H \rightarrow L$ para os oligômeros de PA neutro em função do inverso do número de monômeros. . . . .	117
5.11	Energia da absorção óptica correspondente a transição $H \rightarrow L$ em função da variação do parâmetro do <i>overlap</i> entre os orbitais tipo sigma-sigma para oligômeros de PA e PT. O ponto em formato de estrela corresponde ao valor de 1.267 usualmente utilizado. . . . .	118
5.12	Energia da absorção óptica correspondente a transição $H \rightarrow L$ em função da variação do parâmetro do <i>overlap</i> entre os orbitais tipo pi-pi para oligômeros de PA e PT. O ponto em formato de estrela corresponde ao valor de 0.585 usualmente utilizado. . . . .	119
5.13	Na figura apresentamos um esquema do monômero do polímero $[T(V)T]$ onde N são átomos de Carbono que foram diferenciados dos átomos de Carbono pertencentes aos anéis. . . . .	120
5.14	Energia da transição $H \rightarrow L$ para os oligômeros do PT neutros em função do inverso do número de monômeros. Na legenda, canto superior esquerdo é representado o PT (quadrados) <b>sem</b> variação do potencial de ionização e o PT (círculos) <b>com</b> variação dos potenciais de ionização dos átomos de Carbono. . . . .	128
5.15	Do lado direito do gráfico mostramos a absorção óptica reparametrizada em função da variação do tamanho do oligômeros de PT com os Betas (parâmetro 25 e 26) iguais a 24 e o parâmetro do <i>overlap</i> entre os orbitais tipo pi-pi é de 0.850. Do lado esquerdo do gráfico mostramos a absorção óptica padrão em função da variação do tamanho do oligômeros de PT com os Betas iguais a 17 e o parâmetro do <i>overlap</i> entre os orbitais tipo pi-pi é de 0.585. O número no canto superior esquerdo de cada gráfico representa a quantidade de monômeros que constitui cada oligômero estudado. . . . .	129

5.16	Energia da transição $H \rightarrow L$ para os oligômeros do PT neutros da legenda em função do inverso do número de monômeros. Na legenda, canto superior esquerdo é representado os tipos de oligômeros calculados e seu respectivo <i>gap</i> obtido através de uma regressão linear. . . . .	130
5.17	Absorção óptica em função da variação do primeiro expoente dos orbitais de Slater da camada $p$ dos oligômeros de $3[T3VT]$ onde na legenda mostramos o valor do expoente de cada gráfico. . . . .	131
5.18	Absorção óptica em função da variação dos parâmetros das integrais de ressonância do oligômero $3[T3VT]$ onde na legenda mostramos o valor do Beta de cada absorção. Com linhas mais grossa no gráfico apresentamos de forma realçada a absorção óptica para valores particulares de Beta igual a 8,10, 17 e 25. . . . .	132
5.19	Energia da transição $H \rightarrow L$ para oligômeros $[T(V)T]$ neutro em função do inverso do número de monômeros. . . . .	133
5.20	Energia da transição $H \rightarrow L$ para os oligômeros neutros da legenda em função do inverso do número de monômeros. Na legenda, canto superior direito é representado os monômeros dos oligômeros calculados e seu respectivo <i>gap</i> obtido através de uma regressão linear. . . . .	134
5.21	Espectro de absorção UV-vis simulado para o $6[T(V)T]$ no estado neutro e duplamente oxidado (linha pontilhada) utilizando o código ZINDO/S do pacote de programas <i>Materials Studio</i> . Para o caso dos resultados obtidos da absorção utilizando o código ZINDO/S do programa ORCA reparametrizado os picos de absorção estão localizados em 0.76 eV e 2.04 eV (linha continua). . . . .	136
5.22	Espectro de absorção UV-vis simulado para o $[T(V)T]$ em função do tamanho do oligômero no estado neutro. As linhas tracejadas correspondem a absorção óptica obtida utilizando o código ZINDO/S do pacote de programas <i>Materials Studio</i> . E para o caso dos resultados obtidos da absorção óptica utilizando o código ZINDO/S do programa ORCA reparametrizado os picos são representados por linhas continuas. Os tamanhos dos oligômeros variaram de 2 até 6 oligômeros. . . . .	138
5.23	Espectro de absorção UV-vis simulado para o $6[T(2V)T]$ no estado neutro e duplamente oxidado (linha pontilhada) utilizando o código ZINDO/S do pacote de programas <i>Materials Studio</i> . Para o caso dos resultados obtidos da absorção utilizando o código ZINDO/S do programa ORCA reparametrizado os picos de absorção estão localizados em 0.75 eV e 1.91 eV (linha continua). . . . .	141



# Capítulo 1

## 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 comprovassem suas previsões. Para realização dos 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. Como consequência, a Física do Estado Sólido realizou um grande salto, gerando o conhecimento necessário para projetar e desenvolver novos materiais, com propriedades ópticas e eletrônicas específicas. Entre os materiais que têm despertado grande interesse, devido a suas possibilidades de aplicações tecnológicas, estão os polímeros orgânicos conjugados. Numa definição simplificada, um sistema conjugado é formado por uma estrutura de carbono, onde ligações entre carbonos se alternam entre as do tipo simples e as do tipo dupla. Estes materiais apresentam importantes propriedades tais como [7]: 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 e eletrocromismo; entre outras. A abrangência das aplicações neste campo é imensa, gerando novos desafios, tais como o projeto de novos tipos de condutores de 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. Até a metade da década de 30, as idéias de Staudinger não eram completamente reconhecidas. Ele se tornaria Prêmio Nobel apenas em 1953. 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 [8]. Este trabalho sugeriu que certos materiais orgânicos poderiam ser supercondutores de alta temperatura crítica e propôs 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 observada, 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  $(SN)_x$  é um metal [8], 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 em torno de  $10 - 14 S/cm$  a do cobre em torno de  $6 \times 10^5 S/cm$ , a condutividade elétrica do  $(SN)_x$  é de  $10^3 S/cm$ , à temperatura ambiente.

Este resultado do  $(SN)_x$  mostrou que um polímero poderia apresentar alta condutividade elétrica, e este fato impulsionou a pesquisa de novos materiais poliméricos condutores. Este caráter condutor do  $(SN)_x$  se deve ao fato de que cada unidade de  $S - N$  apresenta um elétron desemparelhado, gerando uma banda de valência semipreenchida. Mais tarde, mostrou-se que este polímero se torna supercondutor à temperatura crítica, abaixo de 0.3 K [9].

Mas a grande revolução científica aconteceu em 1977, quando, a partir do trabalho de Shirakawa, Heeger e MacDiarmid [10], descobriu-se que a condutividade elétrica à temperatura

ambiente do PA (um polímero orgânico conjugado, intrinsecamente isolante, e, portanto, um semiconductor) podia ser aumentada de várias ordens de grandeza até atingir valores metálicos [11], gerando o que é chamado de polímeros não convencionais (cujos exemplos são o Poliacetileno, o Polipirrol, o Poliselenofeno, o Politiofeno, o Polifurano, entre outros). Além disso, essa 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  $AsF_5$ ) [11]. 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  $n$ , no caso de um agente redutor, e dopagem do tipo  $p$ , no caso de um agente oxidante.

O efeito da dopagem sobre condutividade elétrica dos polímeros orgânicos é distinto daquele efeito provocado sobre semicondutores inorgânicos. Como a dopagem é reversível [13], conclui-se que o dopante não pertence à estrutura polimérica, não a alterando de maneira permanente.

O objetivo desta tese de doutoramento é o estudo das propriedades de estrutura eletrônica e as propriedades de absorção óptica de uma nova classe de polímeros conhecidos por copolímeros conjugados. Para os copolímeros conjugados de interesse, fizemos um estudo sistemático de uma série de copolímeros formados por monômeros formados por diversas proporções de grupos vinílicos (Figura 2.3) com anéis de tiofeno (Figura 2.4).

A repetição unicamente do grupo vinila dá origem ao polímero de Poliacetileno (PA) trans-transóide, que é o polímero conjugado mais simples que conhecemos e que foi amplamente estudado com uma vasta quantidade de dados na literatura. Resultados experimentais mostram que dependendo do processo químico de obtenção do PA, o polímero pode apresentar um *gap* de energia entre 1.4 eV e 1.6 eV que é desejável para que a possibilidade de ocorrer uma transição isolante-metal seja favorecida uma vez que este *gap* de energia é o menor *gap* de energia obtido quando comparado com outros polímeros conjugados, entretanto este polímero apresenta uma baixa solubilidade a solventes orgânicos convencionais e se oxida facilmente quando exposto ao ambiente que dificulta a aplicabilidade deste polímero. Nossa proposta é formar então copolímeros que seja uma mistura do PA com o Politiofeno (PT). Uma vez que o PT apresenta um *gap* de energia de 2.1 eV e uma grande resistência à oxidação e é facilmente solúvel em solventes orgânicos convencionais, pretendemos propor copolímeros que agreguem as qualidades dos dois polímeros PA e PT de forma a produzir um copolímero com propriedades químicas e eletrônicas atraentes do ponto de vista tecnológico. Desta forma, esta tese será dividida em 7 capítulos. No primeiro capítulo, apresentamos esta introdução. No segundo capítulo, apresentaremos a base teórica utilizada em nosso estudo. No terceiro capítulo, apresentamos o estudo da conformação geométrica dos monômeros que constituirão o copolímero. No quarto capítulo, a estrutura eletrônica dos copolímeros de inte-

resse será calculada. No quinto capítulo, será realizado um estudo da absorção de oligômeros dos copolímeros de interesse de maneira a observar se há a tendência através de extrapolações de descrever valores experimentais de absorção óptica UV-vis. No sexto e último capítulo, apresentamos nossas conclusões e as perspectivas futuras. Finalizando, apresentamos alguns apêndices com informações mais aprofundadas que foram citadas no corpo da tese.

## Capítulo 2

# TEORIA

### 2.1 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 híbridos do tipo  $sp^2$  [14]. Esta configuração apresenta três orbitais híbridos  $sp$ , cujos lóbulos principais são coplanares e estão posicionados a  $120^\circ$  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 2.1.

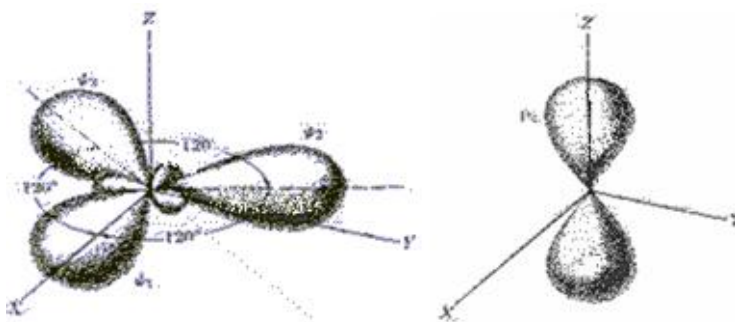


Figura 2.1: Representação da hibridização  $sp^2$  do átomo de carbono.

Esta perpendicularidade gera uma diferença de simetria entre os orbitais coplanares híbridos  $sp$  e o orbital  $2p_z$  e isto leva a estados eletrônicos moleculares com energias muito diferentes: estados eletrônicos, gerados a partir de uma base de orbitais  $2p_z$ , conhecidos como estados  $\pi$ , e estados eletrônicos, gerados a partir de uma base de orbitais coplanares híbridos  $sp$ , conhecidos como estados  $\sigma$ . Os estados do tipo  $\pi$  são gerados por ligações dos orbitais  $2p_z$  entre os átomos de carbono (ligações insaturadas), assim como os estados do tipo  $\sigma$  são gerados por

ligações do tipo coplanar híbrida  $sp^2$ , entre os átomos de carbono (ligações saturadas). Daqui por diante entenderemos por ligações do tipo  $\sigma$  e  $\pi$ , ligações geradas por esta base de orbitais eletrônicos moleculares. Na Figura 2.2 as ligações do tipo  $\sigma$  são ligações mais direcionais (localizadas) sendo assim mais "fortes" do que as ligações do tipo  $\pi$ .

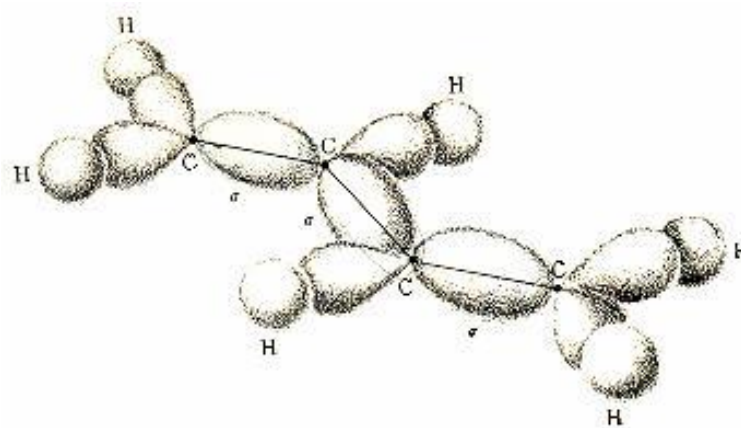


Figura 2.2: Representação dos orbitais que formam as ligações químicas do tipo  $\sigma$  entre átomos de carbonos, gerando ligações localizadas entre os átomos ligados e difíceis de serem dissociadas.

As ligações do tipo  $\pi$  formam um orbital molecular estendido por toda estrutura molecular constituindo o sistema  $\pi$  (Figura 2.3) devido ao recobrimento dos orbitais  $2p_z$  de átomos vizinhos, gerando o conceito de comprimento de conjugação, que é a extensão do sistema  $\pi$ , sendo ela responsável pela condutividade eletrônica.

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

## 2.2 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.

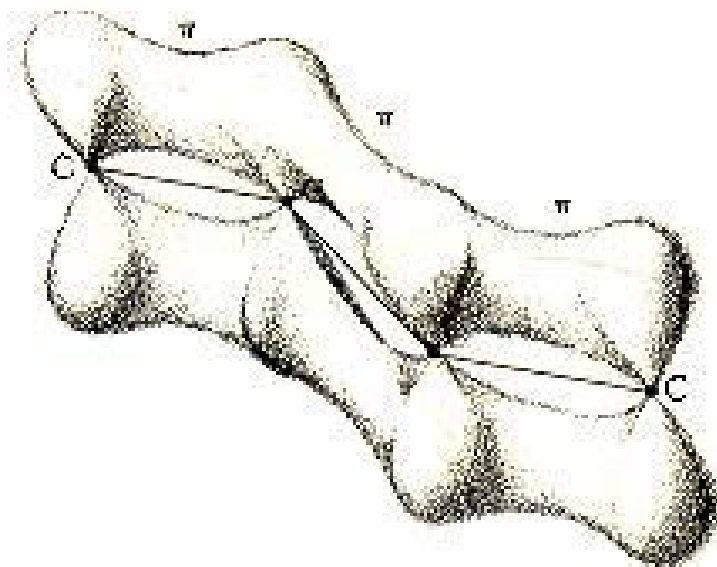


Figura 2.3: Representação dos orbitais que formam as ligações químicas do tipo  $\pi$  entre átomos de carbonos estendida sobre toda estrutura polimérica.

Quando dopamos um sistema heterocíclico (composto de anéis de carbono), que apresentem um heteroátomo em cada anel, (Enxofre, Nitrogênio, Oxigênio ou Selênio, por exemplo) à 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 falando, representa uma ligação do tipo “simples” entre os átomos de Carbono  $\beta$  do anel) passa a apresentar uma característica quinóide (grosseiramente falando, representa uma ligação do tipo “dupla” entre os átomos de Carbono  $\beta$  do anel), como exemplificado com a Figura 2.4.

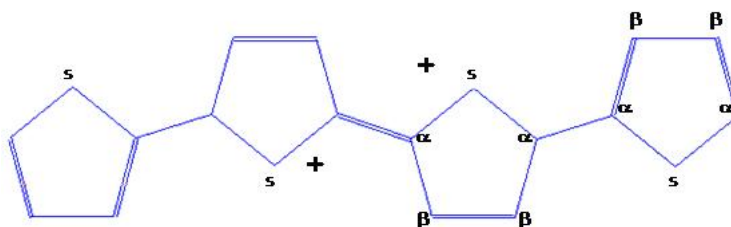


Figura 2.4: Inversão do comprimento de ligação devido à presença do dopante próximo da estrutura polimérica.

Este efeito de deformação provocado na estrutura polimérica devido à presença de um

dopante causa um defeito na regularidade das repetições de monômeros no polímero. Este defeito gerado é chamado de defeito conformacional [15]. Os defeitos conformacionais podem ser divididos em três tipos:

- Sóliton
- Pólaron
- Bipólaron

### 2.2.1 SÓLITON

Um exemplo de polímero que apresenta este tipo de defeito conformacional é o trans-Poliacetileno [16, 17] (Figura 2.5). Outro exemplo é a Polianilina, com a conformação química da Pernigranilina. Como estes polímeros apresentam duas 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 (vide figura abaixo).

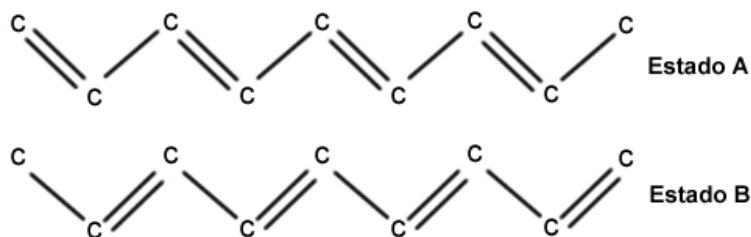


Figura 2.5: Possíveis configurações de mesma energia do estado fundamental degenerado para o trans-poliacetileno. A diferença entre os dois sistemas é o deslocamento da dimerização.

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 2.6. A localização do estado de defeito no centro do *gap* se dá devido ao fato de estarmos utilizando o modelo tipo Hückel 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 (simetria elétron buraco). O surgimento de um único estado eletrônico é explicado devido ao fato do subsistema formado ao lado esquerdo do defeito e o 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).

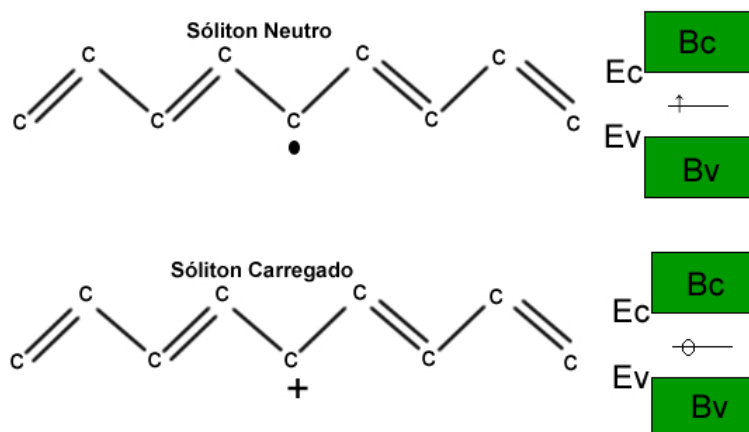


Figura 2.6: Representação de um sóliton neutro  $S^0$ , e de um sóliton positivamente carregado,  $S^+$ , em uma cadeia de trans-Poliacetileno. O ponto representa um elétron desemparelhado. A geometria é “equivalente” de ambos os lados do defeito de alternância de ligação onde o elétron está localizado. Os estados eletrônicos correspondentes, que surgem na região do *gap*, estão ilustrados à direita.  $E_v$  e  $E_c$  representam, respectivamente, o topo e o fundo da banda de valência,  $B_v$ , e o começo da banda 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 sóliton carregado positivamente) no centro do *gap*, como na Figura 2.7, que pode tornar-se larga o suficiente, fechando o *gap* e provocando a sobreposição da banda de defeitos com a banda de valência.

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

## 2.2.2 PÓLARON

Quando se dopa um polímero conjugado formado por monômeros heterocíclicos como Poliotieno (PT) ou Poliselénofeno, o defeito conformacional gerado, necessariamente, armazena a carga transferida entre dopante e polímero. Como neste caso os polímeros não apresentam

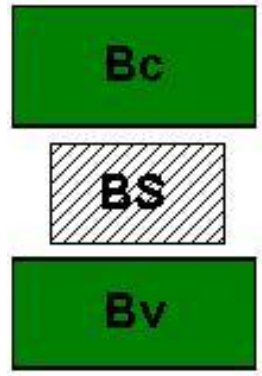


Figura 2.7: O diagrama representa a banda de defeito conformacional do tipo sólton ( $S^+$ ),  $BS$ , gerada no trans-poliacetileno altamente dopado.

simetria estrutural as ligações simples e duplas não podem ser intercambiadas sem custo energético. Então para um único defeito conformacional do tipo pólaron, surgem dois estados de defeitos (rasos), um próximo ao fundo da banda de condução e outro próximo ao topo da banda de valência, como mostrado na Figura 2.8.

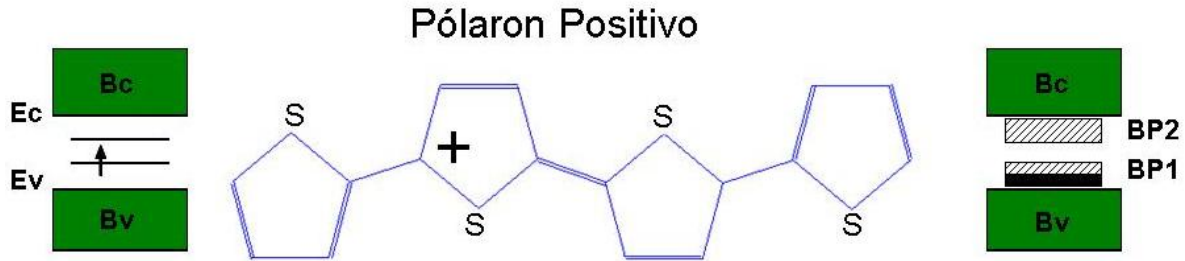


Figura 2.8: Distorções geométricas induzidas pela presença de carga adicional em um polímero de estado fundamental não degenerado (com relação à geometria), o Politiofeno. O caso de uma única carga positiva associada à formação de um pólaron,  $P^+$ , é mostrado no centro da figura. O estado eletrônico 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,  $B_c$ .

Quando aumentamos a concentração de dopantes, do tipo  $p$ , por exemplo, 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.

### 2.2.3 BIPÓLARON

Este tipo de defeito é bastante semelhante ao pólaron, porém, cada defeito conformacional gerado por um dopante, do tipo  $p$ , por exemplo, 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 os bipolarons a banda de defeito junto ao topo da banda de valência é completamente desocupada, conforme representado no diagrama da Figura 2.9.

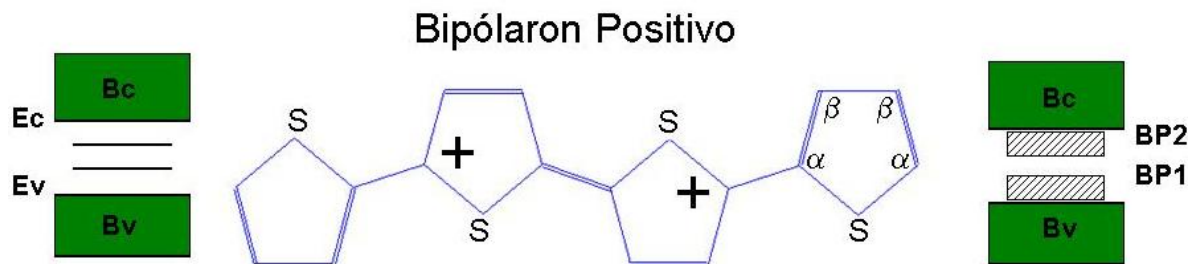


Figura 2.9: Distorções geométricas induzidas pela presença de carga adicional em um polímero de estado fundamental não degenerado (com relação à geometria), do Politiofeno. O caso de duas cargas positivas associadas à formação de um bipólaron,  $B^+$ , é mostrado no centro da figura. O estado eletrônico correspondente está representado à esquerda enquanto que a banda de defeitos desocupada,  $BP1$ , 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 comparamos as diferenças entre os tipos de defeitos conformacionais, percebemos que para o sóliton, a estrutura polimérica pode ou não apresentar carga e, apresentando carga, deverá o defeito conformacional possuir *spin*. Uma outra diferença é que enquanto o defeito conformacional do tipo bipólaron não apresenta *spin*, o defeito conformacional do tipo pólaron apresenta.

Os defeitos conformacionais do tipo polarônicos apresentam estados de defeitos (rasos), próximos às bandas de condução e valência, já os defeitos conformacionais do tipo bipolarônicos apresentam estados de defeitos (profundos) localizados próximos ao centro do *gap*.

## 2.3 TEORIA DO ORBITAL MOLECULAR

O objetivo de qualquer teoria de estrutura molecular é obter alguma informação através das leis físicas que governam a constituição química das moléculas e descrevem os movimentos e interações de seus constituintes atômicos, elétrons e núcleos. Em princípio, tal teoria pode ajudar quantitativamente a descrever precisamente a estrutura das moléculas e suas propriedades químicas, visto que as leis físicas que envolvem estes processos são agora bem conhecidas em termos da teoria quântica baseada na equação de Schrödinger. Entretanto, na prática, a complexibilidade matemática e computacional torna esse objetivo difícil de ser alcançado, e o recurso mais usual são métodos aproximados.

Os principais métodos de aproximação considerados na mecânica quântica molecular são a teoria de ligação de valência e a teoria de orbital molecular [18]. Aqui há interesse, exclusivamente, na teoria de orbital molecular e, particularmente, em produzir resultados para moléculas grandes. A teoria de ligação de valência originada do trabalho de Heitler e London foi difundida extensivamente por Pauling. A teoria de orbital molecular teve sua origem em trabalhos de espectroscopia de moléculas diatômicas e tem sido amplamente usada para descrever muitos aspectos da estrutura molecular e diversas propriedades químicas como momento de dipolo elétrico, espectro de absorção óptica e ressonância magnética, tanto eletrônica como nuclear. Entre os pesquisadores envolvidos nos trabalhos originais estão Hund, Mulliken, Lennard-Jones e Slater.

A teoria de orbital molecular gera uma descrição precisa da estrutura eletrônica molecular para moléculas contendo um elétron, mas para moléculas contendo muitos elétrons, ela gera uma aproximação suficientemente boa, sendo geralmente útil. Um cálculo completamente analítico dos orbitais moleculares para muitos sistemas de interesse pode ser reduzido a um problema puramente matemático [19], cuja característica central é o cálculo e a diagonalização de uma matriz de interação de energia efetiva para um sistema.

Diversos programas de computadores têm sido elaborados para realizar estes cálculos. Por outro lado, para muitas aplicações, não se faz necessária uma grande precisão na descrição do orbital molecular para o sistema.

Em muitos problemas físicos ou químicos, um conhecimento empírico ou qualitativo da forma do orbital molecular é suficiente para extrair a informação necessária. Desta forma, é de grande interesse o desenvolvimento de uma aproximação para teorias de orbital molecular de forma a tornar o cálculo computacional mais rápido.

Freqüentemente, dados experimentais de átomos ou sistemas moleculares são usados como parâmetros para estimar valores de quantidades de entradas nos cálculos e, por esta razão, este procedimento é amplamente conhecido como método semi-empírico.

A aproximação da teoria de orbital molecular pode ser abordada, basicamente, por dois

diferentes pontos de vista. O primeiro deles envolve a escolha de valores apropriados para os elementos de matriz da energia de interação, anteriormente mencionada, essencialmente de considerações empíricas, isto é uma característica do que conhecemos como método de Hückel [20, 21], e Método Hückel Estendido [21, 23]. O segundo ponto está baseado explicitamente no formalismo matemático, e envolve a introdução de aproximações nas integrais atômicas e moleculares dos elementos de matriz da energia de interação. A última aproximação se refere à aproximação da teoria de campo auto consistente (*self-consistent field theory* (SCF)) [24]. Ambas as teorias de Hückel e SCF, são originariamente desenvolvidas considerando a aproximação de elétrons  $\pi$ , tratando explicitamente os elétrons  $\pi$  de uma molécula orgânica insaturada planar, e considerando o restante, elétrons  $\sigma$  e núcleo atômico, parte de um caroço.

Uma boa referência sobre a teoria de Hückel é abordada por Streitweiser [21], enquanto que, para teoria de campo auto consistente, temos os livros de Salem [25] e Murrell [26].

Antes de estudarmos qual o hamiltoniano do sistema, apresentamos uma breve discussão de como podemos propor uma base para descrever as funções de ondas moleculares.

## 2.4 FUNÇÃO DE ONDA MOLECULAR

Antes de discutirmos a função de onda de muitos elétrons, analisaremos a função de onda de um único elétron. Um orbital espacial  $\phi_i(r)$  é definido como a função de onda de um único elétron, sendo esta uma função da posição do vetor  $r$  que descreve a distribuição espacial de um elétron, onde  $|\phi_i(r)|^2 dr$  é a probabilidade de encontrar o elétron no elemento de volume  $dr$  em torno de  $r$ . Se o conjunto de orbitais  $\phi_i(r)$  é uma base completa; então, é possível descrever qualquer função dependente de  $r$  como uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAO). Como o objetivo é descrever a estrutura eletrônica molecular, usaremos orbitais espaciais moleculares para descrever a função de onda dos elétrons na molécula.

Para moléculas conjugadas expandimos o orbital molecular  $\psi_i$  em termos de um conjunto finito de orbitais atômicos  $\phi_i(r)$  do tipo  $2p_z - \pi$  pertencente a cada átomo. Assim, asseguramos que o orbital molecular está estendido sobre toda estrutura molecular.

Os elétrons  $\sigma$  são considerados na formação do caroço, cujo campo constante é incluído no potencial  $V$ . Assim, o  $j$ th orbital molecular é escrito como:

$$\psi_j = \sum_k c_{jk} \phi_k(r) = c_{j1} \phi_1(r) + c_{j2} \phi_2(r) + \dots + c_{jk} \phi_k(r) \quad (2.1)$$

onde  $\phi_k$  é o orbital atômico  $\pi$  do átomo  $k$ , e o somatório é sobre todos os orbitais atômicos disponíveis.

Os orbitais espaciais moleculares são geralmente assumidos como ortonormais, assim a integral de sobreposição (*overlap*) entre os orbitais é definido como:

$$S_{ij} = \int dr \psi_i^*(r) \psi_j(r) = \delta_{ij} \quad (2.2)$$

Assumindo que a função de onda molecular  $\Psi$  descreve os orbitais de um-elétron  $\pi$  e que  $\Psi$  é um orbital molecular estendido por toda estrutura molecular, uma forma simples de uma função de onda aproximada  $\Psi$  é o simples produto de orbitais, conhecida como produto de Hartree.

$$\Psi(1, 2, 3, \dots, n) = \psi_1(1) \psi_2(2) \dots \psi_n(n) \quad (2.3)$$

Entretanto, em se tratando de elétrons (férmions), uma completa descrição não depende somente dos orbitais espaciais, é necessário considerar os orbitais de spin dos elétrons. Isto é feito introduzindo duas funções de *spin*  $\alpha(\omega)$  e  $\beta(\omega)$ , correspondendo a *spin up* e *down*, respectivamente, dentro de uma teoria não relativística. Estas funções de spin são do ponto de vista operacional ortonormais e formam uma base completa. Portanto:

$$\int \alpha^*(\omega) \alpha(\omega) d\omega = \int \beta^*(\omega) \beta(\omega) d\omega = \langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1 \quad (2.4)$$

$$\int \alpha^*(\omega) \beta(\omega) d\omega = \int \beta^*(\omega) \alpha(\omega) d\omega = \langle \beta | \alpha \rangle = \langle \alpha | \beta \rangle = 0 \quad (2.5)$$

Como os elétrons são partículas idênticas, é necessário que a função de molecular  $\Psi$  seja antisimetrizada. Uma forma sofisticada de escrever  $\Psi$  é utilizar o determinante de Slater que inclui o princípio de Pauli.

$$\Psi(1, 2, 3 \dots 2n) = |\psi_0\rangle = [2n!]^{-1/2} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_1(1)\beta(1) & \psi_2(1)\alpha(1) \dots & \psi_n(1)\beta(1) \\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_1(2)\beta(2) & \dots & \psi_n(2)\beta(2) \\ \psi_1(3)\alpha(3) & \psi_1(3)\beta(3) & \dots & \psi_n(3)\beta(3) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_1(2n)\alpha(2n) & \psi_1(2n)\beta(2n) & \dots & \psi_n(2n)\beta(2n) \end{vmatrix} \quad (2.6)$$

O determinante de Slater representa a função de onda para um sistema no estado fundamental com camada fechada.

Podemos escrevê-lo de uma maneira mais compacta utilizando:

$$|\Psi_0\rangle = [(2n)!]^{-1/2} \sum_q (-1)^q P \{ \Psi_1(1)\alpha(1) \Psi_1(2)\beta(2) \dots \Psi_n(2n-1)\alpha(2n-1) \Psi_n(2n)\beta(2n) \} \quad (2.7)$$

$|\Psi_0\rangle$  é a função de onda molecular que descreve os elétrons que não são de caroço. Os  $\Psi_n$  são os orbitais moleculares e  $P$  é o operador de permutação que garante a antisimetrização da função de onda molecular.

Neste ponto, já sabemos como deve ser a função de onda molecular para o estado fundamental de uma molécula. Vamos retornar ao LCAO e analisar mais profundamente como pode ser feita a descrição dos orbitais atômicos. A escolha do conjunto de funções base  $\{\phi_i\}$  que irá determinar a dimensão da base e a forma funcional para cada átomo, que deverá satisfazer dois requisitos principais: (i) a base escolhida deve descrever convenientemente os orbitais moleculares  $\Psi_i$  com o menor número de termos possível; (ii) a função de onda molecular  $\Psi_i$  produzida deve apresentar um baixo custo computacional para o cálculo dos elementos da matriz de Fock (a matriz de Fock será vista logo adiante). Assim, a escolha de uma base adequada para descrição do sistema é um fator que deve ser analisado com cuidado. Podemos dizer que a escolha de uma base é uma arte que melhora com a experiência obtida ao longo dos anos neste tipo de estudo. Base de funções muito grande pode gerar melhores resultados, porém o custo computacional também irá aumentar. Deve-se fazer um balanço de custo benefício no momento de escolher qual base será utilizada.

Para átomos mono-eletrônicos com carga nuclear  $Z$  as funções hidrogenóides em coordenadas polares apresentam a seguinte forma:

$$\chi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (2.8)$$

sendo:

$$R_{nl}(r) = r^l \exp\left(-\frac{Zr}{n}\right) B_{n+l}^{2l+l}\left(\frac{2Zr}{n}\right) \quad (2.9)$$

As funções  $Y_{lm}(\theta, \phi)$  correspondem aos conhecidos harmônicos esféricos,  $B$  são os polinômios associados de Laguerre,  $n$  e  $l$  são números inteiros denominados de números quânticos principal e secundário, respectivamente, e  $Z$  é a carga nuclear. As funções hidrogenóides formam um conjunto de base ortogonal e foram pouco aplicadas em função da dificuldade de resolver-se eficientemente certas integrais de energia.

### 2.4.1 FUNÇÕES DE SLATER

As primeiras funções que descreveram com sucesso os orbitais moleculares e, ao mesmo tempo, simplificaram a determinação das integrais de energia foram as funções de Slater. Estas funções foram propostas levando em consideração sua similaridade com as funções hidrogenóides. Este tipo de função é representada pela Equação 2.8, porém substituindo-se a parte radial por [27]:

$$R_n(r, \zeta) = N(n, \zeta) r^{n-1} \exp(-\zeta r) \quad (2.10)$$

sendo

$$N(n, \zeta) = \frac{(2/\zeta)^{n+1/2}}{[(2n)!]^{1/2}} \quad (2.11)$$

que é um fator de normalização. O  $\zeta$  é um parâmetro que normalmente é ajustado em função do critério de minimização da energia para determinar o seu valor. As funções hidrogenóides correspondem a soluções da equação de Schrödinger quando o potencial apresenta a forma  $V = -Z/r$ , enquanto que as funções de Slater são também soluções da equação de Schrödinger, porém para um potencial de outro tipo. Além disso, as funções hidrogenóides se diferenciam das funções de Slater devido ao fato de que as primeiras são funções ortogonais, enquanto que as funções de Slater são funções não-ortogonais.

## 2.4.2 FUNÇÕES GAUSSIANAS

As funções de Slater não apresentam uma resolução analítica e rápida das integrais presentes no formalismo Hartree-Fock. Como uma maneira de evitar este problema da solução analítica de integrais de energia, funções do tipo gaussiana (Gaussian Type Orbitals - GTO) foram introduzidas. Uma combinação linear de funções gaussianas pode descrever tão bem quanto se queira uma função de Slater. A Equação 2.8. pode ser representada por funções gaussianas em coordenadas polares substituindo-se a função radial por [28]:

$$R_n(r, \alpha) = N(n, \alpha) r^{n-1} \exp(-\alpha r^2) \quad (2.12)$$

onde  $N(n, \alpha)$ , o fator de normalização é dado por:

$$N(n, \alpha) = 2^{n+1} \alpha^{(2n+1)/4} [(2n-1)!]^{1/2} (2\pi)^{-1/4} \quad (2.13)$$

Assim, como o parâmetro  $\zeta$  nas funções de Slater, os parâmetros da função gaussiana são determinados em função de algum critério a ser definido. Note que a diferença básica entre a função radial de Slater (Equação 2.10) e a função radial gaussiana está no termo exponencial que na função gaussiana, encontra-se elevado ao quadrado. Esta pequena diferença introduz uma importante propriedade que facilita o tratamento matemático. O produto de duas ou mais funções gaussianas será sempre uma função gaussiana. Por exemplo, o produto de duas funções gaussianas  $G(\alpha_i, r_A)$  e  $G(\alpha_j, r_B)$  centradas nas coordenadas  $A = (A_x, A_y, A_z)$  e  $B = (B_x, B_y, B_z)$ , respectivamente, será uma função gaussiana  $G(\alpha_k, r_C)$  centrada em  $C = (C_x, C_y, C_z)$ .



$$G(\alpha_i, r_A)G(\alpha_j, r_B) = G(\alpha_k, r_C) \quad (2.14)$$

onde

$$K = \exp\left(\frac{\alpha_i\alpha_j}{\alpha_i + \alpha_j} \overline{AB}^2\right) \quad (2.15)$$

e

$$\alpha_k = \alpha_i + \alpha_j$$

e o centro C será definido em termos das coordenadas:

$$C_x = \frac{\alpha_i A_x + \alpha_j B_x}{\alpha_i + \alpha_j}, C_y = \frac{\alpha_i A_y + \alpha_j B_y}{\alpha_i + \alpha_j}, C_z = \frac{\alpha_i A_z + \alpha_j B_z}{\alpha_i + \alpha_j} \quad (2.16)$$

Desta forma, a grande utilidade de funções gaussianas em cálculos de estrutura eletrônica está na facilidade com que produtos de integrais de várias dimensões podem ser fatorados e reescritos em termos de outros centros, simplificando as contas. Por exemplo, o cálculo da integral de overlap entre as funções  $G(\alpha_i, r_A)$  e  $G(\alpha_j, r_B)$  pode ser reescrito como:

$$\int \int \int G(\alpha_i, r_A)G(\alpha_j, r_B)dx dy dz = K \int \int \int G(\alpha_K, r_C)dx dy dz \quad (2.17)$$

de onde vemos que a grande vantagem deste tratamento é que a integral a direita pode ser fatorada em termos de

$$\int \int \int G(\alpha_i, r_A)G(\alpha_j, r_B)dx dy dz = \int_{-\infty}^{\infty} G(\alpha_k, r_C)dx \int_{-\infty}^{\infty} G(\alpha_k, r_C)dy \int_{-\infty}^{\infty} G(\alpha_k, r_C)dz \quad (2.18)$$

e convertemos assim uma integral tripla no produto de três integrais unidimensionais e cada uma das integrais nas respectivas coordenadas possui uma solução tabelada. Esta propriedade possibilita o cálculo analítico de integrais de energia necessárias para o cálculo Hartree-Fock.

Funções gaussianas, assim como as funções de Slater, também podem ser representadas em termos de coordenadas cartesianas e, conseqüentemente, são chamadas de gaussianas cartesianas e expressas por:

$$\chi_{lmn}(x, y, z, \alpha) = N(n, l, m, \alpha)x^l y^m z^n \exp(-\alpha r^2) \quad (2.19)$$

onde  $N(l, m, n; \alpha)$  é a constante de normalização,  $x, y, z$  são as coordenadas eletrônicas cartesianas e  $l, m, n$  são conjuntos de números inteiros maiores ou iguais a zero. Estes números não podem ser associados a números quânticos, embora caracterizem a simetria das funções de base como exposto na Tabela 4.1:

l	m	n	l+m+n	simetria
0	0	0	0	$s$
1	0	0	1	$p_x$
0	1	0	1	$p_y$
0	0	1	1	$p_z$
2	0	0	2	$d_x^2$
0	2	0	2	$d_y^2$
0	0	0	2	$d_z^2$
1	1	0	2	$d_{xy}$
1	0	1	2	$d_{xz}$
0	1	1	2	$d_{yz}$

Tabela 2.1: Simetria das funções de base.

## 2.5 MECÂNICA QUÂNTICA DE MUITOS CORPOS

A aproximação de Hartree-Fock, que é equivalente à aproximação de orbital molecular, representa a substituição de um problema complicado de muitos elétrons por um problema de um elétron no qual a repulsão elétron-elétron é tratada como a repulsão que um elétron sente devido ao potencial médio gerado por todos os outros elétrons.

Nesta seção, descrevemos a teoria do orbital molecular aplicada a todos os elétrons de valência de uma molécula tridimensional, esta teoria será a base dos cálculos semi-empíricos realizados.

## 2.6 APROXIMAÇÃO DA INDEPENDÊNCIA TEMPORAL

Considerando que o sistema se encontra em regime estacionário, podemos, desta forma considerá-lo independente do tempo. Então, a equação de Shrödinger para um sistema de  $N$  núcleos e  $n$  elétrons independente do tempo, é dada por:

$$H^{total}\Psi = E\Psi \quad (2.20)$$

onde o operador  $H^{total}$  é:

$$H^{total}(1, 2, \dots, N; 1, 2, \dots, n) = \frac{-\hbar^2}{8\pi^2} \sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A} + \sum_{A < B} \frac{e^2 Z_A Z_B}{r_{AB}} - \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \sum_p \nabla_p^2 - \sum_A \sum_p \frac{e^2 Z_A}{r_{Ap}} + \sum_{p < q} \frac{e^2}{r_{pq}} \quad (2.21)$$

onde:

- $M_A$  = massa do núcleo A;
- $m$  e  $e$  = massa e carga do elétron, respectivamente;
- $r_{ij}$  = distância entre as partículas  $i$  e  $j$ ;
- $Z_A$  = número atômico do átomo A;
- $\frac{-\hbar^2}{8\pi^2} \sum_A^N \frac{\nabla_A^2}{M_A}$  - energia cinética dos núcleos;
- $\sum_{A<B} \frac{e^2 Z_A Z_B}{r_{AB}}$  - energia de repulsão núcleo-núcleo;
- $\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \sum_p^n \nabla_p^2$  - energia cinética dos elétrons;
- $\sum_A \sum_p \frac{e^2 Z_A}{r_{Ap}}$  - energia de atração eletrostática elétron-núcleo;
- $\sum_{p<q} \frac{e^2}{r_{pq}}$  - energia de repulsão elétron-elétron.

A equação de Shrödinger (equação 2.20) tem infinitas soluções, mas somente certas soluções serão aceitáveis. Se estivermos considerando nosso sistema como estacionário ou estivermos interessados nos estados ligados do sistema, a equação de onda fisicamente aceitável deve ser contínua, ter a primeira derivada contínua e se anular no infinito [30]. A equação 2.20 para estados ligados ocorre somente para certos valores de energia  $E_i$ . Então, podemos reescrevê-la como:

$$H^{total} \Psi_i = E_i \Psi_i \quad (2.22)$$

### 2.6.1 APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER

A aproximação de Born-Oppenheimer separa os termos da energia cinética nuclear e a repulsão núcleo-núcleo do hamiltoniano  $H^{total}$ , construindo um novo operador.

Na prática, em vez de nos dedicar-nos a encontrar a função de onda que descreve simultaneamente o movimento dos elétrons e núcleos, é suficiente separar o problema em duas partes e considerar primeiro o movimento dos elétrons no campo estacionário gerado pelos núcleos. Na aproximação de Born-Oppenheimer ao assumirmos que os elétrons se movimentam e os núcleos estão fixos, a equação de Schrodinger produzirá uma função de onda eletrônica  $\psi$  que é somente a parte eletrônica da função  $\Psi$  apresentada anteriormente. Então teremos um problema puramente eletrônico para cada conjunto das posições dos núcleos. Considerando nosso sistema como adiabático, este procedimento é razoável, uma vez que a massa dos núcleos é muito maior que a massa dos elétrons. Desta forma, os núcleos se movem muito mais lentamente que os elétrons, e então podemos supor que os elétrons se ajustam rapidamente à nova posição dos núcleos. O operador hamiltoniano fica então:

$$H_{el} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \sum_p \nabla_p^2 - e^2 \sum_A \sum_p \frac{Z_A}{r_{Ap}} + e^2 \sum_{p<q} \frac{1}{r_{pq}} \quad (2.23)$$

Então temos:

$$H^{total} = H^{nu} + H_{el} \quad (2.24)$$

$$\Psi = \psi \cdot \varphi \quad (2.25)$$

$$H_{el}\psi = \varepsilon\psi \quad (2.26)$$

Sendo que:

- $\Psi$  é a função de onda total, autoestado do operador  $H^{total}$ ;
- $\varphi$  é autoestado do operador  $H^{nu}$ ;
- $\psi$  é autoestado do operador  $H^{el}$ .

Desta forma a energia total será dada por:

$$E = \varepsilon + \sum_{A<B} \frac{e^2 Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (2.27)$$

Onde  $\varepsilon$  é a energia eletrônica e o segundo termo a energia eletrostática de repulsão núcleo-núcleo.

Para que as equações apresentem uma maior simplicidade, é conveniente adotarmos o sistema de unidades atômicas que irá eliminar algumas constantes.

Desta forma, neste sistema de unidades a equação 2.23 pode ser escrita da seguinte maneira:

$$H_{el} = -\frac{1}{2} \sum_p \nabla_p^2 - \sum_A \sum_p \frac{Z_A}{r_{Ap}} + \sum_{p<q} \frac{1}{r_{pq}} \quad (2.28)$$

Para obtermos o valor esperado da energia da parte eletrônica temos:

$$\varepsilon = \langle \psi | H_{el} | \psi \rangle \quad (2.29)$$

$$H_{el} = H_1 + H_2 \quad (2.30)$$

$$H_1 = \sum_p^{2n} H^{ca}(p) \quad (2.31)$$

$$H^{ca}(p) = -\frac{1}{2}\nabla_p^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{Ap}} \quad (2.32)$$

$$H_2 = \sum_{p < q} \frac{1}{r_{pq}} \quad (2.33)$$

O hamiltoniano de caroço  $H^{ca}$  é a equação que governa o movimento de 1 elétron submetido ao campo gerado pelo núcleo  $A$  de carga  $Z_A$ .

$$\langle \psi | H_{el} | \psi \rangle = \langle \psi | H_1 | \psi \rangle + \langle \psi | H_2 | \psi \rangle \quad (2.34)$$

$$\langle \psi | H_1 | \psi \rangle = 2n \langle \psi | H^{ca}(1) | \psi \rangle \quad (2.35)$$

$$\begin{aligned} \langle \psi | H_1 | \psi \rangle &= \frac{1}{(2n-1)!} \sum_q \sum_{q'} (-1)^q (-1)^{q'} \int \cdots \int P \times \\ &\times \{ \psi_1(1) \alpha(1) \psi_1(2) \beta(2) \dots \psi_n(2n-1) \alpha(2n-1) \psi_n(2n) \alpha(2n) \} \times \end{aligned} \quad (2.36)$$

$$\times H^{ca}(1) P' \{ \psi_1(1) \alpha(1) \psi_1(2) \beta(2) \dots \psi_n(2n-1) \alpha(2n-1) \psi_n(2n) \alpha(2n) \} dr_1 dr_2 \cdots dr_{2n} \quad (2.37)$$

A integral múltipla associada a um par particular de permutações  $P$  e  $P'$  será nula a menos que  $P$  seja igual a  $P'$ , pois caso contrário, as integrais serão nulas devido ou à ortonormalidade dos orbitais espaciais ou devido ao princípio de exclusão de Pauli. Sendo assim, somente os termos onde  $P = P'$  permanecem.

$$\begin{aligned} \langle \psi | H_1 | \psi \rangle &= \frac{1}{(2n-1)!} \sum_q (-1)^q \int \cdots \int P \times \\ &\times \{ \psi_1(1) \alpha(1) \psi_1(2) \beta(2) \dots \psi_n(2n-1) \alpha(2n-1) \psi_n(2n) \alpha(2n) \} \times \end{aligned} \quad (2.38)$$

$$\times H^{ca}(1) P \{ \psi_1(1) \alpha(1) \psi_1(2) \beta(2) \dots \psi_n(2n-1) \alpha(2n-1) \psi_n(2n) \alpha(2n) \} dr_1 dr_2 \cdots dr_{2n}$$

O hamiltoniano de caroço só atua nas coordenadas do elétron 1, o restante das integrais dos elétrons 2,3,...,2n da equação acima dão resultado igual a uma unidade cada termo. Esta soma é igual a  $(2n-1)!$  que se cancela com o primeiro termo da expressão acima. Desta forma, a expressão se resume a integrais de um elétron em relação a coordenadas espaciais e de spin do elétron 1, ficando:

$$\langle \psi | H_1 | \psi \rangle = 2 \sum_{i=1}^n H_{ii} = 2 \int \psi_i^*(1) H^{ca}(1) \psi_i(1) dr_1 \quad (2.39)$$

Como para cada orbital molecular existem 2 elétrons então o somatório será multiplicado por 2.

