

Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP
Instituto de Física “Gleb Wataghin”

**ESTUDO DA ESTRUTURA ELETRÔNICA
DE COPOLÍMEROS DE POLIANILINA**

Ronaldo Giro

Orientador: Prof. Dr. Douglas Soares Galvão

Banca Examinadora

Prof. Dr. Douglas Soares Galvão – IFGW/ UNICAMP
Prof. Dr. Alexandre Camilo Júnior – DF/ UEPG – PR
Prof. Dr. Márcio Alberto Araújo Pudenzi – IFGW/ UNICAMP

Dissertação de Mestrado em Física apresentada ao Instituto de Física Gleb Wataghin, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física

Campinas, Março de 2000

...À Ana Livia

Em conversa, durante a primeira guerra mundial, com um homem que tentava persuadi-lo de que os destinos se forjam pela força e pela violência, respondeu: “O senhor tem talvez razão, mas eu não gostaria de viver em um universo assim”.

H. A. Lorentz

Agradecimentos

Ao Prof. Douglas Soares Galvão pelo apoio e confiança no desenvolvimento deste trabalho e também pela sua amizade.

Ao Prof. Bernardo Laks pelas proveitosas conversas e ensinamentos.

Ao pessoal da CPG, Maria Ignez, Armando e Carlinhos por estarem sempre dispostos a auxiliarem sempre no que for preciso.

Ao pessoal do Departamento de Física Aplicada.

Ao amigo Ricardo Luíz Doretto que tanto me ajudou nesta empreitada, pelas discussões proveitosas em relação a nossa área de polímeros condutores e por sempre estar me ajudando na resolução de alguns problemas inerentes ao assunto deste trabalho.

Aos meus pais e a Elvira Teixeira do Nascimento.

Ao amigo Márcio Cyrillo, pelo auxílio geral.

Aos amigos do grupo GSONM, Larissa, Ricardo Doretto, Scheila.

Aos amigos Walfred (Fredão), Jeferson, Ricardo Aparício, Ricardo Urbano, Bruno Uchoa, Vítor, Cíntia, Henrique, Ana Brandl, Alexandre (cabelo), Marcelo Rangel, Marcelo Assaoka, Álvaro, Tércio, Zolacir (Zola), Catalani e Lázaro.

À **FAPESP** e ao **CNPq** pelo apoio financeiro.

À UNICAMP e ao IFGW pela infra-estrutura e pelo suporte técnico.

Conteúdo

1 – Introdução	1
1.1 - Aspectos Históricos	1
1.2 – Princípios básicos dos mecanismos de condução em polímeros condutores	3
1.2.1 – Estados eletrônicos deslocalizados de polímeros conjugados	3
1.2.2 – Condução eletrônica em polímeros conjugados	6
1.3 – Algumas possíveis aplicações dos polímeros condutores	11
1.3.1 – Polímeros como atuadores eletroquímicos	11
1.3.2 – Janelas eletrocromáticas e mostradores eletrônicos	11
1.3.3 – Separação química controlada eletroquimicamente	12
1.3.4 – Polímeros condutores como materiais eletroquimicamente ativos	12
1.3.5 – Polímeros condutores como materiais para a óptica não-linear	13
1.3.6 – Indicadores e sensores	14
1.4 – Perspectivas futuras	14
1.5 – Objetivo deste trabalho	15
1.6 – Bibliografia	15
2 – Metodologia	17
2.1 – Teoria do orbital molecular (SCF)	17
2.1.1 – Mecânica quântica de muitos corpos	17
2.1.2 – A expressão da energia para a configuração de camada fechada	22
2.1.3 – As equações de Hartree-Fock para os orbitais moleculares	28
2.2 – O método de Hückel (HMO)	33
2.3 – O método do NFC (<i>Negative Factor Counting</i>) e da Iteração Inversa	38
2.3.1 – Introdução	38
2.3.2 – Obtenção dos autovalores.....	38
2.3.3 – Obtenção dos autovetores	41