O valor esperado para o hamiltoniano  $H_2$  de 2 elétrons pode ser calculado de maneira similar ao anterior. Existem  $1/2(2n)(2n-1)$  termos de repulsão elétron-elétron, e novamente por causa da indistinguibilidade dos elétrons, cada um terá a mesma contribuição. Assim,

$$\begin{aligned} \langle \psi | H_2 | \psi \rangle &= 1/2(2n)(2n-1) \langle \psi | \frac{1}{r_{12}} | \psi \rangle = 1/2[(2n-2)!]^{-1} \sum_q \sum_{q'} (-1)^q (-1)^{q'} \int \dots \int P \times \\ &\quad \{ \psi_1(1)\alpha(1)\psi_1(2)\beta(2) \dots \psi_n(2n-1)\alpha(2n-1)\psi_n(2n)\beta(2n) \} \times \quad (2.40) \\ &\quad \times \frac{1}{r_{12}} P' \{ \psi_1(1)\alpha(1)\psi_1(2)\beta(2) \dots \psi_n(2n-1)\alpha(2n-1)\psi_n(2n)\alpha(2n) \} dr_1 dr_2 \dots dr_{2n} \end{aligned}$$

Devido à ortonormalidade dos orbitais moleculares, os termos da expressão acima torna-se zero a menos que  $P$  e  $P'$  sejam idênticos ou difiram entre si apenas nos rótulos dos elétrons 1 e 2 em relação aos orbitais moleculares  $\psi_i$  e  $\psi_j$ , uma vez que o operador  $r_{ij}^{-1}$  atua somente sobre as coordenadas dos elétrons 1 e 2. Para cada permutação há duas possibilidades para  $P$ .

1.  $P'$  é idêntico a  $P$
2.  $P'$  difere de  $P$  pela troca de rótulo entre o elétron 1 com o elétron 2.

Estas duas partes podem ser consideradas separadamente. Se  $P$  e  $P'$  são idênticos, existirão  $(2n-1)!$  permutações entre cada elétron 1 e 2 de um designado orbital de *spin*. Isto faz com que o fator  $[(2n-1)!]^{-1}$  se cancele na expressão acima. Se os elétrons 1 e 2 estão em diferentes orbitais moleculares  $\psi_i$  e  $\psi_j$ , ambos podem ter *spin up* ou *spin down* e isto produzirá 4 contribuições iguais para o termo  $1/2J_{ij}$  onde,

$$J_{ij} = \int \int \psi_i^*(1)\psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(1)\psi_j(2) dr_1 dr_2 \quad (2.41)$$

Se os elétrons 1 e 2 estão no mesmo orbital molecular  $\psi_i$ , eles deverão ter spins opostos ou pelo princípio de Pauli e existirão somente 2 termos  $1/2J_{ii}$ . Assim, a contribuição total resulta,

$$2 \sum_i \sum_{j(\neq i)} J_{ij} + \sum_i J_{ii} \quad (2.42)$$

Agora faltam as contribuições em que  $P'$  é diferente de  $P$  pela permutação dos elétrons 1 e 2. Se 1 e 2 estão em diferentes orbitais espaciais  $\psi_i$  e  $\psi_j$ , então teremos 4 possibilidades de permutações:

$$\begin{array}{cc|cc}
P & & P' & \\
\psi_i(1)\alpha(1) & \psi_j(2)\alpha(2) & \psi_j(1)\alpha(1) & \psi_i(2)\alpha(2) \\
\psi_i(1)\alpha(1) & \psi_j(2)\beta(2) & \psi_j(1)\beta(1) & \psi_i(2)\alpha(2) \\
\psi_i(1)\beta(1) & \psi_j(2)\alpha(2) & \psi_j(1)\alpha(1) & \psi_i(2)\beta(2) \\
\psi_i(1)\beta(1) & \psi_j(2)\beta(2) & \psi_j(1)\beta(1) & \psi_i(2)\beta(2)
\end{array} \quad (2.43)$$

Destas, os termos da segunda e terceira linhas desaparecem devido à integração das coordenadas de *spin*. A primeira e quarta linhas produzem ambas  $-1/2K_{ij}$ , onde

$$K_{ij} = \iint \psi_i^*(1)\psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(1)\psi_j(2) dr_1 dr_2 \quad (2.44)$$

O sinal negativo surge por causa da diferença de paridade entre  $P$  e  $P'$ , visto que  $P'$  pode ser obtido de  $P$  por uma única permutação. Se os elétrons 1 e 2 estão em um mesmo orbital espacial, eles deverão ter *spin* diferente, correspondendo a integrais nulas devido à integração sobre as coordenadas de *spin*.

Agrupando os termos, a expressão final para a energia eletrônica torna-se:

$$\varepsilon = 2 \sum_i^n H_{ii} + \sum_i^n J_{ii} + 2 \sum_i^n \sum_{j(\neq i)}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.45)$$

Podemos escrever esta expressão de maneira mais compacta, notando que  $K_{ii} = J_{ii}$  e, assim, temos:

$$\varepsilon = 2 \sum_i^n H_{ii} + 2 \sum_i^n \sum_j^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.46)$$

O sentido físico dos vários termos da equação 2.46 pode ser interpretado como:  $H_{ii}$  é integral de um elétron e representa a energia de um elétron no orbital molecular na presença do campo gerado pelos núcleos (caroços).  $J_{ij}$  é a integral de dois elétrons, conhecida como integral de Coulomb, e representa a interação de carga  $\psi_i^*\psi_i$  e  $\psi_j^*\psi_j$ .  $K_{ij}$  conhecida como integral de troca e não tem significado clássico, entrando com sinal negativo e contribuindo para reduzir a energia de interação entre os elétrons com spins paralelos em diferentes orbitais espaciais  $\psi_i$  e  $\psi_j$ .

Na Equação 2.47 definimos a energia orbital  $\epsilon_i$  de um elétron no orbital  $\psi_i$ , e  $-\epsilon$  pode ser associado ao potencial de ionização, apresentado como teorema de Koopmans [31] ou ao potencial de ionização vertical.

$$\varepsilon_i = H_{ii} + 2 \sum_j^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.47)$$

## 2.6.2 EQUAÇÕES DE HARTREE-FOCK

### CAMADA FECHADA

Considerando que o determinante de Slater é uma maneira de se obter uma função de onda de muitos elétrons para um sistema neutro de camada fechada 2.32 e, tendo determinado uma expressão para energia eletrônica, é possível determinar o orbital espacial  $\psi_i$  que melhor descreve os orbitais moleculares através da otimização do orbital molecular pelo método variacional. Dizendo isto de outra forma: as equações de Hartree-Fock são equações diferenciais cujas funções de onda moleculares (LCAO) serão otimizadas através do método variacional.

Impondo que os orbitais  $\psi_i$  sejam ortonormais e escrevendo a função de onda de muitos elétrons como um determinante de Slater para o estado de menor energia, podemos nos aproximar da solução precisa da equação de onda de muitos elétrons.

O melhor orbital molecular é obtido variando todas funções de um elétron  $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots, \psi_n$  no determinante até alcançar o mínimo valor de energia. É claro que o orbital molecular obtido não é o orbital correto, mas sim uma aproximação, uma vez que utilizamos somente um determinante para descrever o sistema. Muitos efeitos ainda não estão sendo considerados como por exemplo, a correlação eletrônica, no entanto, dentro das considerações feitas, o valor obtido para energia é o melhor possível de ser alcançado. Estes orbitais moleculares são conhecidos como autoconsistentes ou orbitais moleculares Hartree-Fock [33, 34].

O problema matemático central é determinar o orbital que produz o estado fundamental, onde a energia minimizada é ponto estacionário de  $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$  sendo  $\Psi$  a função de onda molecular (orbital de muitos elétrons).

A fim de aplicar o método variacional fazemos uso de multiplicadores de Lagrange, o que envolve a minimização de uma função:

$$G = \varepsilon - \sum_i \sum_j \varepsilon_{ij} \delta_{ij} \quad (2.48)$$

Onde  $\varepsilon$  é dado pela expressão 2.47 da energia eletrônica e  $\varepsilon_{ij}$  são constantes indeterminadas (multiplicadores de Lagrange). A condição para que  $G$  atinja o ponto estacionário é que a variação em  $G$ ,  $\delta G$  seja nula em primeira ordem.

$$\delta G = 0 \quad (2.49)$$

Então temos,

$$\delta G = 2 \sum_i \int \delta \psi_i \left[ H^{ca} \psi_i + \sum_j (2J_j - K_j) \psi_i - \sum_j \varepsilon_{ij} \psi_j \right] dr = 0 \quad (2.50)$$

Onde o operador de Coulomb  $J_j$  é definido por:



$$J_j(1) = \int \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(2) dr_2 \quad (2.51)$$

E o operador  $K_j$  como:

$$K_j(1) \psi_j(1) = \left[ \int \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(2) dr_2 \right] \psi_j(1) \quad (2.52)$$

Uma vez que a variação  $\delta\psi$  é arbitrária, e equação 2.50 é satisfeita se a quantidade entre os colchetes for nula para cada  $i$ , assim:

$$\left[ H^{ca} + \sum_j (2J_j - K_j) \right] \psi_i = \sum_j \varepsilon_{ij} \psi_j \quad i=1,2,\dots,n \quad (2.53)$$

Estas são as  $n$  equações diferenciais de um elétron para os orbitais moleculares  $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots, \psi_n$ . A quantidade entre os colchetes é chamado de operador de Fock  $\mathbf{F}$ .

$$F\psi_i = \sum_j \varepsilon_{ij} \psi_j \quad i=1,2,\dots,n \quad (2.54)$$

Em sistemas moleculares os orbitais moleculares  $\psi_j$  são construídos em termos de uma combinação de orbitais atômicos de valência (LCAO).

$$\psi_j(r) = \sum_k c_{jk} \phi_k(r) \quad (2.55)$$

Onde  $\phi_k$  são orbitais atômicos.

Como impomos que os orbitais  $\psi_j$  formam uma base ortonormal, isto implica:

$$\sum_{\mu\nu} c_{\mu i} c_{\nu j} S_{\mu\nu} = \delta_{ij} \quad (2.56)$$

Onde  $S$  é a integral de sobreposição (*overlap*) 2.2, que pode ser escrita para orbitais atômicos como:

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_\mu^*(1) \phi_\nu(1) dr_1 \quad (2.57)$$

A energia total eletrônica também pode ser escrita em termos dos orbitais atômicos,

$$H_{ii} = \sum_{\mu\nu} c_{\mu i}^* c_{\nu i} H_{\mu\nu}$$

onde

$$H_{\mu\nu} = \int \phi_\mu(1) H^{ca} \phi_\nu(1) dr_1 \quad (2.58)$$

Da mesma forma que:

$$J_{ij} = \sum_{\mu\lambda\nu\sigma} c_{\mu i}^* c_{\lambda j}^* c_{\nu i} c_{\sigma j} \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle \quad (2.59)$$

$$K_{ij} = \sum_{\mu\lambda\nu\sigma} c_{\mu i}^* c_{\lambda j}^* c_{\nu i} c_{\sigma j} \langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle \quad (2.60)$$

onde

$$\langle \mu\nu | H | \lambda\sigma \rangle = \iint \phi_\mu(1) \phi_\nu(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_\lambda(2) \phi_\sigma(2) dr_1 dr_2 \quad (2.61)$$

Pode-se introduzir a matriz densidade do sistema e reescrever os elementos da matriz de Fock em função desta quantidade. Para o sistema de camada fechada, a densidade total de carga é

$$\rho(r) = 2 \sum_i^{n/2} |\psi_i(r)|^2 \quad (2.62)$$

Substituindo a Equação 2.55 na equação 2.62, a densidade de carga é reescrita como

$$\rho(r) = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \phi_\mu(r) \phi_\nu^*(r) \quad (2.63)$$

de forma que a matriz densidade é definida como

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_i^{n/2} c_{\mu i} c_{\nu i}^* \quad (2.64)$$

A equação para energia total eletrônica pode ser escrita da seguinte forma:

$$\varepsilon = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} \left[ \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle \right] \quad (2.65)$$

Utilizando o método variacional, a variação no orbital molecular resulta em:

$$\delta\psi_i = \sum_\mu \delta c_{\mu i} \phi_\mu \quad (2.66)$$

A equação 2.50 pode ser reescrita como:

$$\begin{aligned} \delta G = & 2 \sum_i^n \delta c_{\mu i}^* c_{\nu i} H_{\mu\nu} + \sum_{ij}^n \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} (\delta c_{\mu i}^* c_{\nu j}^* c_{\lambda i} c_{\sigma j} + c_{\mu i}^* \delta c_{\lambda j}^* c_{\nu i} c_{\sigma j}) \times \\ & \times (2 \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - \langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle) - 2 \sum_{ij} \sum_{\mu\nu} \varepsilon_{ij} \delta c_{\mu i}^* c_{\nu j} S_{\mu\nu} + c.c. = 0 \end{aligned} \quad (2.67)$$

Como a variação  $\delta c_{\mu i}^*$  é arbitrária, a equação acima é satisfeita se

$$\sum_{\nu} c_{\nu i} H_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_j^n \sum_{\mu\lambda\sigma} \{c_{\lambda j}^* c_{\nu i} c_{\sigma j} (2 \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - \langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle)\} = \sum_j \varepsilon_{ij} \sum_{\nu} c_{\nu j} S_{\mu\nu} \quad (2.68)$$

Escolhendo  $\varepsilon_{ij} = 0$  que é o multiplicador de Lagrange e se  $i \neq j$  então:

$$\sum_{\nu} (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) c_{\nu i} = 0 \quad (2.69)$$

onde

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left( \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle \right) \quad (2.70)$$

Esta igualdade é conhecida como equação de Roothaan [19].

Assim temos que a equação 2.69 pode ser escrita na forma matricial.

$$FC = SCE \quad (2.71)$$

Com a aplicação de um pouco de álgebra matricial é possível obter uma matriz típica de autovalores. Definindo:

$F^t = S^{-1/2} F S^{-1/2}$  e  $C^t = S^{-1/2} C$ , temos  $F^t C^t = C^t E$ , onde os autovalores  $\varepsilon_i$  são os elementos da diagonal da matriz  $E$  e os componentes da matriz  $C^t$  são os autovetores.

O algoritmo do cálculo pode ser melhor entendido se seguirmos os seguintes passos:

1. Especificar a molécula (o conjunto de coordenadas nucleares  $\{R_A\}$ , o número atômico  $\{Z_A\}$  e o número de elétrons  $N$ ) e o conjunto de base  $\{\phi_i\}$ .
2. Calcular todas integrais moleculares necessárias,  $S_{\mu\nu}$ ,  $H_{\mu\nu}^{ea}$ .
3. Obter uma matriz densidade  $P$  como ponto de partida (através da escolha da base de funções feita).
4. Calcular  $\frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} [\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle]$  a partir da densidade  $P$  obtida e as integrais  $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ .
5. Adicionar  $\frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} [\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle]$  ao hamiltoniano do caroço para obter a matriz de Fock  $F$
6. Calcular a matriz transformada de Fock  $F^t$
7. Diagonalizar  $F^t$  para obter  $C^t$  e  $\varepsilon_i$ .
8. Calcular  $C = S^{-1/2} C^t$

9. Formar uma nova matriz densidade  $P$  de  $C$  usando  $P_{\mu\nu} = 2 \sum_i^{n/2} c_{\mu i} c_{\nu i}^*$
10. Verificar se o cálculo convergiu, isto é, verificar se a nova matriz densidade do item (9) é igual à matriz densidade  $P$ , previamente calculada dentro de uma certa precisão. Caso não se atinja a convergência, retorna-se ao item (4) com a nova matriz densidade  $P$ .
11. Se o cálculo convergiu, então podemos usar o resultado obtido, representado por  $C$ ,  $P$ ,  $F$ , etc, para calcular o valor esperado de outras quantidades.

Com a aproximação de Born-Oppenheimer, o procedimento proposto acima determina a função de onda eletrônica  $|\psi_0\rangle$  (e também a energia eletrônica  $E$ ) para uma coleção de  $N$  elétrons em um campo de  $M$  cargas pontuais (onde  $M$  é cada núcleo com carga  $Z_A$ ). A energia total do sistema contabiliza a repulsão núcleo-núcleo que é uma função das coordenadas espaciais dos núcleos dada pelo conjunto  $\{R_A\}$ . Pela repetição do cálculo acima descrito, com novas coordenadas nucleares, é possível explorar a superfície de energia potencial do movimento nuclear objetivando obter a menor energia possível, que corresponde à geometria de equilíbrio da molécula.

## CAMADA ABERTA

Para um sistema com  $q$  elétrons  $\beta$  e  $p > q$  elétrons  $\alpha$ , a função de onda é

$$^{p-q+1}\psi = |\psi_1(1)\alpha(1)\psi_1(2)\beta(2)\dots\psi_q(2q)\beta(2q)\psi_{q+1}(2q+1)\alpha(2q+1)\dots\psi(p+q)\alpha(p+q)| \quad (2.72)$$

onde a multiplicidade é  $p - q + 1$ . Funções de onda deste tipo estão relacionadas por um único determinante de camada fechada (restrito) porque os elétrons  $\alpha$  associados com um dos orbitais duplamente ocupado  $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_q$  é descrito pela mesma função espacial que os elétrons  $\beta$  com os quais estão emparelhados. Entretanto, uma vez que o número total de elétrons  $\alpha$  difere do número total de elétrons  $\beta$ , o ambiente destes dois elétrons não é o mesmo e a eles são atribuídos o mesmo orbital espacial, o que implica uma restrição na função de onda e, conseqüentemente, uma restrição em sua distribuição espacial.

Uma função de onda mais geral é aquela em que os  $p$  elétrons  $\alpha$  e os  $q$  elétrons  $\beta$  estão relacionados a dois conjuntos completamente independentes de orbitais moleculares  $\psi_1^\alpha, \psi_2^\alpha, \psi_3^\alpha \dots \psi_p^\alpha$  e  $\psi_1^\beta, \psi_2^\beta, \psi_3^\beta \dots \psi_q^\beta$  e sua função de onda representada por um determinante é

$$^{p-q+1}\psi = |\psi_1^\alpha(1)\alpha(1)\psi_1^\beta(2)\beta(2)\psi_2^\alpha(3)\alpha(3)\dots\psi_q^\beta(2q)\beta(2q)\psi_{q+1}^\alpha(2q+1)\alpha(2q+1)\psi_{q+2}^\alpha(2q+2)\alpha(2q+2)\dots\psi_{p+q}^\alpha(p+q)\alpha(p+q)| \quad (2.73)$$

Tal função de onda é descrita por um único determinante de camada aberta (não restrito). Representamos no diagrama a configuração dos dois tipos mostrados na Figura 2.10.

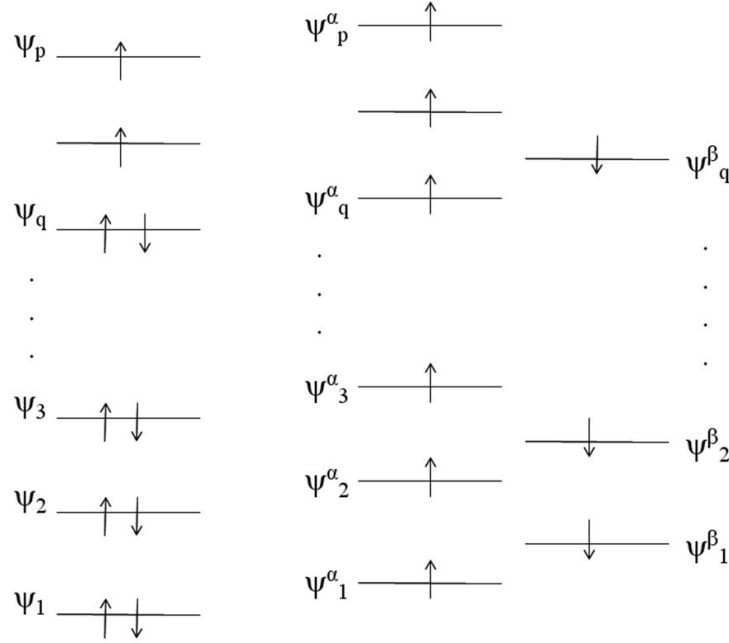


Figura 2.10: Do lado esquerdo, mostramos a representação de uma função de onda que possui o mesmo orbital espacial, para os elétrons de *spin*  $\alpha$  e os elétrons de *spin*  $\beta$ . Nas duas colunas da direita, representa-se esquematicamente a função de onda, onde os elétrons de *spin*  $\alpha$  formam um conjunto distinto dos elétrons de *spin*  $\beta$ .

Visto que a função de onda obtida do determinante de camada fechada é um caso particular de uma função de onda de uma determinante de camada aberta, resulta do teorema variacional que o uso da função de onda não restrita no cálculo pode levar a uma menor energia total. Neste caso, a função de onda não restrita é superior. Por outro lado, a função de onda não restrita não é autofunção do operador de *spin*  $S^2$ . Assim, se  $p - q = 1$ , o determinante de camada aberta não descreve um estado duplete puro, apresentando contaminação de outras multiplicidades [35]. No entanto, ela é ainda autofunção de  $S_z$ , com componente do *spin* na direção  $z$ , possuindo autovalor  $p - q$ .

O tratamento de campo autoconsistente para orbitais moleculares de camada aberta foi desenvolvido por Slater [36], Pople e Nesbet [37]. O desenvolvimento da expressão para a energia eletrônica total, usando uma função de onda determinantal correspondente à camada aberta (equação 2.73) segue as linhas gerais da teoria dada para camada fechada. Novamente, podemos produzir uma transformação linear entre os orbitais  $\psi^\alpha$  para assegurar que eles são mutuamente ortogonais e, similarmente, com o conjunto de orbitais  $\psi^\beta$ . As funções  $\psi_i^\alpha$  e

$\psi_j^\beta$  serão automaticamente ortogonais em virtude das funções de spin.

Assim, no formalismo de camada fechada, a energia eletrônica total pode ser convenientemente calculada pela separação do hamiltoniano em uma parte de um-létron  $H_1$ , e uma parte de dois-elétrons  $H_2$ , como nas Equações 2.31 e 2.33, respectivamente. O valor esperado para a parte de um-elétron é dado por

$$\langle \psi | H_1 | \psi \rangle = \sum_{i=1}^{p+q} H_{ii} \quad (2.74)$$

que é uma generalização da Equação 2.39. Nesta equação a soma em  $i$  é feita sobre todos orbitais  $\alpha$  e  $\beta$ . A parte de dois-elétrons pode também ser tratada de maneira similar, sendo necessário somente trocar as funções espaciais  $\psi$  por  $\psi^\alpha$  quando elas forem multiplicadas por um fator de *spin*  $\alpha$  e por  $\psi^\beta$  quando ela for multiplicada por um fator de *spin*  $\beta$ . Assim, a Equação 2.40 é reescrita como

$$\begin{aligned} \langle \psi | H_2 | \psi \rangle &= \frac{1}{2} (p+q) (p+q-1) \langle \psi | \frac{1}{r_{12}} | \psi \rangle = \\ &= \frac{1}{2} [(p+q-2)!]^{-1} \sum_q \sum_{q'} (-1)^q (-1)^{q'} \int \cdots \int P \times \\ &\quad \times \{ \psi_1^\alpha(1) \alpha(1) \psi_1^\beta(2) \beta(2) \dots \} \times \\ &\quad \times \frac{1}{r_{12}} P' \{ \psi_1^\alpha(1) \alpha(1) \psi_1^\beta(2) \beta(2) \dots \} dr_1 dr_2 \cdots dr_{p+q} \end{aligned} \quad (2.75)$$

Como antes, o único par de permutações necessário a ser considerado são (1) aqueles com  $P = P'$  e (2) aqueles em que os elétrons 1 e 2 estão associados a diferentes orbitais espaciais, mas com o mesmo *spin*. A generalização destes argumentos produz a seguinte expressão para energia eletrônica:

$$\varepsilon = \sum_i^{p+q} H_{ii} + \frac{1}{2} \left( \sum_i^{p+q} \sum_j^{p+q} J_{ij} - \sum_i^p \sum_j^p K_{ij}^\alpha - \sum_i^q \sum_j^q K_{ij}^\beta \right) \quad (2.76)$$

Aqui a soma  $\sum_i^p$  e  $\sum_i^q$  é feita sobre todos orbitais  $\alpha$  e  $\beta$ , respectivamente, e as integrais de troca dos orbitais moleculares são dadas por

$$K_{ij}^\alpha = \iint \psi_i^{*\alpha}(1) \psi_j^{*\alpha}(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j^\alpha(1) \psi_i^\alpha(2) dr_1 dr_2 \quad (2.77)$$

e similarmente para o  $H_{ij}^\beta$ . Podemos notar que a Equação 2.76 se reduz à Equação 2.45 se o conjunto de funções  $\psi^\alpha$  for idêntico ao conjunto de funções  $\psi^\beta$ .

Se definirmos que a energia para o conjunto de orbitais  $\alpha$  de um-elétron é dada por

$$\varepsilon_i^\alpha = H_{ii}^\alpha + \sum_j^p \left( J_{ij} - K_{ij}^\alpha \right) + \sum_j^q J_{ij} \quad (2.78)$$

e um similar conjunto de  $\epsilon_i^\beta$  para os orbitais  $\beta$ , então, a energia total pode ser escrita como

$$\varepsilon = 1/2 \sum_i^p (\varepsilon_i^\alpha + H_{ii}^\alpha) + 1/2 \sum_i^q (\varepsilon_i^\beta + H_{ii}^\beta) \quad (2.79)$$

Na aproximação LCAO, ambos conjuntos de orbitais moleculares são escritos como uma combinação linear de orbitais atômicos  $\phi_\mu$ ,

$$\begin{aligned} \psi_i^\alpha &= \sum_\mu c_{\mu i}^\alpha \phi_\mu \\ \psi_i^\beta &= \sum_\mu c_{\mu i}^\beta \phi_\mu \end{aligned} \quad (2.80)$$

Pode se obter, separadamente, a função densidade de elétron como:

$$\begin{aligned} \rho^\alpha(R) &= \sum_i^p \psi_i^\alpha(R)^* \psi_i^\alpha(R) = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^\alpha \phi_\mu^*(R) \phi_\nu(R) \\ \rho^\beta(R) &= \sum_i^q \psi_i^\beta(R)^* \psi_i^\beta(R) = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^\beta \phi_\mu^*(R) \phi_\nu(R) \end{aligned} \quad (2.81)$$

de forma que a matriz densidade é definida como

$$P_{\mu\nu}^\alpha = \sum_i^p c_{\mu i}^\alpha c_{\nu i}^{\alpha*} \quad e \quad P_{\mu\nu}^\beta = \sum_i^q c_{\mu i}^\beta c_{\nu i}^{\beta*} \quad (2.82)$$

A matriz densidade  $P$  completa é a soma dos dois termos acima

$$P_{\mu\nu} = P_{\mu\nu}^\alpha + P_{\mu\nu}^\beta \quad (2.83)$$

Também é possível definir uma função densidade de *spin* através do excesso da densidade de elétrons  $\alpha$  sobre a densidade de elétrons  $\beta$  em um dado ponto. Isto é dado por

$$\rho^{spin}(R) = \rho^\alpha(R) - \rho^\beta(R) = \sum_{\mu\nu} \rho_{\mu\nu}^{spin} \phi_\mu^*(R) \phi_\nu(R) \quad (2.84)$$

onde os elementos da matriz densidade de *spin* são dados por

$$\rho_{\mu\nu}^{spin} = P_{\mu\nu}^\alpha - P_{\mu\nu}^\beta \quad (2.85)$$

Para um sistema de camada fechada,  $P_{\mu\nu}^\alpha = P_{\mu\nu}^\beta$  e a densidade de spin é zero. Entretanto, para radicais e estados de tripletos,  $\rho_{\mu\nu}^{spin}$  fornece informações detalhadas sobre a distribuição do *spin* dos elétrons por toda a molécula.

Se a LCAO for usada para orbital molecular 2.80, a expressão da energia eletrônica para Equação 2.76 pode ser reescrita em termos das integrais sobre os orbitais atômicos,

$$\varepsilon = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} \left( P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} - P_{\mu\lambda}^\alpha P_{\nu\sigma}^\alpha - P_{\mu\lambda}^\beta P_{\nu\sigma}^\beta \right) (\mu\nu | \lambda\sigma) \quad (2.86)$$

Estes agora podem ser usados para encontrar as equações que otimizam os coeficientes  $C_{\mu i}^\alpha$  e  $C_{\mu i}^\beta$ , produzindo variações independentes nos orbitais  $\alpha$  e  $\beta$ . Isto leva ao conjunto de duas equações acopladas

$$\begin{aligned} \sum_{\nu} (F_{\mu\nu}^\alpha - \varepsilon_i^\alpha S_{\mu\nu}) c_{\nu i}^\alpha &= 0 \\ \sum_{\nu} (F_{\mu\nu}^\beta - \varepsilon_i^\beta S_{\mu\nu}) c_{\nu i}^\beta &= 0 \end{aligned} \quad (2.87)$$

onde existem duas matrizes de Fock com elementos dados por

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu}^\alpha &= H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} [P_{\lambda\sigma} (\mu\nu | \lambda\sigma) - P_{\lambda\sigma}^\alpha (\mu\lambda | \nu\sigma)] \\ F_{\mu\nu}^\beta &= H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} [P_{\lambda\sigma} (\mu\nu | \lambda\sigma) - P_{\lambda\sigma}^\beta (\mu\lambda | \nu\sigma)] \end{aligned}$$

Estas são as generalizações das equações de Roothaan, que são resolvidas pelo processo de interação similar ao caso da camada fechada. Dado um valor tentativa inicial para matriz densidade, a primeira aproximação para as duas matrizes de Fock podem ser calculadas. Isto leva a um par de novas matrizes densidade e o processo cíclico pode ser continuado até se alcançar a auto consistência para dentro de uma dada precisão desejada.

### 2.6.3 CONFIGURAÇÃO DE INTERAÇÃO

O método Hartree-Fock produz um conjunto  $\{\chi_i\}$  de  $2K$  orbitais de *spin*. O estado fundamental Hartree-Fock é

$$|\Psi_0\rangle = [(2n)!]^{-1/2} \sum_q (-1)^q P \{ \Psi_1(1)\alpha(1)\Psi_1(2)\beta(2) \dots \Psi_n(2n-1)\alpha(2n-1)\Psi_n(2n)\beta(2n) \}$$

o qual pode ser reescrito em termos de orbitais de *spin* como

$$|\psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\chi_3\dots\chi_a\chi_b\chi_c\dots\chi_N\rangle \quad (2.88)$$

que é a melhor aproximação para o estado fundamental na forma de um único determinante. Entretanto, claramente ele é um dos muitos determinantes que podem ser formados dos orbitais de *spin* com  $2K > N$ . O número de combinações de  $2K$  objetos, tomados  $N$  vezes, é o coeficiente binomial



$$\binom{2K}{N} = \frac{(2K)!}{N!(2K-N)!} \quad (2.89)$$

Este coeficiente pode ser usado para se obter o número de diferentes determinantes que podem ser formados de  $N$  elétrons e  $2K$  orbitais de *spin*, sendo o estado fundamental Hartree-Fock somente um desses. Uma maneira conveniente de descrever estes outros determinantes é considerar o estado fundamental (equação 2.88) Hartree-Fock como sendo um estado de referência e classificar os outros possíveis determinantes como sendo a diferença do estado de referência. Por exemplo, pela determinação de quais orbitais de *spin* ocupados (ou buracos) do conjunto  $\{\chi_a\}$  (na equação 2.88) foram trocados com quais orbitais de *spin* virtuais (ou partículas) do conjunto  $\{\chi_r\}$ . Estes outros determinantes podem considerados como representantes de estados excitados do sistema, ou podem ser usados para descrever mais precisamente o estado fundamental ou estados excitados do sistema.

O determinante de um estado excitado é aquele em que um elétron que está no orbital  $\chi_a$ , pertencente ao estado fundamental Hartree-Fock (equação 2.88), foi promovido para um orbital de spin virtual  $\chi_r$ , como mostrado na Figura 2.11.

$$|\psi_a^r\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_r\chi_b\cdots\chi_N\rangle \quad (2.90)$$

O determinante referente a uma dupla excitação é esquematicamente representada na Figura 2.11. Os elétrons foram excitados do  $\chi_a$  e  $\chi_b$  para os orbitais de *spin*  $\chi_r$  e  $\chi_s$ .

$$|\psi_{ab}^{rs}\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_r\chi_s\cdots\chi_N\rangle \quad (2.91)$$

Todos os  $\binom{2K}{N}$  determinantes podem assim ser classificados como estado fundamental Hartree-Fock ou singleto, duplete, tripleto, quaduplete,...N-pleto estados excitados.

A importância destes determinantes como uma representação aproximada dos verdadeiros estados do sistema diminui à medida que aumentamos o número de determinantes na descrição. Embora os determinantes de estados excitados não sejam uma boa representação dos estados excitados do sistema (pois quando um elétron é excitado ocorre um rearranjo dos níveis energéticos dos estados eletrônicos do antigo estado fundamental), eles são importantes para formar uma base de funções a partir de uma expansão dos estados dos N-elétrons do sistema.

Considerando o uso dos determinantes de estados excitados como uma base de funções, e supondo que temos um conjunto completo de funções  $\{\chi_x\}$ , qualquer função  $\phi(x_i)$  de uma variável pode ser expandida exatamente como

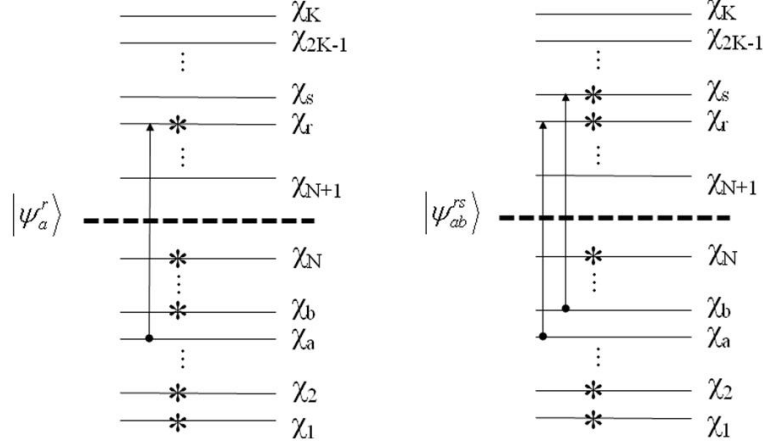


Figura 2.11: Do lado esquerdo mostra-se a representação de um determinante para simples excitação. No lado direito é mostrada a representação de um determinante para dupla excitação.

$$\phi(x_1) = \sum_i a_i \chi_i(x_1) \quad (2.92)$$

onde  $a_i$  é o coeficiente da expansão. É possível expandir uma função de duas variáveis  $\phi(x_1, x_2)$  de maneira análoga. Se assumirmos que a variável  $x_2$  seja mantida constante então, podemos expandir  $\phi(x_1, x_2)$  como

$$\phi(x_1, x_2) = \sum_i a_i(x_2) \chi_i(x_1) \quad (2.93)$$

onde, agora, o coeficiente da expansão é função de  $x_2$ . Visto que  $a_i(x_1)$  é uma função de uma única variável, ela pode ser expandida em um conjunto completo  $\{\chi_i\}$  como

$$a_i(x_2) = \sum_j b_{ij} \chi_j(x_2) \quad (2.94)$$

Substituindo este resultado na Equação 2.93 obtemos

$$\phi(x_1, x_2) = \sum_{ij} b_{ij} \chi_i(x_1) \chi_j(x_2) \quad (2.95)$$

Se impusermos que  $\phi$  deva ser antisimétrica, ou seja:

$$\phi(x_1, x_2) = -\phi(x_2, x_1) \quad (2.96)$$

então  $b_{ij} = -b_{ji}$  e  $b_{ii} = 0$ , ou

$$\phi(x_1, x_2) = \sum_i \sum_{j>i} b_{ij} [\chi_i(x_1) \chi_j(x_2) - \chi_j(x_1) \chi_i(x_2)] = \sum_{i<j} 2^{1/2} b_{ij} |\chi_i \chi_j\rangle \quad (2.97)$$

Assim, uma função antisimétrica de duas variáveis pode ser exatamente expandida em termos de todos determinantes formados de um conjunto completo de funções de uma variável  $\{\chi_i(x)\}$ . Este argumento pode ser facilmente estendido para mais de duas variáveis e assim a função de onda do estado fundamental e dos estados excitados dos N-elétrons do nosso problema podem ser escritos como uma combinação linear de todos possíveis determinantes de Slater de N-elétrons de um conjunto completo de orbitais de spin  $\{\chi_i\}$ .

Visto que todos possíveis determinantes passam a ser descritos por um determinante Hartree-Fock de referência, podemos escrever a função de onda para qualquer estado de um sistema como

$$|\phi\rangle = c_0 |\psi_0\rangle + \sum_{ra} c_a^r |\psi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs} |\psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} c_{abc}^{rst} |\psi_{abc}^{rst}\rangle + \dots \quad (2.98)$$

Pela somatória sobre  $a < b$  entendemos que a somatória é feita sobre todos  $a$ , e sobre todos  $b$  maiores que  $a$ . A somatória sobre  $r < s$  significa que a soma é sobre todos os pares de orbitais virtuais de *spin*. Assim, todas as configurações de dupla excitação estão incluídas na expansão. A situação é análoga para tripla excitação e determinantes com uma quantidade maior de excitações. Deste modo, um conjunto infinito de determinantes de N-elétrons,  $\{|\psi_i\rangle\} = \{|\psi_0\rangle, |\psi_a^r\rangle, |\psi_{ab}^{rs}\rangle, \dots\}$ , é um conjunto completo para expansão de qualquer função de onda de N-elétrons. A energia exata do estado fundamental e de estados excitados do sistema são autovalores da matriz do hamiltoniano formado pelo conjunto completo  $\{|\psi_i\rangle\}$ . Uma vez que todos  $|\psi_i\rangle$  podem ser definidos por uma “configuração” específica dos orbitais de *spin*, este procedimento é chamado de *configuração de interação* (CI). O menor autovalor da matriz do hamiltoniana, denotado por  $\epsilon_0$ , é o estado fundamental, não relativístico, para um sistema na aproximação de Born-Oppenheimer. A diferença entre a energia exata  $\epsilon_0$ , e a energia no limite Hartree-Fock,  $E_0$ , é chamada de *energia de correlação* e é dada por:

$$E_{corr} = \epsilon_0 - E_0 \quad (2.99)$$

Uma vez que, o movimento dos elétrons com spins opostos não estão correlacionado na aproximação Hartree-Fock.

Das considerações gerais feitas até aqui, podemos inferir que um cálculo de interação de configuração envolve basicamente as seguintes etapas:

- Definição da geometria molecular e da base de funções atômicas.

- Cálculo das integrais sobre a base atômica.
- Construção do conjunto de orbitais moleculares.
- Transformação das integrais da base atômica para a base molecular.
- Geração das funções de configuração.
- Construção de todos os elementos de matriz hamiltoniana  $H_{ij}$ .
- Diagonalização da matriz hamiltoniana e cálculo das propriedades eletrônicas.

A simplicidade na formulação e o uso de procedimentos relativamente simples para conduzir os cálculos de modo a gerar resultados com precisão química e de relevância espectroscópica, somada à fácil análise da contribuição dos termos mais importantes da função de onda, são características do método de interação de configuração que, combinadas com velocidade de processamento e capacidade de armazenamento em disco, cada vez mais crescentes, continuam ainda a fazer desta metodologia uma ferramenta de grande potencial.

O cálculo em nível Hartree-Fock será a fundamentação teórica para os cálculos realizados nesta tese. Existem outros métodos mais precisos, porém, o custo computacional é muito alto para obtenção das informações que buscamos. A metodologia CI será utilizada em cálculos de absorção óptica UV-vis mais adiante.

A seguir, apresentamos uma breve discussão sobre os modelos semi-empíricos que são utilizados nos cálculos da otimização da geometria das moléculas. Utilizamos modelos semi-empíricos, pois, um cálculo *Hartree-Fock ab initio* torna o problema proibitivo em relação ao custo computacional. Veremos que os modelos semi-empíricos realizam aproximações dentro da teoria de Orbital Molecular de modo a tornar os cálculos mais rápidos, podendo produzir resultados comparáveis a cálculos de primeiros princípios (*ab initio*).

## 2.7 MÉTODOS SEMI-EMPÍRICOS

Neste capítulo utilizamos a estrutura desenvolvida no capítulo anterior para uma abordagem mais aproximada. Esta abordagem permite que muitas integrais difíceis de serem calculadas passem a ter seu valor determinado utilizando dados experimentais. Teorias de orbitais moleculares aproximadas são, por natureza, semi-empíricas, e por este motivo não tentam derivar propriedades moleculares diretamente dos princípios da mecânica quântica, mas buscam interpretar correlações dentro de dados experimentais. Antes de descrevermos as aproximações em detalhe, é interessante verificar quais são as condições que devem ser satisfeitas para um tratamento aproximado do orbital molecular:

1. O método deve ser simples o suficiente para possibilitar tratar moléculas grandes sem um excessivo esforço computacional.
2. Ainda que a aproximação tenha sido introduzida, essa não pode ser tão severa a ponto de eliminar qualquer quantidade física fundamental, como forças que determinam a estrutura.
3. A fim de ser útil como um estudo independente, a função de onda aproximada deve ser formulada de forma imparcial, de forma que nenhuma idéia preconcebida, derivada de discussões qualitativas, seja embutida implicitamente.
4. A teoria deve ser desenvolvida de tal modo que os resultados possam ser interpretados em detalhes e usados para abonar ou desabonar hipóteses qualitativas.
5. Finalmente, a teoria deveria ser suficientemente geral levando em conta todos elétrons quimicamente efetivos. Normalmente, isto significa levar em consideração todos elétrons da camada de valência.

Os principais métodos semi-empíricos envolvem dois tipos de aproximação. Na primeira delas os elementos de matriz da hamiltoniana efetiva de 1-elétron (equação 2.29) são dados por valores empíricos ou semi-empíricos, parametrizados, que tentam correlacionar o resultado dos cálculos aos dados experimentais existentes. Na segunda delas, é feita uma aproximação matemática explícita, onde alguns termos relativos às integrais de superposição são desprezados. Essas aproximações são compensadas pela introdução de parâmetros empíricos ajustáveis aos dados experimentais.

As principais diferenças entre os diversos métodos semi-empíricos se encontram nas integrais que são desprezadas na resolução das equações de Hartree-Fock-Roothaan, no conjunto de funções de base empregada e nos parâmetros utilizados. Uma característica comum dos métodos que descreveremos a seguir é que em todos eles as integrais de superposição que envolve dois elétrons em átomos diferentes são desprezadas (ZDO - *Zero Differential Overlap*).

O primeiro método a surgir, o Método de Hückel (apêndice A), despreza completamente as integrais de 2-elétrons. A seguir apareceu o Método de Hückel Estendido, onde alguns efeitos das interações elétron-elétron foram incluídos através de parametrizações e posteriormente, foram desenvolvidos os métodos CNDO (*Complete Neglect Differential Overlap*), INDO (*Intermediate Neglect Differential Overlap*), MINDO (*Modified Intermediate Neglect Differential Overlap*), NDDO (*Neglect Diatomic Differential Overlap*) e MNDO [38] (*Modified Neglect of Differential Overlap*). Uma descrição detalhada de alguns destes métodos é apresentada no apêndice A. Para uma abordagem mais completa de cada método, recomendamos o livro de Pople et al [39]. Na Tabela 2.2 apresentamos, resumidamente, as principais diferenças entre alguns desses métodos semi-empíricos.

Os métodos AM1 [38] (Austin Model 1) e PM3 [38] (Parametric Method 3) são os mais utilizados atualmente. O método AM1 resulta de uma modificação no MNDO onde a função que descreve a repulsão entre caroços atômicos foi alterada e novos parâmetros foram introduzidos. O método PM3 é uma reparametrização do AM1 onde os parâmetros utilizados foram obtidos de um número muito maior e representativo de dados experimentais. É vasta a literatura comparando a eficiência desses dois métodos.

Método	Características	Resultados
ZDO n-Hückel	<p>Conjunto de base somente <math>2p - \pi</math>.</p> <p>A integral de ressonância <math>\beta_{ij}</math> controlado somente pela conectividade.</p> <p>O <i>overlap</i> <math>S_{ij} = 0</math> para todos i,j</p> <p>Não considera efeitos estéricos.</p> <p>Não considera efeitos de troca ou coulombianos.</p>	<p>Propriedades gerais dos MOs-<math>\pi</math></p> <p>Propriedades gerais de simetria dos MOs-<math>\pi</math>.</p> <p>Avaliação qualitativa HOMO-LUMO.</p> <p>Avaliação qualitativa da diferença de energia entre estados de diferentes orbitais ocupados.</p>
Hückel-Estendido EHT	<p>Conjunto de bases de valência s, p e s, p, d.</p> <p>A integral de ressonância <math>\beta_{ij}</math> parametrizado pela distância e pelo overlap diatômico.</p> <p>O <i>overlap</i> <math>S_{ij}</math> considerado explicitamente.</p> <p>Não considera diretamente os efeitos estéricos.</p> <p>Não considera efeitos de troca ou Coulombianos.</p>	<p>propriedades dos MOs-<math>\pi</math> e da simetria geral.</p> <p>Semi qualitativo efeitos da geometria/overlap nas energias do MOs.</p> <p>Estimativa semi qualitativa da separação relativa HOMO-LUMO.</p> <p>Avaliação semi qualitativa da diferença de energia entre estados de diferentes orbitais ocupados.</p>
CNDO(CNDO/1, CNDO/2, CNDO/S)	Função de base STO.	Bons resultados das geometrias otimizadas.

	<p>A integral de ressonância <math>\beta_{ij}</math> parametrizado de maneira similar aos métodos CNDO/1, CNDO/2, CNDO/S.</p> <p>Despreza as integrais de troca.</p> <p>Retém as integrais de 2-elétrons do tipo (mm—nn).</p> <p>Considera uma simetria esférica para os orbitais atômicos.</p> <p>O <i>overlap</i> <math>S_{ij}</math> considerado explicitamente.</p> <p>Integrais de Coulomb parametrizados como uma função do overlap diatômico e da distância, usando outro termo aproximado de Coulomb ou uma função da distância artificial (CNDO/S Mataga integrais), parametrizado para produzir geometrias apropriadas ou energias dos orbitais (<math>\gamma_{ij}</math>).</p> <p>Energias de caroço determinadas usando resultados experimentais do potencial de ionização.</p> <p>Não considera efeitos de correlação.</p>	<p>Não distingue entre estados de diferentes mutiplicidades.</p> <p>Bons resultados do espectro de UV-vis.</p>
<p>INDO (INDO/1, INDO/2, INDO/S)</p>	<p>Função de base STO</p> <p>A integral de ressonância <math>\beta_{ij}</math> parametrizado de maneira similar aos métodos CNDO/1, CNDO/2, CENDO/S.</p> <p>O <i>overlap</i> <math>S_{ij}</math> considerado explicitamente</p>	<p>Bons resultados das geometrias otimizadas.</p> <p>Bons resultados para energia relativa a estados de mesmos orbitais ocupados, mas com diferentes multiplcidades</p> <p>Bons resultados para densidade de spin para moléculas orgânicas simples</p>

	<p>Integrais de Coulomb parametrizados como uma função do overlap diatômico e da distância, usando outro termo aproximado de Coulomb ou uma função da distância artificial (INDO/S Mataga, Ohno-Klopman, Warshol integrais), parametrizado para produzir geometrias apropriadas ou energias dos orbitais (<math>\gamma_{ij}</math>).</p> <p>Energia de caroço determinadas usando resultados experimentais do potencial de ionização.</p> <p>Correlação monoatômica é considerada .</p> <p>Inclui integrais de repulsão de 1-centro entre orbitais atômicos de um mesmo átomo (<math>mn^A ls^A</math>).</p>	Bons resultados do espectro de UV-vis usando Zener ZINDO com o CI.
<p>MINDO - modificação do INDO(MINDO/2, MINDO/2, MINDO/3), NDDO.</p>	<p>Usa um conjunto de parâmetros para avaliar as integrais de 1-centro. Mantém as integrais de 1-centro do INDO. Adiciona algumas integrais de 2-centros.</p> <p>Inclui a direcionabilidade dos orbitais em um mesmo átomo para as integrais de repulsão.</p>	
<p>MNDO - modificação do NDDO (AM1 e PM3).</p>	<p>Ignora somente as integrais de superposição quando os orbitais atômicos estão centrados em átomos diferentes.</p>	Modelos semi-empíricos mais utilizados atualmente.

Tabela 2.2: Métodos Semiempíricos



## Capítulo 3

# CONFORMAÇÃO GEOMÉTRICA

Estudaremos, a seguir, qual a estrutura geométrica mais estável, através de cálculos semi-empíricos utilizando os modelos **PM3** e **AM1** para os vários tamanhos de oligômeros de interesse, nos casos neutro e carregado.

Várias moléculas possuem mais de uma configuração com respeito a maneira que os átomos estão localizados (dispostos) na molécula, a esta variação da configuração dos átomos possuindo a mesma fórmula química chamamos de isomeria. Cada conformação geométrica corresponde a um possível isômero. Por sua vez cada conformação apresentará distâncias e ângulos entre seus átomos constituintes de modo tal que a geometria resultante da molécula possua a menor energia possível para a conformação geométrica de interesse. Desta forma a conformação geométrica e a geometria molecular correspondente à menor energia para os oligômeros de interesse são os pontos de partida para determinar tanto a densidade de estados como as absorções ópticas que serão estudadas nos próximos capítulos.

Nosso estudo se inicia com o monômero di-tiofeno vinileno  $[T(1V)T]$  (Figura 3.1) e o dímero di-tiofeno vinileno  $2[T(1V)T]$  (Figura 3.2) onde o T se refere ao anel de Tiofeno e o V ao grupo vinila entre os anéis. Estamos interessados em determinar as conformações geométricas mais prováveis dos oligômeros. Este monômero será usado sempre como ponto de partida para qualquer estudo realizado nesta tese. Neste capítulo este estudo servirá de base para determinação das conformações geométricas dos outros oligômeros de interesse. Estamos interessados em verificar a possibilidade dos polímeros gerados, assumindo a hipótese dos monômeros apresentarem uma conformação geométrica planar.

Os oligômeros calculados apresentam uma estrutura geométrica da molécula no estado gasoso, diferentemente da estrutura geométrica dos monômeros integrantes de uma cadeia polimérica de grande peso molecular, que apresenta interações com as cadeias vizinhas e sofre efeitos de empacotamento, quando está no estado sólido corroborando com a hipótese de cadeias planares. Pretendemos com este estudo obter a tendência da conformação geométrica dos polímeros com as informações dos cálculos dos oligômeros, gerando uma superfície mul-

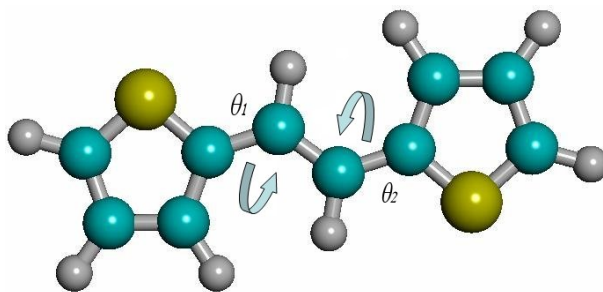


Figura 3.1: Esquema do monômero  $[T(1V)T]$  com ângulo diedral ( $\theta_1 = 0$ ), formado entre o primeiro anel de tiofeno (esquerda) e o grupo vinileno, e o ângulo diedral ( $\theta_2 = 0$ ) formado entre o segundo anel de tiofeno (direita) e o grupo vinileno.

ticonfiguracional onde graficamos o calor de formação em função dos ângulos de rotação ( $\theta_1$  e  $\theta_2$ ), conforme Figura 3.1, obtendo assim, as configurações mais prováveis de serem encontradas no oligômero. Após determinar a configuração geométrica mais estável do monômero, fizemos uma busca da configuração mais estável variando o ângulo diedral  $\theta_3$ , formado entre dois monômeros, conforme Figura 3.2.

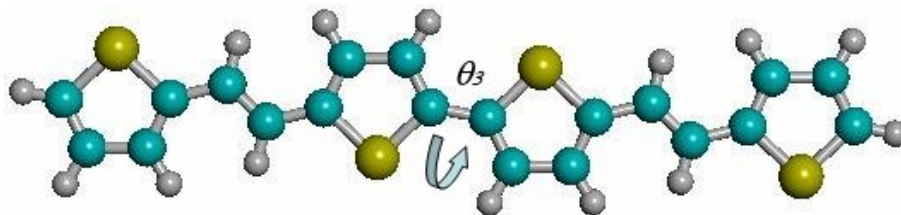


Figura 3.2: Esquema do  $2[T(1V)T]$  com ângulo diedral ( $\theta_3$ ) formado entre monômeros vizinhos, assumindo neste caso o valor  $\theta_3 = 0$  graus.

Considerando que os oligômeros calculados estão no vácuo a uma temperatura de zero Kelvin, não sofrendo interação com o meio, realizamos cálculos de otimização das geometrias com o programa **Hyper Chem** utilizando os modelos semi empíricos **AM1** e **PM3**.

Para calcular a superfície multiconfiguracional, fixamos os ângulos diedrais  $\theta_1$  e  $\theta_2$  deixando o resto da molécula livre para otimizar a geometria e determinarmos o calor de formação da configuração em questão. Para cada conformação geométrica os ângulos  $\theta_1$  e  $\theta_2$  foram rotacionados independentemente, com um passo de 10 graus, percorrendo todos os arranjos angulares possíveis, até totalizar 360 graus.

No caso do  $2[T(1V)T]$  a estrutura inicial está na configuração anti gauche conforme Figura 3.2, e variamos somente variamos o ângulo  $\theta_3$ , com um passo de 10 graus, de 0 a 180 graus, obtendo-se a conformação geométrica mais estável, que por acaso corresponde a conformação

apresentada pela Figura 3.2.

Para determinar a probabilidade das possíveis conformações geométricas, do monômero à temperatura ambiente do monômero, utilizei a distribuição de *Maxwell-Boltzmann* [40] onde a energia total é a soma das energias do Calor de Formação de cada configuração. Para se obter a probabilidade de cada conformação considerei a quantidade de conformeros (monômeros possuindo uma determinada conformação geométrica) existentes à meia altura do respectivo poço de potencial.

$$probabilidade = \frac{\sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}}}{Z} \quad (3.1)$$

Onde  $E_i$  é a energia calculada para cada conformação definida por  $\theta_1$  e  $\theta_2$ ,  $k$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura ambiente (300K) e  $Z$  é a função partição.

Apresentamos abaixo o calor de formação em função da variação dos ângulos diedrais, no caso em que o monômero  $[T(1V)T]$  apresenta uma configuração inicial anti gauche (Figura 3.1).

Os gráficos das Figuras 3.3a e 3.3b, representam uma superfície multiconfiguracional obtida pelo cálculo com o modelo semi-empírico **PM3**. Dos resultados, pode-se notar que a superfície apresenta nove mínimos, sendo que seis deles são meras repetições de uma mesma configuração conformacional.

No gráfico da Figura 3.3a apresentamos a superfície formada pelas diferentes configurações e como o calor de formação varia para cada torção sofrida pelos ângulos diedrais  $\theta_1$  e  $\theta_2$ , conforme Figura 3.1. No gráfico da Figura 3.3b, para uma melhor visualização, desenhamos as curvas de níveis para representar o calor de formação para cada configuração geométrica.

A seguir realizamos o mesmo cálculo utilizando o modelo semi-empírico **AM1**, desta forma no gráfico da Figura 3.4a apresentamos a superfície formada pelas diferentes configurações e como o calor de formação varia para cada torção sofrida pelos ângulos diedrais  $\theta_1$  e  $\theta_2$ , conforme Figura 3.1. Na da Figura 3.4b graficamos as curvas de nível para representar o calor de formação para cada configuração geométrica.

Este cálculo gerou uma superfície multiconfiguracional da geometria do monômero do  $[T(1V)T]$ , calculado com o modelo semi-empírico **AM1**, onde a superfície também apresenta nove mínimos, como no caso do cálculo realizado com o modelo **PM3**, sendo que seis deles são casos repetidos de uma mesma configuração conformacional.

Observe que, apesar dos métodos semi-empíricos empregados na realização dos cálculos serem diferentes e os comprimentos de ligações dos átomos ligados no monômero apresentarem valores diferentes, qualitativamente, as superfícies multiconfiguracionais geradas por ambos modelos são iguais. E a diferença entre o mínimo e o máximo de energia é aproximadamente igual para ambos modelos utilizados no cálculo.

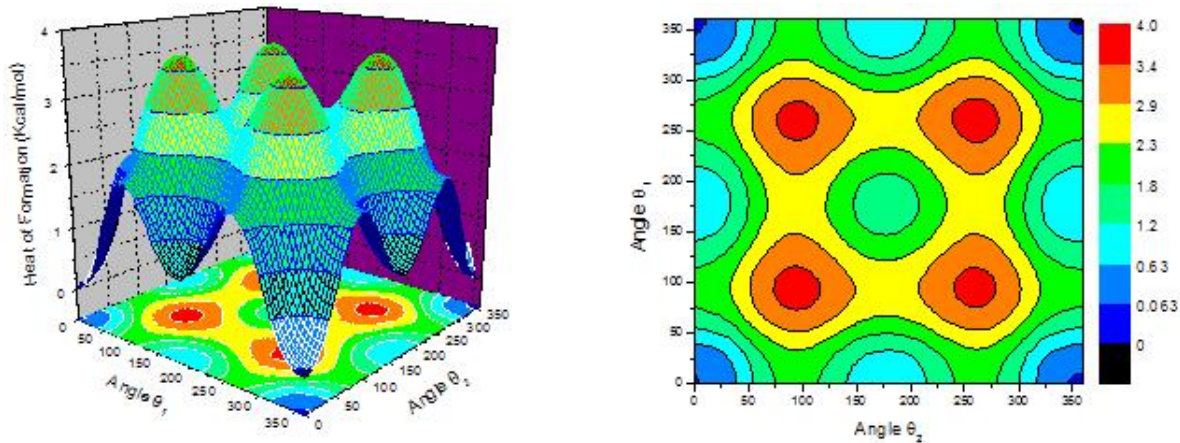


Figura 3.3: (a, b) São apresentadas a superfície multiconformacional e curvas de nível da superfície multiconformacional do monômero  $[T(1V)T]$  respectivamente, calculado através do modelo PM3. O eixo vertical representa a diferença da energia total entre o sistema mais estável e as outras conformações.

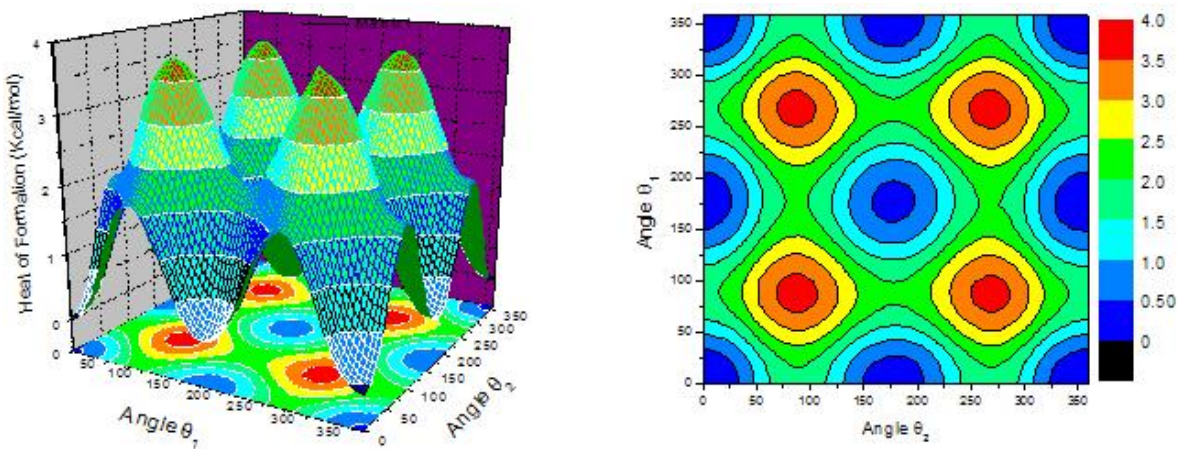


Figura 3.4: (a, b) São apresentadas a superfície multiconformacional e as curvas de nível da superfície multiconformacional do monômero  $[T(1V)T]$  respectivamente, calculado através do modelo **AM1**. O eixo vertical representa a diferença da energia total entre o sistema mais estável e as outras conformações.

Os gráficos acima mostram que existem três configurações geométricas possíveis (Figura 3.3 e Figura 3.4), e utilizando a distribuição estatística de *Maxwell-Boltzmann* calculamos qual delas possui maior probabilidade de ser encontrada.

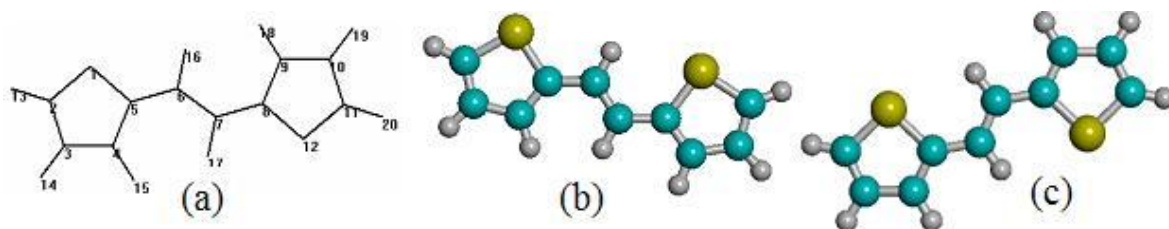


Figura 3.5: Conformação geométrica do  $[T(1V)T]$  para os oligômeros mais estáveis. Em (a) estamos utilizando o esquema de numeração usado para identificar os átomos do monômero no texto.

Os cálculos realizados com o modelo **PM3** mostraram que a configuração da Figura 3.5a, da Figura 3.5b e a da Figura 3.5c possui respectivamente 60%, 25% e 15% de chances de serem encontrada nas respectivas conformações à temperatura ambiente. Para os cálculos realizados como o modelo semi-empírico **AM1**, os resultados sobre a probabilidade de se obter cada configuração geométrica, à temperatura ambiente, foram de 40% para a configuração correspondente a Figura 3.5a, 33% para a configuração em relação à Figura 3.5b e 27% da configuração relacionada à Figura 3.5c.

Na Tabela 4.1, temos informações sobre a estrutura geométrica das configurações de maior probabilidade de serem encontradas, tanto para cálculos semi-empíricos **AM1** como **PM3**. A numeração do monômero faz referência à numeração apresentada no esquema da Figura 3.5(a). Também apresentamos o calor de formação de cada configuração.

Sabendo qual a configuração geométrica mais provável, desejamos descobrir como os monômeros irão se ligar. Então, para o caso do  $2[T(1V)T]$  variamos somente o ângulo  $\theta_3$ , de 0 a 180 graus, sendo que os monômeros escolhidos para construir o dímero foram os monômeros da configuração da Figura 3.5a que apresenta maior probabilidade de ser encontrado à temperatura ambiente. Na Figura 3.6, mostramos a curva da variação do calor de formação em função do ângulo de torção,  $\theta_3$ , calculado através dos modelos semi-empíricos **PM3** e **AM1**. Em ambos cálculos os dois monômeros se encontram inicialmente conectados na configuração *anti-gauche* (simetria de inversão com relação ao centro de simetria do dímero), com  $\theta_3 = 0$  graus (Figura 3.2).

Como se pode observar, os resultados gerados pelo cálculo com o modelo **PM3** apresentam um mínimo próximo de 150 graus enquanto os resultados obtidos pelo modelo **AM1** apresentam um mínimo ao redor de 20 graus. Este comportamento é conhecido na literatura [42, 43], pois sabemos que, enquanto o modelo **AM1** gera uma configuração *anti-gauche* para

TIPO A	$^1S - ^2C$ (Å)	$^2C = ^3C$ (Å)	$^3C - ^4C$ (Å)	$^4C = ^5C$ (Å)	$^1S - ^5C$ (Å)	$^5C - ^6C$ (Å)	$^6C = ^7C$ (Å)	Calor de Formação (Kcal/mol)
<i>PM3</i>	1.7210	1.3665	1.4316	1.3753	1.7454	1.4428	1.3446	78.3668
<i>AM1</i>	1.6659	1.3787	1.4271	1.3865	1.6890	1.4327	1.3475	68.9966
<i>Expt.</i> <sup>a</sup>	1.701	1.351	1.44	1.40	1.701	1.457	1.309	////
	Ângulo 123	Ângulo 234	Ângulo 345	Ângulo 451	Ângulo 512	Ângulo 456	Ângulo 567	Diedros 4567 e 5678
<i>PM3</i>	112, 41	112, 414	112, 615	111, 135	91, 4259	127, 109	123, 129	0 180
<i>AM1</i>	111, 813	111, 682	111, 901	110, 608	93, 9955	128, 138	124, 264	0 180
TIPO B	$^1S - ^2C$ (Å)	$^2C = ^3C$ (Å)	$^3C - ^4C$ (Å)	$^4C = ^5C$ (Å)	$^1S - ^5C$ (Å)	$^5C - ^6C$ (Å)	$^6C = ^7C$ (Å)	Calor de Formação (Kcal/mol)
<i>PM3</i>	1.7214	1.3663	1.4312	1.3762	1.7468	1.4445	1.3437	78.8099
<i>AM1</i>	1.6656	1.3789	1.4262	1.3879	1.6892	1.4335	1.3471	69.3307
	Ângulo 123	Ângulo 234	Ângulo 345	Ângulo 451	Ângulo 512	Ângulo 456	Ângulo 567	Diedros 4567 e 5678
<i>PM3</i>	112, 521	112, 32	112, 712	111, 055	91, 3913	123, 333	123, 726	0 180
<i>AM1</i>	111, 899	111, 614	111, 963	110, 547	93, 9769	124, 732	124, 215	0 180
TIPO C	$^1S - ^2C$ (Å)	$^2C = ^3C$ (Å)	$^3C - ^4C$ (Å)	$^4C = ^5C$ (Å)	$^1S - ^5C$ (Å)	$^5C - ^6C$ (Å)	$^6C = ^7C$ (Å)	Calor de Formação (Kcal/mol)
<i>PM3</i>	1.7207	1.3666	1.4314	1.3754	1.7451	1.4428	1.3442	79.1132
<i>AM1</i>	1.6663	1.3785	1.4272	1.3864	1.6891	1.4322	1.3474	69.1592
	Ângulo 123	Ângulo 234	Ângulo 345	Ângulo 451	Ângulo 512	Ângulo 456	Ângulo 567	Diedros 4567 e 5678
<i>PM3</i>	112, 516	112, 335	112, 713	111, 057	91, 3799	123, 332	123, 684	0 180
<i>AM1</i>	111, 902	111, 613	111, 952	110, 561	93, 972	124, 764	124, 312	0 180

Tabela 3.1: Apresentamos um resumo das geometrias e do calor de formação para as configurações mais prováveis de serem encontrados. Note que a diferença de energia entre os diferentes cálculos semi-empíricos não é significativa.<sup>a</sup>Geometria obtida experimentalmente.

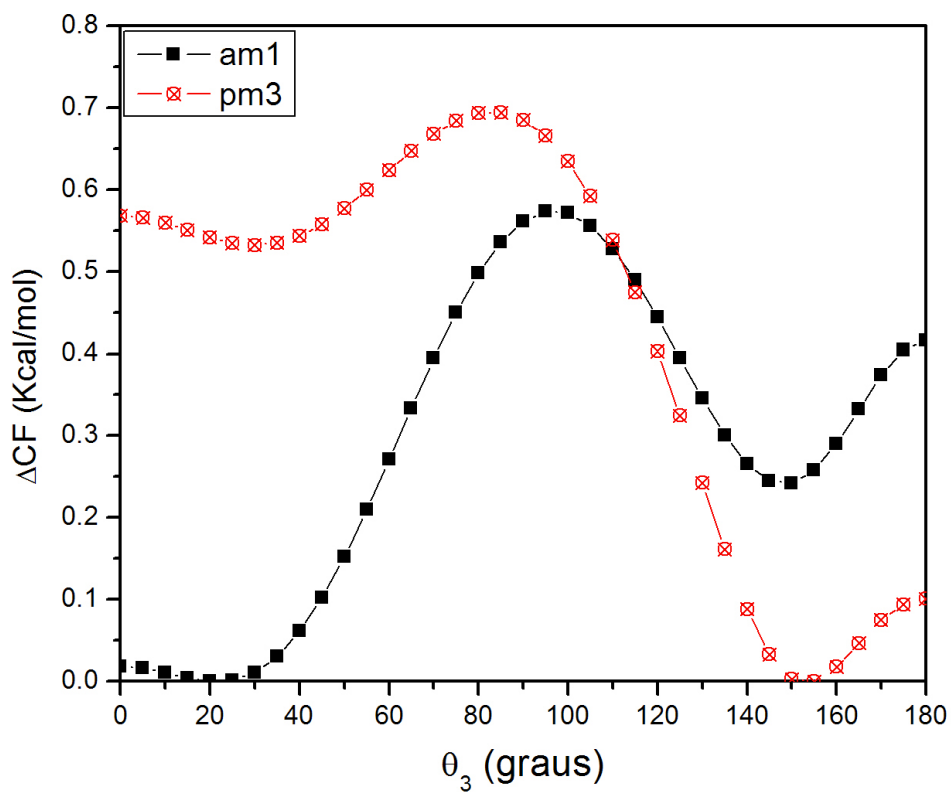


Figura 3.6: Diferença de energia entre o sistema mais estável e as outras conformações como uma função do ângulo de torção  $\theta_3$  foram calculados com os modelos semi-empíricos **AM1** (quadrado) e **PM3** (circulo). Nestes cálculos o ângulo  $\theta_3$  começou a ser variado a partir da conformação anti-planar.

o PT, o modelo **PM3** gera uma configuração *syn-gauche* para o PT. No nosso caso o ângulo que estamos variando,  $\theta_3$ , está entre dois anéis de tiofeno e é natural esperarmos a reprodução dos efeitos verificados para o PT na literatura. Então fazendo uma analogia com o polí-tiofeno esperamos que nosso polímero *poli(1-2di(tienil etileno)vinileno)-P[T(V)T]* apresente uma configuração *anti-gauche*, ou seja, uma repetição da estrutura da Figura 3.2. Como é conhecido na literatura, o fato de polímeros de PT apresentarem uma planaridade devido ao efeito de empacotamento das macromoléculas, acreditamos que o mesmo efeito deva ocorrer para o *P[T(V)T]*, já que sua estrutura oligomérica apresenta uma planaridade maior que o oligômero de tiofeno, pois o grupo vinileno entre os anéis de tiofeno diminui os *efeitos estéricos* entre os átomos.

Como iremos estudar a incorporação de vinilenos entre os anéis de tiofeno, é importante verificar qual estrutura geométrica, formada pela repetição dos vinilenos, é mais estável energeticamente. O vinileno repetido varias vezes irá formar o Poliacetileno (PA) que pode apresentar 3 isômeros o PA (trans-transoide) o PA (cis-transoide) e o PA (trans-cisoide). Abaixo apresentamos o esquema conformacional de cada isômero.

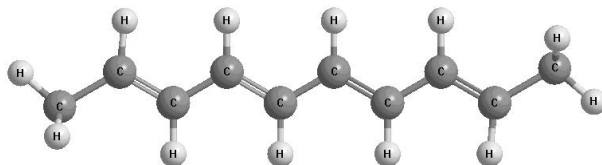


Figura 3.7: Esquema do PA (trans-transoide).

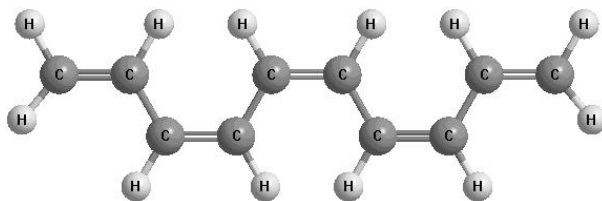


Figura 3.8: Esquema do PA (cis-transoide).

Na Tabela 3.2 apresentamos um detalhamento de alguns resultados obtidos para vários sistemas de interesse, com o objetivo de determinar as estruturas geométricas de equilíbrio. A fim de tornar a tabela mais simples adotamos uma nomenclatura própria. Os monômeros que possuírem os anéis conforme a Figura 3.10 com o átomo de Enxofre orientado para cima no anel de tiofeno, serão rotulados por T (maiúsculo) e os monômeros que apresentarem anéis de tiofeno com os átomos de Enxofre orientados para baixo serão rotulados por t (minúsculo).

Já os monômeros podem se ligar com ângulos de torções variados, e desta forma, também



	Neutro RHF	Carga +2 RHF	Carga -2 RHF	Carga +1 UHF	Carga -1 UHF
	AM1 PM3	AM1 PM3	AM1 PM3	AM1 PM3	AM1 PM3
	C.F. (Kcal/mol)	C.F. (Kcal/mol)	C.F. (Kcal/mol)	C.F. (Kcal/mol)	C.F. (Kcal/mol)
*trans-transoide 8(V)	39,32020	480,39940	///	211,12560	///
trans-cisoide 8(V)	41,60350	491,36220	///	215,85400	///
cis-transoide 8(V)	71,95910	504,92630	///	238,62260	///
*anti-2[t(1V)T]	139,6927 161,9514	529,7335 566,2853	114,2235 115,4809	295,1093 326,3884	85,1256 98,4360
anti-4[t(1V)T]	281,1228 329,1638	646,0269 705,1995	227,0351 249,9877	422,8727 477,6987	210,5570 247,1496
anti-6[t(1V)T]	422,5555 496,3724	784,9624 869,1951	364,1564 411,6728	552,1605 630,1910	339,3809 398,9870
syn-2[T(1V)T]	140,4074 163,0272	530,6323 566,6676	115,2751 118,3451	295,8899 326,6680	84,9822 99,7580
syn-4[T(1V)T]	283,0765 330,9745	648,8442 706,5502	228,8147 254,7915	423,5291 478,0549	216,1324 249,6884
syn-6[T(1V)T]	426,1784 498,9419	789,6734 872,5806	366,9440 418,9754	552,7198 630,9379	339,5150 403,4459
*anti-3[T(1V)]	152,636 174,342	533,759 569,888	119,330 121,168	305,083 335,981	95,285 109,330
syn-3[T(1V)]	152,7438 176,0644	533,7913 570,2207	119,9001 124,1804	305,5775 336,6448	95,4163 111,1069
*1[t(2V)T]	81,7815 92,1530	/// ///	/// ///	/// ///	/// ///
1[T(2V)T]	82,8535 94,0340	/// ///	/// ///	/// ///	/// ///
anti-2[t(2V)T]	165,2569 189,4960	/// ///	/// ///	/// ///	/// ///
syn-2[T(2V)T]	167,4410 189,9830	/// ///	/// ///	/// ///	/// ///
anti-2[T(2V)]	165,6534 189,0333	/// ///	/// ///	/// ///	/// ///
1[tt(1V)T]	398,36750	///	///	///	///
*1[Tt(1V)t]	397,86410	///	///	///	///
1[tt(1V)t]	400,01730	///	///	///	///
1[T(1v)tt]	399,08090	///	///	///	///
syn-2[T(2v)]	136,4247 155,1023	/// ///	/// ///	/// ///	/// ///
anti-2[T(2v)]	136,6719 156,5268	/// ///	/// ///	/// ///	/// ///
*anti-2[T(2V)]	136,1959 153,6379	/// ///	/// ///	/// ///	/// ///

Tabela 3.2: UHF e RHF são, respectivamente, cálculos realizados considerando camada fechada e camada aberta, nos modelos semi-empíricos empregados. C.F. significa Calor de Formação correspondente à conformação molecular estudada.

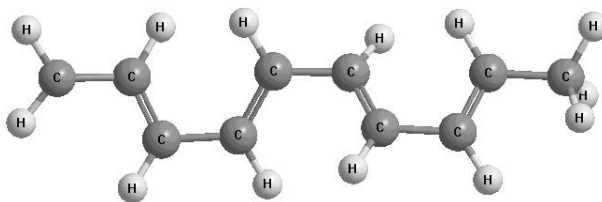


Figura 3.9: Esquema do PA (trans-cisóide).

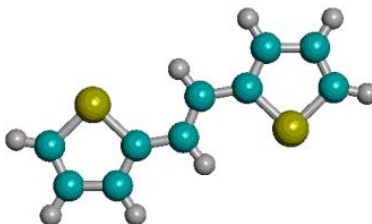


Figura 3.10: O primeiro anel da esquerda para direita, é rotulado como T e o segundo anel como t.

chamamos de *anti-gauche* a configuração dada pela Figura 3.11, significando que ocorreu uma simples repetição de um monômero do lado esquerdo para o lado direito (uma inversão).

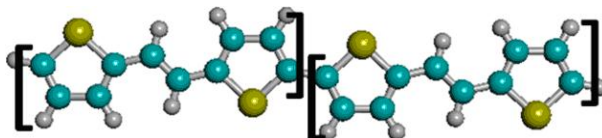


Figura 3.11: Em cada colchete está rerepresentando um monômero, definimos como *anti-gauche* ou abreviadamente de *anti*, a orientação de um monômero em relação ao seu vizinho.

Para o caso da orientação do monômero em relação ao seu vizinho ser uma reflexão, então teremos uma configuração definida como *syn-gauche* que está esquematicamente representada na Figura 3.12.

É importante observar que existe uma diferença entre a maneira com que o grupo vinileno se liga aos anéis de tiofeno no oligômero da Figura 3.5a e com o oligômero da Figura 3.5c. Esta diferença provoca uma maior ou menor aproximação entre o anel de tiofeno e os átomos de Carbono da dupla ligação do vinileno. Sendo assim, rotularemos a configuração do vinileno da Figura 3.5c de (v) e a da Figura 3.5a de (V).

Para exemplificar, utilizando a nomenclatura que introduzimos, o *anti-6[t(2V)T]* pode ser esquematicamente representado na Figura 3.13, onde o monômero representado deve ser montado sempre da esquerda para direita.

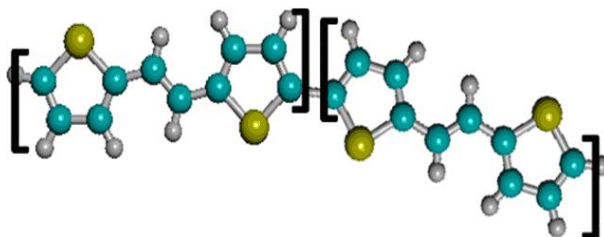


Figura 3.12: Em cada colchete está representado um monômero sendo definida como *syn-gauche* ou abreviadamente de *syn*, a orientação de um monômero em relação ao seu vizinho.

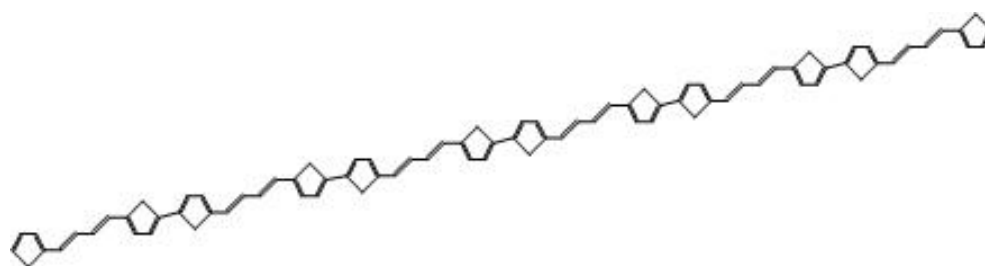


Figura 3.13: No esquema oligomérico observamos que o primeiro anel é t, o grupo vinileno está ligado da forma V, sendo representado por (2V) e o segundo anel é rotulado por T. Os monômeros estão ligados na configuração *anti*, de um monômero para o seu vizinho ocorre uma simples repetição, como se fosse um carimbo.

Na Tabela 3.2 apresentamos os cálculos realizados através de modelos semi-empíricos **AM1** e **PM3** (RHF e UHF) utilizando um algoritmo de gradiente conjugado para minimização de energia, conhecido como Polak-Ribiere.

Nem todas as conformações geométricas seguiram os mesmos passos que adotados para o  $[t(V)T]$ , mas o estudo deste oligômero serviu como ponto de partida para escolha de configurações de outros monômeros similares.

Na Tabela 3.2 realizamos um estudo minucioso do monômero do tipo  $[T(1V)T]$  e  $[t(1V)T]$  e verificamos que o aumento do tamanho da cadeia e a retirada ou acréscimo de carga da mesma, não modificaram a característica conformacional, observada no caso do oligômero neutro. O mesmo aconteceu para o monômero do tipo  $[T(1V)]$  que foi também estudado com a intenção de verificar se ocorria o mesmo comportamento. Apresentamos com **asterisco** as conformações geométricas mais estáveis para cada monômero.

Com este estudo verificamos que, de modo geral, os vinilenos no interior da cadeia apresentaram a conformação geométrica semelhante a do isômero do PA trans-transóide, e que a ligação do grupo vinileno com os anéis, sempre que possível, será do tipo V. No caso dos anéis de tiofeno, estes apresentam uma conformação *anti gauche*  $[tTt]$  quando ligados a anéis vizinhos.

Assim utilizamos este conhecimento adquirido para gerar todos monômeros de interesse para o nosso estudo. E verificamos que a adição e subtração de carga no monômero não modifica a configuração correspondente ao conformero de menor energia do monômero neutro.

## Capítulo 4

# ESTRUTURA ELETRÔNICA DOS COPOLÍMEROS

No capítulo antecessor foram estudadas as conformações geométricas mais estáveis para um conjunto de oligômeros.

Neste capítulo utilizamos as informações do capítulo anterior na construção das cadeias de poliméricas (neutras e carregadas). No entanto, a nomenclatura adotada daqui para frente irá se referir somente ao número e tipo de constituintes dos monômeros, como por exemplo, no caso do  $[T(4V)TT]$  a nomenclatura indica que existem 4 vinilenos que separam 3 anéis de tiofeno, não importando qual sua conformação geométrica, uma vez que ela foi anteriormente obtida.

Com o objetivo de estudar as propriedades da estrutura eletrônica dos copolímeros de interesse, nosso primeiro passo será a determinação de uma célula unitária que servirá de unidade repetidora para construção do copolímero de interesse. Para o cálculo da densidade de estados eletrônicos (DOS) destes copolímeros, inicialmente iremos fazer um estudo de qual modelo e quais aproximações serão as mais convenientes de forma a descrever os resultados da largura do *gap* disponíveis na literatura.

### 4.1 DETERMINAÇÃO DA CÉLULA UNITÁRIA

Até o momento foram determinadas a geometria e a conformação geométrica de uma série de oligômeros. Para determinação da célula unitária nos obtemos através de cálculos semi-empíricos a estrutura geométrica de um oligômero grande o suficiente de maneira a garantir que a região central deste oligômero não sofra influência dos efeitos das pontas da cadeia. O procedimento utilizado para determinar a célula unitária neutra foi o de utilizar vários tamanhos de oligômeros até ser observado que o centro do oligômero não sofresse mudanças em sua estrutura geométrica, ao se aumentar o tamanho do oligômero, garantimos assim que

efeitos devido a influência das pontas da cadeia oligomérica não sejam significativos. Feito isto, temos a informação de qual tamanho oligomérico será utilizado na determinação da célula unitária básica que pode ser imaginada como sendo um bloco, que será repetida várias vezes para construção tanto de copolímeros neutros como copolímeros carregados.

Neste ponto é importante atentar para o fato de que calculamos a estrutura geométrica e eletrônica de uma única cadeia polimérica, isolada, a uma temperatura absoluta de 0 Kelvin.

As interações entre cadeias não estão sendo consideradas explicitamente. Entretanto, como se verificou no capítulo anterior, os anéis de tiofenos apresentam um ângulo de torção entre si devido a efeitos estéricos. Nos cálculos de otimização de geometria as cadeias foram consideradas como planares levando em conta, implicitamente, o efeito de empacotamento entre as cadeias poliméricas, que é maior que o efeito estérico, como verificado experimentalmente para o caso do PT [44].

Com a determinação das geometrias e conformações dos oligômeros neutros temos condição de gerar uma longa cadeia polimérica neutra, repetindo somente a célula unitária que pode ser um monômero, um dímero ou um múltiplo da unidade monomérica quando necessário.

Para o caso de uma cadeia polimérica que possua defeitos conformacionais em sua estrutura é preciso determinar células unitárias que descrevam estes defeitos. Para gerar o defeito conformacional, cargas são extraídas ou adicionadas na cadeia oligomérica, de forma a produzir defeitos conformacionais do tipo Pólarons ou Bipólarons. Estas células também podem apresentar tamanhos variados, que serão determinados: (i) pela extensão da distribuição da carga líquida nos oligômeros, (ii) através do padrão de alternância das ligações entre os átomos de carbono do oligômero em questão, (iii) pela comparação da variação do comprimento de ligação entre os átomos de um oligômero neutro e os respectivos átomos do oligômero carregado.

A combinação destas informações determinou o procedimento adotado para determinar o tamanho do defeito conformacional a ser utilizado.

O padrão de alternância de ligação está ligado ao quanto as ligações se modificam quando a cadeia apresenta um tipo de defeito conformacional (pólaron ou bipólaron) sendo que o padrão de alternância de ligações C-C (Figura 4.1) é definido como:

$$\Delta r_i = (-1)^i (r_{i,i+1} - r_{i-1,i}) \quad (4.1)$$

Por exemplo, na Figura 4.1 os padrões de alternâncias de ligação para os oligômeros  $6[T(2V)T]$  neutro e com cargas  $+1$ ,  $-1$ ,  $+2$  e  $-2$  elétrons calculadas através do modelo **AM1** são apresentadas.

Neste padrão de alternância de ligação observamos que no centro da cadeia temos uma região na qual a deformação foi intensa, provocada pela retirada ou acréscimo de elétrons na

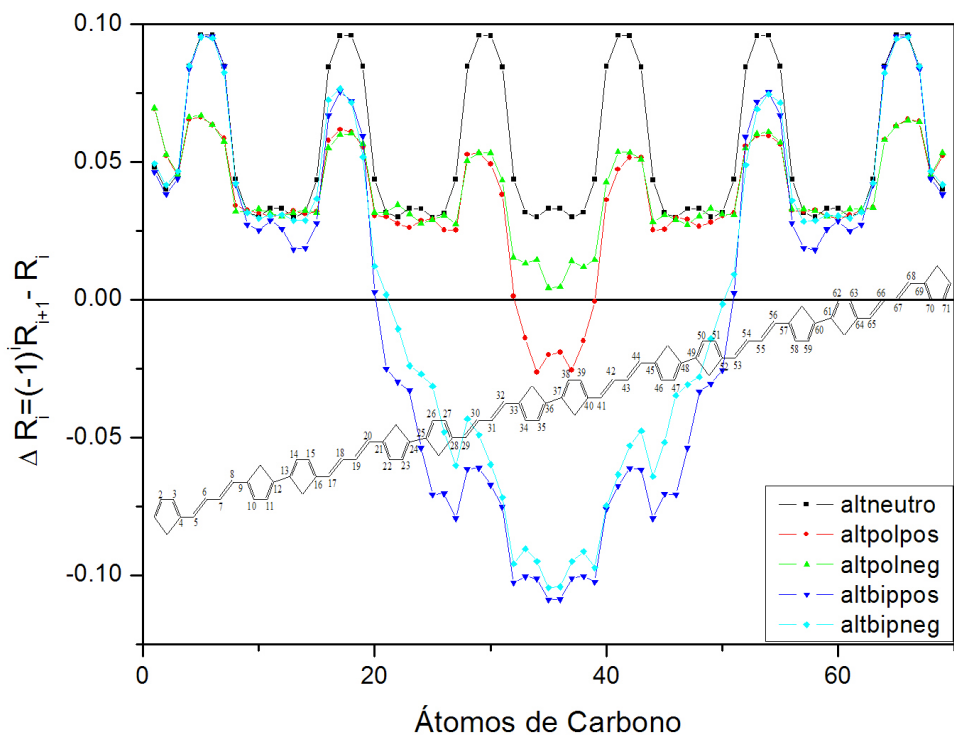


Figura 4.1: Padrão de alternância de ligações C-C do oligômero 6[T2VT] otimizados pelo modelo AM1. Na legenda temos altneutro, altpolpos, altpolneg, altbippos e altbipneg que corresponde ao padrão de alternância do oligômero sem carga, com carga +1, com carga -1, com carga +2 e com carga -2 respectivamente..

cadeia oligomérica, gerando assim, defeitos conformacionais que provocaram uma mudança de caráter de aromático para quinóide nos anéis centrais do oligômero.

Já na Figura 4.2 aumentamos o tamanho do oligômero, e o padrão da alternância de ligação para o oligômero  $7[T(2V)T]$  foi obtido para o oligômero contendo cargas de  $+/- 2$  elétrons.

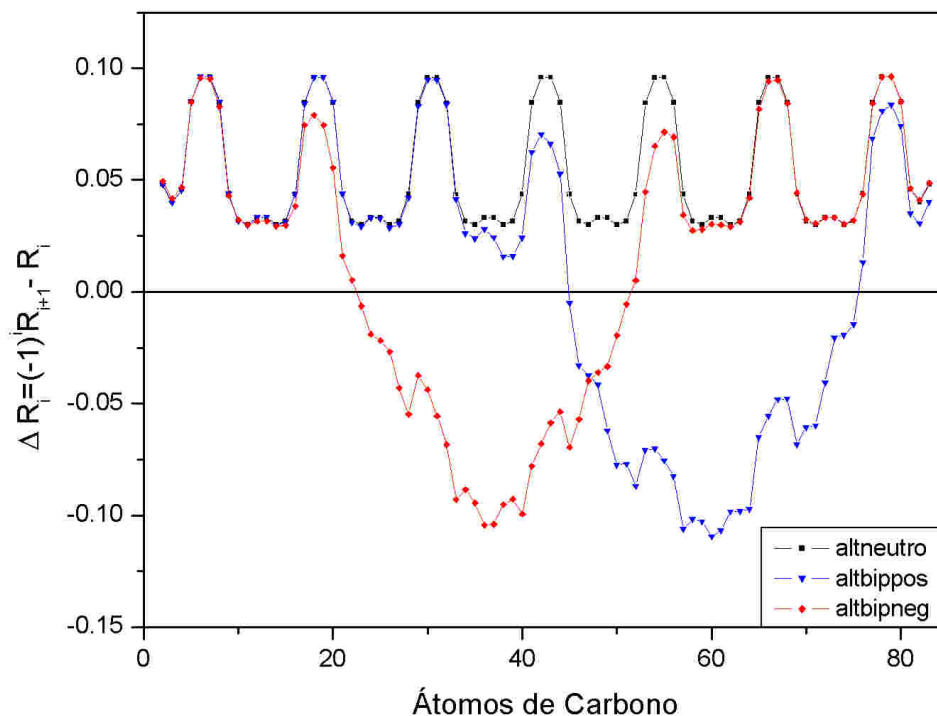


Figura 4.2: Padrão de alternância de ligações C-C do oligômero  $7[T(2V)T]$  otimizados pelo modelo AM1. Na legenda temos altneutro, altbippos e altbipneg que corresponde ao padrão de alternância do oligômero sem carga, com carga  $+2$  e com carga  $-2$  respectivamente.

Note que para o  $6[T(2V)T]$  a maior variação no padrão da alternância de ligação se dá no centro do oligômero, visto que não existe razão para que a deformação ocorra em outra região, devido à simetria do oligômero. Já para o  $7[T(2V)T]$  a maior variação no padrão da alternância não se localiza no centro do oligômero. Para o bipólaron positivo a alternância fica deslocada para a parte final do oligômero (direita), enquanto que para o bipólaron negativo, a alternância fica deslocada para parte inicial do oligômero (à esquerda).

Isto ocorre devido ao fato da maior quantidade de carga se localizar nos anéis de tiofeno, como podemos verificar no oligômero  $6[T(2V)T]$  da Figura 4.3, e no caso do  $7[T(2V)T]$  o



centro do oligômero é um grupo vinil (2V) e isto faz com que a carga se desloque ou para direita ou para esquerda aleatoriamente, conforme apresentado na Figura 4.2.

Na Figura 4.3 apresentamos a carga líquida distribuída no oligômero  $6[T(2V)T]$  quando a estrutura geométrica foi otimizada com a retirada de 2 elétrons. Isto significa a formação de um defeito conformacional do tipo bipólaron positivo (carga total  $+2$ ). Neste gráfico diferenciamos os átomos de Carbono dos anéis (T) em relação aos átomos de Carbono dos grupos vinílicos (V) e também apresentamos, separadamente, os átomos de Enxofre (S). Notamos assim que a maior quantidade de carga líquida se localiza nos átomos de Enxofre (S) devido sua maior eletronegatividade. Já para os átomos de Carbono a maior concentração de carga positiva se dá no centro do oligômero.

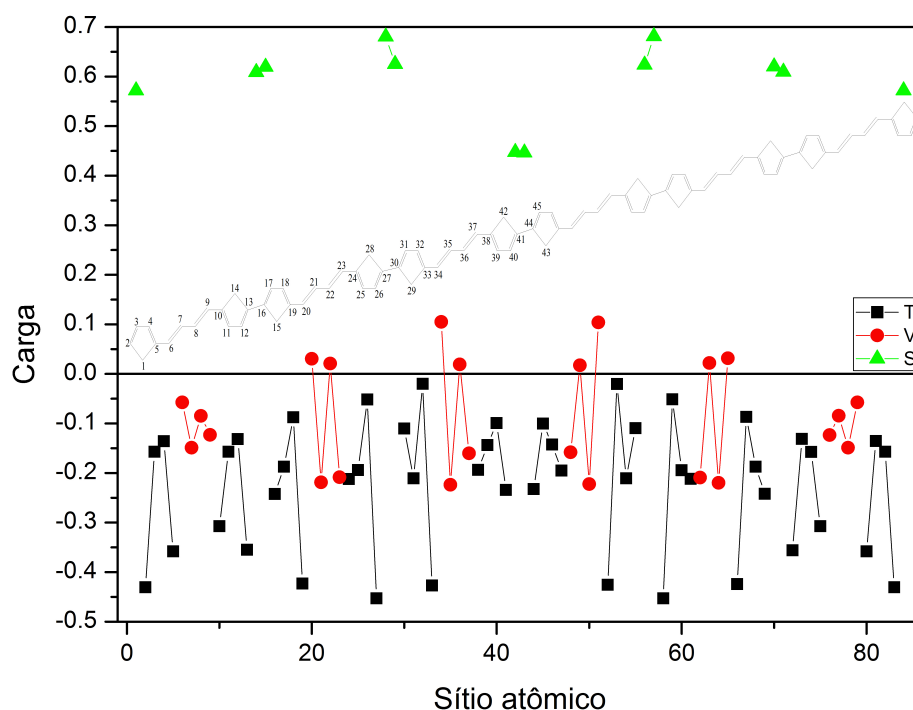


Figura 4.3: Distribuição de carga líquida do oligômero  $6[T(2V)T]$  descrevendo um bipólaron positivo. No gráfico separamos a carga dos Carbonos dos anéis (T), a carga dos Carbonos do grupo vinila (V) e a carga dos átomos de Enxofre (S).

Nos falta analisar a variação do comprimento de ligação onde verificamos que o principal efeito observado no caso de defeitos do tipo bipólaron, foi a mudança de caráter aromático para caráter quinóide. Isto ocorreu devido ao fato das ligações entre os átomos de carbono  $\beta$  e  $\beta$  (Figura 2.4), que no início do processo eram caracterizadas por ligações simples nos anéis

centrais do oligômero, passaram a apresentar uma distância característica de duplas ligações. Isto ocorreu após a retirada de elétrons da estrutura do sistema, provocando uma diminuição da distância entre os átomos ligados. O efeito oposto ocorreu com o comprimento de ligação dos átomos de carbono  $\alpha$  e  $\beta$  dos anéis centrais do oligômero. Eles deixaram de apresentar uma característica de ligação dupla e passaram a apresentar uma característica de ligação simples, conforme Figura 4.4, pois a distância entre os átomos ligados aumenta suficientemente para mudar a conjugação dentro do anel após a retirada de elétrons do sistema, mudando, assim da característica aromática para a quinóide nos anéis centrais do oligômero.

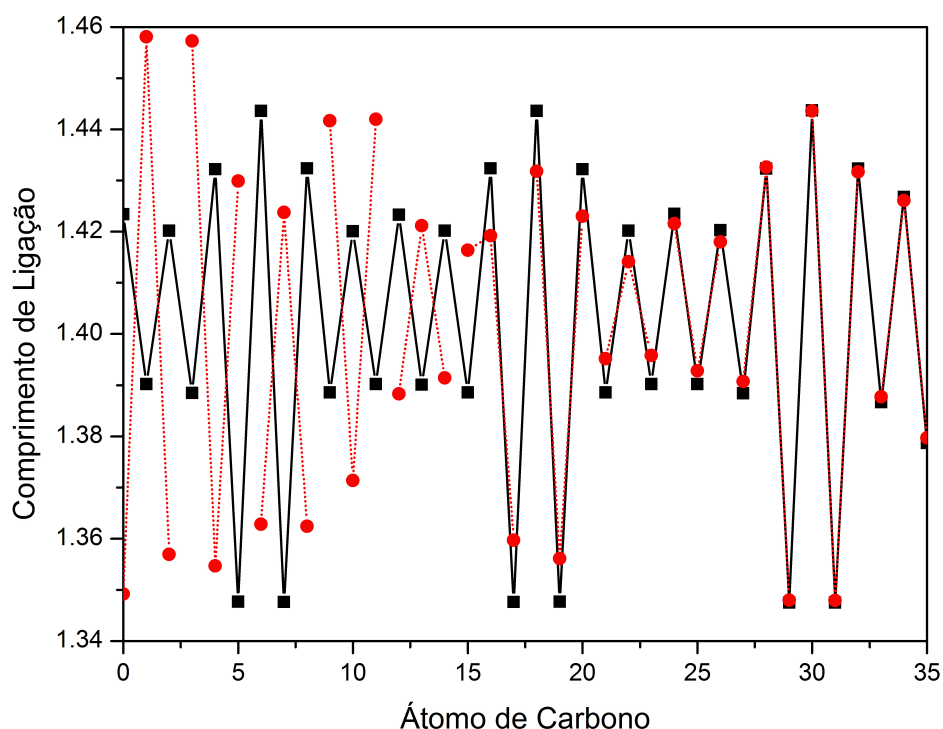


Figura 4.4: Comprimento C-C de ligação (em Å) otimizado pelo modelo **AM1** para metade de 6-monômero neutros (quadrados cheios) e duplamente oxidado (círculos cheios) do  $[T(2V)T]$ . A ligação número 1 fica situada no meio do caminho dos átomos carbono-carbono enquanto a ligação 35 se localiza no final da cadeia.

É ilustrada na Figura 4.4 a amplitude das modificações estruturais que progressivamente diminuem do centro para o final do oligômero, no  $6[T(2V)T]$ . Neste caso, as cargas positivas são simetricamente distribuídas com respeito ao centro do oligômero, isto é, ao redor dos dois monômeros centrais ligados (oligômero constituído por seis monômeros).

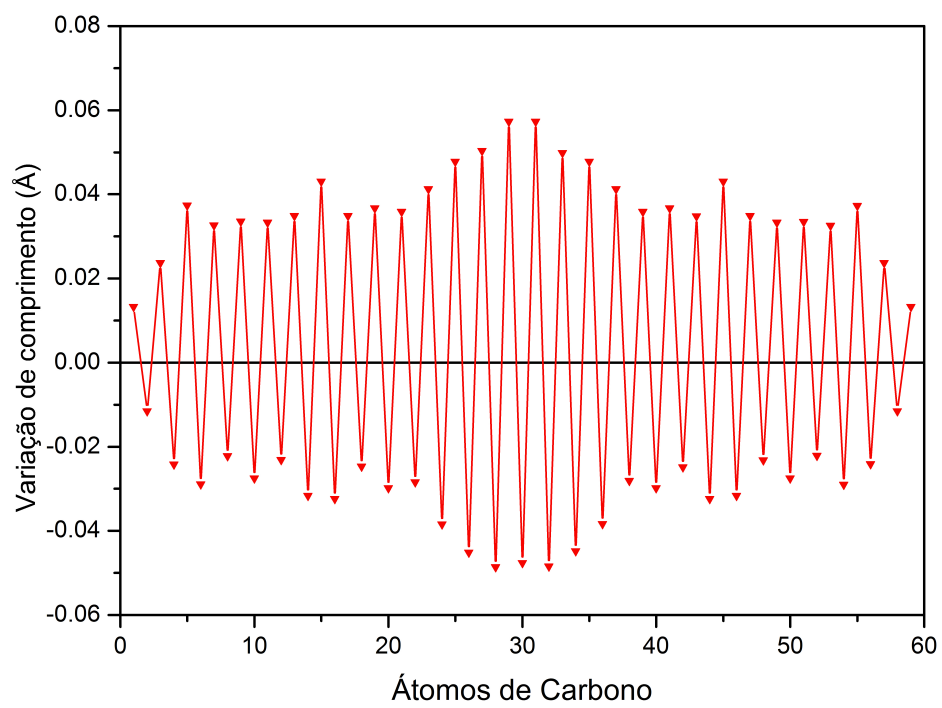


Figura 4.5: Representamos a diferença entre o comprimento de ligação entre Carbonos da estrutura neutra do 6[T(V)T] e o comprimento de ligação entre Carbonos, da estrutura carregada, para cada sítio atômico de Carbono.

No gráfico da Figura 4.5 mostramos o  $6[T(V)T]$ , otimizado através do modelo **PM3**, onde a maior variação do comprimento de ligação entre os átomos de carbonos, no caso carregado, em relação aos mesmos átomos no caso neutro, está localizada na região central da cadeia oligomérica.

Resumindo, para o oligômero neutro suficientemente grande, o tamanho da célula unitária neutra é em geral determinado como sendo o monômero ou dímero central conforme a conformação geométrica mais estável para descrever a estrutura neutra. Para a célula carregada é necessária uma análise caso a caso para os polímeros de interesse, com o objetivo de determinar a célula unitária do defeito conformacional, como foi feito, por exemplo, nas Figura 4.1, Figura 4.3, Figura 4.4 e Figura 4.5. Estas células devem conter aproximadamente 70% da carga líquida da cadeia.

## 4.2 ESTRUTURA DE BANDAS E DENSIDADE DE ESTADOS

Com as informações geométricas de cada célula unitária de interesse podemos gerar uma matriz do hamiltoniano monoelétrônico, onde consideramos apenas interações entre átomos ligados, ou seja, estamos na aproximação tipo *tight-binding* onde:

$$H = \sum_i \alpha_i |i\rangle \langle i| + \beta_{i,i\pm 1} |i\rangle \langle i \pm 1| \quad (4.2)$$

Os coeficientes  $\alpha_i$  (integrais de Coulomb) representam a energia efetiva do elétron no estado  $|i\rangle$ , ou seja,  $\alpha_i$  é o elemento da diagonal da matriz que representa a energia efetiva de um elétron ligado no orbital de um dado átomo. Os coeficientes  $\beta_i$  (integrais de ressonância) representam o elemento de matriz da energia de interação entre um átomo no estado  $|i\rangle$  e seu vizinho no estado  $|i + 1\rangle$ . Com o auxílio do Teorema de Bloch podemos obter a estrutura de bandas  $\pi$  para o polímero.

Também, a partir das células unitárias (neutras e carregadas) calculamos a densidade de estados (DOS) para cada macromolécula construída. Para realizar isto, montamos uma cadeia polimérica contendo um número arbitrário de células unitárias, neutras ou carregadas, que podem ser colocadas em qualquer sequência desejada, e então estudamos como os defeitos conformacionais influenciam na estrutura eletrônica. Como esta cadeia polimérica pode ter um número muito grande de átomos (da ordem de 3600 para o nosso caso) a matriz gerada pelo hamiltoniano monoelétrônico (Equação 4.2) pode se tornar excessivamente grande inviabilizando sua inversão para se obter os auto-valores e calcular a densidade de estados. Sendo assim, utilizamos a técnica de Contagem de Fatores Negativos (NFC).

Esta Técnica foi desenvolvida por Dean [45] quando estudava propriedades vibracionais de

ligas metálicas em uma dimensão e que, mais tarde, foi estendida ao estudo de propriedades eletrônicas. Assim, a NFC (olhe no apêndice B) nos permite determinar os autovalores do hamiltoniano (Equação 4.2) correspondente ao sistema polimérico desejado. Variando  $\lambda$  (autovalor) com um passo de 0.015 eV sobre todo o espectro de energia de interesse determinamos a DOS a partir da Matriz correspondente ao hamiltoniano, através de um algoritmo que evita a diagonalização de matrizes simétricas reais de dimensões muito grandes, o que resulta em um baixo custo computacional.

Trabalhos anteriores [46, 47] mostram que, quando temos uma distribuição aleatória com segregação de defeitos conformacionais, os estados de defeitos gerados no interior do *gap* podem gerar uma banda de defeitos, provocando um desaparecimento do *gap* produzindo, assim, uma transição semicondutor-metal.

Sabendo a geometria de uma célula unitária neutra obtida através dos modelos **AM1** e **PM3**, podemos, em seguida, determinar o valor de  $(\alpha_i)$  e de  $(\beta_{i,i+1})$  para então obter a estrutura de bandas e a densidade de estados.

Desta forma, iremos a seguir de forma gradativa de complexibilidade, propor uma série de modelos e parametrizações com o intuito de descrever a largura do *gap* para os polímeros de interesse. Este estudo mostrou qual modelo foi mais eficaz na descrição dos dados experimentais, de maneira a permitir calcular com confiabilidade a largura de *gaps* de copolímeros ainda não sintetizados.

Realizamos, primeiramente, um cálculo tipo Hückel, utilizando a parametrização de Clementi, onde o hamiltoniano considerado é dado pela Equação 4.2, sendo que  $\alpha_i$  são as energias efetivas dos átomos nos seus próprios sítios, e esta energia corresponde ao potencial de ionização obtido experimentalmente. Já os  $\beta_{i,i+1}$  são as integrais de ressonância entre átomos localizados em sítios diferentes, e estas integrais são parametrizadas da Equação 4.3 proposta por Clementi:

$$\beta_{i,j} = k \left( \frac{\alpha_i + \alpha_j}{2} \right) S_{ij} \quad (4.3)$$

Onde, os  $\alpha_i$ 's são os potenciais de ionização de cada átomo,  $k$  é um parâmetro de ajuste, cujo valor geralmente adotado é 1.75 e  $S_{ij}$  é o valor da integral de sobreposição (*overlap*) [49] das funções de ondas atômicas dos orbitais  $2p_z$  ( $\pi$ ) entre átomos vizinhos. Na determinação de um hamiltoniano do tipo Hückel Simples (HS) o *overlap*  $S_{ij}$  considera somente os átomos ligados, produzindo uma matriz diagonal, onde  $S_{ii} = 1$  e  $S_{ij} = 0$ . Já no caso de um cálculo tipo Hückel Estendido (modelo EHT) a integral de sobreposição entre os orbitais  $i$  e  $j$  centrados em átomos vizinhos, é calculada usando orbitais do tipo Slater [50], este cálculo foi realizado através de um código em linguagem *FORTRAN* desenvolvido por nosso grupo de pesquisa. Para dois orbitais  $2p_z$  de carbono, o resultado do cálculo de  $S_{ij}$  pode ser escrito como um

polinômio em função da distância interatômica ( $R$ ) para o cálculo dos elementos não-diagonais do Hamiltoniano [51]:

$$P = (\xi/a_H) \quad (4.4)$$

$$S = \exp(-P)(1 + P + 0.4P^2 + P^3/15) \quad (4.5)$$

Onde nas Equações 4.6 e 4.7, o  $\xi$  é o coeficiente de Slater e  $a_H$  é o raio de Bohr [52]. Sendo assim matriz *overlap* é calculada, resultando em uma matriz não diagonal, onde se considera o overlap entre todos os átomos.

Desta forma, calculamos a estrutura de bandas para os orbitais  $\pi$  do polímero  $[T(1V)T]$  neutro, utilizando um modelo tipo Hückel Simples, usando  $k = 1.75$  da parametrização de Clementi obtemos o gráfico da Figura 4.6.

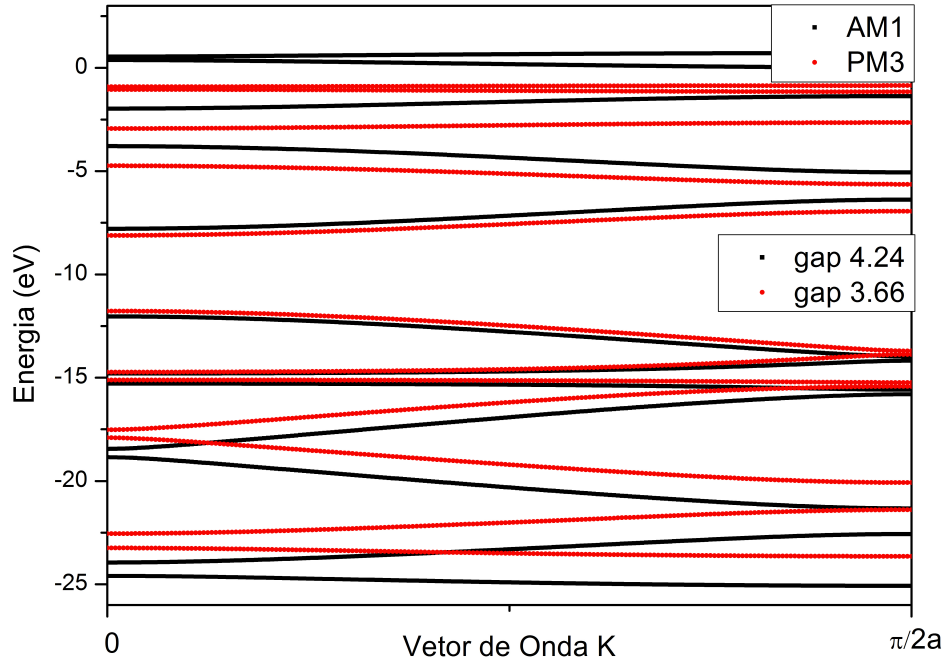


Figura 4.6: Gráfico da estrutura de bandas  $\pi$  do  $[T(V)T]$  neutro, obtido através do Modelo tipo Hückel Simples, com  $k = 1.75$  e geometria calculada através dos modelos **PM3** (vermelho) e **AM1** (preto).

Observe que o valores do *gap* são superestimados para estruturas geométricas otimizadas

pelos modelos **AM1** e **PM3**, uma vez que o *gap* obtido experimentalmente é de 1.9 eV. Outra tentativa de descrever uma estrutura de bandas do  $[T(V)T]$  que reproduzisse o valor experimental para o *gap* de energia foi feita utilizando o modelo tipo Hückel Estendido (EHT) com  $k = 1.75$ , sendo que as geometrias utilizadas foram obtidas através do modelo **PM3**, e o cálculo da estrutura de bandas para os orbitais  $\pi$  produziu um *gap* de energia de 1.2 eV.

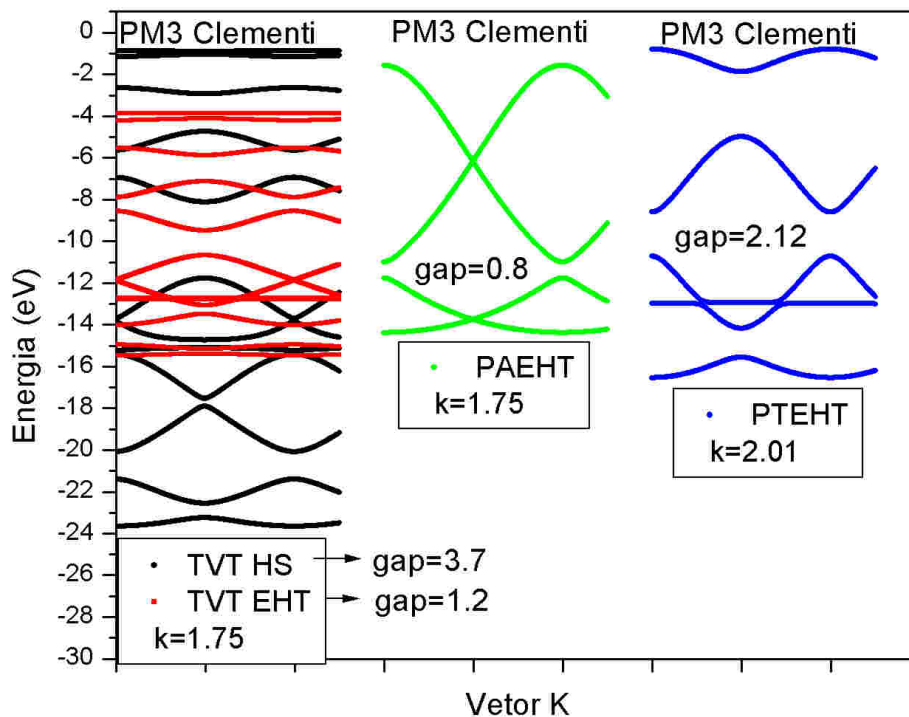


Figura 4.7: Gráficos das estruturas de bandas  $\pi$  do  $[T(V)T]$ , do PA e do PT para vários valores de  $k$  e para modelos diferentes (tipo Hückel Simples e tipo Hückel Estendido). A geometria foi calculada através do modelo **PM3** e o valor do *gap* de energia é apresentado no gráfico.

Na Figura 4.7 nota-se que o cálculo tipo EHT torna o *gap* de energia e a largura das bandas de valência e de condução, menores, quando comparada àquelas obtidas com cálculo tipo Hückel Simples. Para o caso do PA o *gap* de energia calculado é 0.8 eV enquanto que experimentalmente esse valor de *gap* é de aproximadamente 1.5 eV. Como, para o valor proposto de  $k = 1.75$ , os valores experimentais não foram reproduzidos, uma outra tentativa foi modificar o parâmetro  $k$  até se obter o *gap* de energia desejado. O valor  $k = 2.01$  utilizando

o modelo EHT foi o que melhor se ajustou para descrever o valor do *gap* de energia do PT experimental que é 2.1 eV.

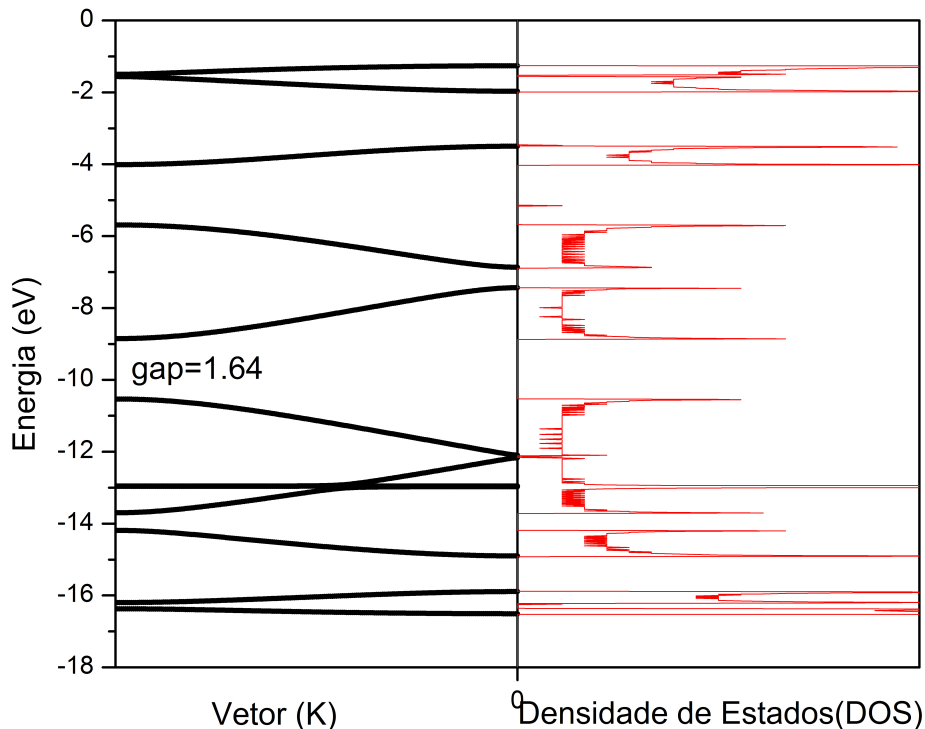


Figura 4.8: Lado esquerdo, gráfico da estrutura de bandas  $\pi$  do  $[T(V)T]$  neutro, obtido através do Modelo tipo Hückel Estendido, com  $k = 2.01$  e geometria calculada através do modelo **PM3**. Lado direito: densidade de estados obtida com a técnica NFC para cadeias com 100 monômeros  $[T(V)T]$ .

Na Figura 4.8 calculamos as estruturas de bandas  $\pi$  e densidade de estados para o  $[T(V)T]$ , usando  $k = 2.01$  que foi otimizado para descrever o PT. Os resultados obtidos mostraram que o (*gap*) corresponde a 1.6 eV para o  $[T(V)T]$ , quando esperávamos obter um *gap* de aproximadamente de 1.9 eV que foi obtido experimentalmente. Também calculamos as densidades de estados para alguns polímeros de interesse e pode-se verificar que à medida que foi aumentado o número de grupos vinila (V), o valor do *gap* de energia tendeu a valores menores que os valores de *gap* de energia do PA que é de aproximadamente 1.5 eV. Desta forma verificamos que, apesar de descrevermos bem o *gap* do PT, o PA tem um *gap* subestimado.

Realizamos os mesmos cálculos com a geometria obtida através do modelo **AM1**, pois



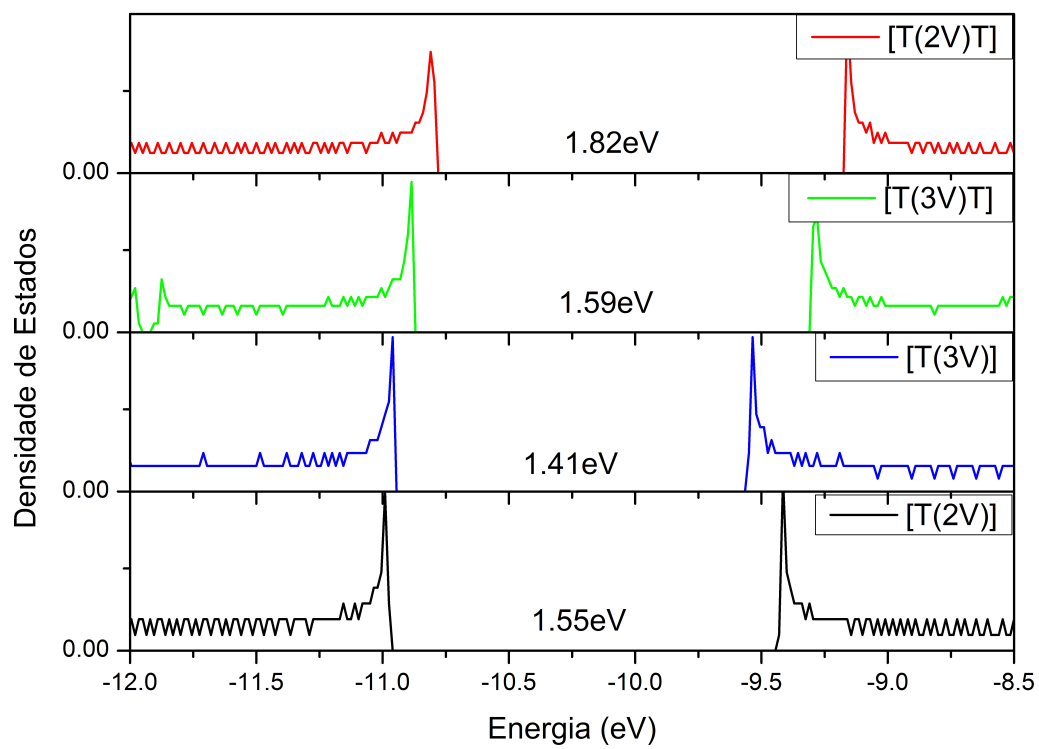


Figura 4.9: Comportamento do *gap* de energia para cada oligômero neutro de interesse.

seu conformero mais estável apresenta uma configuração *anti gauche* que é condizente com os dados experimentais. De modo a simplificar a análise dos resultados obtida com a geometria **AM1**, apresentamos na Tabela 4.1 um resumo de todos os resultados dos diversos cálculos realizados.

	PM3		PM3		PM3	
	EHT		EHT		HS	
	K=1.75		K=2.01		K=1.75	
PT gap	N.C.		2.21 eV	OK	N.C.	
PA gap	0.8 eV	F	N.C.		N.C.	
TVT gap	1.2 eV	F	1.64 eV	F	3.7 eV	F
	AM1		AM1		AM1	
	K=1.75		K=2.01		K=1.75	
PT gap	1.55 eV	F	2.1 eV	OK	N.C.	
PA gap	0.79 eV	F	0.97 eV	F	1.63 eV	OK
TVT gap	N.C.		N.C.		3.65 eV	F

Tabela 4.1: Resultados dos valores dos *gaps* de energia calculados, onde a abreviatura N.C. significa que não foi realizado este cálculo por não haver necessidade, uma vez que, com os resultados obtidos já é possível se tirar uma conclusão. A letra F significa falha na descrição e OK significa que o resultado experimental foi reproduzindo pelo cálculo.

Da análise da Tabela 4.1 concluímos que os valores de parâmetro  $k$  dos cálculos tipo EHT e tipo HS, com geometrias obtidas através dos modelos semi-empíricos **AM1** e **PM3**, *não* conseguem reproduzir os dados experimentais. Observamos também que, cálculos tipo HS apresentam sempre uma largura de banda e um *gap* de energia maiores que os valores obtidos por cálculos tipo EHT.

Visto que, com os modelos tipo HS e tipo EHT, parametrizados por Clementi, não foi possível diminuir satisfatoriamente o erro na descrição da energia do *gap* e da largura da banda de valência, procuramos introduzir, de forma indireta, uma correção sobre as bandas  $\pi$  devido aos orbitais  $\sigma$ . Sendo assim, incorporamos ao hamiltoniano o efeito de compressibilidade dos orbitais  $\pi$  sobre os orbitais  $\sigma$ . Este efeito é modelado por uma função que representa a energia elástica dependendo explicitamente do comprimento de ligação [53]. Então o novo hamiltoniano (Equação 4.6) resulta:

$$H = \sum_i \{ \alpha_i |i\rangle \langle i| + \beta_{i,i\pm 1} |i\rangle \langle i \pm 1| + f(r_{i,i+1}) \} \quad (4.6)$$

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  $\beta$  são calculadas através da relação do tipo Coulson [46] possuindo uma dependência explícita do comprimento de ligação ( $r$ ), dada pela equação 4.7:

$$\beta(r) = -A \exp(-r/B) \quad (4.7)$$

A energia elástica de compressibilidade da ligação  $\sigma$  é representada por uma função que depende do comprimento de ligação entre átomos ligados. Esta função tem o formato da curva de Morse para pequenas perturbações na região do mínimo de energia, ou seja, em torno da distância  $r_o$  padrão, representada pela equação 4.8 apresentada abaixo:

$$f(r) = C\beta(r)(r - r_o + B) \quad (4.8)$$

onde,  $r$  é a distância entre dois átomos ligados na cadeia.  $A$ ,  $B$ , e  $C$  são parâmetros de ajuste a serem determinados, e  $r_o$  é o comprimento padrão da ligação  $\sigma$  entre os orbitais sp.

Os parâmetros  $A$  e  $B$  determinam as integrais de ressonância através da relação do tipo Coulson e  $C$  determina a função que modela a energia elástica de compressibilidade da ligação  $\sigma$ . Desta forma, fizemos um estudo de quais parâmetros eram os mais apropriados para descrever o *gap* dos polímeros de interesse. Para determinação destes parâmetros foi feito uma varredura onde se obteve o conjunto de parâmetros que são apresentados a seguir:

$$A=123,6 \text{ eV}, B=0,3776 \text{ \AA}, C=7,814 \text{ \AA}^{-1} \text{ e } r_o = 1,557 \text{ \AA}.$$

No entanto, visto que as integrais de ressonância da relação do tipo Coulson e a função da energia elástica de compressibilidade da ligação  $\sigma$  são dependentes da distância entre átomos ligados, utilizamos as distâncias obtidas através dos cálculos semi-empíricos **AM1** como ponto de partida para otimização dos comprimentos de ligação entre os átomos ligados.

Os valores dos comprimentos de ligações otimizados onde a compressibilidade foi considerada são apresentadas na Tabela 5.2.

Os resultados (Figura 4.10) obtidos pela incorporação da compressibilidade no hamiltoniano estavam em bom acordo com os resultados experimentais.

Porém, este método calcula somente a distância de ligação entre os átomos ligados, não produzindo informações quanto ao ângulo de ligação e ao ângulo diedral entre os átomos e para os cálculos futuros de absorção óptica necessitaremos de uma geometria detalhada e de informações não oferecidas por este método. Mesmo assim, realizamos uma tentativa de cálculo de absorção óptica utilizando os comprimentos da ligação entre os átomos, fornecidos pelo cálculo de compressibilidade, o restante das informações geométricas como por exemplo, ângulos entre átomos e ângulos diedrais, foram obtidas da estrutura geométrica otimizada através de um cálculo semi-empírico **AM1**. Os resultados obtidos foram desastrosos.

Átomos Ligados	Comprimento de Ligação
$^1S - ^2C$	1.7215 (Å)
$^2C = ^3C$	1.3497 (Å)
$^3C - ^4C$	1.4399 (Å)
$^4C = ^5C$	1.3499 (Å)
$^1S - ^5C$	1.7215 (Å)
$^5C - ^6C$	1.4560 (Å)
$^6C = ^7C$	1.3399 (Å)

Tabela 4.2: Informações sobre o comprimento de ligação para o monômero  $[T(V)T]$  com compressibilidade. A numeração do monômero faz referência à numeração apresentada no esquema da Figura 3.5(a)

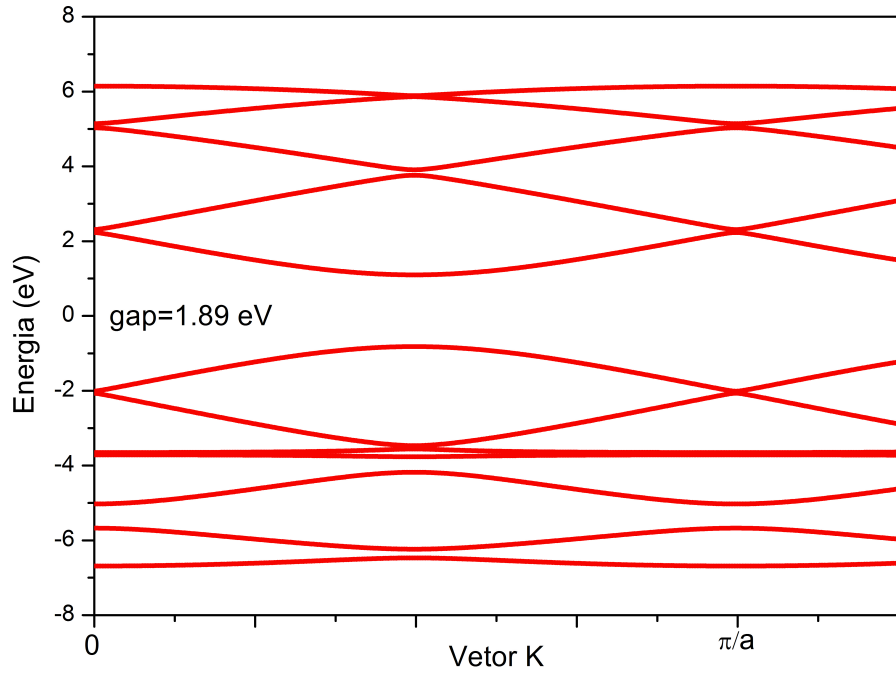


Figura 4.10: Gráfico da estrutura de bandas do  $[T(V)T]$  neutro com compressibilidade.

Desta forma, uma maneira de contornar o problema foi procurar uma parametrização de forma que as integrais de ressonância e de energia efetiva fossem capazes de reproduzir convenientemente os resultados experimentais [47, 60] e os valores assintóticos para o *gap* de energia do PT e do PA, assim como a energia correspondente aos estados de defeitos dos polímeros quando submetidos a baixa percentagem de dopagem.

A parametrização que melhor ajustou-se na descrição dos polímeros foi proposta por Sung et al. [55] onde considera a interação de diferentes heteroátomos (O, S, F e N) com os átomos de Carbonos  $\beta$  dos anéis heterocíclicos. Nesta parametrização Sung estudou et al. como o comprimento de ligação entre os Carbonos  $\beta$ - $\beta$  e  $\alpha$ - $\beta$  variavam com a incorporação dos heteroátomos nos anéis, com o objetivo de descrever a energia do *gap* para diferentes polímeros. Sung et al. propõem a equação (Equação 4.9) para determinar o valor das integrais de ressonância ( $\beta_{i,i+1}$ ) mantendo as integrais de auto energia ( $\alpha_i$ ) com valores correspondentes ao potencial de ionização, como em outras parametrizações semi empíricas.

$$\beta_{ij} = k_1 (\alpha_i + \alpha_j) \exp(-k_2 R_{ij}) S_{ij} \quad (4.9)$$

Nesta parametrização foram proposto três novos parâmetros  $k_1$ ,  $k_2$  e  $\xi$ , onde  $k_1 = 1.41$ ,  $k_2 = 0.13 \text{ \AA}^{-1}$  e  $\xi$  é o expoente do orbital atômico correspondente ao heteroátomo que produz o *overlap* entre o heteroátomo e os átomos vizinhos, cujos valores otimizados por Sung et. al. são  $\xi_C = 1.625 \text{ au.}$ ,  $\xi_O = 1.975 \text{ au.}$ ,  $\xi_S = 2.117 \text{ au.}$

Assim as geometrias das células básicas (neutras e carregadas) obtidas por cálculos semi-empíricos são utilizadas para, através de um programa escrito por nós, calcularmos o *overlap* entre os átomos  $i$  e  $j$ , separados por uma distância  $R_{ij}$  e, conseqüentemente, os valores das integrais de ressonância. Com os valores das integrais de ressonância e dos potenciais de ionização de cada átomo, pode-se construir a matriz correspondente ao hamiltoniano do sistema desejado. E com o uso da técnica NFC calculamos a densidade de estados (DOS) para os polímeros de interesse.

Definimos que um tamanho razoável para uma cadeia polimérica unidimensional deveria conter no mínimo 100 células unitárias. Para o estudo da DOS dos polímeros neutros utilizamos 100 células unitárias neutras. Já para o estudo de como a DOS se comporta quando o polímero é submetido a dopagem, foi utilizada várias proporções de células unitárias neutras e carregadas, de maneira que o tamanho da cadeia fosse determinada pelo sorteio de 100 células unitárias aleatoriamente de forma a possuir uma distribuição desordenada com segregações. Estes cálculos foram realizados adotando as geometrias otimizadas através do modelo **AM1**, empregadas na descrição das células unitárias.

Apresentamos abaixo, na Figura 4.11, a DOS para um polímero neutro onde observamos a variação do *gap* de energia em função da variação do número de vinilenos (V) entre anéis de tiofeno (T). Observe que o número de grupos de vinileno (V) entre os anéis variou de 1 a

6.

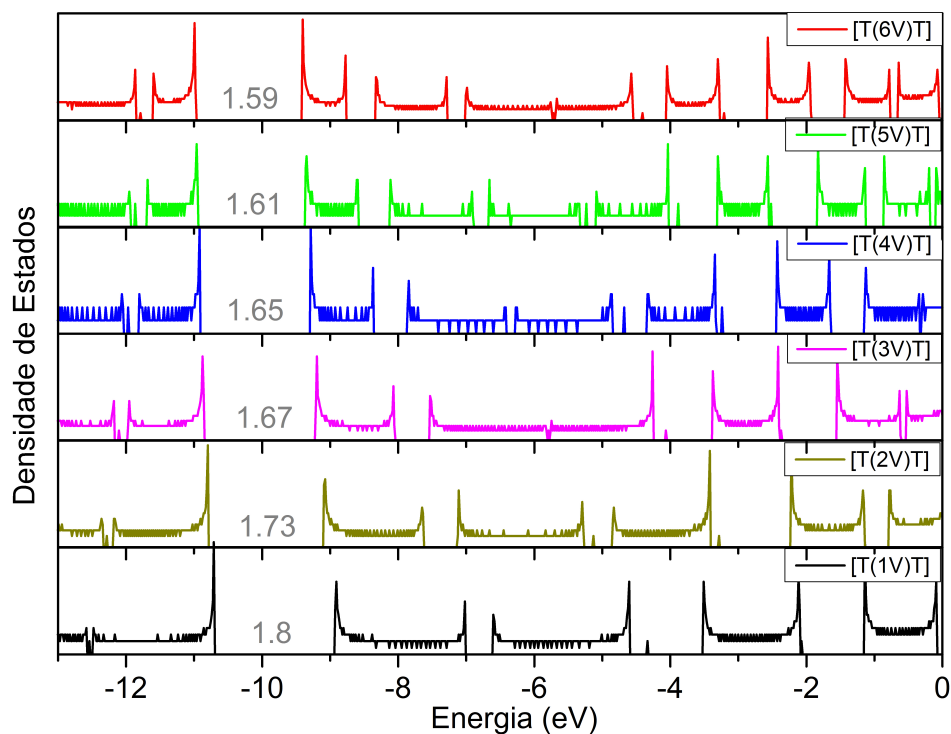


Figura 4.11: Comportamento do *gap* de energia para cada oligômero neutro de interesse. No canto superior direito apresentamos uma legenda que refere-se ao monômero do polímero estudado.

Na Figura 4.12 estudamos a DOS como função da variação de vinilenos (V) que é incorporada entre dois anéis de tiofeno (T). Cada configuração monomérica irá gerar polímeros distintos, sendo que o número de grupos vinilenos (V) entre os anéis variou de 1 até 7 repetições.

Na Figura 4.13 apresentamos de uma forma mais clara a variação dos valores de *gap* da Figura 4.11 e a Figura 4.12. Verificamos que à medida que aumentamos a proporção de grupos vinilenos (V) em relação aos anéis de tiofeno (T) o *gap* de energia tende a diminuir.

Outros arranjos de unidades de tiofeno (T) e vinileno (V) no monômero do polímero foram gerados. Apresentamos na Figura 4.14 a variação do *gap* de energia como função da quantidade de vinilenos (V) entre os anéis de tiofeno (T).

Podemos verificar que à medida que ocorre o aumento do número de vinilenos (V) entre anéis de tiofeno, o *gap* de energia diminui tendendo ao valor do *gap* do PA, o que era esperado. Quando o número de anéis é muito maior que o número de vinilenos (V) o *gap* tende para

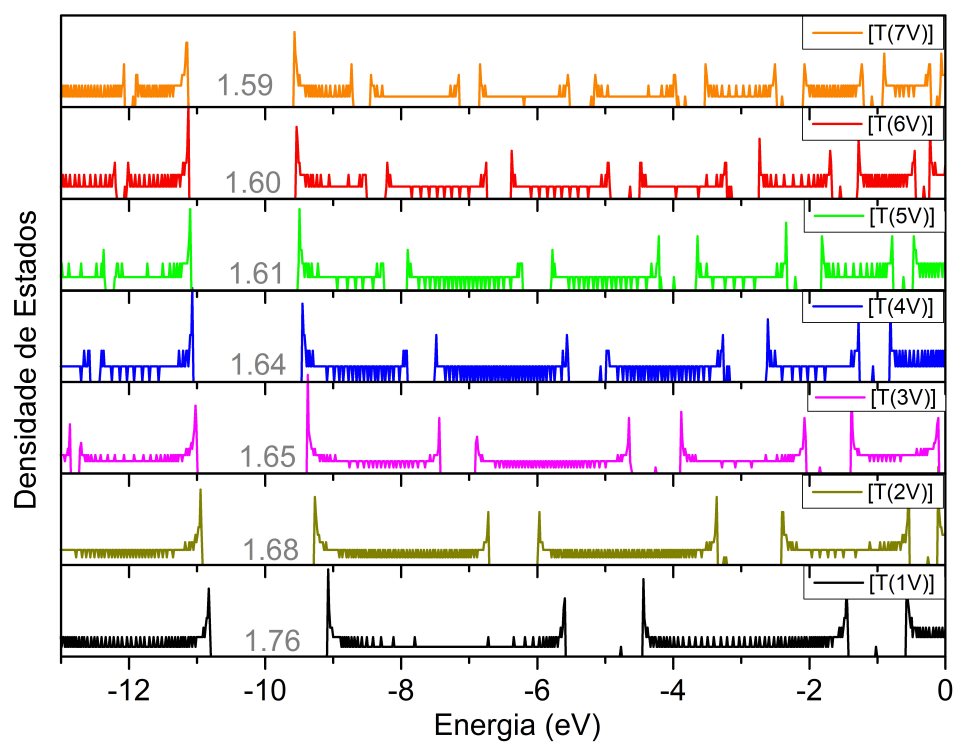


Figura 4.12: Comportamento do *gap* de energia para cada oligômero neutro de interesse. No canto superior direito apresentamos uma legenda que refere-se ao monômero do polímero estudado.

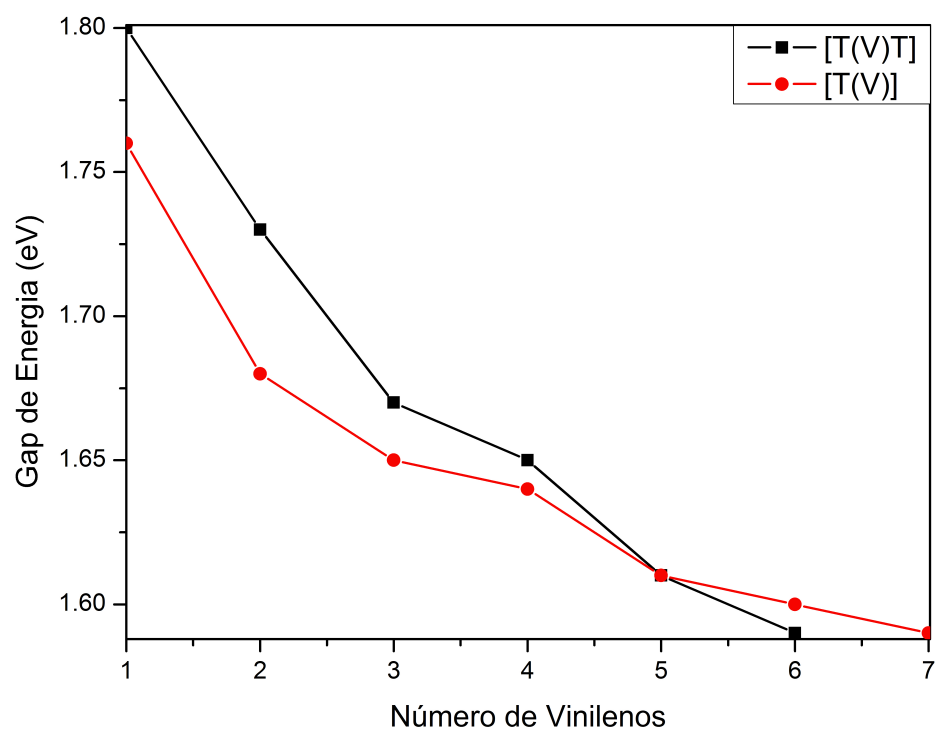


Figura 4.13: Variação do *gap* de energia em função do número incorporado de vinilenos (V) no monômero.



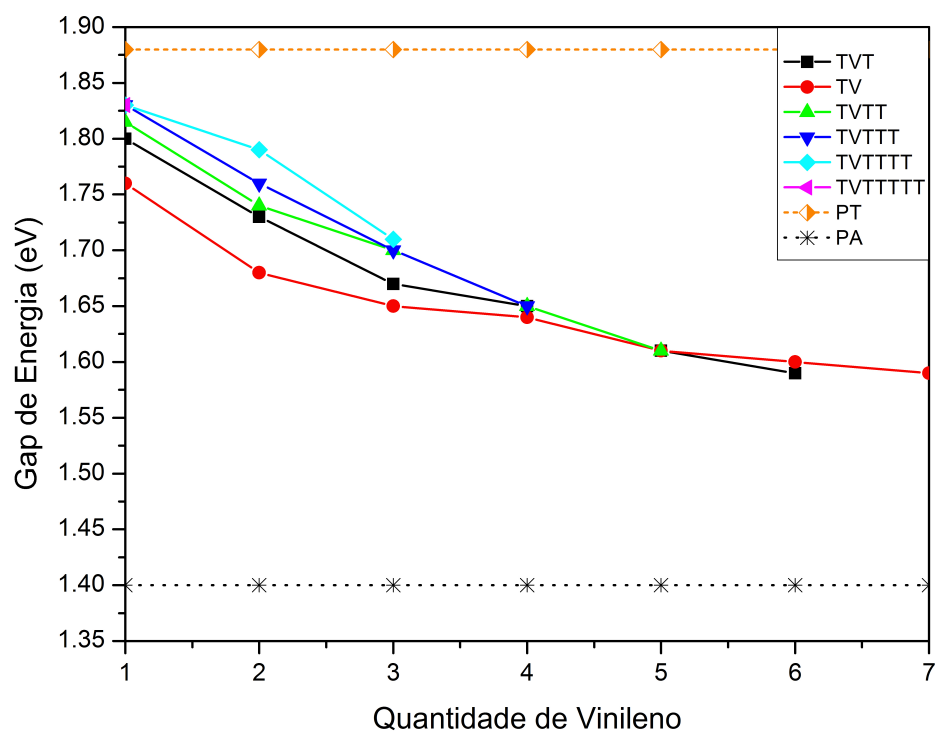


Figura 4.14: Variação do *gap* de energia para vários arranjos de unidades de tiofeno (T) e vinileno (V) no monômero do polímero gerado. Na legenda mostram-se os tipos de monômeros estudados, onde para cada tipo de ponto no gráfico o número de (T) é fixo e o que varia é o número de (V).

valores do PT.

Como podemos observar, a parametrização de Sung descreve bem os valores experimentais do *gap* de energia para o  $PT(2.1\text{ eV})$ ,  $PA(1.5\text{ eV})$ ,  $P[T(V)T](1.9\text{ eV})$ ,  $P[T(2V)T](1.9\text{ eV})$  e  $P[T(V)](1.8\text{ eV})$  além de apresentar um comportamento assintótico correspondente ao esperado na descrição do comportamento do *gap* de energia com a incorporação de unidades vinilas (V) entre anéis de tiofeno (T).

Desta maneira, iremos agora estudar o comportamento da DOS quando incorporamos defeitos conformacionais na cadeia polimérica. Primeiro, iremos analisar a mudanças para baixa concentração de defeitos e, posteriormente, analisaremos os casos de concentrações maiores para verificar a possibilidade de se atingir uma transição semicondutor-metal. A concentração de dopantes ( $Ymol\%$ ) foi definida como sendo o número de células de defeito dividido pelo número total de células na cadeia multiplicado por 100.

Medidas experimentais [60, 61, 62] para o polímero formado pelo monômero  $[T(V)]$  indicam que as energias correspondentes aos estados de defeitos tipo bipólaron são de 0.60 eV acima do topo da banda de valência e 0.60 eV abaixo do fundo da banda de condução.

Na Figura 4.15 apresentamos a densidade de estados do polímero, com interesse em verificar a energia correspondente ao estado de defeito em uma cadeia polimérica contendo de 1,2 $mol\%$  até 5 $mol\%$  de defeitos conformacionais. Neste gráfico apresentamos uma seta indicando uma linha pontilhada, que representa a posição de um estado eletrônico fictício no interior do *gap* de energia que corresponderia à média das posições dos estados eletrônicos dentro da metade esquerda e da metade direita no interior do *gap*. Para determinar estas posições fictícias calculamos, para cada concentração a média ponderada das posições energéticas dos estados de defeitos, onde o peso de cada contribuição corresponde à quantidade de estados existente para cada energia.

Como podemos verificar o valor de *gap* para 1 $mol\%$  de defeito 0.36 eV e está longe de 0.60 eV como medido experimentalmente. No entanto, à medida que aumentamos o número de defeito, observamos a formação de uma pequena quantidade de estados localizada em duas regiões no interior do *gap*, onde o valor médio da energia correspondente tende ao valor observado experimentalmente. Isto é justificado pelo fato que a medida experimental é feita para uma concentração baixa de dopantes e não para um único dopante. Assim, o que o experimentalista mede um efeito médio decorrente de uma baixa concentração de dopantes, assim como tentamos demonstrar na Figura 4.15.

No caso do polímero cujo monômero é o  $[T(V)T]$  a localização em energia dos estados de defeitos na densidade de estados esta localizada próximo de: 0.65 eV acima da banda de valência e 0.60 eV abaixo do fundo da banda de condução. Na Figura 4.16 apresentamos o mesmo tipo de estudo realizado com o monômero  $[T(V)]$ , e verificamos que os resultados tendem também a descrever os dados experimentais e uma assimetria da localização dos

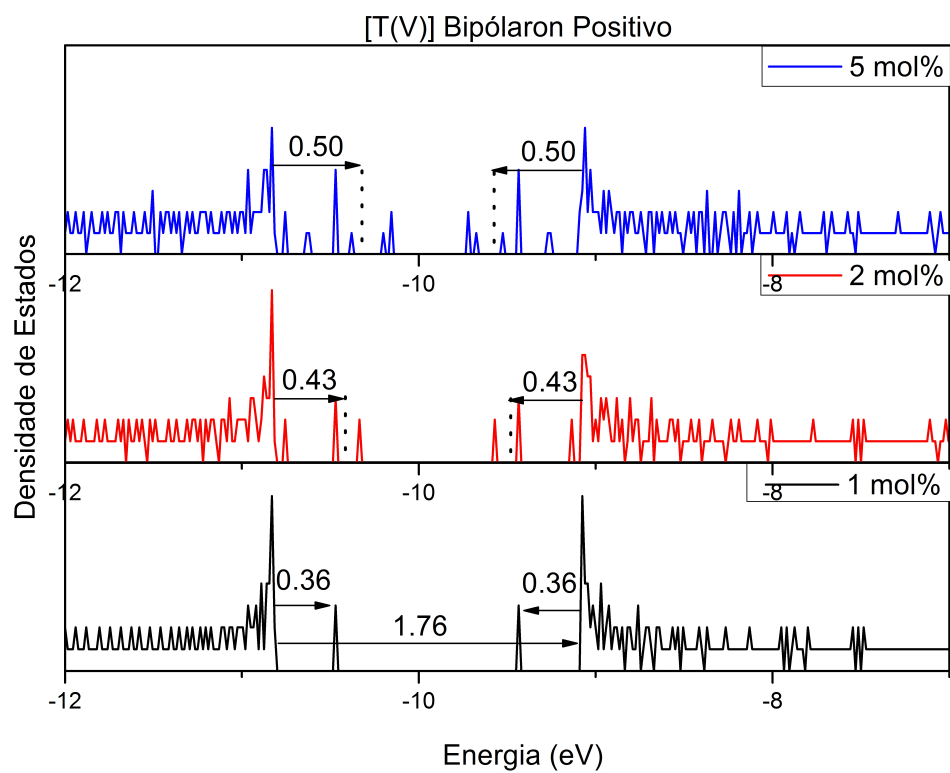


Figura 4.15: Estimativa da energia referente aos estados de defeito bipolarônico em função de baixas concentrações de dopantes. A concentração de defeitos conformacionais bipolarônicos positivos é indicada na legenda localizada no canto superior direito.

estados bipolarônicos também verificada pelo experimentalista.

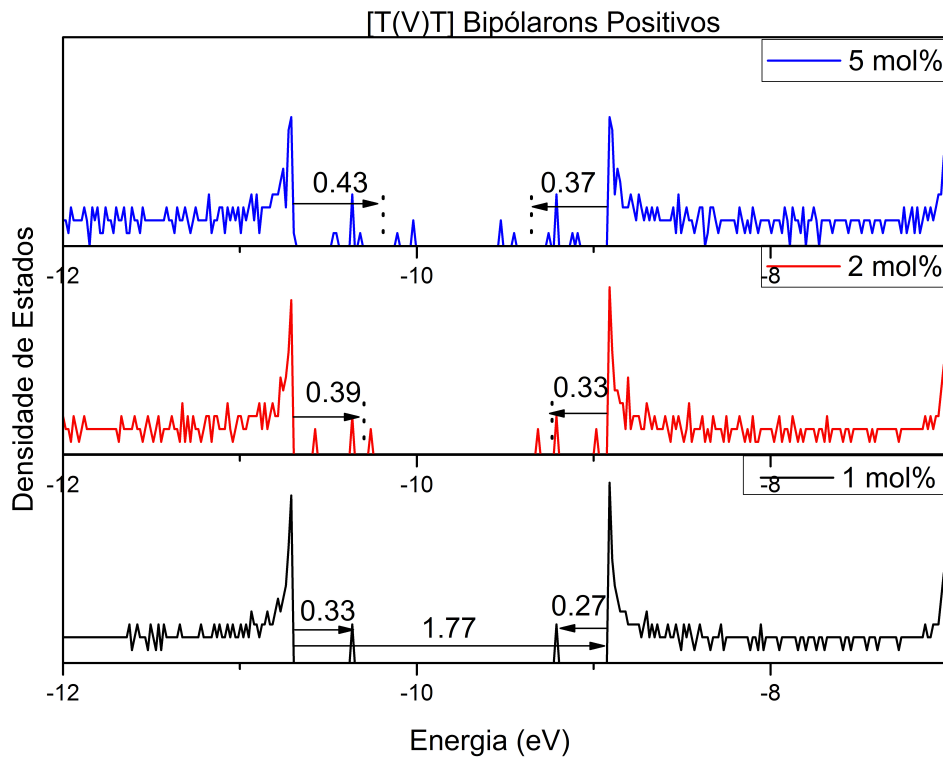


Figura 4.16: Estimativa da energia referente aos estados de defeito bipolarônico em função de baixas concentrações de dopantes. A concentração de defeitos conformacionais bipolarônicos positivos é indicada na legenda localizada no canto superior direito.

A parametrização adotada mostrou mais uma vez que está descrevendo satisfatoriamente os resultados experimentais.

Agora vamos estudar qual o comportamento da densidade de estados (DOS) para os polímeros quando submetidos a várias concentrações de defeitos conformacionais, estes defeitos conformacionais serão distribuídos desordenadamente por toda cadeia polimérica propiciando também a formação de segregações. Pois o efeito de desordenamento e o efeito segregacional são condições importantes que podem levar a uma transição isolante-metal como foi analisado em minha tese de mestrado para o Poliselenofeno. Desta maneira estudaremos primeiramente os polímeros formados pelos monômeros  $[T(V)]$  e  $[T(V)T]$ .

Nos gráficos das DOS da Figura 4.17 observamos que a medida que aumentamos a concentração de defeitos conformacionais na cadeia polimérica, novos estados de defeitos são expulsos do interior das bandas para dentro do *gap* de energia, quando a concentração é de 20 mol% de defeitos conformacionais observa-se que há estados eletrônicos espalhados por todo inte-

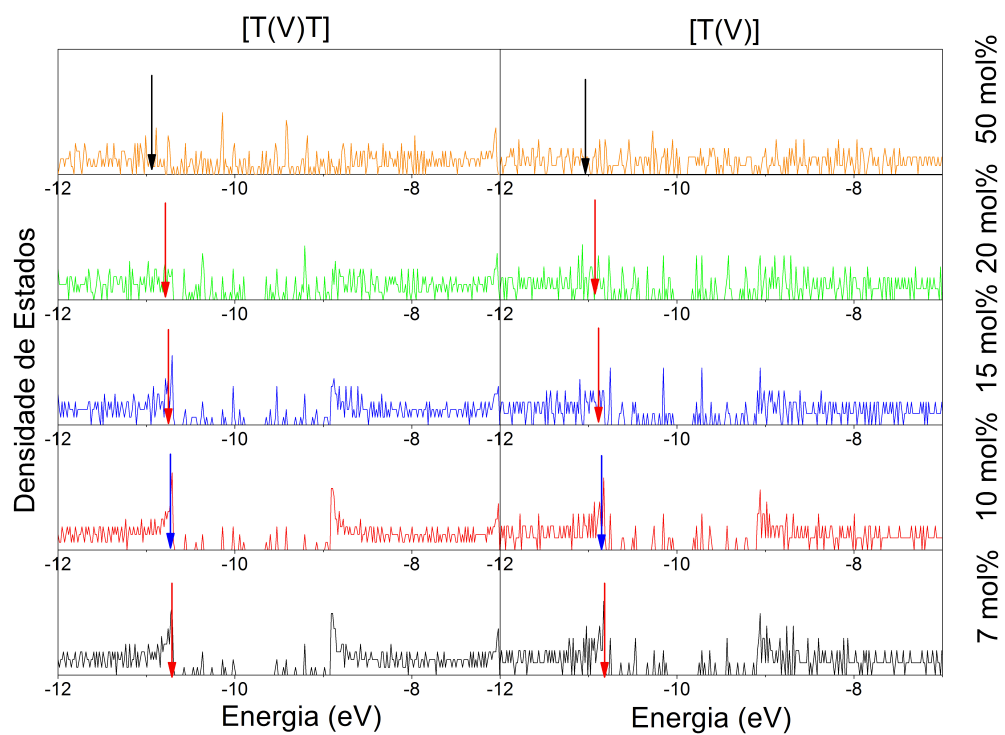


Figura 4.17: Comportamento do *gap* de energia em função da concentração de dopantes para o polímero formado a partir do monômero  $[T(V)T]$  e  $[T(V)]$ . A localização do HOMO está representada pela seta.

rior do *gap* de energia. Quando aumentamos para 50*mol%* verificamos que o *gap* de energia desaparece. No entanto, 50*mol%* não é a menor concentração para que ocorra tal efeito. Só utilizamos esta concentração para garantir a demonstração do efeito de fechamento do *gap*.

A seguir vamos estudar como a densidade de estados varia quando aumentamos a quantidade de grupos vinilas (V) no monômero mantendo o número de tiofenos (T) fixo. Na Figura 4.18 os gráficos apresentam a DOS para uma concentração de 25*mol%* de defeitos conformacionais do tipo bipólaron positivo, com segregação, distribuídos aleatoriamente.

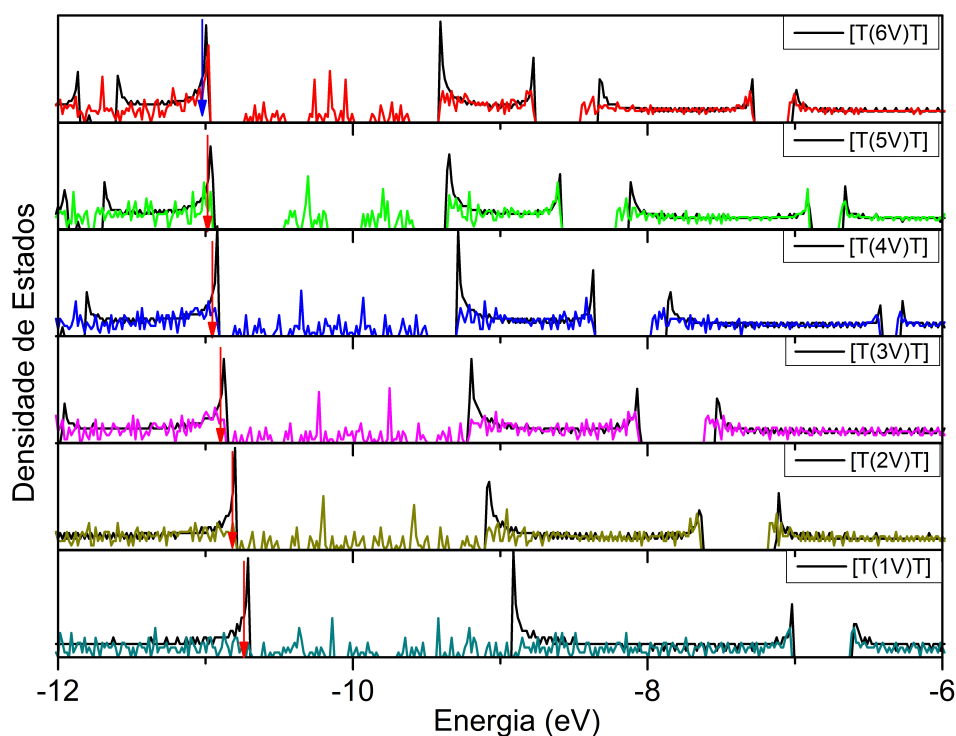


Figura 4.18: Comportamento do *gap* de energia em função da incorporação de vinileno (V) formando diferentes monômeros, com a concentração de dopante igual a 25*mol%*. A localização do HOMO está representada pela seta.

Neste gráfico podemos notar (linha solida negra) que o *gap* de energia diminui à medida em que aumentamos o número de vinilenos (V), o que era esperado. Mas, para uma quantidade maior de três (3V) entre os tiofenos (T) há a formação de uma banda de defeitos, estreita e localizada no interior do *gap* de energia original formando sub *gaps* no interior do *gap* original, este efeito não era esperado. Analisamos então o comportamento da DOS dos polímeros do tipo  $[T(V)]$  aumentando o número de grupos vinilenos (V) com o objetivo de verificar se

ocorre o mesmo efeito.

Como no gráfico anterior, na Figura 4.19, os tiofenos (T) foram mantidos fixos e variamos a quantidade de vinilenos (V) para diferentes polímeros de interesse. Estudamos o comportamento da densidade de estados para os polímeros com uma concentração de 25mol% de defeitos conformacionais tipo bipólarons positivos distribuídos com aleatoriamente com segregação com o mesmo arranjo imposto no estudo do gráfico da Figura 4.18.

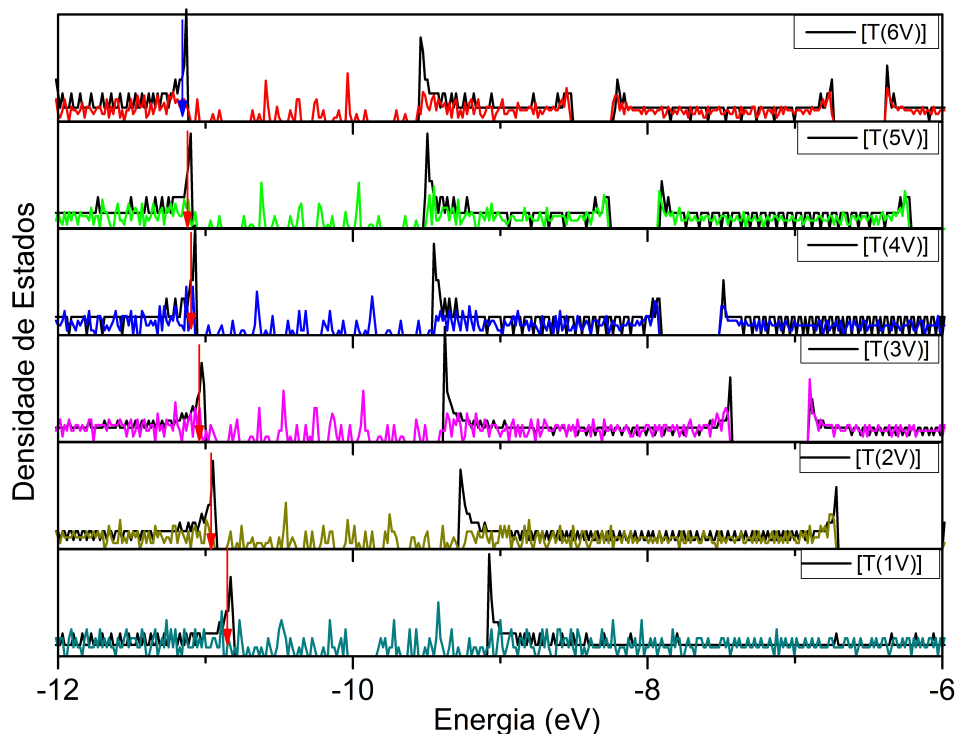


Figura 4.19: Comportamento do *gap* de energia em função da incorporação de vinileno (V) formando diferentes monômeros, com a concentração de defeitos conformacionais tipo bipólaron positivo igual a 25mol%. A localização do HOMO está representada pela seta.

Do estudo dos dois polímeros acima podemos concluir que este efeito de abertura de um sub-gap (a formação de uma banda estreita de defeitos) à medida que aumentamos no número de vinilenos (V) entre os anéis de tiofeno (T) é um efeito não esperado. Com o intuito de explicar o que está ocorrendo, apresentamos a Figura 4.20 onde, o eixo das ordenadas corresponde à distância entre dois átomos de Enxofre (S) de anéis de tiofeno (T) separados por grupos vinilas (V).

Pelo gráfico vemos que à medida que aumentamos a quantidade de vinilenos (V) a distância

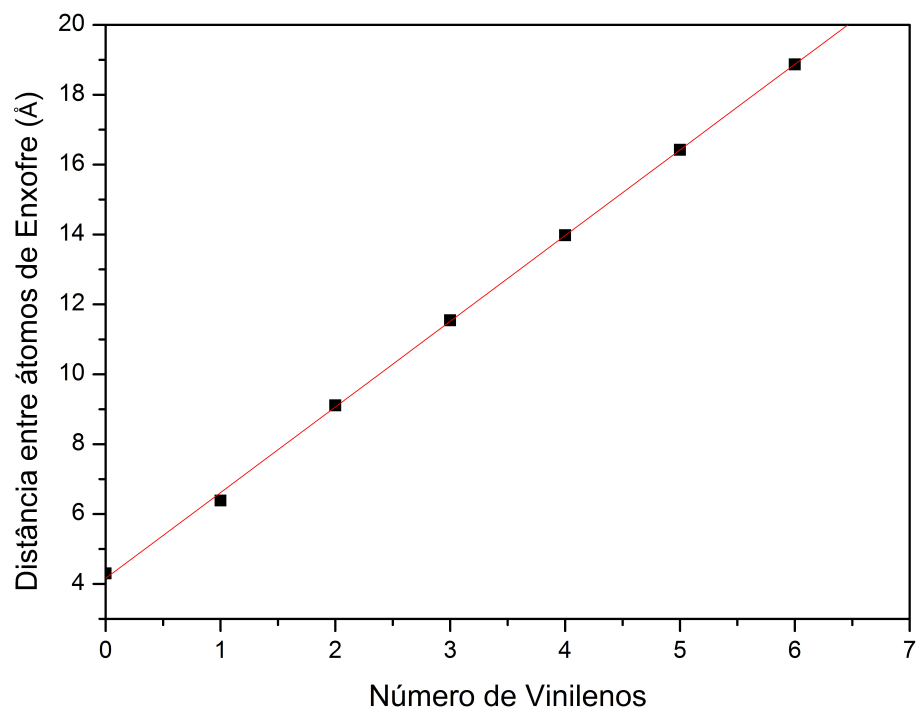


Figura 4.20: Variação da distância entre átomos de Enxofre em função do acréscimo da quantidade de grupos vinilas (V) entre os átomos de Enxofre (entre os anéis de tiofeno(T)).



entre os átomos de Enxofre se torna cada vez maior e, analisando a Figura 4.3 pode-se concluir que os átomos de Enxofre são os átomos que possuem a maior quantidade de carga líquida devido sua eletronegatividade. Assim quanto maior a quantidade de grupos vinílicos (V) maior a distância entre o excesso de carga, diminuindo a interação dos defeitos gerados, uma vez que o excesso de carga se localiza predominantemente nos anéis, tornando os defeitos isolados um do outro. Assim, concluímos que existe uma competição entre diminuir o *gap* com o aumento do número de grupos vinílicos (V), e a formação de bandas estreitas à medida que aumentamos o número de vinílicos (V) provocado devido ao distanciamento gerado entre os anéis com a incorporação de vinílicos (V) entre os anéis.

Resta-nos ainda estudar a densidade de estados quando incorporamos defeitos conformacionais do tipo pólaron nas cadeias de polímeros. Desta maneira, apresentamos para diversos monômeros de interesse, a DOS com uma concentração fixa de 20mol% de defeitos conformacionais do tipo pólaron positivo. Esta concentração foi escolhida de maneira a proceder uma comparação com a dopagem que gera defeitos tipo bipolarônicos. Verificamos que para bipolarons uma concentração de 20mol% é suficiente para se obter estados espalhados no interior do *gap*, fato que não ocorre quando a dopagem produz defeitos tipo pólaron, por mais que aumentemos a concentração de defeitos.

No caso de defeitos conformacionais do tipo polarônicos verificamos que o *gap* não é fechado, pois os defeitos polarônicos apresentam um potencial perturbativo menor, produzindo estados de defeitos mais rasos no interior do *gap*, gerando assim bandas de defeitos que dificilmente fecharão o *gap*. Podemos notar a existência de estados acessíveis de energia, condição necessária, mas não suficiente, para que ocorra a condução elétrica. Pois, além de estados acessíveis, a função de onda molecular deve ser estendida por toda cadeia molecular para que ocorra a condução eletrônica.

Suprimimos aqui os resultados de estrutura eletrônica dos polímeros contendo defeitos polarônicos e bipolarônicos negativos, pois os resultados obtidos são qualitativamente parecidos.

Mostramos, a seguir, a Tabela 5.1 de forma a resumir todos os resultados obtidos dos cálculos de densidade de estados para os polímeros estudados.

### 4.3 FUNÇÃO DE ONDA PARA POLÍMEROS CONTENDO DEFEITOS CONFORMACIONAIS BIPOLARÔNICOS.

Uma quantidade finita de estados disponíveis no nível Fermi é uma condição necessária, mas não suficiente, para haver condução eletrônica. Para assegurar que uma transição semiconductor-metal ocorra é necessário que para energia do último estado ocupado (HOMO) a função de onda molecular esteja estendida toda cadeia polimérica. Assim, através da técnica de iteração inversa (detalhes no apêndice C) obtemos a função de onda conforme Figura 4.22

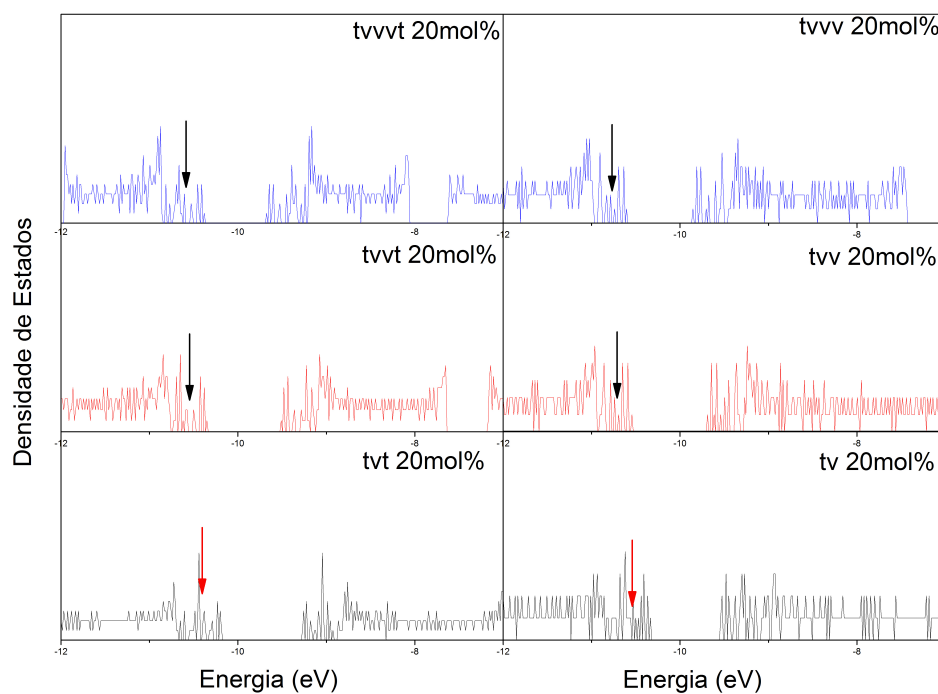


Figura 4.21: Comportamento do *gap* de energia para diferentes monômeros com a concentração de defeitos polarônicos positivos igual a 20mol%, distribuídos aleatoriamente. A localização do HOMO está representada pela seta.

Monômero	(T)	(V)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	GAP (ev)
T	1	0	-10.755	-8.940	1.880
TTTVTTT	6	1	-10.590	-8.760	1.830
TTTVTT	5	1	-10.606	-8.775	1.830
TTVTT	4	1	-10.620	-8.790	1.830
TTVT	3	1	-10.650	-8.835	1.815
TVT	2	1	-10.710	-8.910	1.800
TTTVVTTT	6	2	-10.635	-8.865	1.770
TTTVVTTT	5	2	-10.665	-8.880	1.785
TTTVTT	4	2	-10.680	-8.925	1.755
TTVVT	3	2	-10.720	-8.860	1.860
TVVT	2	2	-10.800	-9.075	1.725
TTTVVVTT	5	3	-10.695	-8.985	1.710
TTVVVTT	4	3	-10.725	-9.030	1.695
TTVVVT	3	3	-10.785	-9.090	1.625
TVVVT	2	3	-10.860	-9.195	1.665
TTVVVVTT	4	4	-10.770	-9.120	1.650
TTVVVVT	3	4	-10.830	-9.180	1.650
TVVVVT	2	4	-10.920	-9.270	1.650
TTVVVVVT	3	5	-10.860	-9.255	1.605
TVVVVVT	2	5	-10.950	-9.345	1.605
TVVVVVVT	2	6	-10.980	-9.390	1.590
TV	1	1	-10.815	-9.060	1.755
TVV	1	2	-10.935	-9.255	1.680
TVVV	1	3	-11.010	-9.360	1.650
TVVVV	1	4	-11.070	-9.435	1.635
TVVVVV	1	5	-11.100	-9.495	1.610
TVVVVVV	1	6	-11.130	-9.525	1.605
TVVVVVVV	1	7	-11.145	-9.555	1.590
V	1	0	-8.250	-6.850	1.400

Tabela 4.3: Apresentamos as siglas referente aos monômeros dos polímeros neutros estudados, onde calculamos o valor do HOMO do LUMO e o *gap* de energia dos polímeros.

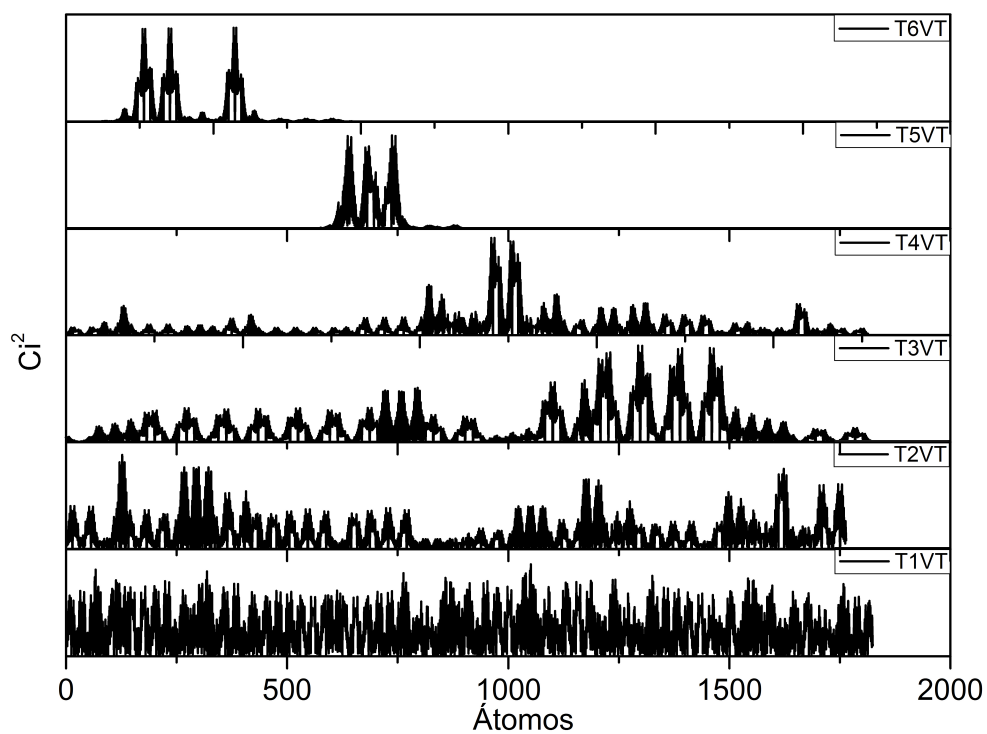


Figura 4.22: Valores do quadrado dos coeficientes da função de onda  $\{C_i^2\}$  para o estado HOMO. Cada gráfico refere-se a uma concentração de  $25mol\%$  de defeitos conformacionais do tipo Bipólaron Positivo.

para cada tipo de polímero contido na Figura 4.19, onde o número de vinilenos (V) entre dois anéis de tiofeno (T) é variado.

Na Figura 4.23 representamos as funções de onda, através dos  $C_i^2$ , para o caso em que aumentamos o número de vinilenos (V) para monômeros contendo somente um tiofeno (T). Estas funções de onda se referem ao HOMO de cada DOS apresentados na Figura 43.

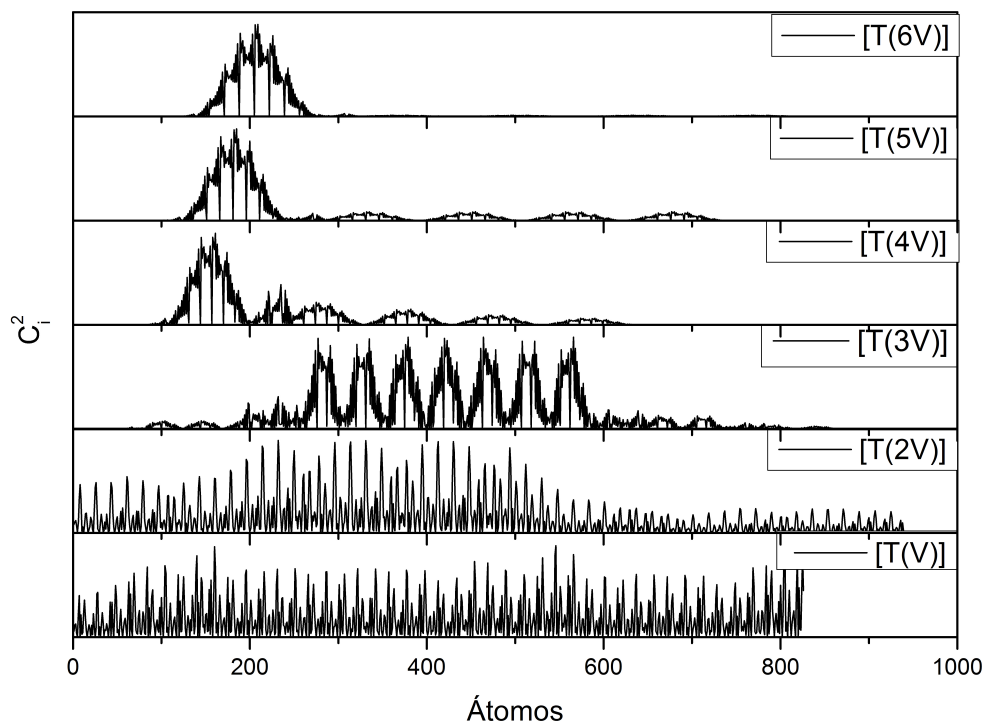


Figura 4.23: Valores do quadrado dos coeficientes da função de onda  $\{C_i^2\}$  para o estado HOMO. Cada gráfico possui uma concentração de  $25mol\%$  de defeitos conformacionais do tipo Bipólaron Positivo.

A análise das funções de onda no nível de Fermi (HOMO) mostrou que os quatro primeiros polímeros (de baixo para cima na Figura 4.22) apresentam as funções de onda delocalizada sobre toda extensão da cadeia polimérica.

Já para os polímeros  $P[T(5V)T]$  e  $P[T(6V)T]$  podemos notar que a função de onda está localizada, o que significa que não deve ocorrer uma condução elétrica nestas cadeias poliméricas, independente da existência ou não de estado acessíveis de energia.

Na Figura 4.24 apresentamos as funções de onda para o caso de defeitos conformacionais do tipo pólaron positivo, presentes nas cadeias poliméricas. O que observamos é que independentemente da concentração de dopantes, o *gap* de energia nunca é fechado. Entretanto,

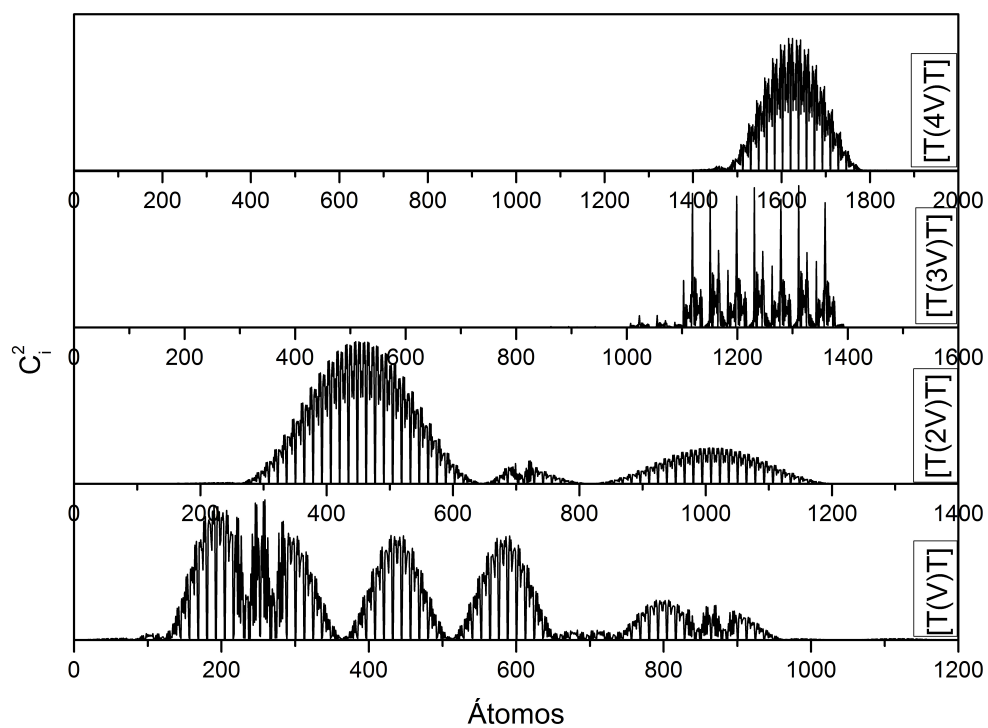


Figura 4.24: Valores do quadrado dos coeficientes da função de onda  $\{C_i^2\}$  para o estado HOMO. Cada gráfico possui uma concentração de  $20mol\%$  de defeitos conformacionais do tipo Pólaron Positivo.

vimos que a função de onda para concentração igual  $20mol\%$  é estendida quando o monômero é constituído de até três grupos vinílicos (V). À medida que aumentamos o número de grupos vinílicos (V) a função de onda se torna localizada, como no caso de defeitos bipolarônicos.

## 4.4 CONCLUSÃO

Verificamos que à medida que aumentamos o número de grupos vinílicos (V) entre os anéis de tiofeno (T) o *gap* de energia entre a banda de valência e a banda de condução diminui, tendendo a descrever o *gap* de energia do PA, conforme esperávamos no início do nosso estudo.

O efeito até agora não verificado foi que polímeros contendo monômeros com muitos grupos vinílicos (V), quando dopado, tendem a formar estados de defeitos localizados no interior do *gap* formando bandas estreitas e localizadas. Assim existe uma proporção ideal entre o número de vinílicos (V) no monômero para formação de estados de defeitos espalhados por todo interior do *gap* de energia do polímero quando o mesmo for dopado. Em consequência disto, deve existir também uma proporção ideal para obter a máxima diminuição do *gap* com incorporação de grupos vinílicos (V).

Como vimos, acima de 4 grupos vinílicos (V) ocorre a formação destas bandas de defeitos estreitas e as funções de onda correspondentes a estes polímeros são localizadas, impedindo a condução eletrônica.

Já para polímeros contendo  $25mol\%$  de concentração de dopantes, apresentando defeitos conformacionais do tipo bipólaron positivo e possuindo até 4 grupos vinílicos (V) entre anéis de tiofeno (T) verificamos que a função de onda correspondente ao HOMO é estendida sobre toda cadeia polimérica.

Nossos cálculos também mostraram que, para o caso de defeitos conformacionais do tipo pólaron, independentemente da concentração de dopantes, o *gap* de energia nunca é fechado. Entretanto, vimos que a função de onda para concentração igual  $20mol\%$  é estendida, podendo ocorrer à condução eletrônica para polímeros contendo até três grupos vinílicos (V). Mas, a condução eletrônica **não** é detectada experimentalmente. Isto mostra que o defeito conformacional presente nos polímeros são do tipo bipolarônicos, o que nos leva a crer que defeitos polarônicos são instáveis na cadeia polimérica.

## Capítulo 5

# ABSORÇÃO ÓPTICA

### 5.1 INTRODUÇÃO

O comportamento semicondutor e as propriedades decorrentes da interação entre os elétrons  $\pi$  e a luz têm originado a construção de vários dispositivos semicondutores e optoeletrônicos. Desta forma vamos estudar as propriedades de absorção óptica UV-vis dos polímeros de interesse para obter informações sobre suas propriedades de estrutura eletrônica.

Os efeitos resultantes da interação de radiações eletromagnéticas com a matéria proporcionam evidências do comportamento microscópico. Estas observações levam-nos a sugerir modelos que permitam compreender ou prever as propriedades dos materiais. Usualmente, estes modelos estão associados com princípios e conceitos da mecânica quântica. Neste capítulo serão apresentados os elementos básicos necessários à compreensão dos efeitos relacionados ao fenômeno de absorção de luz.

Os espectros de emissão e absorção das moléculas são oriundos das transições entre estados de energia permitidos. O diagrama de níveis de energia é relativamente complicado e difere em muitos aspectos do caso atômico. Por exemplo, não podemos classificar os estados segundo o momento angular orbital eletrônico. Como a força que se exerce sobre um elétron não é uma força central, o momento angular não se conserva. As autofunções de energia não são autofunções do operador  $L^2$ . Outra diferença entre os casos atômico e molecular é que podemos desprezar o movimento nuclear num átomo. Tanto numa molécula como num átomo, não precisamos considerar o movimento de translação porque este, sendo livre, não é quantizado. Entretanto, os núcleos em uma molécula podem se mover um em relação ao outro. Numa molécula diatômica, por exemplo, os núcleos podem vibrar em torno de sua distância de separação de equilíbrio e, além disso, todo sistema pode girar em torno de seu centro de massa. A energia em cada um desses movimentos, de vibração ou rotação, é quantizada de modo que espera-se um número muito maior de níveis de energia numa molécula do que num átomo. Desta forma estes movimentos devem interagir ou até mesmo se acoplar,



tornando necessária uma análise mais detalhada do problema.

É claro que a solução da equação de Schrödinger, mesmo para as moléculas mais simples, é muito difícil. Os resultados empíricos da espectroscopia molecular mostram, no entanto, que podemos considerar a energia da molécula como sendo constituída de três partes: eletrônica, vibracional e rotacional. Os níveis de energia molecular se encontram em grupos bem separados, cada grupo associado a um estado eletrônico diferente da molécula. Para um dado estado eletrônico, os níveis aparecem também em grupos separados. Dentro do estado vibracional há uma estrutura fina de níveis atribuídos a diferentes estados de rotação da molécula.

O espectro emitido por um molécula pode ser dividido em três regiões espectrais, correspondentes aos diferentes tipos de transições entre os estados quânticos moleculares. No infra-vermelho longínquo podemos observar o espectro de rotação. No infra-vermelho próximo observamos os espectros de vibração-rotação, correspondentes às radiações emitidas em transições vibracionais de molécula. Na região do visível ou ultravioleta observamos os espectros eletrônicos correspondentes às radiações emitidas em transições eletrônicas. Como estamos interessados em obter a absorção óptica UV-vis dos oligômeros e as transições eletrônicas são as principais contribuintes para energia total da transição, iremos apresentar um breve discussão sobre as grandezas que são as mais relevantes para descrição das transições eletrônicas na absorção óptica.

A energia correspondente à absorção será dada pela Equação 5.1

$$E_i^f = h\nu = \langle \psi_i | E | \psi_f \rangle \quad (5.1)$$

onde  $\Psi_i$  e  $\Psi_j$  são as funções de onda dos respectivos estados inicial e final da transição eletrônica. As funções de onda aqui utilizadas (detalhes na secção 2.6.3) são obtidas através do método CI que trata a descrição de funções de ondas de estados excitados e do estado fundamental como uma combinação linear de determinantes de Slater.

A intensidade da absorção ou a probabilidade da transição depende da transição do momento de dipolo elétrico [56],  $e\mathbf{Q}$ , do estado  $i$  para o estado  $f$  dado pela Equação 5.2.

$$e\mathbf{Q} = e \int \psi_i \sum_k r_k \psi_f d\tau \quad (5.2)$$

$r_k$  é o vetor distância do  $k$ -ésimo elétron à origem.  $\mathbf{Q}$  é um vetor que tem componente nas coordenadas  $x$ ,  $y$ ,  $z$  e  $d\tau$  é o elemento de volume da integração.

Os oligômeros estudados podem pertencer a um determinado grupo de simetria espacial devido a sua estrutura geométrica e desta forma a hamiltoniana também pertencerá a esse grupo e, por consequência, as funções de ondas moleculares também pertencerão ao mesmo grupo de simetria. Devido às funções de onda moleculares pertencerem a um grupo de simetria, nem todas transições eletrônicas serão permitidas na absorção óptica devido a regras de

seleção [53, 54]. Algumas transições serão permitidas e outras serão proibidas, o que corresponde a dizer que a probabilidade de ocorrência é praticamente nula para essas transições. Como o momento de dipolo é uma função que apresenta paridade ímpar e as funções de onda moleculares podem apresentar tanto paridade ímpar como par, dependendo do estado de energia a qual elas pertencem, o produto das três funções deve resultar em uma função par, para que a transição exista (tipo *g*), caso contrário a transição será proibida (tipo *u*).

Os cálculos apresentados neste capítulo foram realizados primeiramente por um código em Fortran desenvolvido por Zener *et al.* [58] que apresentava um limite máximo de 100 orbitais de valência para realizar os cálculos. Isto limitava o tamanho dos oligômeros que desejávamos estudar. Com a aquisição de um computador da *Silicon Graphics* e o pacote de programas *Materials Studio* foi possível realizar cálculos de absorção óptica UV-vis com oligômeros bem maiores, através do programa INDO/S parametrizado por Zener sem a limitação da dimensão dos oligômeros. No decorrer do capítulo mostraremos que estes cálculos não foram satisfatórios e então utilizamos o programa ORCA (um software livre, theochem@thch.uni-bonn.de) para realizar os cálculos de absorção óptica UV-vis, pois este nos permitiu manipular a parametrização proposta por Zener.

A seguir apresentamos o resultado de um estudo detalhado feito para dois oligômeros de interesse.

### 5.1.1 [T(V)T]

O primeiro polímero estudado [59] foi o  $[T(V)T]$  devido ao fato de existirem dados experimentais sobre filmes obtidos por Onoda *et al.* [60, 61, 62] que podem ser comparados aos nossos resultados. Os filmes foram caracterizados através de voltametria cíclica e de medidas do espectro de absorção óptica *in situ*. Para os filmes neutros foi observado um pico de absorção próximo de 2.6 eV. Esta transição pode ser explicada como sendo uma excitação interbandas e o *gap* de energia do polímero medido é de aproximadamente 1.9 eV. Quando o polímero foi dopado, para baixas concentrações de dopantes, foi observado experimentalmente o surgimento de dois novos picos relacionados com estados bipolarônicos positivos, localizados no interior do *gap*, com energia próximas de 0.6 eV e 1.3 eV acima do topo da banda de valência. Estes dois picos de absorção sofreram uma translação na direção do vermelho à medida que se aumentou a concentração de dopantes.

Medidas experimentais também mostraram que o filme apresenta um alto grau de reversibilidade eletroquímica de aproximadamente 80%, uma maior resistência à oxidação quando comparado com o PT e o PA, e que o comportamento da condutividade elétrica em função da temperatura é qualitativamente igual aos polímeros conjugados usuais.

Desta forma, de maneira a tentar reproduzir os resultados experimentais, estudamos vários tamanhos de oligômeros, com a intenção de tentar descrever as propriedades eletrônicas do

polímero através de uma extrapolação dos resultados obtidos para os oligômeros.

Os monômeros foram repetidos de 1 até 6 unidades para construção dos oligômeros de interesse. Para obter as geometrias, os cálculos realizados para os oligômeros neutros, unicamente e duplamente oxidados, foram feitos usando os programas *Hyper Chem*, o *Spartan* ou o *Gammas*. Os modelos de cálculos semi-empíricos adotados foram o **PM3** e o **AM1**, nos casos neutro e duplamente oxidado utilizamos o formalismo RHF (camada fechada) e para o caso de unicamente oxidado utilizamos o formalismo UHF (camada aberta).

Baseado nos resultados das geometrias obtidas através do modelo **AM1** e **PM3** foram calculadas as energias de transição eletrônica e suas respectivas forças de oscilador. Para obtermos estes resultados nos utilizamos o *intermediate neglect of differential overlap* (INDO) método parametrizado por Zener conjuntamente com a técnica CI de maneira a considerar os efeitos de correlação.

No caso do CI, incluímos os 10 orbitais ocupados e desocupados próximos do mais alto orbital molecular ocupado (HOMO) e do mais baixo orbital molecular desocupado (LUMO) respectivamente. Verificamos se que aumentássemos para 11, 12 ou mais orbitais, não se observava diferença significativa nos resultados obtidos, o que significava que o aumento do número de determinantes de Slater na combinação linear do CI para obtenção da função de onda molecular não estava produzindo uma melhora significativa, porém o custo computacional era aumentado.

Desta forma considerando os 10 orbitais, no caso do oligômero neutro e duplamente oxidado (camada fechada) foi gerado 101 configurações, enquanto que no caso de uma única oxidação (camada aberta) foi gerado 219 configurações no CI.

## OLIGOMERO NEUTRO

Os resultados que obtivemos usando o INDO/SCI mostraram que o pico de absorção de energia mais baixa corresponde essencialmente a uma transição HOMO LUMO e que a medida que aumentávamos o tamanho do oligômero o pico de absorção transladava para energias menores na direção do vermelho.

No caso do oligômero contendo 6 monômeros notamos 2 picos de absorção. O primeiro, referente ao *gap* de energia do polímero localizado próximo de 2.0 eV, (Figura 5.1) e o segundo, referente a uma transição inter bandas próximo de 2.6 eV, como observado experimentalmente [57].

Observe que o modelo **AM1** tende a reproduzir melhor os valores experimentais que o modelo **PM3**. Note que a diferença entre os valores calculados através dos dois métodos converge para uma constante à medida que o oligômero estudado aumenta de tamanho.

Na Tabela 5.1 apresentamos uma descrição (em termos dos coeficientes da expansão do CI) dos picos de absorção dos vários oligômeros.

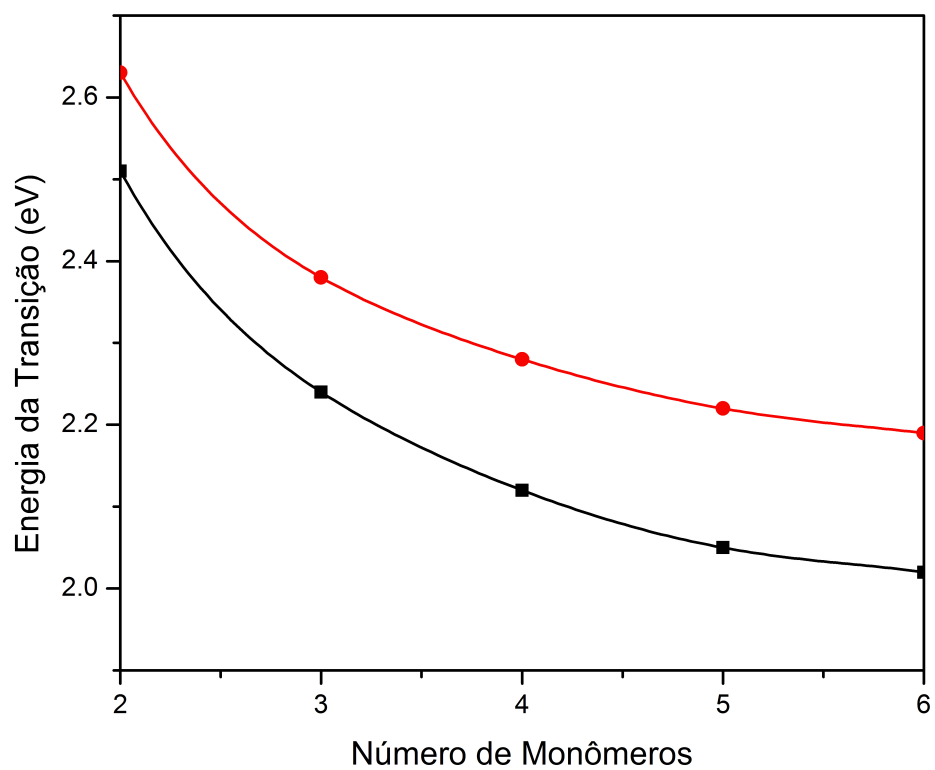


Figura 5.1: Resultado do cálculo INDO/SCI-AM1 (círculos cheios) e do INDO/SCI-PM3 (quadrado cheio) para as energias das transições do oligômero  $[T(V)T]$  neutro como uma função do número de monômeros.

			Modelo PM3
Número de	Energia de	Força do	Coefficientes da Expansão dos
monômeros	transição(eV)	oscilador	Estados Excitados
2	2.629	2.12	$0.88  H \rightarrow L\rangle$
3	2.385	3.03	$0.77  H \rightarrow L\rangle + 0.15  H - 1 \rightarrow L + 1\rangle$
4	2.276	3.93	$0.65  H \rightarrow L\rangle + 0.19  H - 1 \rightarrow L + 1\rangle$
5	2.220	4.85	$0.58  H \rightarrow L\rangle + 0.20  H - 1 \rightarrow L + 1\rangle$
6	2.191	5.76	$0.50  H \rightarrow L\rangle + 0.21  H - 1 \rightarrow L + 1\rangle + 0.11  H - 2 \rightarrow L + 2\rangle$
			Modelo AM1
Número de	Energia de	Força do	Coefficientes da Expansão dos
monômeros	transição(eV)	oscilador	Estados Excitados
2	2.505	2.18	$0.88  H \rightarrow L\rangle$
3	2.240	3.09	$0.79  H \rightarrow L\rangle + 0.14  H - 1 \rightarrow L + 1\rangle$
4	2.122	3.99	$0.69  H \rightarrow L\rangle + 0.17  H - 1 \rightarrow L + 1\rangle$
5	2.059	4.91	$0.60  H \rightarrow L\rangle + 0.20  H - 1 \rightarrow L + 1\rangle$
6	2.027	5.84	$0.52  H \rightarrow L\rangle + 0.21  H - 1 \rightarrow L + 1\rangle + 0.10  H - 2 \rightarrow L + 2\rangle$

Tabela 5.1: Resultado do cálculo com o modelo ZINDO/S para energia de transição, força do oscilador e coeficientes da expansão dos estados excitados do pico de mais baixa energia para os oligômeros  $[T(V)T]$  neutros (H e L referem-se aos níveis HOMO e LUMO respectivamente).

Analisando a Tabela 5.1 verificamos que à medida que aumentamos o tamanho do oligômero a força do oscilador aumenta de intensidade, as absorções são compostas por várias transições e a energia da absorção tende ao valor obtido experimentalmente.

## DEFEITO POLARÔNICO

Os resultados do ZINDO/SCI, quando o oligômero apresenta um defeito do tipo polarônico, indicam a presença de dois picos de absorção no espectro UV-vis, cuja descrição detalhada dos coeficientes da expansão da configuração de interação (CI) é apresentada na Tabela 5.2 para os modelos **AM1** e **PM3**.

Em ambos modelos, os cálculos indicam que o primeiro e o segundo pico de absorção estão energeticamente situados em posições de menor energia que o oligômero neutro. Isto pode estar associado à presença de novos níveis eletrônicos (P1 e P2) entre os níveis HOMO e LUMO do oligômero neutro, onde P1 e P2 representam estados de defeito do tipo polaron localizados no interior do *gap* de energia.

Na Tabela 5.2 podemos ver que os coeficientes CI dos dois picos são caracterizados por  $H \rightarrow P1$  e  $P1 \rightarrow P2$  termos e o segundo pico é o que apresenta a maior força do oscilador (pico de maior intensidade) para ambos modelos **AM1** e **PM3**.

			Modelo PM3
Número de	Energia de	Força do	Coefficientes da Expansão dos
monômeros	transição(eV)	oscilador	Estados Excitados
2	0.630	0.09	$0.12  H \rightarrow P1\rangle + 0.61  P1 \rightarrow P2\rangle$
	1.387	0.97	$0.43  H \rightarrow P1\rangle + 0.21  P1 \rightarrow P2\rangle + 0.10  H - 1 \rightarrow P2\rangle$
3	0.501	0.97	$0.14  H \rightarrow P1\rangle + 0.58  P1 \rightarrow P2\rangle$
	1.105	1.48	$0.40  H \rightarrow P1\rangle + 0.23  P1 \rightarrow P2\rangle + 0.12  H - 1 \rightarrow P2\rangle$
4	0.427	0.12	$0.10  H \rightarrow P1\rangle + 0.52  P1 \rightarrow P2\rangle$
	0.908	1.41	$0.22  H \rightarrow P1\rangle + 0.25  P1 \rightarrow P2\rangle + 0.12  H - 1 \rightarrow P2\rangle + 0.12  H \rightarrow L\rangle$
5	0.428	0.12	$0.50  P1 \rightarrow P2\rangle$
	0.818	1.51	$0.17  H \rightarrow P1\rangle + 0.24  P1 \rightarrow P2\rangle + 0.11  H - 1 \rightarrow P2\rangle + 0.15  H \rightarrow L\rangle$
6	0.418	0.16	$0.51  P1 \rightarrow P2\rangle$
	0.774	1.45	$0.12  H \rightarrow P1\rangle + 0.21  P1 \rightarrow P2\rangle + 0.16  H \rightarrow L\rangle$
			Modelo AM1
Número de	Energia de	Força do	Coefficientes da Expansão dos
monômeros	transição(eV)	oscilador	Estados Excitados
2	0.637	0.09	$0.12  H \rightarrow P1\rangle + 0.62  P1 \rightarrow P2\rangle$
	1.389	0.97	$0.42  H \rightarrow P1\rangle + 0.21  P1 \rightarrow P2\rangle + 0.10  H - 1 \rightarrow P2\rangle$
3	0.512	0.08	$0.14  H \rightarrow P1\rangle + 0.56  P1 \rightarrow P2\rangle$
	1.111	1.53	$0.38  H \rightarrow P1\rangle + 0.24  P1 \rightarrow P2\rangle + 0.12  H - 1 \rightarrow P2\rangle$
4	0.448	0.10	$0.11  H \rightarrow P1\rangle + 0.51  P1 \rightarrow P2\rangle$
	0.923	1.46	$0.22  H \rightarrow P1\rangle + 0.27  P1 \rightarrow P2\rangle + 0.12  H - 1 \rightarrow P2\rangle + 0.13  H \rightarrow L\rangle$
5	0.455	0.10	$0.10  P1 \rightarrow P2\rangle + 0.50  P1 \rightarrow P2\rangle$
	0.845	1.60	$0.18  H \rightarrow P1\rangle + 0.25  P1 \rightarrow P2\rangle + 0.11  H - 1 \rightarrow P2\rangle + 0.15  H \rightarrow L\rangle$
6	0.445	0.14	$0.50  P1 \rightarrow P2\rangle$
	0.806	1.60	$0.13  H \rightarrow P1\rangle + 0.22  P1 \rightarrow P2\rangle + 0.16  H \rightarrow L\rangle$

Tabela 5.2: Resultado do cálculo com o modelo ZINDO/S para energia de transição, força do oscilador e coeficientes da expansão dos estados excitados do pico de mais baixa energia para os oligômeros  $[T(V)T]$  unicamente oxidados. Podemos ver que os coeficientes CI do dois são caracterizados pelos termos  $H \rightarrow P1$  e  $P1 \rightarrow P2$  e o segundo pico é o que apresenta a maior força do oscilador (pico de maior intensidade) para ambos modelos **AM1** e **PM3**. ( $P1$  e  $P2$  referem-se aos níveis Pólaron de menor energia e Pólaron de maior energia, respectivamente).

À medida que aumentamos o tamanho da cadeia oligomérica, observamos que o primeiro pico de absorção diminui a intensidade da contribuição na transição eletrônica  $P1 \rightarrow P2$ . Já para o segundo pico de absorção óptica, por exemplo, o comportamento é oposto e a transição eletrônica  $H \rightarrow P1$  aumenta.

Notamos também que, tanto para os cálculos **AM1** como **PM3**, as componentes das transições representadas pela expansão CI são aproximadamente iguais, com uma pequena diferença somente no peso de cada componente da transição.

O comportamento de deslocamento para o vermelho também é verificado como no caso neutro.

Mostramos na Figura 5.2 que a diferença de energia entre o primeiro e o segundo pico de absorção tende a uma constante quando aumentamos o tamanho da cadeia oligomérica.

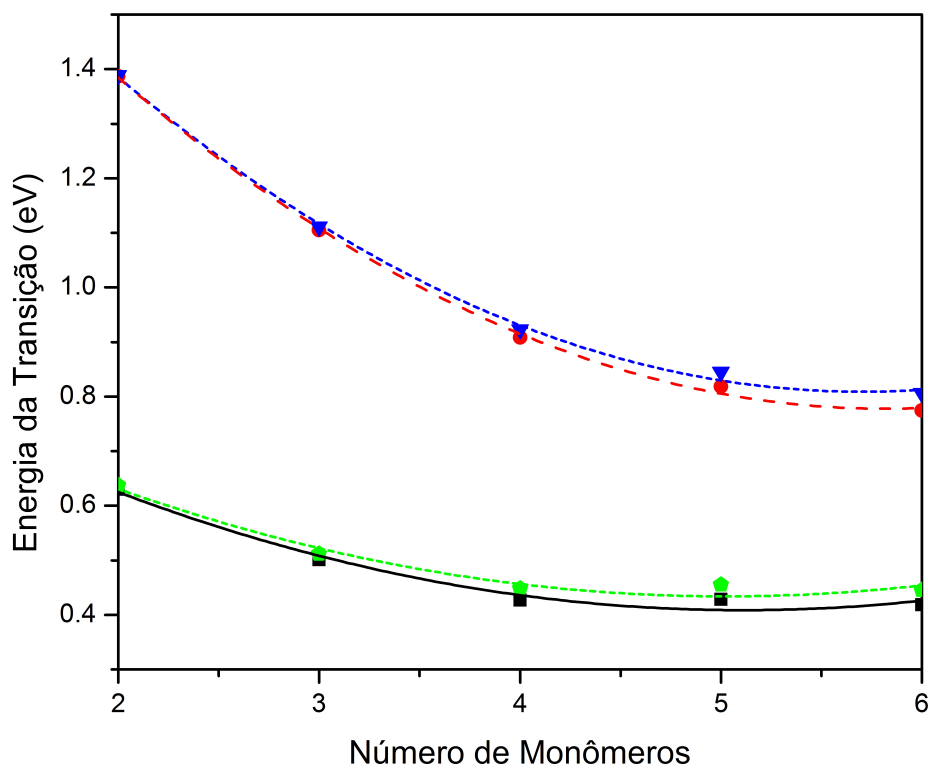


Figura 5.2: Resultado do cálculo INDO/SCI-AM1 (círculos cheios) e do INDO/SCI-PM3 (quadrado cheio) para as energias das transições do oligômero  $[T(V)T]$  unicamente oxidado como uma função do número de monômeros.

Sabemos que defeitos do tipo Pólaron ou Bipólaron geram dois estados no interior do

*gap* de energia. Então, no caso de dopagem que gere defeitos conformacionais bipolarônicos, deveríamos esperar que o espectro de absorção contivesse transições do tipo  $H \rightarrow B2$  e  $B1 \rightarrow L$  (B1 e B2 referem-se aos níveis Bipólaron de menor energia e Bipólaron de maior energia respectivamente). Entretanto, isto não é observado devido às regras de seleção que caracterizam o grupo de simetria espacial  $C_{2h}$  [63] ao qual o oligômeros pertencem, que proíbem tais transições [se os níveis envolvidos pertencem a uma mesma representação  $b_g$  ou  $a_u$ . isto leva a uma transição de um-elétron que é proibida ( $A_g$ ), por outro lado se a promoção de um elétron é do nível  $b_g$  para o nível  $a_u$  (tal como a excitação  $H \rightarrow P1$  ou  $P1 \rightarrow P2$ ) isto corresponde a uma transição de um-foton permitida ( $B_u$ ) que pode apresentar uma forte intensidade]. Deste modo a intensidade das transições  $H \rightarrow P2$  ( $P1 \rightarrow L$ ) deveram se manter desprezíveis.

## DEFEITO BIPOLARÔNICO

Os cálculos para os oligômeros que possuem defeitos conformacionais do tipo bipólarons positivo foram realizados com o ZINDO/SCI e estão apresentados na Tabela 5.3 o seu espectro correspondente ao oligômero, constituído por 6 monômeros, está simulado na Figura 5.4.

			Modelo PM3
Número de monômeros	Energia de transição(eV)	Força do oscilador	Coefficientes da Expansão dos Estados Excitados
2	2.114	2.89	$0.84  H \rightarrow B1\rangle + 0.13  H - 1 \rightarrow B2\rangle$
3	1.829	3.92	$0.68  H \rightarrow B1\rangle + 0.23  H - 1 \rightarrow B2\rangle$
4	1.645	4.78	$0.54  H \rightarrow B1\rangle + 0.30  H - 1 \rightarrow B2\rangle$
5	1.497	5.67	$0.46  H \rightarrow B1\rangle + 0.35  H - 1 \rightarrow B2\rangle$
6	1.401	6.32	$0.41  H \rightarrow B1\rangle + 0.30  H - 1 \rightarrow B2\rangle$
			Modelo AM1
Número de monômeros	Energia de transição(eV)	Força do oscilador	Coefficientes da Expansão dos Estados Excitados
2	2.072	2.96	$0.85  H \rightarrow B1\rangle + 0.12  H - 1 \rightarrow B2\rangle$
3	1.777	4.01	$0.71  H \rightarrow B1\rangle + 0.22  H - 1 \rightarrow B2\rangle$
4	1.576	4.88	$0.59  H \rightarrow B1\rangle + 0.27  H - 1 \rightarrow B2\rangle$
5	1.415	5.79	$0.51  H \rightarrow B1\rangle + 0.30  H - 1 \rightarrow B2\rangle$
6	1.323	6.45	$0.40  H \rightarrow B1\rangle + 0.27  H - 1 \rightarrow B2\rangle$

Tabela 5.3: Resultado do cálculo com o modelo ZINDO/S para energia de transição, força do oscilador e coeficientes da expansão dos estados excitados do pico de mais baixa energia para os oligômeros  $[T(V)T]$  duplamente oxidados (B1 e B2 referem-se aos níveis Bipólaron de menor energia e Bipólaron de maior energia, respectivamente).



Na Figura 5.3 apresentamos o valor da energia da transição  $H \rightarrow B1$  em função do tamanho do oligômero e verificamos que o valor da transição tende ao valor obtido experimentalmente que é de  $0.6\text{eV}$  acima da banda de valência.

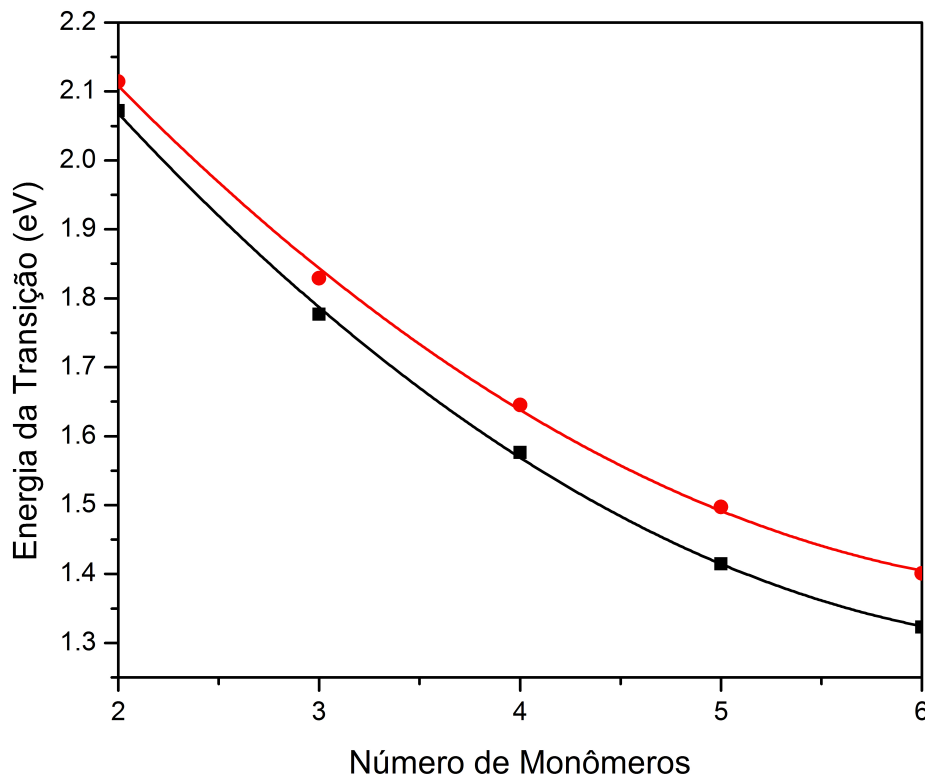


Figura 5.3: Resultado do cálculo INDO/SCI-AM1 (círculos cheios) e do INDO/SCI-PM3 (quadrado cheio) para as energias das transições do oligômero  $[T(V)T]$  duplamente oxidado como uma função do número de monômeros.

A nova absorção é descrita, essencialmente, pelas transições entre os níveis  $H \rightarrow B1$  (veja Tabela 5.3). O peso da contribuição desta transição na absorção diminui à medida que o tamanho do oligômero aumenta, como pode ser verificado nos coeficientes da expansão CI.

Não obtivemos em nossos cálculos a transição entre os níveis  $H \rightarrow B2$  devido às regras de seleção a que o grupo de simetria  $C_{2h}$  dos oligômeros obedece. Já os resultados experimentais indicam a existência de dois picos de grande intensidade (Onoda *et al.* [60, 61, 62]) para o espectro de absorção UV-vis. Isto pode ser explicado por uma quebra de simetria originada devido a localização de defeitos, ou por uma interação entre os defeitos (Brédas *et al.* [64]), que podem estar presentes no polímero sintetizado.

Na Figura 5.4 apresentamos um espectro de absorção UV-vis simulado para os sistemas neutro, polarônico e bipolarônico. Os espectros de absorções UV-vis foram simulados por uma convolução Gaussiana, centrada na energia de transição, aplicando uma largura de banda de 0.10 eV. Os cálculos foram realizados com o modelo **AM1** para um tamanho oligomérico correspondente a 6 monômeros. Podemos notar que o espectro correspondente à estrutura bipolarônica e à estrutura neutra são bem similares, sendo que os picos de absorção estão localizados em 1.3 eV e 2.0 eV, respectivamente.

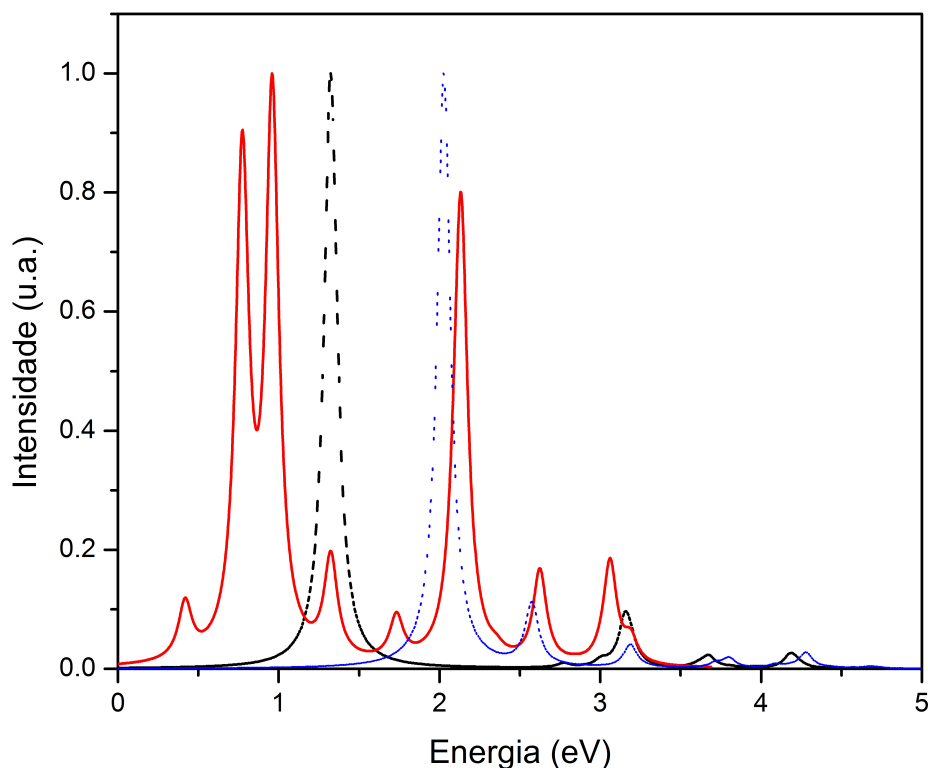


Figura 5.4: Espectro de absorção UV-vis simulado para o  $6[T(V)T]$  no estado neutro (linha pontilhada), no estado unicamente oxidado (linha solida) e duplamente oxidado (linha tracejada).

### 5.1.2 $[T(2V)T]$

O Segundo polímero que estudamos foi o  $[T(2V)T]$ , motivado novamente pelo fato de haver resultados experimentais disponíveis [60, 61, 62] para comparação.

A metodologia aplicada neste estudo foi a mesma que utilizamos no caso do  $[T(V)T]$  com

10 orbitais abaixo do HOMO e 10 acima do LUMO para gerar as configurações de interação CI, os tamanhos dos oligômeros estudados foram variados de 1 a 6 repetições de monômeros. A diferença foi que não realizamos cálculos com o modelo **PM3**, uma vez que verificamos que os resultados com o modelo **AM1** se aproximam mais dos resultados experimentais.

Os filmes de *Poli*[ $T(2V)T$ ] preparados por Onoda *et al.* [60, 61, 62] foram caracterizados extensivamente através de voltametria cíclica e medidas de espectro de absorção ópticas *in situ*. Este estudo mostrou que filmes neutros possuíam uma cor marrom avermelhada e um pico de absorção óptica devido à uma excitação interbanda próxima de 2.8 eV, também foi obtido nos espectros de absorção que energia do *gap* corresponde a 1.9 eV para filmes neutros. Dois novos picos de absorção na região do *gap* em aproximadamente 0.6 eV e 1.2 eV são originados quando o  $P[T(2V)T]$  é submetido a uma baixa concentração de dopantes. Além disso, no estágio de dopagem em um ciclo de voltanograma, pode ser notado que o limiar de potencial para o  $P[T(2V)T]$  dopando é 3.3 V, em comparação ao limiar de potencial para Polythiophene (PT) dopando que é 3.5 V. Medidas experimentais também mostraram que o comportamento da condutividade elétrica em função de temperatura para  $P[T(2V)T]$ , é muito menor que do PT de aproximadamente 10 – 100 S/cm. Foi medido um alto grau de reversibilidade eletroquímica, aproximadamente 78% para  $P[T(2V)T]$ .

## OLIGÔMERO NEUTRO

Os resultados de nossos cálculos, usando INDO/SCI, mostraram que o pico de absorção de menor energia dos oligômeros  $[T(2V)T]$  neutros correspondem essencialmente a uma transição eletrônica entre o HOMO e o LUMO. Observamos que a medida em que fomos aumentando aumentamos o tamanho dos oligômeros, o pico de absorção sofre um deslocamento para o vermelho. Na Figura 5.5 mostramos a absorção para oligômeros neutros de diversos tamanhos.

Para o oligômero neutro que contém seis monômeros, notamos dois picos de absorção (Figura 5.6). O primeiro pico localizado ao redor de 2.1 eV refere-se ao *gap* do polímero, o segundo localizado ao redor de 3.0 eV, corresponde a uma transição interbanda, que também é verificada experimentalmente. Quando o tamanho de cadeia aumenta os resultados vão em direção aos valores da absorção óptica verificada experimentalmente.

Na Tabela 5.4, apresentamos uma descrição (em termos de expansão de configuração-interação) dos picos de absorção de vários oligômeros neutros à medida em que aumentamos o tamanho do oligômero. A quantidade de transições e a intensidade da absorção aumentam à medida que o oligômero vai tornando maior.

Fazendo uma extrapolação dos valores obtidos das energias de absorção através de uma regressão linear em função do inverso do tamanho oligomérico, o valor do coeficiente linear da reta obtido é de 2.02 eV e corresponde ao valor do *gap* quando o tamanho do oligômero tende ao infinito.

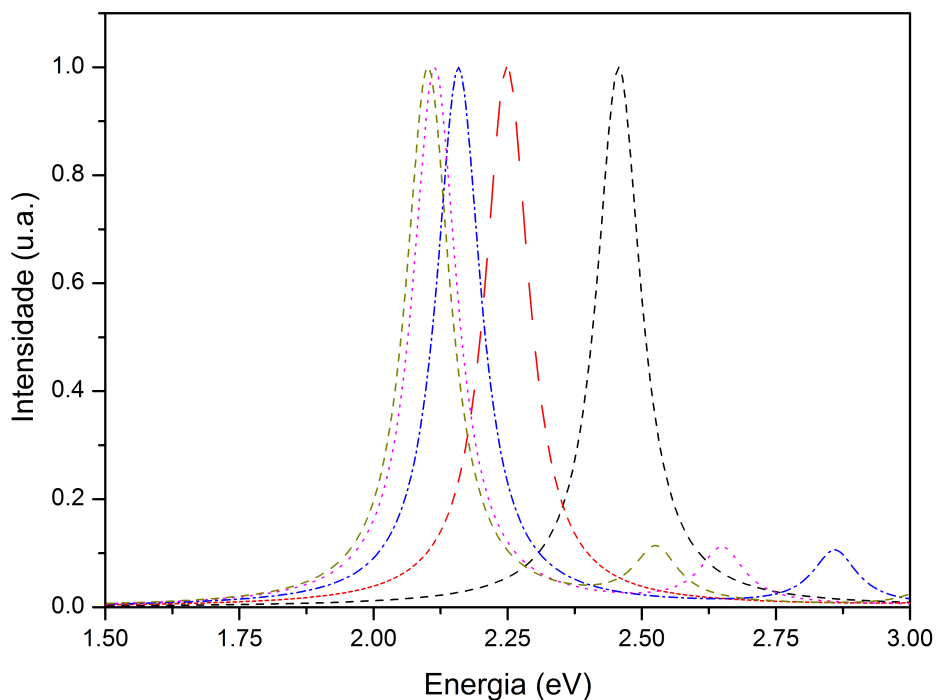


Figura 5.5: Evolução das energias de transição calculada com o INDO/SCI-AM1 do oligômero  $[T(2V)T]$  como uma função do número de monômeros. As linhas tracejadas, traço dois pontos, traço ponto, pontilhada e sólida correspondem respectivamente, aos oligômeros  $2[T(2V)T]$ ,  $3[T(2V)T]$ ,  $4[T(2V)T]$ ,  $5[T(2V)T]$  e  $6[T(2V)T]$  oligômeros respectivamente.

Número de monômeros	Energia de transição(eV)	Força do oscilador	Modelo AM1
			Coefficientes da Expansão dos
			Estados Excitados
2	2.457	2.73	$0.86  H \rightarrow L\rangle$
3	2.249	3.93	$0.72  H \rightarrow L\rangle + 0.12  H - 1 \rightarrow L + 1\rangle$
4	2.158	5.14	$0.61  H \rightarrow L\rangle + 0.20  H - 1 \rightarrow L + 1\rangle$
5	2.114	6.35	$0.52  H \rightarrow L\rangle + 0.21  H - 1 \rightarrow L + 1\rangle + 0.11  H - 2 \rightarrow L + 2\rangle$
6	2.101	7.59	$0.46  H \rightarrow L\rangle + 0.21  H - 1 \rightarrow L + 1\rangle + 0.12  H - 2 \rightarrow L + 2\rangle$

Tabela 5.4: Resultado do cálculo com o modelo ZINDO/S para energia de transição, força do oscilador e coeficientes da expansão dos estados excitados do pico de mais baixa energia para os oligômeros  $[T(2V)T]$  neutros, H e L referem-se aos níveis HOMO e LUMO respectivamente.

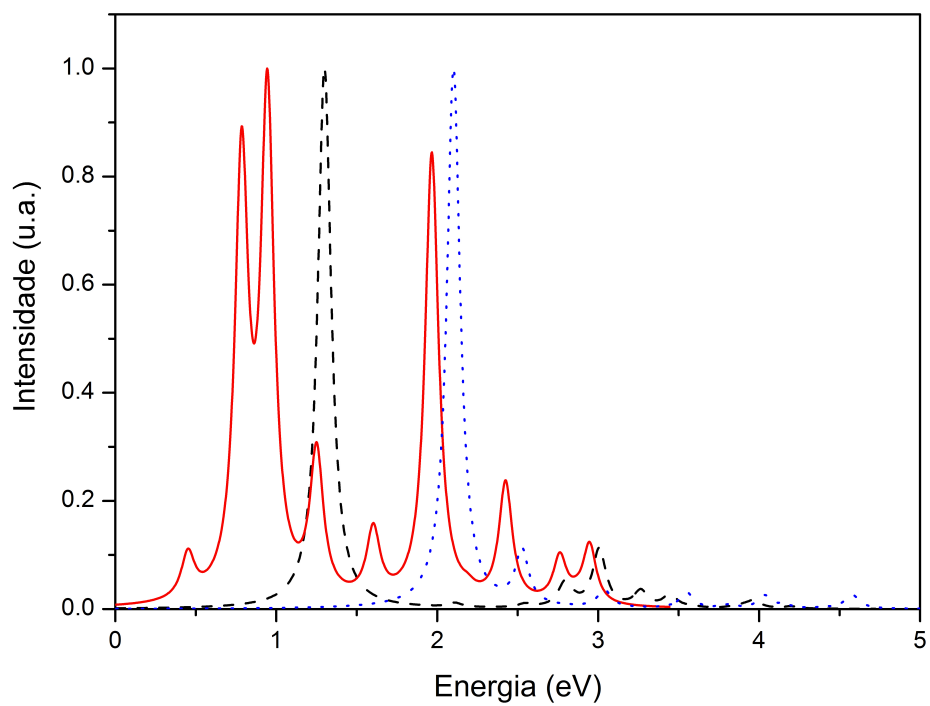


Figura 5.6: Apresentamos os espectros de absorção UV-vis simulados para um  $hexa[T(2V)T]$  no estado neutro (linha pontilhada), simplesmente oxidado (linha sólida), e duplamente oxidado (linha tracejada).

Do estudo dos oligômeros  $[T(2V)T]$  concluímos que, quando o tamanho de cadeia aumenta, os resultados da absorção tendem aos valores da absorção óptica verificada experimentalmente.

## OLIGÔMERO CARREGADO

Na formação de pólarons os resultados de INDO/SCI indicam a presença de duas absorções características nos espectros UV-vis, que são detalhadamente descritas através dos coeficientes da configuração-interação (CI). Esses resultados são apresentados na Tabela 5.5.

			Modelo AM1
Número de	Energia de	Força do	Coefficientes da Expansão dos
monômeros	transição(eV)	oscilador	Estados Excitados
2	0.571	0.12	$0.12  H \rightarrow P1\rangle + 0.59  P1 \rightarrow P2\rangle$
	1.238	1.11	$0.36  H \rightarrow P1\rangle + 0.22  P1 \rightarrow P2\rangle + 0.12  H - 1 \rightarrow P2\rangle$
3	0.538	0.07	$0.18  H \rightarrow P1\rangle + 0.45  P1 \rightarrow P2\rangle$
	0.879	0.12	$0.34  H \rightarrow P1\rangle + 0.30  P1 \rightarrow P2\rangle + 0.11  H - 1 \rightarrow P2\rangle$
4	0.440	0.14	$0.49  P1 \rightarrow P2\rangle$
	0.841	1.62	$0.17  H \rightarrow P1\rangle + 0.26  P1 \rightarrow P2\rangle + 0.11  H - 1 \rightarrow P2\rangle + 0.15  H \rightarrow L\rangle$
5	0.450	0.14	$0.46  P1 \rightarrow P2\rangle$
	0.818	1.58	$0.16  H \rightarrow P1\rangle + 0.26  P1 \rightarrow P2\rangle + 0.16  H \rightarrow L\rangle$
6	0.452	0.18	$0.49  P1 \rightarrow P2\rangle$
	0.785	1.76	$0.21  P1 \rightarrow P1\rangle + 0.14  H \rightarrow L\rangle$

Tabela 5.5: Resultado do cálculo com o modelo ZINDO/S para energia de transição, força do oscilador e coeficientes da expansão dos estados excitados do pico de mais baixa energia para os oligômeros  $[T(2V)T]$  unicamente oxidados. Podemos ver que os coeficientes CI do dois são caracterizados pelos termos  $H \rightarrow P1$  e  $P1 \rightarrow P2$  e o segundo pico é o que apresenta a maior força do oscilador (pico de maior intensidade) para ambos modelos **AM1** e **PM3**. (P1 e P2 referem-se aos níveis Pólaron de menor energia e Pólaron de maior energia, respectivamente).

O cálculo executado mostrou que as energias do primeiro e do segundo pico de absorção eram menores que a energia do primeiro pico do oligômero neutro. Esta característica do espectro óptico pode ser associada à presença de novos níveis eletrônicos, correspondendo ao primeiro (P1) e ao segundo estado de pólaron (P2), localizados entre os estados de HOMO e LUMO do oligômero neutro. Podemos notar que a função de onda CI possui dois picos que são caracterizados por  $H \rightarrow P1$  e  $P1 \rightarrow P2$  e somente o segundo pico de absorção tem uma força de oscilador grande.

Com o aumento do tamanho oligômero verificamos que a primeira absorção  $H \rightarrow P1$  diminui, a segunda absorção  $P1 \rightarrow P2$  permanece constante, o valor da energia para absorção diminui e a intensidade da absorção aumenta como um todo.

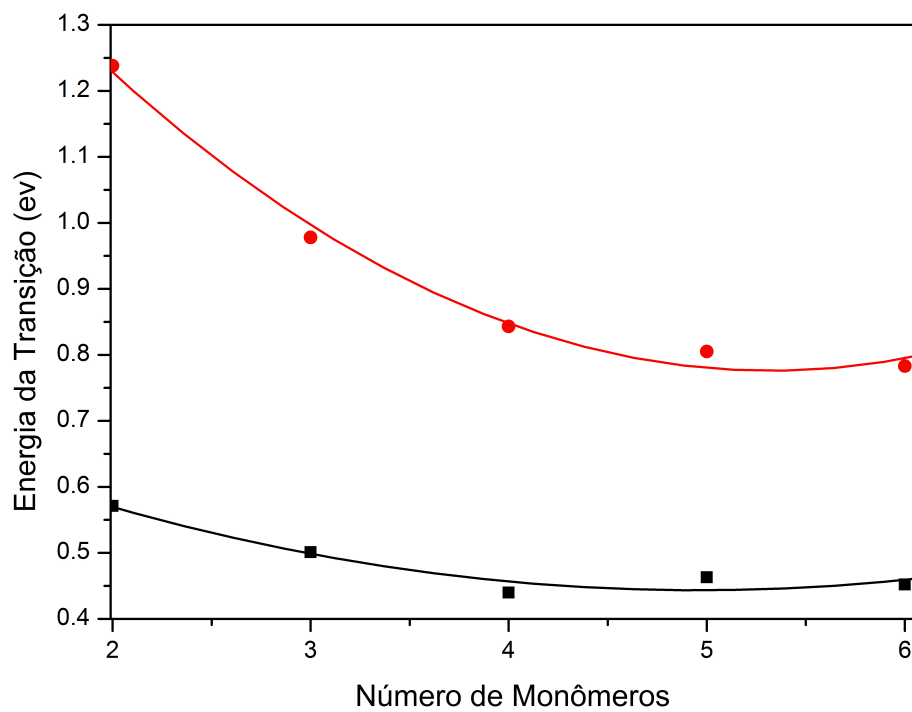


Figura 5.7: Evolução das energias de transição calculadas com o INDO/SCI-AM1 para os oligômeros  $[T(2V)T]$  unicamente oxidado em função do número de monômeros.

Na Figura 5.7 a diferença de energia entre o primeiro e o segundo pico no espectro de absorção UV-vis tende a uma constante com o aumento do tamanho do oligômero.

Para os oligômeros de  $[T(2V)T]$  contendo defeitos bipolarônicos os resultados dos cálculos realizados com o ZINDO/SCI são apresentados na Tabela 5.6. Para efeito de comparação, observando o espectro de absorção UV-vis (apresentado na Figura 5.7) simulado para os oligômeros neutro, polarônico e bipolarônico, podemos notar que os espectros da estrutura bipolarônica e do oligômero neutro são bem similares.

Sabemos que os defeitos conformacionais do tipo bipólaron produzem dois novos níveis eletrônicos dentro do *gap*, que são orbitais moleculares denotados por B1 e B2 (primeiro e segundo estados de bipólaron, respectivamente).

No caso da formação de bipólarons, o espectro de absorção UV-vis contendo as transições  $H \rightarrow B2$  e  $B1 \rightarrow L$  é obtido experimentalmente. Entretanto, isto não é verificado nos nossos resultados devido a regras de seleção do grupo de simetria  $C_{2h}$  que caracterizam os oligômeros, como no caso dos oligômeros  $[T(V)T]$ .

O pico de absorção de menor energia obtido para o  $6[T(2V)T]$ , contendo um defeito bipolarônico, está localizado próximo de 1.3eV. A característica da nova transição foi descrita essencialmente por uma transição entre os níveis  $H \rightarrow B1$  (veja Tabela 5.6). Onde o coeficiente da expansão CI correspondente diminui suavemente com o crescimento do tamanho da cadeia.

			Modelo AM1
Número de	Energia de	Força do	Coefficientes da Expansão dos
monômeros	transição(eV)	oscilador	Estados Excitados
2	1.863	3.64	$0.80  H \rightarrow B1\rangle + 0.15  H - 1 \rightarrow B2\rangle$
3	1.659	4.90	$0.63  H \rightarrow B1\rangle + 0.26  H - 1 \rightarrow B2\rangle$
4	1.508	5.85	$0.50  H \rightarrow B1\rangle + 0.30  H - 1 \rightarrow B2\rangle$
5	1.323	5.36	$0.41  H \rightarrow B1\rangle + 0.18  H - 1 \rightarrow B2\rangle$
6	1.300	7.22	$0.23  H \rightarrow B1\rangle + 0.20  H - 1 \rightarrow B2\rangle + 0.21  H - 2 \rightarrow B1\rangle$

Tabela 5.6: Resultado do cálculo com o modelo ZINDO/S para energia de transição, força do oscilador e coeficientes da expansão dos estados excitados do pico de mais baixa energia para os oligômeros  $[T(2V)T]$  duplamente oxidado (B1 e B2 se referem ao nível de bipólaron de menor energia e ao nível de bipólaron maior energia, respectivamente).

Note que este comportamento é bastante semelhante ao que foi obtido para o segundo pico da transição  $H \rightarrow P1$  para o defeito polarônico.

Medidas experimentais para radicais de dication no  $P[T(2V)T]$  indicam que há dois fortes picos nos espectros de absorção UV-vis. Isto pode ser explicado por ausência ou quebra de simetria no polímero. Em tal caso é possível ocorrer  $H \rightarrow B2$ , como foi observado experimentalmente.



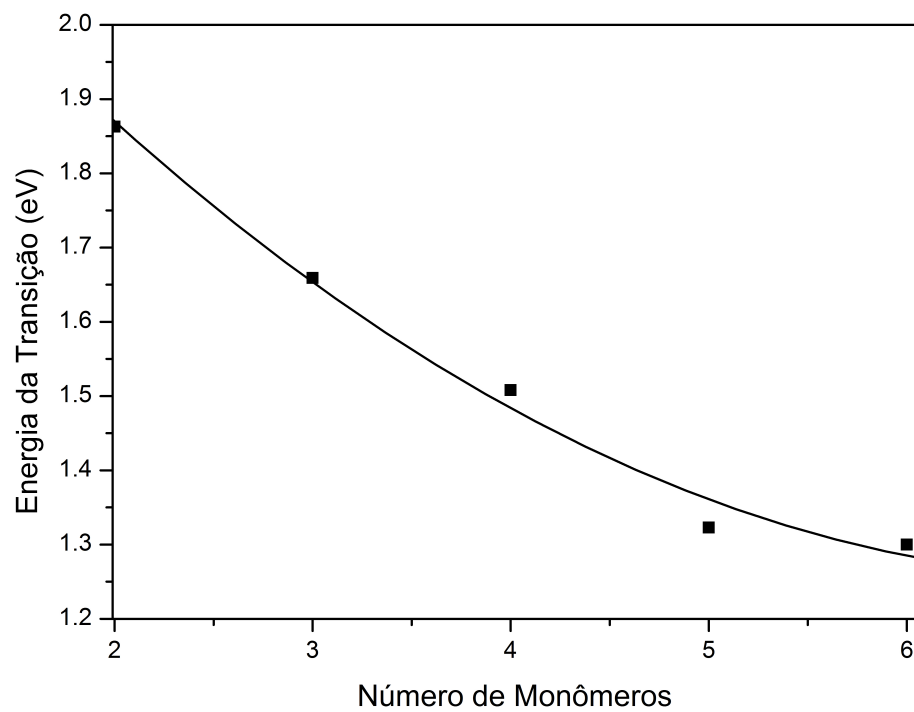


Figura 5.8: Evolução das energias de transição, calculada com o INDO/SCI-AM1 dos oligômeros  $[T(2V)T]$  duplamente oxidados em função do número de monômeros.

Observamos também que o pico de absorção teórico sofre um deslocamento quando aumentamos o tamanho dos oligômeros para o vermelho, conforme observado experimentalmente.

### 5.1.3 OUTROS MONÔMEROS

São apresentadas na Figura 5.9 as principais absorções ópticas obtidas para vários oligômeros neutros de interesse. Estas absorções foram determinadas considerando a geometria dos oligômeros neutros, obtida através do modelo **AM1** sendo que estas absorções apresentam aproximadamente os mesmos valores obtidos com geometria calculada pelo modelo **PM3**. Para determinar as transições foi utilizado o modelo ZINDO, onde, para obtermos as transições, adotamos 10 orbitais abaixo do HOMO e 10 orbitais acima do LUMO.

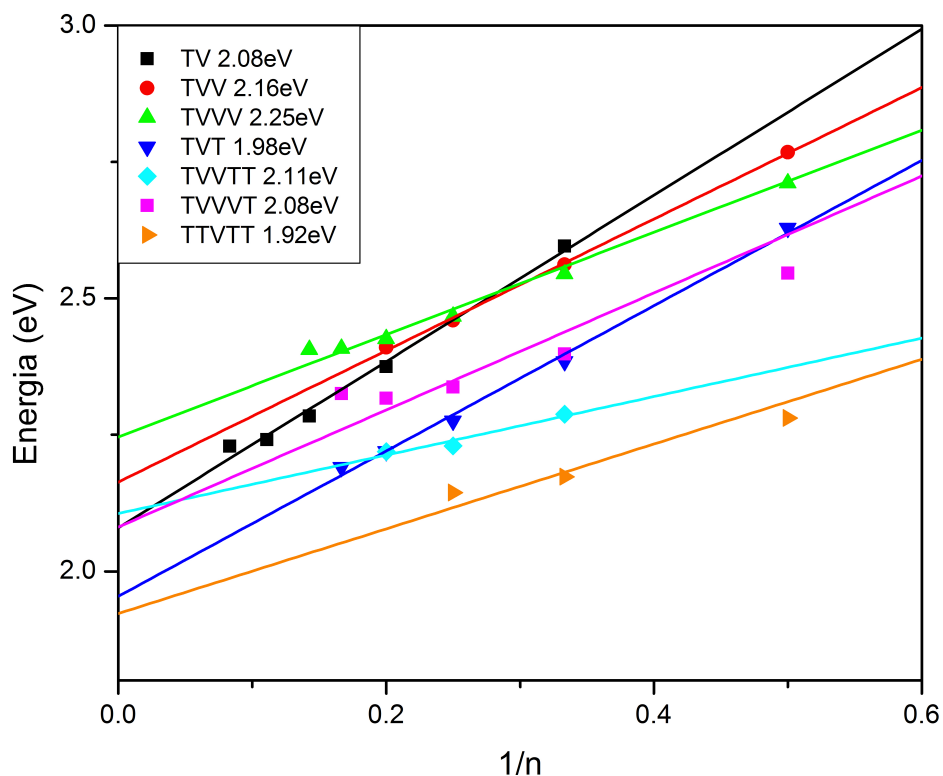


Figura 5.9: Energia da transição  $H \rightarrow L$  em função do inverso do número de oligômero, para um conjunto de diferentes monômeros. Na legenda, canto superior esquerdo é representado os monômeros dos oligômeros calculados e seu respectivo *gap* obtido através de uma regressão linear.

No gráfico da Figura 5.9 cada ponto está relacionado com a absorção óptica de menor

energia de cada oligômero estudado. No caso dos oligômeros neutros estudados aqui estas absorções ópticas são compostas de várias transições eletrônicas sendo que a transição eletrônica  $H \rightarrow L$  corresponde a principal componente da absorção óptica. Com o objetivo de estimar o *gap* do polímero, obtemos a absorção óptica de menor energia para um conjunto de oligômeros onde seu tamanho foi variado. Com os pontos correspondentes as absorções ópticas de um conjunto de oligômeros formados pelo mesmo tipo de monômeros, considerando estes pontos fizemos uma regressão linear onde o coeficiente linear da reta corresponde ao *gap* do polímero formado pelo monômero em questão. O resultado do *gap* de cada polímero é apresentado na legenda da Figura 5.9.

Os resultados obtidos da regressão linear indicam que o aumento do número de vinílicos nos monômeros produz um aumento no *gap* do polímero, repare no conjunto referente aos monômeros [TV], [T2V] e [T3V], o *gap* aumenta progressivamente de 2.08 eV, 2.16 eV e 2.25 eV respectivamente. Este comportamento é oposto ao observado nos resultados obtidos pela DOS.

De forma a tentar entender o que esta acontecendo na Figura 5.10 apresentamos a absorção óptica UV-vis do PA trans-transóide que possui um *gap* experimental de aproximadamente 1.5 eV.

Na Figura 5.10 a absorção óptica de menor energia corresponde a uma transição  $H \rightarrow L$  majoritariamente, e o valor da regressão linear quando o tamanho do oligômero tende para infinito é 2.20 eV, um resultado bem superior ao obtido experimentalmente. Para oligômeros pequenos, da ordem de 4 monômeros, a energia da transição é de 2.72 eV.

Assim, verificamos que há uma má descrição da absorção óptica, devido ao fato do código ZINDO não estar bem parametrizado para descrição do Poliacetileno, visto que, a medida que incorporamos grupos vinilas (V) na construção de novos monômeros, o *gap* do polímero aumenta, apresentando um comportamento antagônico ao verificado na DOS.

## 5.2 REPARAMETRIZAÇÃO DO ZINDO

De fato, o ZINDO foi parametrizado para descrever bem as absorções do Benzeno e de compostos aromáticos de cadeia fechada. Como o PA é a repetição dos grupos vinilas (V), os resultados que obtemos são ruins.

A primeira tentativa de contornar o problema de má descrição foi variar os parâmetros do *overlap* entre os orbitais tipo pi-pi (usualmente 0.585) e o parâmetro do *overlap* entre os orbitais tipo sigma-sigma (usualmente 1.267). Normalmente é feita a variação destes parâmetros com o objetivo de uma melhor adequação dos valores obtidos através dos cálculos com os dados experimentais da absorção óptica do composto de interesse. Sendo assim, estudamos a absorção óptica de oligômeros suficientemente grandes de maneira a permitir avaliar o quão

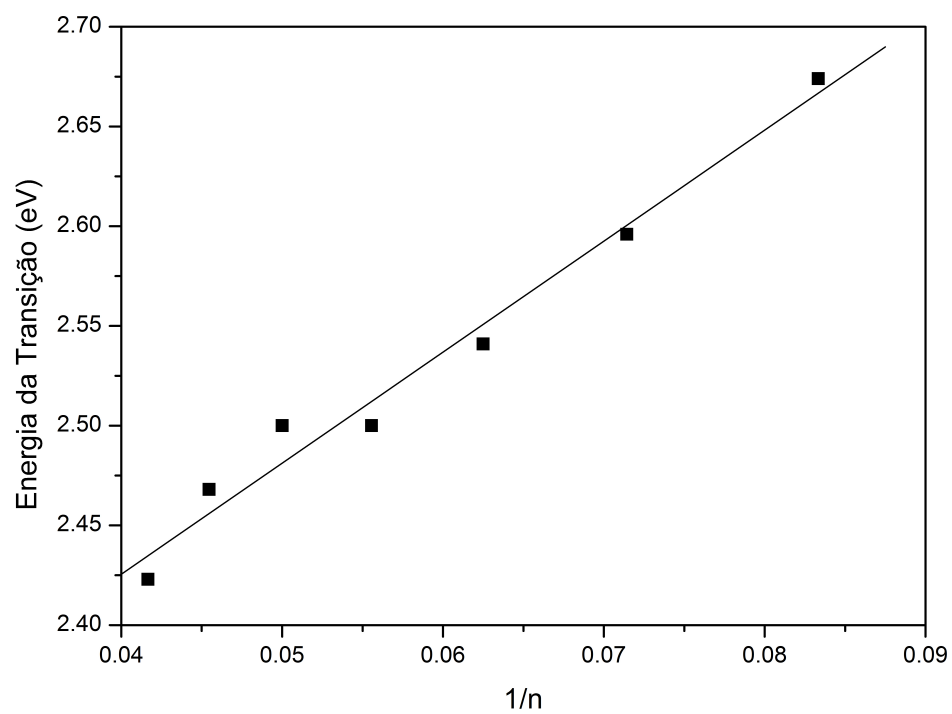


Figura 5.10: Energia da transição  $H \rightarrow L$  para os oligômeros de PA neutro em função do inverso do número de monômeros.

importantes e qual o comportamento nos resultados obtidos em função da variação destes parâmetros. Para realizar este estudo otimizamos as geometrias através do modelo AM1 dos oligômeros de PA e de PT contendo 40 e 8 monômeros respectivamente. Posteriormente calculamos a absorção óptica em função da variação do parâmetro do *overlap* entre os orbitais tipo sigma-sigma. Na Figura 5.11 apresentamos a energia da absorção óptica correspondente a transição  $H \rightarrow L$  para cada cálculo. Nestes cálculos o valor do parâmetro do *overlap* entre os orbitais tipo pi-pi permaneceu constante em 0.585.

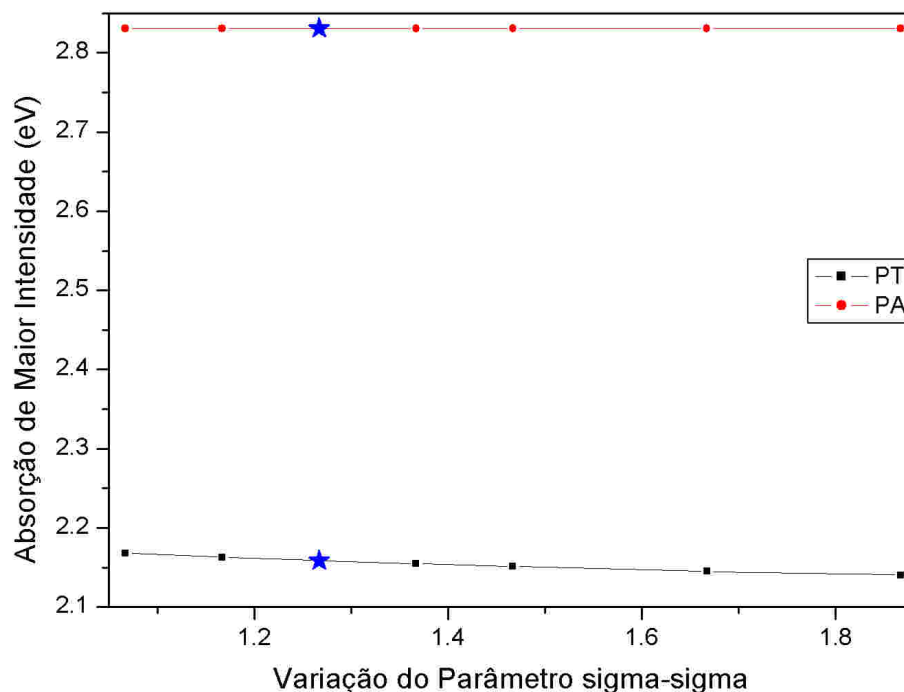


Figura 5.11: Energia da absorção óptica correspondente a transição  $H \rightarrow L$  em função da variação do parâmetro do *overlap* entre os orbitais tipo sigma-sigma para oligômeros de PA e PT. O ponto em formato de estrela corresponde ao valor de 1.267 usualmente utilizado.

Nossos cálculos mostraram que mesmo para variações significativas do valor do parâmetro do *overlap* entre os orbitais tipo sigma-sigma, a energia da absorção óptica de maior intensidade para o oligômero PA e para o oligômero PT se manteve quase que constante. Quando utilizamos os mesmos oligômeros para estudo do comportamento da absorção óptica em função da variação do parâmetro do *overlap* entre os orbitais tipo pi-pi mostrado na Figura 5.12, verificamos que a medida que diminuimos o valor do parâmetro o resultado da energia de absorção tende a diminuir tanto para os oligômeros de PA como para os de PT. Neste estudo mantemos

o valor do parâmetro do *overlap* entre os orbitais tipo sigma-sigma constante em 1.267. Verificamos assim, que a medida que o oligômero PA melhora sua descrição da absorção o oligômero PT tende para uma má descrição da absorção não obtendo um valor ideal de parâmetros para contornarmos o problema para ambos oligômeros, verificamos também que a energia de absorção óptica do oligômero de PT é mais sensível a variação do parâmetro do *overlap* entre os orbitais tipo pi-pi.

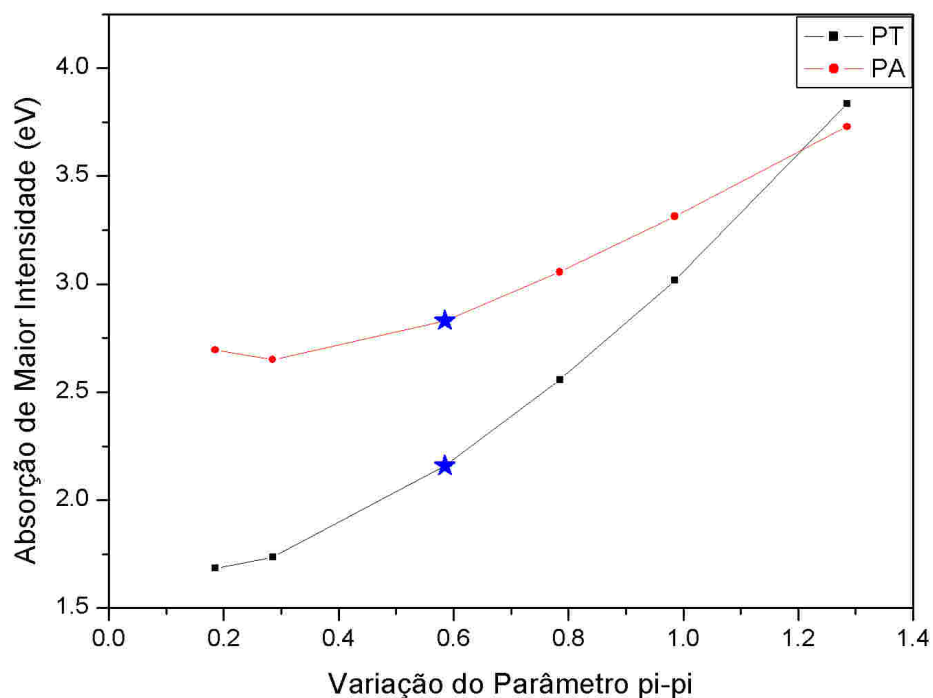


Figura 5.12: Energia da absorção óptica correspondente a transição  $H \rightarrow L$  em função da variação do parâmetro do *overlap* entre os orbitais tipo pi-pi para oligômeros de PA e PT. O ponto em formato de estrela corresponde ao valor de 0.585 usualmente utilizado.

Sendo assim, para tentar solucionar o problema da parametrização começamos a realizar os cálculos de absorção óptica UV-vis com o programa ORCA que permite modificar várias parametrizações no ZINDO e também permite variarmos o número atômico, a carga e massa de qualquer elemento químico. Desta forma, como mostrado na Figura 5.13 nossa idéia foi atribuir um rótulo (N) aos átomos de Carbono do grupo vinileno (V). Podendo diferenciar os Carbonos pertencentes aos anéis dos Carbonos pertencentes ao grupo vinileno, com o objetivo de tentar descrever os dados experimentais conhecidos, e a tendência de diminuição do *gap* com a incorporação de vinilenos (V) no monômero do polímero como havíamos observado na

DOS.

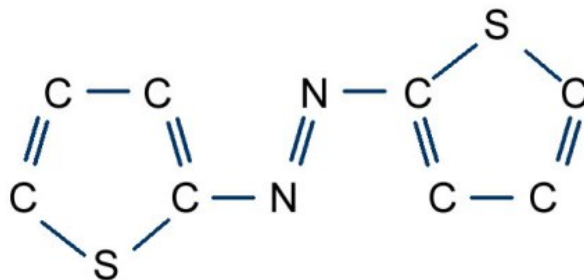


Figura 5.13: Na figura apresentamos um esquema do monômero do polímero  $[T(V)T]$  onde N são átomos de Carbono que foram diferenciados dos átomos de Carbono pertencentes aos anéis.

Sendo assim o primeiro teste realizado foi verificar se era possível descrever um  $[T(V)T]$  substituindo átomos de Carbono (C) do grupo vinileno por (N), onde definimos que (N) possuía um número atômico  $Z=6.0$  e massa atômica  $M=12.011$  grandezas idênticas a do átomo de Carbono. Desta forma fizemos dois cálculos para o oligômero  $[T(V)T]$ . Um com o átomo de Carbono rotulado por (N) e o outro com o átomo de Carbono (C) sem ser rotulado e comparamos os resultados obtidos. Cabe ressaltar que só trocamos o nome do átomo e os parâmetros de entrada do programa. A geometria em ambos cálculos foi a mesma e já estava otimizada antes desta operação. Os dois arquivos de entrada são apresentados lado a lado, a seguir.

PARAMETRIZADO	ZINDO/S
<pre> #test cis in conjuganction with indo/s !RHF ZINDO/S TightSCF DIIS NoRICO NoMOPrint %cis NRoots 20       MaxDim 500       end %ndoparas P[7,0] -50.870766       P[7,1] -41.599980       P[7,6]  1.625       P[7,11] 1.625       P[7,25] 17       P[7,26] 17       P[7,29] 4       P[7,30] 2       P[7,31] 2       P[7,34] 11.11       P[7,35] 11.11       P[7,38] 11.11       P[7,44] 4.5098       P[7,48] 6.8977       end  * xyz 0 1 S   0.00000  0.00000  0.00000 C   1.66560  0.00000  0.00000 C   2.17808  1.27991  0.00000 C   1.14301  2.26209  0.00000 C  -0.11768  1.68474  0.00000 N  -1.39091  2.34119  0.00091  Z 6.0 M 12.011 N  -1.55472  3.67874 -0.01135  Z 6.0 M 12.011 C  -2.82778  4.33597 -0.00741 C  -4.08830  3.75467  0.00848 C  -5.12410  4.72733  0.00572 </pre>	<pre> #test cis in conjuganction with indo/s !RHF ZINDO/S TightSCF DIIS NoRICO NoMOPrint %cis NRoots 20       MaxDim 500       end  * xyz 0 1 S   0.00000  0.00000  0.00000 C   1.66560  0.00000  0.00000 C   2.17808  1.27991  0.00000 C   1.14301  2.26209  0.00000 C  -0.11768  1.68474  0.00000 C  -1.39091  2.34119  0.00091 C  -1.55472  3.67874 -0.01135 C  -2.82778  4.33597 -0.00741 C  -4.08830  3.75467  0.00848 C  -5.12410  4.72733  0.00572 C  -4.62238  6.02277 -0.01081 S  -2.94093  6.01428 -0.02106 C  -5.38485  7.22544 -0.01163 C  -4.98576  8.45545 -0.51953 C  -5.98635  9.45067 -0.35337 C  -7.11901  8.95087  0.27462 S  -6.93249  7.31920  0.63909 C  -8.32337  9.65187  0.60740 C  -8.53892 10.95644  0.34725 C  -9.74220 11.65748  0.68298 C -10.86902 11.16546  1.32396 C -11.87042 12.16910  1.48504 C -11.46708 13.37945  0.96237 S  -9.93841 13.29216  0.30681 H -12.05607 14.29518  0.96485 H -12.83200 11.98073  1.96661 H -10.99304 10.13784  1.67130 </pre>



C	-4.62238	6.02277	-0.01081				H	-7.76016	11.55774	-0.15641	
S	-2.94093	6.01428	-0.02106				H	-9.10289	9.05071	1.11002	
C	-5.38485	7.22544	-0.01163				H	-5.86250	10.48248	-0.68908	
C	-4.98576	8.45545	-0.51953				H	-4.02310	8.64715	-0.99898	
C	-5.98635	9.45067	-0.35337				H	-6.18628	4.47219	0.00880	
C	-7.11901	8.95087	0.27462				H	-4.28003	2.67958	0.01922	
S	-6.93249	7.31920	0.63909				H	-0.67295	4.34507	-0.02448	
N	-8.32337	9.65187	0.60740	Z 6.0	M		H	-2.27237	1.67443	0.01284	
12.011							H	1.33969	3.33603	0.00052	
N	-8.53892	10.95644	0.34725	Z 6.0			H	3.24028	1.53241	0.00020	
M 12.011							H	2.25517	-0.91548	-0.00001	
C	-9.74220	11.65748	0.68298								
C	-10.86902	11.16546	1.32396								
C	-11.87042	12.16910	1.48504								
C	-11.46708	13.37945	0.96237								
S	-9.93841	13.29216	0.30681								
H	-12.05607	14.29518	0.96485								
H	-12.83200	11.98073	1.96661								
H	-10.99304	10.13784	1.67130								
H	-7.76016	11.55774	-0.15641								
H	-9.10289	9.05071	1.11002								
H	-5.86250	10.48248	-0.68908								
H	-4.02310	8.64715	-0.99898								
H	-6.18628	4.47219	0.00880								
H	-4.28003	2.67958	0.01922								
H	-0.67295	4.34507	-0.02448								
H	-2.27237	1.67443	0.01284								
H	1.33969	3.33603	0.00052								
H	3.24028	1.53241	0.00020								
H	2.25517	-0.91548	-0.00001								
*											

A esquerda que chamamos de “PARAMETRIZADO” corresponde ao arquivo de entrada para o programa ORCA onde os átomos de Carbono do grupo vinileno foram rotulados por (N) (repare na primeira coluna), observe que (N) foi definido com **M** (massa), **Z** (número atômico) e os ndoparas  $P[p, q]$ , onde  $p$  define o número atômico e  $q$  o parâmetro que se deseja modifica, correspondentes a um átomo de Carbono usual no programa ORCA. Na direita onde chamamos de “ZINDO/S” apresentamos o arquivo de entrada para o cálculo ZINDO/S de absorção óptica feito para programa ORCA que é utilizado comumente. Desta maneira podemos comparar a diferença entre os dois arquivos de entrada dos cálculos. Convém dizer que os valores dos parâmetros ndoparas  $P[p, q]$  para o Carbono é obtido no arquivo de saída de um cálculo de absorção convencional do ORCA, desta maneira podemos utilizar estes parâmetros para os átomos (N) no arquivo de entrada do cálculo de absorção “PARAMETRIZADO” do programa ORCA.

O resultado dos dois cálculos apresentam exatamente os mesmos resultados nos arquivos de saída. Com isso conseguimos “enganar” o programa, rotulando o Carbono (C) por (N).

Sendo assim agora temos como diferenciar os Carbonos (C) dos anéis de tiofeno dos átomos de Carbonos (N) dos grupos vinilas. Desta forma manipulamos os parâmetros disponíveis no programa, a fim de tentar descrever o comportamento verificado na densidade de estados (capítulo 3) e os resultados experimentais disponíveis para o  $P[T(V)T]$ ,  $P[T(2V)T]$ ,  $P[T(V)]$ , PT e o PA. A pergunta que se faz, é quais são os parâmetros possíveis de serem modificados, e quais parâmetros podem ser modificados de maneira a melhorar da adequação dos resultados obtidos nos cálculos com os resultados experimentais disponíveis.

O programa ORCA permite ao usuário a modificação de vários parâmetros do ZINDO/S. Apresentamos logo abaixo as páginas 145 à 147 do manual do ORCA que é toda informação que diz respeito aos parâmetros que são passíveis de reparametrização, nota-se que a lista de parâmetros que podem ser modificados é grande e o manual também é sucinto em exemplos e explicação do significado de cada parâmetro.

You can change the built-in semiempirical parameters in a straightforward fashion. For example:

```
! RHF ZINDO/S TightSCF DIIS NoRICO NoMOPrint
%cis NRoots 20
MaxDim 60
end
%ndoparas P[6,25] 20
P[6,26] 20
end
```

The %ndoparas block is there in order to let you input your favorite personal parameters. The *molecular* parameters are set using **INTFA** ('interaction factors');

```

%ndoparas INTFA [PP_PI]0.585
The interaction factors exist for
#ss_sigma
#sp_sigma
#sd_sigma
#pp_sigma
#pd_sigma
#dd_sigma
#pp-pi
#pd-pi
#dd-pi
#dd_delta
# the parameter entering the Coulomb integrals
in INDO/S
FGAMMA 1.2
End
end

```

All atomic parameters are collected in an array **P**. The first index is the atomic number of the element whose parameters you want to change. The second index identifies which parameter. The list of parameters follows below. Most of them will only be interesting for expert users. The most commonly modified parameters are the Beta's (number 25 through 28). Note that most programs require a negative number here. In ORCA the resonance integrals are defined in a way that makes the beta's positive.

```

# core integrals (in eV)
US 0
UP 1
UD 2
UF 3
# Basis set parameters (double zeta for generality)
NSH 4 # number of shells for the element
NZS 5 # number of Slater type orbitals for the s-shell
ZS1 6 # first exponent
Orca Version 2 - Input Description 146
ZS2 7 # second exponent
CS1 8 # first contraction coefficient
CS2 9 # second contraction coefficient
NZP 10 # number of Slater type orbitals for the p-shell

```

ZP1 11 # ...  
 ZP2 12  
 CP1 13  
 CP2 14  
 NZD 15 # number of Slater type orbitals for the d-shell  
 ZD1 16 # ...  
 ZD2 17  
 CD1 18  
 CD2 19  
 NZF 20 # number of Slater type orbitals for the f-shell  
 ZF1 21 # ...  
 ZF2 22  
 CF1 23  
 CF2 24  
 # Resonance integral parameters (in eV)  
 BS 25 # s-shell beta  
 BP 26 # p-shell beta  
 BD 27 # d-shell beta  
 BF 28 # f-shell beta  
 # Number of electrons in the g.s.  
 NEL 29 # total number of electrons (integer)  
 NS 30 # fractional occupation number of the s-shell  
 NP 31 # fractional occupation number of the p-shell  
 ND 32 # fractional occupation number of the d-shell  
 NF 33 # fractional occupation number of the f-shell  
 # The one center repulsion (gamma) integrals (in eV)  
 GSS 34  
 GSP 35  
 GSD 36  
 GSF 37  
 GPP 38  
 GPD 39  
 GPF 40  
 GDD 41  
 GDF 42  
 GFF 43  
 # The Slater Condon parameters (in eV)

F2PP 44  
 F2PD 45  
 F2DD 46  
 F4DD 47  
 G1SP 48  
 G1PD 49  
 G2SD 50  
 G3PD 51  
 R1SPPD 52  
 R2SDPP 53  
 R2SDDD 54  
 # The nuclear repulsion parameters for Dewar type models  
 NR1 55  
 NR2 56  
 NR3 57  
 NR4 58  
 NR5 59  
 NR6 60  
 NR7 61  
 NR8 62  
 NR9 63  
 NR10 64  
 NR11 65  
 NR12 66  
 NR13 67  
 Orca Version 2 - Input Description 147  
 # The nuclear attraction/repulsion parameter for MNDO/d  
 RHO 68  
 # Spin orbit coupling parameters  
 SOCP 69 # SOC for the p shell  
 SOCD 70 # SOC for the d shell  
 SOCF 71 # SOC for the f shell

Nosso primeiro passo foi calcular através do programa ORCA a absorção óptica do PT com a parametrização ZINDO/S pré definida (*the foll* do programa) e comparar se o resultado obtido da energia de absorção estava em concordância com os dados experimentais e com resultados obtidos com cálculos realizados com outros programas, como por exemplo o *Hyper*

*Chem* e o pacote de programas *Materials Studio*. Verificamos que para os valores pré definidos dos parâmetros do programa ORCA da energia de absorção óptica para o PT era subestimado.

Com o objetivo de obter uma boa descrição da absorção óptica do PT com o programa ORCA, modificamos os parâmetros do potencial de ionização, da integral de ressonância (Beta) e do *overlap* entre os orbitais tipo pi-pi, para obter uma descrição condizente com os resultados experimentais. Sendo assim, estudamos como a energia da absorção óptica varia em função do potencial de ionização quando modificamos o valor de, P[6,1], dos átomos de Carbono. O valor pré definido do potencial de ionização, (P[6,1]), no programa ORCA é -41.599980, e foi modificado para -42.859998, variação esta de 3%. Este parametro é determinado empiricamente e todo átomo de Carbono independente da molécula a qual faz parte possui o mesmo potencial de ionização. Sendo assim podemos considerar este parâmetro é passível de variação. Na Figura 5.14, podemos observar que o valor da energia da absorção óptica com esta variação sofreu deslocamento como um todo, para valores de maior energia.

Outro parâmetro modificado como o próprio manual sugere, os parâmetros (número 25 até 28) referente as integrais de ressonância, P[6,25] e P[6,26], podem ser variados para uma melhor descrição da absorção óptica. Como vimos no capítulo 4, Sung et al. [55] também modificaram a descrição proposta por Clementi, parametrizada pela Equação 4.3, das integrais de ressonância (Betas) com objetivo de descrever melhor os resultados experimentais. Desta forma estudamos a absorção óptica em função da variação dos parâmetros P[6,25] e P[6,26], estes parâmetros variaram progressivamente de 17 até 27 e concluímos que o valor mais conveniente é 24.

Também variamos o parâmetro de *overlap* entre os orbitais tipo pi-pi, INTFA [PP.PI], de 0.585 para o valor de 0.850 uma vez que verificamos pela Figura 5.12 que o aumento deste parâmetro provoca uma translação para valores maiores de absorção óptica.

Concluímos que para descrever tanto a absorção do PT como dos polímeros estudados futuramente, fez-se necessária uma pequena variação do parâmetro do potencial de ionização, P[6,1], para **-42.859998**. Bem como, os parâmetros P[6,25] e P[6,26] (Betas), relacionados com as integrais de ressonância, deveriam ser modificados para o valor de **24** e que o parâmetro do *overlap* entre os orbitais tipo pi-pi, INTFA [PP.PI], deveria ser de **0.850**. Desta maneira obtemos uma concordância maior dos valores obtidos dos cálculos com os valores experimentais do PT onde a energia do *gap* pode variar entre 1.9 e 2.1 eV dependendo do método experimental de obtenção do polímero. A variação de 40% no valor dos parâmetros P[6,25] e P[6,26], pode ser justificada pelo fato que não sabemos qual a variação real da grandeza física que o parâmetro descreve, já que os idealizadores do programa ORCA não disponibilizam o código fonte, somente o programa executável.

Na Figura 5.15 realizamos cálculos de absorção óptica em função do tamanho do oligômero de PT com o programa ORCA. Utilizando valores padrões dos parâmetros (lado esquerdo) e

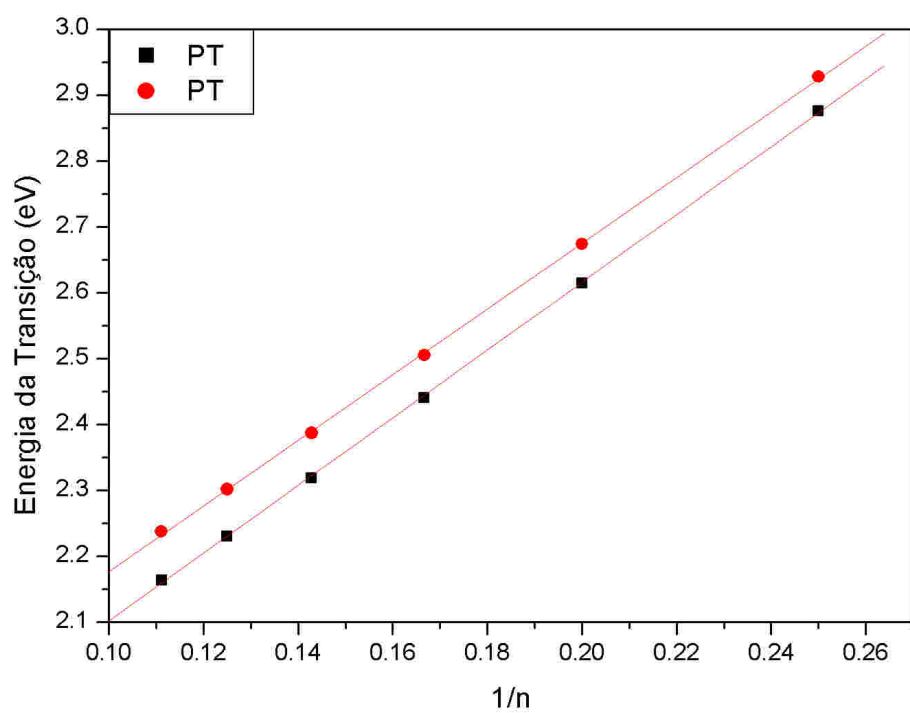


Figura 5.14: Energia da transição  $H \rightarrow L$  para os oligômeros do PT neutros em função do inverso do número de monômeros. Na legenda, canto superior esquerdo é representado o PT (quadrados) **sem** variação do potencial de ionização e o PT (círculos) **com** variação dos potenciais de ionização dos átomos de Carbono.

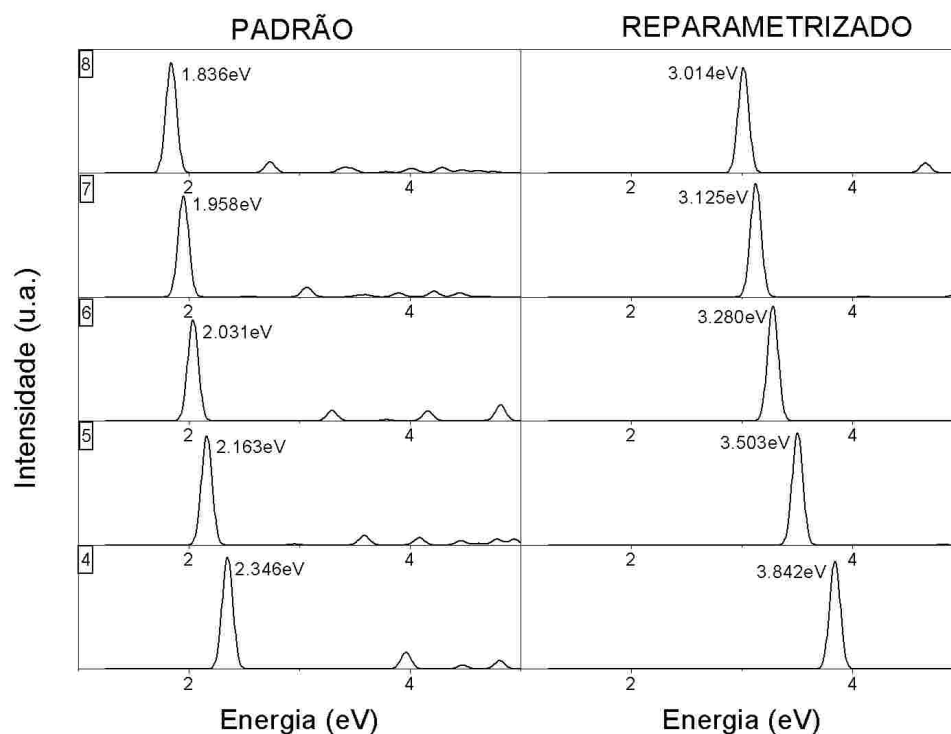


Figura 5.15: Do lado direito do gráfico mostramos a absorção óptica reparametrizada em função da variação do tamanho do oligômeros de PT com os Betas (parâmetro 25 e 26) iguais a 24 e o parâmetro do *overlap* entre os orbitais tipo pi-pi é de 0.850. Do lado esquerdo do gráfico mostramos a absorção óptica padrão em função da variação do tamanho do oligômeros de PT com os Betas iguais a 17 e o parâmetro do *overlap* entre os orbitais tipo pi-pi é de 0.585. O número no canto superior esquerdo de cada gráfico representa a quantidade de monômeros que constitui cada oligômero estudado.



valores reparametrizados (lado direito). Verificamos que o valor da energia da absorção óptica tende a diminuir à medida que o oligômero aumenta de tamanho em ambos casos.

Com o objetivo de estimar o *gap* do polímero, obtemos a absorção óptica de maior intensidade e menor energia correspondente a transição  $H \rightarrow L$  para um conjunto de oligômeros de PT onde seu tamanho foi variado. No gráfico da Figura 5.16 cada ponto está relacionado com a absorção óptica correspondente a transição  $H \rightarrow L$  dos oligômeros do PT calculados através do programa ORCA, onde em um caso os parâmetros utilizados são os pré definidos pelo programa e no outro caso os parâmetros utilizados reparametrizados. Fizemos uma regressão linear dos valores obtidos para cada caso onde o coeficiente linear da reta corresponde ao *gap* do polímero formado pelo monômero em questão. O resultado do *gap* de cada polímero é apresentado na legenda da Figura 5.16. Cabe salientar que geometria utilizada para os cálculos dos oligômeros tanto do lado esquerdo como do lado direito eram idênticas.

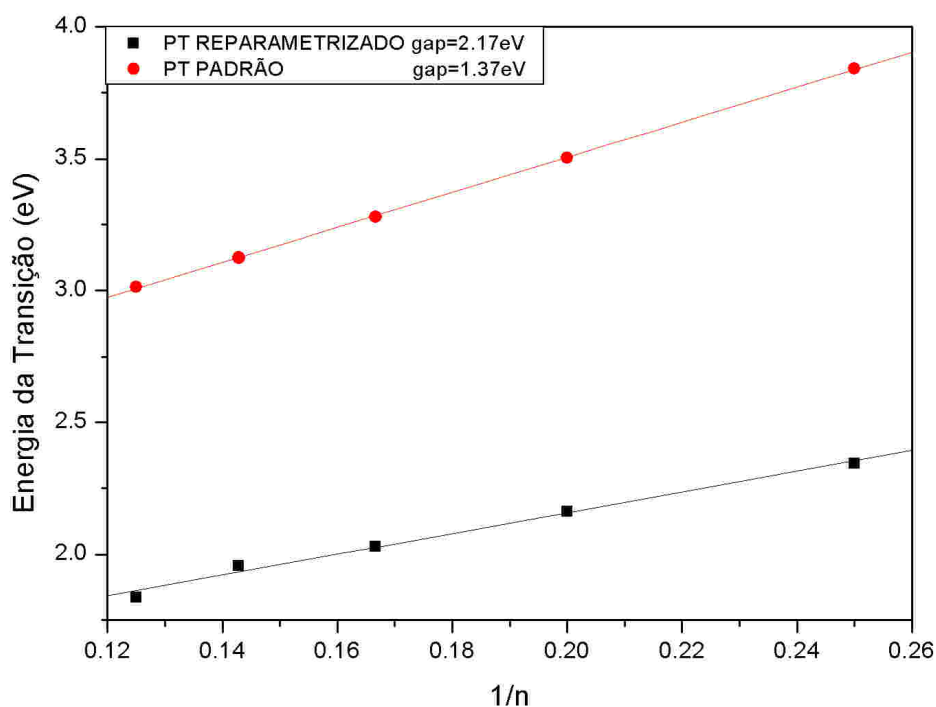


Figura 5.16: Energia da transição  $H \rightarrow L$  para os oligômeros do PT neutros da legenda em função do inverso do número de monômeros. Na legenda, canto superior esquerdo é representado os tipos de oligômeros calculados e seu respectivo *gap* obtido através de uma regressão linear.

Como conseguimos descrever os resultados experimentais do PT, prosseguiremos nosso

estudo de maneira a determinar quais parâmetros para o átomo (N) têm influência nos resultados do cálculo da absorção óptica. Os parâmetros atribuídos para o (N) da mesma forma que para os átomos de carbono, estão localizados no bloco que começa em *% ndoparas* e termina em *end* no arquivo de entrada, como apresentando anteriormente.

O procedimento para verificar quais parâmetros deveriam ser modificados, consistiu em descobrir quais deles eram os mais importantes na descrição tanto do PA quanto do PT, uma vez que temos que descrever o PA e o PT conjuntamente para corrigir a má descrição dos resultados obtidos pelo código ZINDO/S de vários programas. O estudo foi realizado como o oligômero 3[*T3VT*] pois, ele possui uma mistura dos dois monômeros de interesse que desejamos descrever. O primeiro parâmetro a ser estudado foi o primeiro expoente dos orbitais de Slater da camada *p*, Sung et al. [55] modificaram o expoente de Slater proposto por Clementi para os orbitais atômicos no cálculo das integrais de recobrimento (*overlap*). Na Figura 5.17 podemos observar que o valor da energia correspondente a primeira absorção

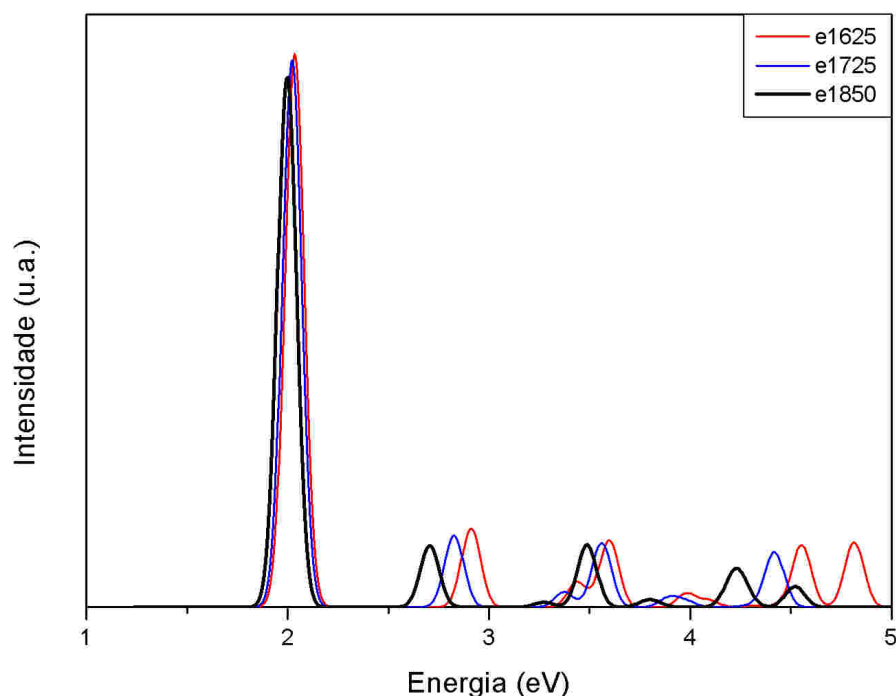


Figura 5.17: Absorção óptica em função da variação do primeiro expoente dos orbitais de Slater da camada *p* dos oligômeros de 3[*T3VT*] onde na legenda mostramos o valor do expoente de cada gráfico.

de maior intensidade decresce a medida que o valor o expoente aumenta. Na Figura 5.17

graficamos a absorção para um dado oligômero suficientemente grande de  $3[T3VT]$  onde o expoente dos orbitais de Slater variaram de 1.625 até 1.850, no gráfico mostramos somente três destes resultados para melhor visualização, no entanto o cálculo foi realizado para vários valores de expoentes com um passo de 0.025 iniciando em 1.625 até 1.850. Podíamos aumentar ainda mais o valor do expoente, porém achamos conveniente parar em **1.850** uma vez que, quanto maior este valor mais localizado é a função da onda que representa o orbital do átomo em questão.

Podemos verificar que o aumento do valor do expoente de Slater para os orbitais da camada  $p$  produz uma absorção de mais baixa energia. No entanto, verificamos que esta variação não é significativa.

Nosso próximo passo foi estudar para o mesmo oligômero  $3[T3VT]$  os valores dos parâmetros  $P[7,25]$  e  $P[7,26]$  (integrais de ressonância, *Betas*) para o átomo (N) e verificar qual o comportamento da absorção óptica. Neste cálculo o valor do Beta dos átomos de Carbonos dos anéis foi 24, valor este otimizado anteriormente.

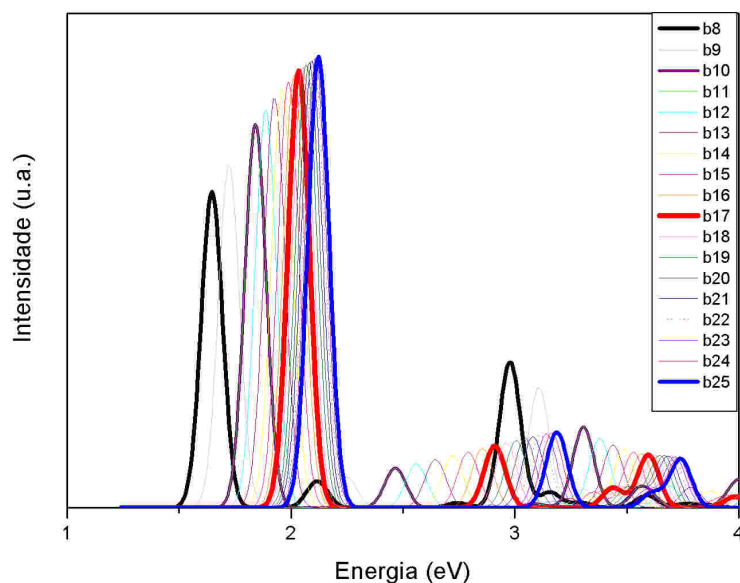


Figura 5.18: Absorção óptica em função da variação dos parâmetros das integrais de ressonância do oligômero  $3[T3VT]$  onde na legenda mostramos o valor do Beta de cada absorção. Com linhas mais grossas no gráfico apresentamos de forma realçada a absorção óptica para valores particulares de Beta igual a 8,10, 17 e 25.

Na Figura 5.18 destacamos quatro valores de Betas de interesse Beta=8,10, 17 e 25 e concluímos que a medida que diminuimos o valor de Beta para o átomo N a absorção óptica

tende a valores menores. Com o valor de Beta igual a **9** obtemos a descrição desejada da absorção óptica para o polímero em questão. A variação no valor do parâmetro neste caso foi de aproximadamente 50% porém, novamente atentamos para o fato que não podemos garantir que a grandeza Física parametrizada tenha variado nesta proporção. Mas devido a grande variação também realizada no caso da descrição do átomo de Carbono para absorção óptica do PT, temos um indicativo que esta variação paramétrica pode ser possível.

Com a bem sucedida reparametrização do Carbono e do N para alguns casos particulares, iremos testa-la para outros polímeros e verificar se o resultado obtido é coerente. Desta forma, através de uma regressão linear feita dos valores calculados da absorção de menor energia correspondente a transição  $H \rightarrow L$  em função do tamanho dos oligômeros. O valor do *gap* de energia no caso do polímero  $[T(V)T]$ , corresponde ao coeficiente linear da reta apresentado na Figura 5.19.

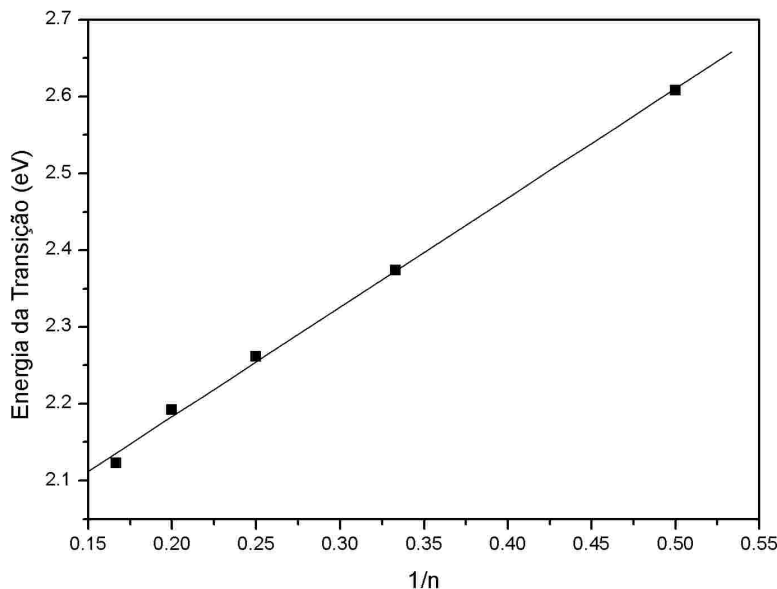


Figura 5.19: Energia da transição  $H \rightarrow L$  para oligômeros  $[T(V)T]$  neutro em função do inverso do número de monômeros.

O valor do *gap* obtido para este oligômero quando seu tamanho tende ao infinito é 1.898 eV, que é próximo do valor 1.9 eV obtido experimentalmente. Na Figura 5.20 apresentamos os valores obtidos para outros polímeros, seguindo os mesmos procedimentos de cálculo da absorção e de obtenção do valor de *gap* através da regressão linear como foi feito na Figura 5.19.

Como pode ser visto na Figura 5.20 a descrição da transição  $H \rightarrow L$  difere da descrição

da transição  $H \rightarrow L$  vista na Figura 5.9, pois, à medida que aumentamos o número de grupos vinilas (V) no monômero, ocorre uma diminuição do valor da energia da transição  $H \rightarrow L$ , o que esta de acordo com os valores obtidos nos cálculos de densidade de estados (DOS).

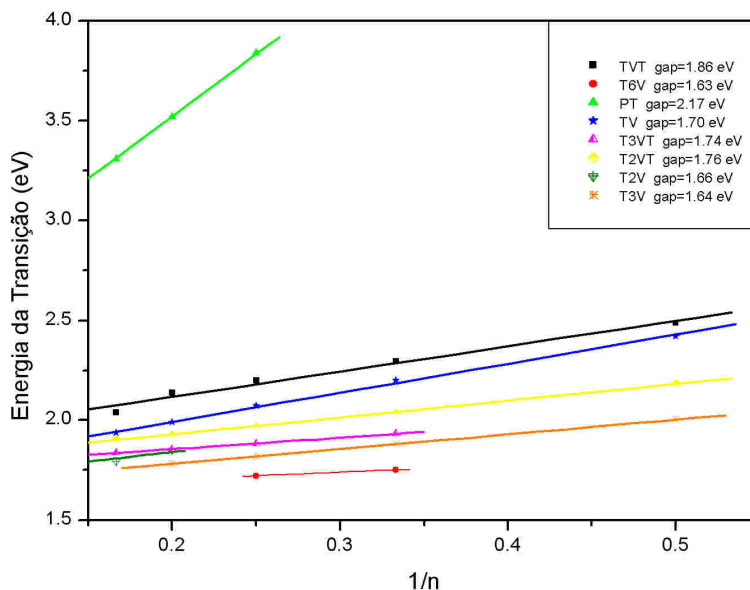


Figura 5.20: Energia da transição  $H \rightarrow L$  para os oligômeros neutros da legenda em função do inverso do número de monômeros. Na legenda, canto superior direito é representado os monômeros dos oligômeros calculados e seu respectivo *gap* obtido através de uma regressão linear.

Entretanto, para que possamos ter maior segurança iremos calcular e analisar alguns resultados obtidos das transições ópticas UV-vis, tanto para o caso neutro como para o caso bipolarônico. Os níveis de bipolaron obtidos através do cálculo serão comparados com os níveis de bipolaron medidos experimentalmente.

Nas de Tabela 5.7 até a Tabela 5.10 a seguir, mostramos os resultados obtidos para absorção UV-vis tanto com o programa ORCA reparametrizado quanto com o código ZINDO/S do pacote de programas *Materials Studio*. As Tabelas 5.7 e 5.8 mostram os oligômeros  $[T(V)T]$  neutros e duplamente oxidados, respectivamente. Podemos assim, comparar os resultados obtidos com o ZINDO/S do pacote de programas *Materials Studio* e os resultados obtidos da absorção utilizando o código ZINDO/S do programa ORCA reparametrizado. Ambos resultados mostram que qualitativamente as absorções ópticas são compostas pelas mesmas transições eletrônicas. Portanto, são passíveis de comparação pois, como foi verificado a energia da transição não é bem descrita pelos outros programas, já a composição das transições

eletrônicas estavam corretas.

NEUTRO			PARAMETRIZADO
Número de	Energia de	Força do	Coeficientes da Expansão dos
monômeros	transição(eV)	oscilador	Estados Excitados
2[T(V)T]	2.486	1.26	$0.68  H \rightarrow L\rangle + 0.21  H - 1 \rightarrow L + 1\rangle$
3[T(V)T]	2.295	2.03	$0.65  H \rightarrow L\rangle + 0.13  H - 1 \rightarrow L + 1\rangle$
4[T(V)T]	2.198	2.75	$0.58  H \rightarrow L\rangle + 0.15  H - 1 \rightarrow L + 1\rangle$
5[T(V)T]	2.138	3.48	$0.52  H \rightarrow L\rangle + 0.17  H - 1 \rightarrow L + 1\rangle$
6[T(V)T]	2.038	4.37	$0.48  H \rightarrow L\rangle + 0.18  H - 1 \rightarrow L + 1\rangle + 0.09  H - 2 \rightarrow L + 2\rangle$
			ZINDO
Número de	Energia de	Força do	Coeficientes da Expansão dos
monômeros	transição(eV)	oscilador	Estados Excitados
2[T(V)T]	2.505	2.18	$0.88  H \rightarrow L\rangle$
3[T(V)T]	2.240	3.09	$0.79  H \rightarrow L\rangle + 0.14  H - 1 \rightarrow L + 1\rangle$
4[T(V)T]	2.122	3.99	$0.69  H \rightarrow L\rangle + 0.17  H - 1 \rightarrow L + 1\rangle$
5[T(V)T]	2.059	4.91	$0.60  H \rightarrow L\rangle + 0.20  H - 1 \rightarrow L + 1\rangle$
6[T(V)T]	2.027	5.84	$0.52  H \rightarrow L\rangle + 0.21  H - 1 \rightarrow L + 1\rangle + 0.10  H - 2 \rightarrow L + 2\rangle$

Tabela 5.7: Resultado do cálculo para energia de transição, força do oscilador e coeficientes da expansão dos estados excitados do pico de mais baixa energia para os oligômeros  $[T(V)T]$  neutros, H e L referem-se aos níveis HOMO e LUMO respectivamente.

Verificamos que os valores obtidos após a reparametrização tendem a reproduzir os valores obtidos experimentalmente de 1.9 eV para o *gap* de energia no caso neutro. No caso carregado (*carga +2*) o resultado obtido para energia correspondente a transição do topo da banda de valência para o primeiro estado bipolarônico no interior do *gap* tende descrever o valor experimental de 0.6 eV. Na Figura 5.21 apresentamos um espectro de absorção UV-vis simulado para os sistemas neutro e bipolarônico. Os espectros de absorções UV-vis foram simulados por uma convolução Gaussiana, centrada na energia de transição. Os cálculos foram realizados com o modelo **AM1** para um tamanho oligomérico correspondente a 6 monômeros. Podemos notar que, para o caso dos cálculos realizados utilizando o código ZINDO/S do pacote de programas *Materials Studio* o espectro correspondente à estrutura bipolarônica e à estrutura neutra são bem similares, sendo que os picos de absorção (linha pontilhada) estão localizados em 1.3 eV e 2.0 eV, respectivamente. Já para o caso dos resultados obtidos da absorção utilizando o código ZINDO/S do programa ORCA reparametrizado, os picos de absorção (linha continua) estão localizados em 0.76 eV e 2.04 eV.

A absorção é descrita, essencialmente, pelas transições entre os níveis  $H \rightarrow B1$  (veja Tabela 5.8). O peso da contribuição desta transição na absorção diminui à medida que o tamanho do oligômero aumenta, como pode ser verificado nos coeficientes da expansão CI.

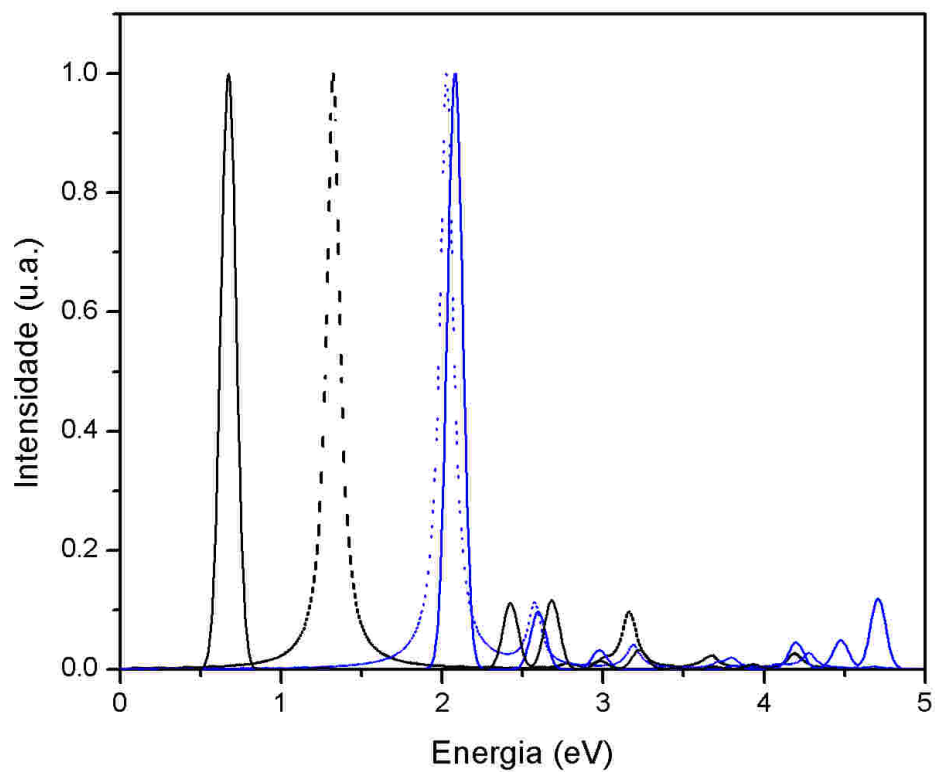


Figura 5.21: Espectro de absorção UV-vis simulado para o  $6[T(V)T]$  no estado neutro e duplamente oxidado (linha pontilhada) utilizando o código ZINDO/S do pacote de programas *Materials Studio*. Para o caso dos resultados obtidos da absorção utilizando o código ZINDO/S do programa ORCA reparametrizado os picos de absorção estão localizados em 0.76 eV e 2.04 eV (linha continua).

Também podemos notar que a composição das transições são qualitativamente correspondentes independentemente do programa utilizado para o cálculo da absorção óptica.

Como foi verificado também anteriormente, não obtivemos em nossos cálculos a transição entre os níveis  $H \rightarrow B2$  isto se dá devido às regras de seleção relacionadas ao grupo de simetria  $C_{2h}$  ao qual os oligômeros pertencem.

CARGA	+2		PARAMETRIZADO
Número de	Energia de	Força do	Coefficientes da Expansão dos
monômeros	transição(eV)	oscilador	Estados Excitados
2[T(V)T]	1.901	3.39	$0.88  H \rightarrow B1\rangle + 0.06  H - 1 \rightarrow B2\rangle$
3[T(V)T]	1.439	5.36	$0.84  H \rightarrow B1\rangle + 0.10  H - 1 \rightarrow B2\rangle$
4[T(V)T]	1.724	6.87	$0.67  H \rightarrow B1\rangle + 0.12  H - 1 \rightarrow B2\rangle$
5[T(V)T]	0.922	7.56	$0.79  H \rightarrow B1\rangle + 0.12  H - 1 \rightarrow B2\rangle$
6[T(V)T]	0.762	8.25	$0.76  H \rightarrow B1\rangle + 0.13  H - 1 \rightarrow B2\rangle$
			ZINDO
Número de	Energia de	Força do	Coefficientes da Expansão dos
monômeros	transição(eV)	oscilador	Estados Excitados
2[T(V)T]	2.072	2.96	$0.85  H \rightarrow B1\rangle + 0.12  H - 1 \rightarrow B2\rangle$
3[T(V)T]	1.777	4.01	$0.71  H \rightarrow B1\rangle + 0.22  H - 1 \rightarrow B2\rangle$
4[T(V)T]	1.576	4.88	$0.59  H \rightarrow B1\rangle + 0.27  H - 1 \rightarrow B2\rangle$
5[T(V)T]	1.415	5.79	$0.51  H \rightarrow B1\rangle + 0.30  H - 1 \rightarrow B2\rangle$
6[T(V)T]	1.323	6.45	$0.40  H \rightarrow B1\rangle + 0.27  H - 1 \rightarrow B2\rangle$

Tabela 5.8: Resultado do cálculo para energia de transição, força do oscilador e coeficientes da expansão dos estados excitados do pico de mais baixa energia para os oligômeros [T(V)T] duplamente oxidados (B1 e B2 se referem ao nível de bipólaron de menor energia e ao nível de bipólaron maior energia, respectivamente).

Na Figura 5.22 apresentamos um espectro de absorção UV-vis simulado para os oligômeros [T(V)T] neutros. Os espectros de absorções UV-vis foram simulados por uma convolução Gaussiana, centrada na energia de transição, aplicando uma largura de banda de 0.10 eV. Os cálculos foram realizados com o modelo **AM1** para tamanhos oligoméricos correspondentes de 2 até 6 monômeros. Podemos notar que o espectro correspondente aos picos de absorção (linha pontilhada) correspondem aos cálculos realizados utilizando o código ZINDO/S do pacote de programas *Materials Studio* que produzem valores subestimados. Já para o caso dos resultados obtidos da absorção utilizando o código ZINDO/S do programa ORCA reparametrizado os picos de absorção (linha continua) tendem a descrever o valor experimental de 1.9 eV.

Os resultados que obtivemos usando o INDO/SCI mostraram que o pico de absorção de energia mais baixa corresponde essencialmente a uma transição HOMO LUMO e que a medida que aumentávamos o tamanho do oligômero o pico de absorção transladava para



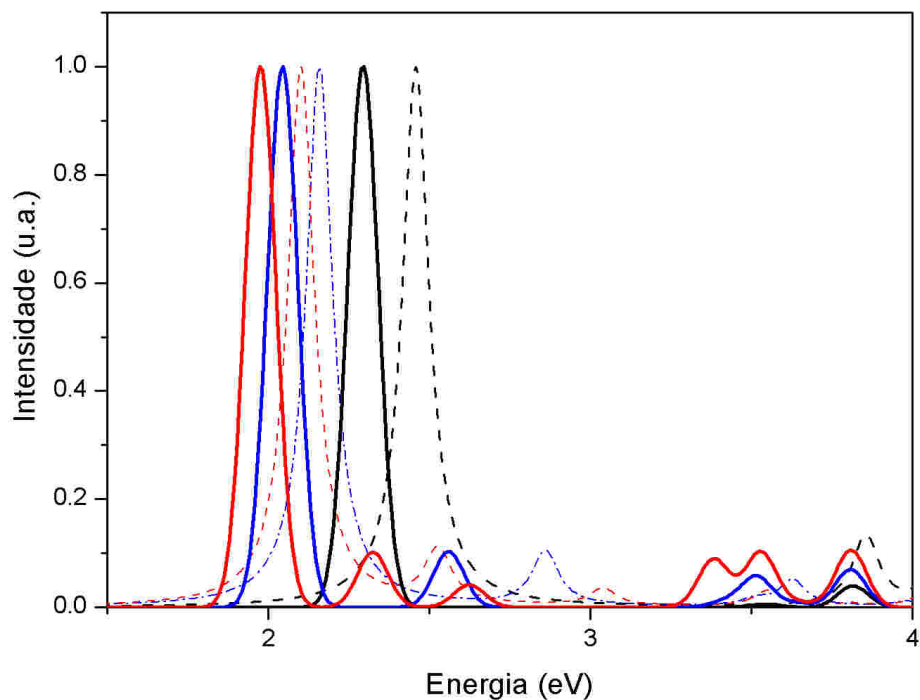


Figura 5.22: Espectro de absorção UV-vis simulado para o  $[T(V)T]$  em função do tamanho do oligômero no estado neutro. As linhas tracejadas correspondem a absorção óptica obtida utilizando o código ZINDO/S do pacote de programas *Materials Studio*. E para o caso dos resultados obtidos da absorção óptica utilizando o código ZINDO/S do programa ORCA reparametrizado os picos são representados por linhas contínuas. Os tamanhos dos oligômeros variaram de 2 até 6 oligômeros.

energias menores na direção do vermelho.

Apresentamos nas Tabelas 5.9 e 5.10 uma descrição (em termos dos coeficientes da expansão do CI) dos picos de absorção dos vários oligômeros  $[T(2V)T]$  neutros e duplamente oxidados, respectivamente, de onde podemos comparar os resultados obtidos com o ZINDO/S do pacote de programas *Materials Studio* com os resultados obtidos com o código ZINDO/S reparametrizado do programa ORCA.

NEUTRO			PARAMETRIZADO
Número de	Energia de	Força do	Coefficientes da Expansão dos
monômeros	transição(eV)	oscilador	Estados Excitados
2[T(2V)T]	2.185	1.63	$0.64  H \rightarrow L\rangle$
3[T(2V)T]	2.037	2.47	$0.58  H \rightarrow L\rangle + 0.15  H - 1 \rightarrow L + 1\rangle$
4[T(2V)T]	1.968	3.30	$0.49  H \rightarrow L\rangle + 0.18  H - 1 \rightarrow L + 1\rangle$
5[T(2V)T]	1.928	4.11	$0.42  H \rightarrow L\rangle + 0.18  H - 1 \rightarrow L + 1\rangle + 0.10  H - 2 \rightarrow L + 2\rangle$
6[T(2V)T]	1.906	4.92	$0.37  H \rightarrow L\rangle + 0.17  H - 1 \rightarrow L + 1\rangle + 0.11  H - 2 \rightarrow L + 2\rangle$
			ZINDO
Número de	Energia de	Força do	Coefficientes da Expansão dos
monômeros	transição(eV)	oscilador	Estados Excitados
2[T(2V)T]	2.457	2.73	$0.86  H \rightarrow L\rangle$
3[T(2V)T]	2.249	3.93	$0.72  H \rightarrow L\rangle + 0.12  H - 1 \rightarrow L + 1\rangle$
4[T(2V)T]	2.158	5.14	$0.61  H \rightarrow L\rangle + 0.20  H - 1 \rightarrow L + 1\rangle$
5[T(2V)T]	2.114	6.35	$0.52  H \rightarrow L\rangle + 0.21  H - 1 \rightarrow L + 1\rangle + 0.11  H - 2 \rightarrow L + 2\rangle$
6[T(2V)T]	2.101	7.59	$0.46  H \rightarrow L\rangle + 0.21  H - 1 \rightarrow L + 1\rangle + 0.12  H - 2 \rightarrow L + 2\rangle$

Tabela 5.9: Resultado do cálculo para energia de transição, força do oscilador e coeficientes da expansão dos estados excitados do pico de mais baixa energia para os oligômeros  $[T(2V)T]$  neutros, H e L referem-se aos níveis HOMO e LUMO respectivamente.

Para os oligômeros de  $[T(2V)T]$  contendo defeitos bipolarônicos os resultados dos cálculos realizados com o ZINDO/S são apresentados na Tabela 5.10. Para efeito de comparação, observando o espectro de absorção UV-vis (apresentado na Figura 5.23) simulado para os oligômeros neutro e bipolarônico, podemos notar que os espectros da estrutura bipolarônica e do oligômero neutro são bem similares.

Sabemos que os defeitos conformacionais do tipo bipólaron produzem dois novos níveis eletrônicos dentro do *gap*, que são orbitais moleculares denotados por B1 e B2 (primeiro e segundo estados de bipólaron, respectivamente).

No caso da formação de bipólarons, o espectro de absorção UV-vis contendo as transições  $H \rightarrow B2$  e  $B1 \rightarrow L$  é obtido experimentalmente. Entretanto, isto não é verificado nos nossos resultados devido a regras de seleção do grupo de simetria  $C_{2h}$  que caracterizam os oligômeros, como no caso dos oligômeros  $[T(V)T]$ .

CARGA	+2		PARAMETRIZADO
Número de	Energia de	Força do	Coefficientes da Expansão dos
monômeros	transição(eV)	oscilador	Estados Excitados
2[T(2V)T]	1.439	3.24	$0.79  H \rightarrow B1\rangle + 0.11  H - 1 \rightarrow B2\rangle$
3[T(2V)T]	1.149	4.84	$0.73  H \rightarrow B1\rangle + 0.14  H - 1 \rightarrow B2\rangle$
4[T(2V)T]	0.943	5.84	$0.70  H \rightarrow B1\rangle + 0.15  H - 1 \rightarrow B2\rangle$
5[T(2V)T]	0.783	6.53	$0.66  H \rightarrow B1\rangle + 0.16  H - 1 \rightarrow B2\rangle$
6[T(2V)T]	0.749	8.42	$0.48  H \rightarrow B1\rangle + 0.18  H - 1 \rightarrow B2\rangle + 0.09  H - 2 \rightarrow B1\rangle$
			ZINDO
Número de	Energia de	Força do	Coefficientes da Expansão dos
monômeros	transição(eV)	oscilador	Estados Excitados
2[T(2V)T]	1.863	3.64	$0.80  H \rightarrow B1\rangle + 0.15  H - 1 \rightarrow B2\rangle$
3[T(2V)T]	1.659	4.90	$0.63  H \rightarrow B1\rangle + 0.26  H - 1 \rightarrow B2\rangle$
4[T(2V)T]	1.508	5.85	$0.50  H \rightarrow B1\rangle + 0.30  H - 1 \rightarrow B2\rangle$
5[T(2V)T]	1.323	5.36	$0.41  H \rightarrow B1\rangle + 0.18  H - 1 \rightarrow B2\rangle$
6[T(2V)T]	1.300	7.22	$0.23  H \rightarrow B1\rangle + 0.20  H - 1 \rightarrow B2\rangle + 0.21  H - 2 \rightarrow B1\rangle$

Tabela 5.10: Resultado do cálculo para energia de transição, força do oscilador e coeficientes da expansão dos estados excitados do pico de mais baixa energia para os oligômeros [T(2V)T] duplamente oxidados (B1 e B2 se referem ao nível de bipólaron de menor energia e ao nível de bipólaron maior energia, respectivamente).

O pico de absorção de menor energia obtido para o 6[T(2V)T], contendo um defeito bipolarônico, está localizado próximo de 1.30 eV quando obtido com o ZINDO/S do pacote de programas *Materials Studio*, os resultados obtidos com o código ZINDO/S reparametrizado do programa ORCA produz um pico de absorção localizado próximo de 0.75 eV. A característica das transições são descrita essencialmente por uma transição entre os níveis  $H \rightarrow B1$  (veja Tabela 5.10). Onde o coeficiente da expansão CI correspondente diminui suavemente com o crescimento do tamanho da cadeia.

Na Figura 5.23 apresentamos um espectro de absorção UV-vis simulado para os sistemas neutro e bipolarônico. Os espectros de absorções UV-vis foram simulados por uma convolução Gaussiana, centrada na energia de transição. Os cálculos foram realizados com o modelo **AM1** para um tamanho oligomérico correspondente a 6 monômeros. Apresentamos na Figura 5.23 os picos de absorção (linha pontilhada) localizados em 1.3 eV e 2.1 eV, respectivamente para o caso dos cálculos realizados utilizando o código ZINDO/S do pacote de programas *Materials Studio*. Já para o caso dos resultados obtidos da absorção utilizando o código ZINDO/S do programa ORCA reparametrizado os picos de absorção, correspondentes as linhas contínuas, estão localizados em 0.75 eV e 1.91 eV.

Novamente os valores obtidos através do código reparametrizado tende a descrever bem

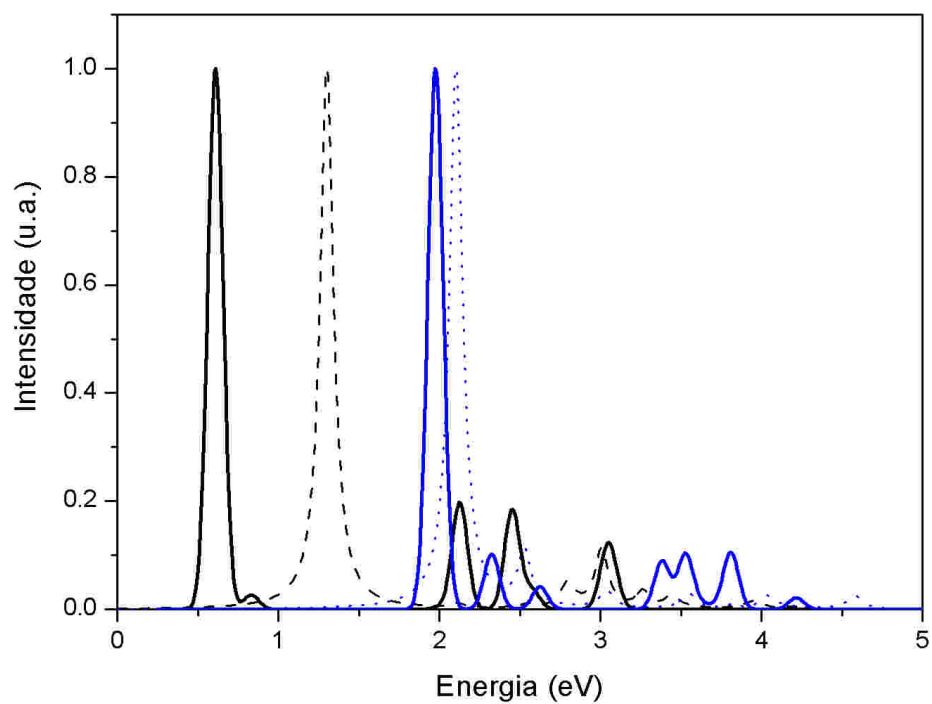


Figura 5.23: Espectro de absorção UV-vis simulado para o  $6[T(2V)T]$  no estado neutro e duplamente oxidado (linha pontilhada) utilizando o código ZINDO/S do pacote de programas *Materials Studio*. Para o caso dos resultados obtidos da absorção utilizando o código ZINDO/S do programa ORCA reparametrizado os picos de absorção estão localizados em 0.75 eV e 1.91 eV (linha continua).

os valores experimentais para o  $P[T(2V)T]$  cujo valor do *gap* conhecido é 1,9 eV e o valor da absorção  $H \rightarrow B1$  é de 0.6 eV. Observamos também que as transições presentes nas absorções ópticas são as mesmas diferindo suavemente o peso de cada transição.

A seguir apresentamos um arquivo de entrada para o programa ORCA que realiza um cálculo de absorção óptica UV-vis parametrizado por nós.

```
test cis in conjuganction with indo/s
!RHF ZINDO/S TightSCF DIIS NoRICO NoMOPrint
%cisNRoots20
MaxDim 500
end
%ndoparas INTFA[PP-PI]0.85
P[7,0] - 50.870766
P[7,1] - 41.599980
P[6,0] - 50.870766
P[6,1] - 42.859998
P[7,6]1.625
P[7,11]1.85
P[7,25]17
P[7,26]9
P[6,25]24
P[6,26]24
P[7,29]4
P[7,30]2
P[7,31]2
P[7,34]11.11
P[7,35]11.11
P[7,38]11.11
P[7,44]4.5098
P[7,48]6.8977
end
* xyz 0 1
C 0.00000 0.00000 0.00000
C 1.37870 0.00000 0.00000
C 1.90570 1.32580 0.00000
C 0.90129 2.28160 0.00000
S -0.61896 1.54610 0.00000
N 1.03786 3.70768 0.00001
```

N 2.21917 4.35597 0.00001  
 S 3.87584 6.50933 0.00003  
 C 2.35805 5.78162 0.00002  
 C 1.35249 6.73838 0.00002  
 C 1.87308 8.06112 0.00003  
 C 3.26080 8.07601 0.00004  
 N 4.13033 9.21417 0.00005  
 N 3.70662 10.49322 0.00005  
 C 4.57685 11.63096 0.00007  
 C 5.96334 11.64847 0.00008  
 C 6.47872 12.97893 0.00009  
 C 5.46815 13.91649 0.00008  
 S 3.96283 13.20406 0.00006  
 H 2.00788 -0.89215 0.00000  
 H 2.97563 1.54222 0.00000  
 H 0.09157 4.27865 0.00000  
 H 3.16478 3.78408 0.00001  
 H 0.28276 6.51848 0.00001  
 H 1.24021 8.95103 0.00003  
 H 5.21243 8.98888 0.00006  
 H 2.62477 10.71919 0.00005  
 H 6.60062 10.76196 0.00008  
 H 7.54665 13.20504 0.00010  
 H 5.60949 14.99617 0.00009  
 H -0.63054 -0.88740 0.00000

\*

Onde os parâmetros variados por nós foram:

*INTFA*[*PP**\_PI*]0.85

*P*[6,1] -42.859998

*P*[7,11] 1.85

*P*[7,26] 9

*P*[6,25] 24

*P*[6,26] 24

O parâmetro *P*[7, 11] corresponde ao valor do expoente da função de Slater foi modificado, pois verificamos que este parâmetro junto com o parâmetro das integrais de ressonância *P*[7, 26], *P*[6, 25], *P*[6, 26] influenciava significativamente nas energias das transições ópticas.

Já os parâmetros INTFA [ $PP\_PI$ ] e  $P[6, 1]$  referente ao potencial de ionização e overlap entre os orbitais tipo pi-pi, respectivamente, foram variados devido ao fato que os valores das absorções que obtínhamos para o PT serem subestimados e estes parâmetros transladavam como um todo as transições para energias maiores.

### 5.3 CONCLUSÃO

Com uma quantidade pequena de parâmetros conseguimos descrever as transições dos oligômeros de interesse e estas transições estão de acordo com o comportamento observado no cálculo da densidade de estados e descrevem bem os valores do *gap* e dos níveis de bipólaron medidos experimentalmente.

Os parâmetros obtidos foram: INTFA [ $PP\_PI$ ] = 0.85,  $P[6, 1] = -42.859998$ ,  $P[7, 11] = 1.85$ ,  $P[7, 26] = 9$ ,  $P[6, 25] = 24$  e  $P[6, 26] = 24$ .

Os picos de absorção são constituídos por transições que são comuns, tanto para cálculos utilizando o código ZINDO/S do pacote de programas *Materials Studio*, quanto utilizando o código ZINDO/S reparametrizado do programa ORCA, dando confiabilidade aos resultados obtidos para as novas transições.

O resultados obtidos com o ZINDO/S independente do programa utilizado, para os polímeros  $[T(V)T]$  e  $[T(2V)T]$  estão em bom acordo com os resultados experimentais. O efeito da má descrição do ZINDO/S neste polímero não é verificado pois, a quantidade de vinilenos entre os tiofenos não é suficiente para salientar a má descrição do PA pelo ZINDO/S.

Como pode ser visto na Figura 5.20 à medida que aumentamos o número de grupos vinilas (V) no monômero, ocorre uma diminuição do valor da energia da transição  $H \rightarrow L$ , o que esta de acordo com os valores obtidos nos cálculos de densidade de estados (DOS).

## Capítulo 6

# CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

O estudo da busca conformacional dos oligômeros neutros do tipo  $[T(1V)T]$  mostrou que mesmo quando aumentamos o tamanho da cadeia ou variamos a carga da mesma, não ocorre uma mudança da conformação geométrica. O mesmo comportamento foi obtido para o monômero do tipo  $[T(1V)]$  que foi também estudado.

Com este estudo verificamos que, de modo geral, os vinilenos no interior da cadeia apresentaram a conformação geométrica semelhante a do isômero do PA trans-transóide. No caso dos anéis de tiofeno, estes apresentam uma conformação anti gauche sempre que possível por ser uma configuração geométrica correspondente a menor energia, pois o efeito estérico é menor.

Verificamos que à medida que aumentamos o número de grupos vinileno (V) entre os anéis de tiofeno (T) o *gap* de energia entre a banda de valência e a banda de condução diminui, tendendo a descrever o *gap* de energia do PA, conforme esperávamos no início do nosso estudo.

O efeito até agora não verificado na literatura é uma competição entre a diminuição do *gap* em função do aumento do número de grupos vinilas e o isolamento da carga do dopante nos anéis de tiofeno, o que acarreta uma menor interação entre os defeitos, gerando bandas de defeitos estreitas localizadas no interior do *gap* de energia, impedindo o fechamento do *gap*, independentemente de quanto aumentemos a concentração de dopantes. De modo geral, existe uma competição entre diminuir o *gap* e espalhar estados de defeitos no interior do *gap*. Aumentamos o número de vinilenos, diminuimos o *gap* e geramos bandas estreitas de defeitos. Diminuimos o número de vinilenos, aumentamos o *gap* e conseguimos gerar estados de defeitos espalhados por todo *gap*. Notamos que de modo geral acima de 4 grupos vinilas (V) ocorre a formação de bandas de defeitos estreitas e as funções de onda correspondentes a estes polímeros são localizadas, impedindo a condução eletrônica. Também verificamos se defeitos do tipo polarônico existirem, pode ser verificada a condução elétrica para combinações



particulares de número de vinileno e concentração de dopagem.

O estudo da absorção nos mostrou que o programa ZINDO/S *não* descreve bem a absorção óptica do PA. Desta maneira com uma idéia simples, conseguimos reparametrizar o ZINDO/S de modo que conseguimos descrever os resultados experimentais disponíveis e o comportamento do *gap* obtido no estudo da densidade de estados de diversos polímeros. A parametrização proposta utilizou uma quantidade pequena de parâmetros que conseguiu descrever as transições dos oligômeros de interesse, estas transições estão de acordo com o comportamento observado no cálculo da densidade de estados e descrevem bem os valores do *gap* e dos níveis de bipólaron medidos experimentalmente. Os parâmetros obtidos foram: INTFA  $[PP\_PI] = 0.85$ ,  $P[6, 1] = -42.859998$ ,  $P[7, 11] = 1.85$ ,  $P[7, 26] = 9$ ,  $P[6, 25] = 24$  e  $P[6, 26] = 24$ .

Os picos de absorção são compostos por transições que são comuns, ao ZINDO/S e ao programa reparametrizado, dando confiabilidade aos resultados obtidos para as novas transições. Os resultados obtidos com o ZINDO/S para os polímeros  $[T(V)T]$  e  $[T(2V)T]$  estão em bom acordo com os resultados experimentais e não é verificado o efeito da má descrição do ZINDO/S neste polímero, pois a quantidade de vinilenos entre os tiofenos não é suficiente para salientar a má descrição do PA pelo ZINDO/S.

Nossa intensão é estudar nanoestruturas e para isso iremos nos dedicar a aprender novas metodologias como Mecânica Molecular, TD-DFT (Time-Dependent Density Functional Theory). Continuaremos estudando polímeros conjugados com interesse em determinar suas propriedades geométricas e de estrutura eletrônica.

# Capítulo 7

## Apêndice

### 7.1 APÊNDICE A

#### 7.1.1 APROXIMAÇÃO DO MODELO DO ELÉTRON INDEPENDENTE (campo médio)

Se o operador hamiltoniano de muitos elétrons  $H_{el}(1, 2, \dots, n)$  pudesse ser escrito como a soma de operadores  $H_{el}(i)$  de um elétron, seria possível obter soluções da equação de Schroedinger eletrônica 2.26 através da separação de variáveis, e as soluções seriam o produto de funções de onda de um elétron como a Equação 7.1 abaixo:

$$\psi(1, 2, \dots, n) = \psi_1(1) \psi_2(2) \dots \psi_n(n) \quad (7.1)$$

Entretanto, o operador hamiltoniano de muitos elétrons não pode ser escrito como a soma de operadores de um elétron, uma vez que o mesmo contém termos de interação elétron-elétron da forma  $r_{ij}^{-1}$  que dependem das coordenadas instantâneas relativas aos dois elétrons  $i$  e  $j$  respectivamente, de forma que teríamos um sistema de  $n$  equações acopladas.

Este problema é resolvido aproximando o operador hamiltoniano de muitos elétrons de um operador hamiltoniano de muitos elétrons modificado  $H_{efe}(1, 2, \dots, n)$  que pode ser escrito como a soma de operadores hamiltonianos efetivos de um elétron  $H_{efe}(i)$  descrito pela Equação 7.2:

$$H_{efe}(1, 2, \dots, n) = \sum_p H_{efe}(p) = \sum_p \left[ -\frac{1}{2} \nabla_p^2 + V(p) \right] \quad (7.2)$$

Onde  $V(p)$  é a função energia potencial que um elétron possui devido ao potencial criado pelo núcleo e pela média dos potenciais instantâneos produzidos pelos outros  $n-1$  elétrons. Sendo assim pela Equação 7.3 temos:

$$H_{efe}(1, 2, \dots, n) \psi(1, 2, \dots, n) = \varepsilon \psi(1, 2, \dots, n) \quad (7.3)$$

Sendo que cada orbital independente  $\psi_i$  irá satisfazer a Equação 7.4:

$$H_{eff}(i) \psi_i(i) = \varepsilon \psi_i(i) \quad (7.4)$$

### 7.1.2 HÜCKEL SIMPLES

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

Na teoria de Hückel 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  $\mathbf{v}$  e suas coordenadas independem da posição dos outros elétrons. O  $\mathbf{v}$  representa o campo do núcleo e alguns efeitos médios de todos elétrons. Portanto, o potencial  $\mathbf{v}$  e o seu correspondente hamiltoniano  $H_{eff}$  (Equação 7.5) não estarão definidos explicitamente. Eles serão determinados por seus elementos de matriz que estará relacionado com quantidades empíricas.

$$H_{op} = -\frac{h^2}{8\pi^2m} \sum_i \nabla_i^2 + V \cong -\frac{h^2}{8\pi^2m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i v(i) = \sum_i H_{eff}(i) \quad (7.5)$$

Reescrevemos a Equação de Schrodinger 7.6

$$[H_{eff}(1) + H_{eff}(2) + \dots] \Psi_1(1) \dots \Psi_j(i) \dots = E \Psi_1(1) \dots \Psi_j(i) \dots \quad (7.6)$$

ou a Equação 7.7,

$$\sum \left[ \Psi_1 \dots \Psi_{j-1} \Psi_{j+1} \dots \Psi_n \left( -\frac{h^2}{8\pi^2m} \nabla_i^2 + v(i) \right) \Psi_j(i) \right] = E \Psi_1 \dots \Psi_j \dots \Psi_n \quad (7.7)$$

onde fazendo manipulações matemáticas chegamos a Equação 7.8,

$$\frac{1}{\Psi_j} \left[ -\frac{h^2}{8\pi^2m} \nabla_i^2 + v(i) \right] \Psi_j(i) = E_j \quad (7.8)$$

e a energia será obtida então por 7.9,

$$E_1 + E_2 + \dots + E_j + \dots = E \quad (7.9)$$

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

Os elétrons são considerados para formar um caroço cujo campo constante é adicionado ao campo do núcleo, e é claro, incluído no potencial  $\mathbf{V}$ . Assim o  $j_{th}$  orbital molecular é escrito como 7.10:

$$\Psi_j = \sum_r c_{jr} \phi_r = c_{(j)1} \phi_1 + c_{(j)2} \phi_2 + \dots + c_{(j)n} \phi_n \quad (7.10)$$

onde  $\phi_r$  é o orbital atômico  $\pi$  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  $2p_z - \pi$ .

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 Dada pela Equação 7.11:

$$E = \frac{\int \Psi^* H_{eff} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} = \frac{\sum_r \sum_s (c_r^* c_s \int \phi_r^* H_{eff} \phi_s d\tau)}{\sum_r \sum_s (c_r^* c_s \int \phi_r^* \phi_s d\tau)} \quad (7.11)$$

renomeando temos,

$$H_{rs} \equiv \int \phi_r^* H_{eff} \phi_s d\tau = \left( \int \phi_s^* H_{eff} \phi_r d\tau \right)^* \equiv (H_{sr})^* \quad (7.12)$$

$$S_{rs} \equiv \int \phi_r^* \phi_s d\tau \equiv (S_{sr})^* \quad (7.13)$$

então ficamos com a Equação 7.14 que foi reescrita:

$$E = \frac{\sum_r \sum_s c_r^* c_s H_{rs}}{\sum_r \sum_s c_r^* c_s S_{rs}} \quad (7.14)$$

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  $\phi_r$ .

$$\sum_s H_{sr} c_{(j)s}^* - E_{(j)} \sum_s S_{sr} c_{(j)s}^* = 0 \quad (7.15)$$

$$\sum_s H_{sr} c_{(j)s} - E_{(j)} \sum_s S_{sr} c_{(j)s} = 0 \quad (7.16)$$

( $r = 1, 2, 3, \dots, n$ ).

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

1) Assumimos que  $H_{rr}$  é constante para todos orbitais idênticos  $\phi_r$  independente de sua posição na molécula. E representa a energia efetiva do elétron  $\pi$  ligado no orbital  $\phi_r$ . Chamamos essa constante de  $\alpha$  ou integral de Coulomb 7.17 onde:

$$\alpha = \int \phi_r^* H_{eff} \phi_r d\tau \quad (7.17)$$

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

3) Se os átomos dos orbitais  $\phi_r$  e  $\phi_s$  estiverem ligados.  $H_{rs}$  é escrito como  $\beta_{rs}$ , e é assumido como uma constante para todas ligações similares. Chamamos  $\beta_{rs}$  de integral de ressonância 7.18,

$$\beta_{rs} = \int \phi_r^* H_{eff} \phi_s d\tau \quad (7.18)$$

( $r$  e  $s$  são átomos ligados)

4) E 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 7.19,

$$(\alpha - E_{(j)}) c_{(j)r} + \sum_s \beta_{rs} c_{(j)s} = 0 \quad (7.19)$$

$$(r = 1, 2, 3, \dots, n)$$

Aqui a equação secular foi escrita em função de parâmetros empíricos  $\alpha's$  e  $\beta's$ .

### 7.1.3 ZDO

Como mostramos cálculos de primeiros princípios se mostram muito difíceis e consomem um grande esforço computacional para grandes moléculas, devido ao grande número de manipulações e cálculos de integrais de repulsão eletrônica. É bem estabelecido que estas integrais de repulsão eletrônica têm valores próximos de zero, especificamente aquelas integrais que envolvem a distribuição de *overlap*  $\phi_\mu(1)\phi_\nu(1)$ , com  $\mu \neq \nu$ . Desta forma foi proposta uma aproximação para orbital molecular autoconsistente que considera o negligenciamento das integrais de repulsão eletrônica que tem valor próximo de zero. Esta aproximação é conhecida como *zero-differential overlap approximation* [66] onde as integrais envolvendo repulsão eletrônica são assumidas conforme:

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = (\mu\mu|\lambda\lambda) \delta_{\mu\nu} \delta_{\lambda\sigma} \quad (7.20)$$

onde  $\delta_{ij}$  é uma delta de Kronecker. E isto corresponde a integral de *overlap*,

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_\mu(1) \phi_\nu(1) dr_1 \quad (7.21)$$

que são desprezadas na normalização dos orbitais moleculares. A integral de caroço

$$H_{\mu\nu} = \int \phi_\mu(1) H^{ca} \phi_\nu(1) dr_1 \quad (7.22)$$

que envolve uma distribuição de overlap não são desprezadas, mas podem ser tratadas de uma maneira semiempírica para incluir possíveis efeitos de ligação devido ao *overlap*.

Iremos considerar vários níveis de aproximações para teoria de campo auto consistente, sendo discutido o tamanho da aproximação realizada envolvendo as integrais de repulsão eletrônica.

Se a *zero-differential overlap approximation* é usada para todos os pares de orbital atômicos, as Equações 2.69 de Rootthan para os coeficientes da LCAO para uma molécula de camada fechada se simplificam,

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \varepsilon_i C_{\mu i} \quad (7.23)$$

onde os elementos da matriz de Fock  $F_{\mu\nu}$  são agora determinados pela Equação 7.24

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu} - 1/2 P_{\mu\mu} (\mu\mu | \mu\mu) + \sum_{\lambda} P_{\lambda\lambda} (\mu\mu | \lambda\lambda) \quad (7.24)$$

e

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} - 1/2 P_{\mu\nu} (\mu\mu | \nu\nu) \quad (7.25)$$

Estas aproximações simplificam grandemente a computação das funções de onda, em grande parte porque elas eliminam muitas das integrais de dois - elétrons difíceis. Em particular, todas as integrais de três- e quatro - centros se tornam zero. Embora individualmente elas possam introduzir um erro considerável, há alguma consistência entre estas aproximações, e a negligência do integrante  $S_{\mu\nu}$  (*overlap*) na normalização que envolve a distribuição de carga de carga associada  $\phi_{\mu}\phi_{\nu}$ , é consistente com negligenciar as integrais de repulsão de elétron que envolve uma distribuição de  $\phi_{mu}\phi_{nu}$  semelhante. Nas sucessivas secções irei descrever os vários níveis de aproximações que são feitas.

#### 7.1.4 MÉTODO SEMI-EMPÍRICO CNDO (complete neglect of differential overlap).

A teoria mais simples que mantém a característica de repulsão eletrônica é o método CNDO introduzido por People *et al.* [64]. Onde somente os elétrons de valência são tratados explicitamente, os outros elétrons são tratados como pertencentes ao caroço, modificando assim o potencial nuclear na parte do hamiltoniano de 1-elétron.

A aproximação básica no ZDO é usar todos produtos dos diferentes orbitais atômicos  $\phi_{mu}\phi_{nu}$  simplificando assim (7.23 para aplicar (7.24). Entretanto, a integral de 2-elétrons não é invariante por uma rotação local dos eixos ou por hibridização [68]. Para se restaurar a invariância, faz-se uma aproximação adicional fazendo com que o restante das integrais de 2-elétrons dependa somente da natureza dos átomos A e B ao qual  $\phi_{\mu}$  e  $\phi_{\nu}$  pertencem e não de um particular orbital. Assim,

$$(\mu\mu|\lambda\lambda) = \gamma_{AB} \begin{cases} \text{paratodo}\mu\text{noatomoA} \\ \text{paratodo}\nu\text{noatomoB} \end{cases} \quad (7.26)$$

$\gamma_{AB}$  é uma média de repulsão eletrostática entre qualquer elétron em A e qualquer elétron em B.

Se um orbital molecular  $\psi_i$  pode ser escrito como uma combinação linear de orbitais atômicos  $\phi_{\mu}$ .

$$\psi_i = \sum_{\mu} C_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (7.27)$$

então  $\psi_i$  pode também ser escrito como uma combinação linear de um outro conjunto de bases  $\phi_{\alpha}$  se estas forem combinação linear da base original

$$\phi_{\alpha} = \sum_{\mu} t_{\mu\alpha} \phi_{\mu} \quad (7.28)$$

se os orbitais atômicos são normalizados e ortogonais, o novo conjunto de bases também terá a mesma propriedade fornecendo uma matriz  $t_{\mu\alpha}$  ortogonal. Se os orbitais antigos  $\phi_{\mu}$  e  $\phi_{\nu}$  do átomo A se transformam em novos orbitais  $\phi_{\alpha}$  e  $\phi_{\beta}$  e se  $\phi_{\lambda}$  e  $\phi_{\sigma}$  são dois orbitais do átomo B, então a forma geral da integral de repulsão é dada por,

$$(\alpha\beta|\lambda\sigma) = \sum_{\mu\nu} t_{\mu\alpha} t_{\nu\beta} (\mu\nu|\lambda\sigma) \quad (7.29)$$

Agora se aplicarmos (7.20) para todo conjunto da base antiga, a integral  $(\alpha\beta|\lambda\sigma)$  irá desaparecer a menos que  $\mu = \nu$  e  $\lambda = \sigma$ . Se ambas as condições forem satisfeitas, a integral  $\gamma_{AB}$  e a Equação 7.29 tornam-se,

$$(\alpha\beta|\lambda\sigma) = \gamma_{AB} \delta_{\lambda\sigma} \sum_{\mu} t_{\mu\alpha} t_{\mu\beta} \quad (7.30)$$

usando as propriedades de uma matriz ortogonal. Se a transformação local é agora aplicada para os orbitais  $\phi_{\lambda}$  e  $\phi_{\sigma}$  de B, gerando  $\phi_{\gamma}$  e  $\phi_{\delta}$ , com argumentos similares pode-se obter:

$$(\alpha\beta|\gamma\delta) = \gamma_{AB} \delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta} \quad (7.31)$$

Usando a Equação 7.26, a CNDO expressão para o elemento de matriz do hamiltoniano de Fock é dado pela Equação 7.23 e 7.25 agora simplificada para,

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu} - 1/2 P_{\mu\mu} \gamma_{AA} + \sum_B P_{B\mu} \gamma_{AB} \phi_{\mu} \text{ em A} \quad (7.32)$$

e

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} - 1/2 P_{\mu\nu} \gamma_{AB} \phi_\mu \text{emA}, \phi_\nu \text{emB} \quad (7.33)$$

Aqui foi usado o símbolo PBB para densidade de elétron total associada com o átomo B,

$$P_{BB} = \sum_{\lambda}^B P_{\lambda\lambda} \quad (7.34)$$

onde a somatória se estende sobre todos orbitais em B.

O próximo passo é aplicar as aproximações feitas nos elementos de matriz  $H_{\mu\nu}$  que é um operador hamiltoniano de caroço

$$H_{\mu\nu} = -1/2 \nabla^2 - \sum_B V_B \quad (7.35)$$

onde  $-V_B$  é o potencial devido ao núcleo e das camadas internas do átomo B. Os elementos da diagonal  $H_{\mu\mu}$  são convenientemente separados em contribuições de um e dois centros. Se

$$U_{\mu\mu} = \left( \mu \left| -1/2 \nabla^2 - \sum_A V_A \right| \mu \right)$$

esta no átomo A, então:

$$H_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} - \sum_{B \neq A} (\mu | V_B | \mu) \quad (7.36)$$

onde  $U_{\mu\mu}$  é o termo de um centro,

$$U_{\mu\mu} = \left( \mu \left| -1/2 \nabla^2 - \sum_A V_A \right| \mu \right) \quad (7.37)$$

que é essencialmente uma quantidade atômica.  $U_{\mu\mu}$  é obtido semi-empiricamente de dados atômicos. Os termos restantes na Equação 7.36 da a interação eletrostática de um elétron no  $\phi_{\mu}$  com os caroços dos outros átomos B. Considerarei brevemente aproximações para estas condições. Os próximos termos a serem considerados são os elementos de matriz fora da diagonal do operador  $H_{\mu\nu}$ , entre diferentes orbitais atômicos  $\phi_\mu$  e  $\phi_\nu$  mas no mesmo átomo A. Irei separar novamente em duas partes analogamente ao que fiz em 7.36,

$$H_{\mu\nu} = U_{\mu\nu} - \sum_{B \neq A} (\mu | V_B | \nu) \phi_\mu, \phi_\nu \text{emA} \quad (7.38)$$

Onde novamente  $U_{\mu\nu}$  é o elemento de matriz de um - elétron usando um hamiltoniano local de caroço. No método CNDO, os termos de dois-centros  $(\mu | V_B | \mu)$  e  $(\mu | V_B | \nu)$  das equações 7.36 e 7.38 foram aproximadas de maneira que seja consistente com a maneira que as integrais de dois-elétrons são tratadas. Assim, desprezando o *overlap* diferencial monoatômico  $\phi_\mu \phi_\nu$



no átomo A implica em, dizer que  $(\mu|V_B|\nu)$  é considerado zero. Além disso, a condição de invariância impõe que os elementos de matriz da diagonal  $(\mu|V_B|\mu)$  sejam os mesmos para todos  $\phi_\mu$  em A. Conseqüentemente pode-se escrever,

$$(\mu|V_B|\mu) = V_{AB} \quad (7.39)$$

onde  $-V_{AB}$  é a interação de qualquer elétron de valência do átomo A com o caroço do átomo B. Uma vez que a matriz  $(\mu|V_B|\mu)$  não precisa necessariamente ser simétrica e que para grandes distancias intermoleculares  $R_{AB}$  seu valor pode ser aproximado para  $R_{AB}^{-1}$ , obtem-se:

$$H_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} - \sum_{B \neq A} V_{AB} \phi_\mu \text{ em A} \quad (7.40)$$

$$H_{\mu\nu} = 0 \text{ se } \phi_\mu \neq \phi_\nu, \text{ ambos em A} \quad (7.41)$$

Para o cálculo dos elementos da matriz do caroço fora da diagonal  $H_{\mu\nu}$ , onde  $\phi_\mu$  e  $\phi_\nu$  estão em diferentes átomos A e B, não será desprezado o overlap diferencial. Visto que estes elementos são considerados devido ao fato de serem uma medida da ligação entre os orbitais dos átomos A e B. Portanto os elementos de matriz será separado em caroços dos átomos A e B e escrito como,

$$H_{\mu\nu} = \left( \mu \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 - V_A - V_B \right| \nu \right) - \sum_{C \neq A, B} (\mu | V_C | \nu) \quad (7.42)$$

onde o segundo termo descreve a distribuição de interação com os caroços do átomo C. Estas integrais serão desprezadas visto que elas são comparáveis as integrais de três - centros, uma vez que as integrais de dois - centros já estão sendo omitidas. A primeira parte da Equação 7.42 depende somente do ambiente local e é uma medida da possibilidade da diminuição dos níveis de energia para um elétron submetido ao campo eletrostático de dois átomos simultaneamente. Desta forma é comum se referir ao elemento de matriz  $H_{\mu\nu}$  por *integral de ressonância* denotado por  $\beta_{\mu\nu}$ .

No método CNDO, as integrais de ressonância  $\beta_{\mu\nu}$  são tratadas de maneira semiempíricas. Isto é feito assumindo que os  $\beta_{\mu\nu}$  sejam proporcionais as integrais de overlap [69].

$$H_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu} = \beta_{AB} S_{\mu\nu} \quad (7.43)$$

a constante  $\beta_{AB}$  pode ser escolhida dependendo da natureza do átomo A e B. Usando todas aproximações, o hamiltoniano dos elementos da matriz de Fock pode ser escrito simplesmente como ( $\phi_\mu$  pertence ao átomo A e  $\phi_\nu$  pertence ao átomo B):

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + \left( P_{AA} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu} \right) \gamma_{AA} + \sum_{B \neq A} (P_{BB} \gamma_{AB} - V_{AB}) \quad (7.44)$$

$$F_{\mu\nu} = \beta_{AB} S_{\mu\nu} - 1/2 P_{\mu\nu} \gamma_{AB} \mu \neq \nu \quad (7.45)$$

A expressão 7.45 dos elementos fora da diagonal é utilizada até se  $\phi_\mu$  e  $\phi_\nu$  estiverem ambos no mesmo átomo A, quando  $S_{\mu\nu} = 0$  e  $\gamma_{AB}$  é trocado por  $\gamma_{AA}$ . A expressão 7.44 para os elementos da diagonal pode ser rearranjada na forma,

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + \left( P_{AA} - 1/2 P_{\mu\mu} \right) \gamma_{AA} + \sum_{B \neq A} [-Q_B \gamma_{AB} (Z_B \gamma_{AB} - V_{AB})] \quad (7.46)$$

onde  $Q_B$  é a carga da estrutura no átomo B.

$$Q_B = Z_B - P_{BB} \quad (7.47)$$

Os termos de dois centros na Equação 7.46 são facilmente interpretados.  $-Q_B \gamma_{AB}$  representa o potencial efetivo devido a carga total no átomo B. A quantidade  $-Z_B \gamma_{AB} - V_{AB}$  representa a diferença entre os potenciais dos elétrons de valência e do caroço do átomo B neutro, este termo é conhecido como integral de penetração [70]. Uma vez que o conjunto de CNDO coeficientes  $c_{\mu i}$  e uma correspondente matriz densidade  $P_{\mu\nu}$  foram obtidas, a energia total pode ser encontrada por,

$$\varepsilon = 1/2 \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}) + \sum_{A < B} Z_A Z_B R_{AB}^{-1} \quad (7.48)$$

## 7.2 APÊNDICE B

### 7.2.1 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:

$$(F - \lambda_i S) |\psi_i\rangle = H(\lambda) = 0 \quad (7.49)$$

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

$$|\psi_i\rangle = \sum_j c_{ij} |\phi_j\rangle \quad (7.50)$$

$$S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle \quad (7.51)$$

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 triangular em blocos:

$$|H(\lambda)| = \begin{vmatrix} A_1 - \lambda I & B_{1,2} & 0 & \cdots & 0 \\ B_{1,2}^T & A_2 - \lambda I & B_{2,3} & \cdots & 0 \\ 0 & B_{2,3}^T & A_3 - \lambda I & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & A_N - \lambda I \end{vmatrix} \quad (7.52)$$

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:

$$H(\lambda) = L(\lambda) \cdot U(\lambda) \quad (7.53)$$

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

$$L(\lambda) = \begin{vmatrix} I_{l1} & 0 & \cdots & 0 \\ & I_{l2} & 0 & \cdots & 0 \\ & & \cdots & & \\ 0 & \cdots & 0 & L_m(\lambda) & I_{lm} \end{vmatrix} \quad (7.54)$$

$$U(\lambda) = \begin{vmatrix} U_1(\lambda) & V_1(\lambda) & \cdots & 0 \\ 0 & U_2(\lambda) & V_2(\lambda) & \cdots & 0 \\ & & \cdots & & \\ 0 & & \cdots & 0 & U_m(\lambda) \end{vmatrix} \quad (7.55)$$

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

$$U_j(\lambda) = (A_j - \lambda S_j) - (B_{j+1}^T - \lambda Q_{j+1}^T) U_{j-1}^{-1} (B_{j+1} - \lambda Q_{j+1}) \quad (7.56)$$

sendo que,

$$U_1(\lambda) = (A_1 - \lambda S_1) \quad (7.57)$$

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 hamiltoniano será dado pela Equação 7.58:

$$|H(\lambda)| = \prod_{i=1}^N |U_i(\lambda)| = \prod_{i=1}^m \left( \prod_{k=1}^{l_i} u_{ik}(\lambda) \right) \quad (7.58)$$

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  $\lambda$  é dado pela soma do número de autovalores negativos de todas as matrizes  $U_i(\lambda)$ .

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

## 7.3 APÊNDICE C

### 7.3.1 TÉCNICA DE ITERAÇÃO INVERSA

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

$$(F - \lambda_i I) |\psi_i\rangle = H(\lambda) = 0 \quad (7.59)$$

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

$$|b_1\rangle = \sum_j d_j |\psi_j\rangle \quad (7.60)$$

escrevemos a seguinte equação tentativa no lugar da equação secular:

$$(F - \lambda S) |b_2\rangle = (F - \lambda S) \sum_j \frac{d_j |\psi_j\rangle}{(\lambda_j - \lambda)} = S \sum_j d_j |\psi_j\rangle = S |b_1\rangle \quad (7.61)$$

onde

$$|b_2\rangle = \sum_j \frac{d_j |\psi_j\rangle}{(\lambda_j - \lambda)} \quad (7.62)$$

e

$$(F - \lambda S) |b_3\rangle = S |b_2\rangle \quad (7.63)$$

assim

$$|b_3\rangle = \sum_j \frac{d_j |\psi_j\rangle}{(\lambda_j - \lambda)^2} \quad (7.64)$$

A repetição do procedimento nos leva a expressão geral:

$$(F - \lambda S) |b_n\rangle = S |b_{n-1}\rangle \quad (7.65)$$

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

$$|b_n\rangle = \sum_j \frac{d_j |\psi_j\rangle}{(\lambda_j - \lambda)^{n-1}} \quad (7.66)$$

Então, se  $\lambda$  é uma boa estimativa de autovalor  $\lambda_j$ , isto é,  $\lambda = \lambda_j + \delta$ , com 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 pratica podem ser muito complicados, porém quando utilizamos a decomposição na forma LU da matriz  $H(\lambda)$  a convergência é geralmente muito rápida, obtendo o auto-vetor após algumas repetições.

# Referências Bibliográficas

- [1] C.K. CHIANG, C.R. FINDER, Y.W. PARK, A.J. HEEGER, E.J. LOUIS. S.C. GAN, A.G. MAC DIARMID, *PHYS. REV. LETT.* **39**, 1093 (1977).
- [2] K. KANETO, K. YOSHINO, *JPN. J. APPL. PHYS.* **22**, L412,83.
- [3] A. TSUMURA, H. FUCHIGAMA, H. KOEZUKA, *SYNTH. MET.* **41**, 1181 (1991).
- [4] C.K. CHIANG, C.R. FINDER, Y.W. PARK, A.J. HEEGER, E.J. LOUIS. S.C. GAN, A.G. MAC DIARMID, *PHYS. REV. LETT.* **39**, 1093 (1977).
- [5] K. KANETO, K. YOSHINO, *JPN. J. APPL. PHYS.* **22**, L412,83.
- [6] A. TSUMURA, H. FUCHIGAMA, H. KOEZUKA, *SYNTH. MET.* **41**, 1181 (1991).
- [7] G.B. STREET, IN T.A. SKOTHEIM (ED), *HANDBOOK OF CONDUCTING POLYMERS*, **VOL. 1**, MARCEL DEKKER, NEW YORK, 1986.
- [8] W. A. LITTLE, *PHYS. REV.* **134**, A1416 (1964).
- [9] V. V. WALATKA, M. M. LABES E J. H. PERLSTEIN, *PHYS. REV. LETT.* **31**, 1139 (1973).
- [10] W.P. SU, J.R. SCHRIEFFER, AND A.J. HEEGER, *PHYS. REV. LETT.* **42**, 1698 (1979).
- [11] 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).
- [12] B. SCROSATI, *PROG. SOL. ST. CHEM.* **18**, 1 (1988).
- [13] A O. PATIL, A. J. HEEGER E F. WUDL, *CHEM. REV.* **88**, 183 (1988).
- [14] M. ALONSO, E. J. FINN, *FÍSICA*, **CAP. 38** PG 830, ADDISON WESLEY LONGMAN LTD., (1999).
- [15] J. L. BRÉDAS E G. B. STREET, *ACC. CHEM. RES.* **18**, 309 (1985).

- [16] S. ROTH, E H. BLEIER, *ADV. PHYS.* **36**, 385 (1987).
- [17] A. J. HEEGER, S. KIVELSON, J. R. SCHERIEFFER E W. P. SU, *REV. MOD. PHYS.* **60**, 781 (1988).
- [18] J. C. SLATER, *QUANTUM THEORY OF MOLECULES AND CRYSTALS*, **VOL.1**, MCGRAW-HILL BOOK COMPANY, NEW YORK, (1963).
- [19] C. C. J. ROOTHAAN, *REV. MOD. PHYS.*, **23**, 69, (1951).
- [20] E. HUCKEL, *Z. PHYSIK*, **70**, 204, (1931).
- [21] A. STREITWIESER: *MOLECULAR ORBITAL THEORY FOR ORGANIC CHEMISTS*, JOHN WILEY & SONS, INC., NEW YORK, 1959.
- [22] R. HOFFMAN, *J. CHEM. PHYS.*, **39**, 1397, (1963).
- [23] J. A. POPLE, AND D. P. SANTRY, *MOL. PHYS.*, **7**, 269, (1964), **9**, 301, (1965).
- [24] J. A. POPLE, *TRANS. FARADAY SOC.*, **49**, 1375, (1953).
- [25] L. SALEM. *THE MOLECULAR ORBITAL THEORY OF CONJUGATED SYSTEMS.*, W. A. BENJAMIN INC., MASSACHUSSETTS, (1972).
- [26] J. N. MURRELL, *THE THEORY OF THE ELECTRONIC SPECTRA OF ORGANIC MOLECULES*, JOHN WILEY & SONS, INC., NEW YORK, (1968).
- [27] J. A. POPLE AND D. L. BEVERIDGE, *APPROXIMATE MOLECULAR ORBITAL THEORY.*, MC GRAW-HILL, BOOK COMPANY, (1970).
- [28] I. N. LEVINE, *QUANTUM CHEMISTRY*, PRENTICE HALL, (1991).
- [29] W. J. HEHRE, L. RADOM. P.V .R. SCHELEYER, AND J.A. POPLE, *AB INITIO MOLECULAR ORBITAL THEORY*, JOHN WILEY & SONS, NEW YORK, (1986).
- [30] R. EISBERG, AND R. RESNICK, *FÍSICA QUÂNTICA*, ELSEVIER EDITORA LTDA. (1979).
- [31] T. KOOPMANS, *PHYSICA*, **1**, 104, (1933).
- [32] A. SZABO AND N. S. OSTLUND, *MODERN QUANTUM CHEMISTRY. DOVER PUBLICATIONS, INC.*, MINEOLA, NEW YORK, (1961).
- [33] V. FOCK, *Z. PHYSIK*, **61**, 126, (1930).
- [34] D. R. HARTREE, *PROC. CAMBRIDGE PHIL. SOC.*, **24**, 89, (1928).

- [35] F. SASAKI, AND K. OHNO, *J. MATH. PHYS.*, **4**, 1140, (1963).
- [36] J. C. SLATER, *PHYS. REV.*, **35**, 210, (1930).
- [37] J. A. POPLE, AND R. K. NESBET, *J. CHEM. PHYS.*, **22**, 571, (1954).
- [38] J. J. P. STEWART, *J. COMP. MOL. DESIGN*, **4(1)**, 1-105, (1990).
- [39] J. A. POPLE, L. B. DAVID, *APPROXIMATE MOLECULAR ORBITAL THEORY*, MCGRAE-HILL, INC. (1970).
- [40] W. G. RICHARDS, *QUANTUM PHARMACOLOGY*; BUTTER & TANNER LTD: GREAT BRITAIN, (1977).
- [41] G. RUBAN, D. ZOBEL, *ACTA CRYSTALLOGR.*, **B 31**, 2632, (1975).
- [42] C. X. CUI, AND M. KERTESZ, *PHYS. REV.*, **B 40**, 9661, (1989).
- [43] A. D. HELIO, F. S. HELIO, R. R. WILLIAN, B. A. WAGNER, *J. CHEM. PHYS.*, **113**, 4206, (2000).
- [44] J. K. HERREMA, J. WILDEMAN, F. VAN BOLHUIS, HADZIOANNOU, *SYNTH. MET.*, **60**, 239, (1993).
- [45] P. DEAN, *PHYS. SOC. (LONDON)*, **73**, 413, (1959); (B) J. LADIK, M. SEEL, P. OTTO, A. K. BAKHSI, *CHEM. PHYS.*, **108**, 2003, (1986).
- [46] DISSERTAÇÃO DE MESTRADO, MARÇAL, N., *ESTUDO DA ESTRUTURA ELETRÔNICA DO POLISELENOFENO PELO MODELO DE HÜCKEL SIMPLES COM COMPRESSIBILIDADE*, IFGW, UNICAMP, (2002).
- [47] F. C. LAVARDA, M. C. SANTOS, D. S. GALVÃO, B. LAKS, *PHYS. REV.*, **49**, 979-983, (1994).
- [48] E. CLEMENTI AND D. L. RAIMONDI, *J. CHEM. PHYS.*, **39**, 1397, (1963).
- [49] R. S. MULLIKEN, C. A. RIEKE, D. ORLOFF, H. ORLOFF, *J. CHEM. PHYS.*, **17**, 1248-1267, (1949).
- [50] R. HOFFMANN, *J. PHYS. CHEM.*, **39**, 1397, (1963).
- [51] E. CLEMENTI AND D. L. RAIMONDI, *J. PHYS. CHEM.*, **38**, 2826, (1963).
- [52] M. J. S. DEWAR, E. G. ZOEBISCH, E. F. HEALY AND J. J. P. STEWART *J. AMER. CHEM. SOC.*, **107**, 3902, (1975).



- [53] J. L. BRÉDAS, R. R. CHANCE, R. SILBEY, *PHYS. REV. B*, **26**, 5643, (1982); M. C. SANTOS AND J. L. BRÉDAS, *PHYS. REV. LETT.*, **62**, 2499, (1989).
- [54] F. C. LAVARDA, D. S. GALVÃO, B. LAKS, *SYNTH. MET.*, **123**, 211-215, (2001).
- [55] S. Y. HONG AND D. S. MAYNICK, *J. CHEM. PHYS.*, **96**, 5497, (1992).
- [56] C. SANDORFY, *ELECTRONIC SPECTRA AND QUANTUM CHEMISTRY*, PRENTICE-HALL, INC. NEW JERSEY.
- [57] A. STREITWIESER JR., *MOLECULAR ORBITAL THEORY FOR ORGANIC CHEMISTS*, JOHN WILEY & SONS, INC. LONDON.
- [58] J. RIDLEY AND M. ZENER, *THEOR. CHIM. ACTA*, **42**, 223, (1976).
- [59] N. MARÇAL, B. LAKS, *INT. J. QUANTUM CHEM.*, **95**, 230, (2003).
- [60] M. ONODA, T. IWASA, T. KAWAI AND K. YOSHINO, *J. PHYS. D: APPL. PHYS.*, **24**, 2076, (1991).
- [61] M. ONODA, T. IWASA, T. KAWAI AND K. YOSHINO; *J. PHYS. SOC. JPN.*, **60**, 3768, (1991).
- [62] M. ONODA, T. IWASA, T. KAWAI AND K. YOSHINO; *SYNTH. MET.*, **55**, 1614, (1993).
- [63] R. L. DORETTO AND B. LAKS, *J. CHEM. PHYS.*, **117**, 5437, (2002).
- [64] J. CORNIL, D. BELJONNE, J. L. BRÉDAS, *J. CHEM. PHYS.*, **103**, 842, (1995).
- [65] N. MARÇAL AND B. LAKS, *THE ELECTRONIC AND OPTICAL PROPERTIES OF OLIGO(TRANS-1, 2-DI(2-THIENYL)- 1,3-BUTADIENE): A THEORETICAL STUDY*, *INT. J. QUANTUM CHEM.*, (2007), SUBMETIDO.
- [66] R. G. PARR, *J. CHEM. PHYS.*, **20**, 239 (1952).
- [67] J. A. PEOPLE, D. P. SANTRY, AND G. A. SEGAL, *J. CHEM. PHYS.*, **43**, S129 (1965).
- [68] J. D. M. VIANNA, A. FAZZIO, S. CANUTO, *TEORIA QUÂNTICA DE MOLÉCULAS E SÓLIDOS - SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL*, **1ª. ED.** SÃO PAULO, SP: EDITORA LIVRARIA DA FÍSICA, 2004. V. 1.
- [69] R. S. MULLIKEN, *J. PHYS. CHEM.*, **56**, 295, (1952).
- [70] M. GOEPPERT-MAYER AND A. L. SKLAR, *J. CHEM. PHYS.*, **6**, 645, (1938).