2.4 – Bibliografia	43
3 – Cálculos de estrutura eletrônica	45
3.1 – Introdução – Motivação	45
3.2 – A Polianilina (PAN)	46
3.3 – O Polifenilenosulfeto (PPS)	47
3.4 – O Polifenilenosulfideamina (PPSA)	49
3.5 – As configurações do sistema	50
3.6 – Cálculos de densidade de estados e dos últimos orbitais moleculares ocupados	51
3.6.1 – Introdução	51
3.6.2 – Copolímeros da PAN (unidades A e B) com PPS (unidades E e F)	53
3.6.3 – Copolímeros da PAN (unidades C e D – bipolaron e polaron respectivamente) com PPS (unidades E e F)	63
3.7 – Conclusão	80
3.8 – Bibliografia	80
4 – Estudo da estabilidade estrutural	82
4.1 – Estudo da estabilidade estrutural para o PPS	82
4.1.1 – Busca conformacional	82
4.2 – Estudo da estabilidade estrutural para o PPSA	92
4.2.1 – Busca conformacional	92
4.3 – Determinação da geometria dos defeitos conformacionais (polaron e bipolaron) no PPS e no PPSA	99
4.3.1 – Introdução	99
4.3.2 – Determinação da geometria dos defeitos conformacionais (polaron e bipolaron) no PPS	100
4.3.2.1 – Polaron – cátion (carga +1)	103
4.3.2.2 – Bipolaron – dicátion (carga +2)	106
4.3.2.3 – Polaron – ânion (carga -1)	109
4.3.2.4 – Bipolaron – diânion (carga -2)	112
4.3.2.5 – Estudo da estabilidade relativa dos defeitos conformacionais para o PPS	115

4.3.3 – Determinação da geometria dos defeitos conformacionais (polaron e bipolaron) no PPSA	116
4.3.3.1 – Polaron – cátion (carga +1)	118
4.3.3.2 – Bipolaron – dicátion (carga +2)	120
4.3.3.3 – Polaron – ânion (carga -1)	122
4.3.3.4 – Bipolaron – diânion (carga -2)	124
4.3.3.5 – Estudo da estabilidade relativa dos defeitos conformacionais (polaron e bipolaron) para o PPSA	126
4.4 – Conclusão	126
4.5 – Bibliografia	128

Índice de Figuras

Figura 1. 1– A parte superior da figura mostra um esquema da formação da banda quando os níveis de energia estão muito próximos. A parte inferior da figura mostra as bandas de valência e de condução dos três tipos de materiais classificados de acordo com a teoria de bandas.	4
Figura 1. 2– Ligações insaturadas do polímero conjugado poliacetileno. Completa deslocalização (não há alternância das ligações) resultaria em um metal unidimensional com a banda de condução semipreenchida.	5
Figura 1. 3– A alternância dos comprimentos de ligação ao longo da cadeia do polímero (estimada em aproximadamente 0.10 Å para o poliacetileno) resulta em um material com propriedades de um semiconductor.	5
Figura 1. 4– No processo de dopagem de semicondutores inorgânicos ocorre a adição de elétrons na banda de condução (dopagem tipo n) ou a remoção de elétrons da banda de valência (dopagem tipo p).....	7
Figura 1. 5– Oxidação do polipirrol e a criação dos estados de polaron e bipolaron.....	8
Figura 1. 6– Oxidação do poliacetileno e a criação dos estados de polaron e soliton.....	10
Figura 1. 7– Fotobombeamento cria pares elétrons-buracos que se transformam em pares de sólitons no poliacetileno cujos estados situam-se no meio do <i>gap</i> e tem tempo de vida ao redor de 10^{-13} s. Diagramas análogos podem ser construídos para os casos dos pólaron e bipólarons.....	13
Figura 3. 1 - (a) Unidades oxidada e reduzida de cadeias de polianilina (PAN). Defeitos topológicos: estrutura de (b) um bipólaron; (c) dois pólarons na leucoesmeraldina (unidade reduzida da PAN); e (d) de um pólaron na unidade oxidada da PAN.	47
Figura 3. 2– Representação esquemática da cadeia do polifenilenosulfeto (PPS)	48
Figura 3. 3 – Representação esquemática da cadeia de polifenilenosulfideamina (PPSA)..	49
Figura 3. 4 - Possíveis monômeros que formarão as respectivas cadeias de copolímeros de PAN com PPS.....	50
Figura 3. 5 – Densidade de estados obtida através do método do NFC acoplado com o de Hückel para o processo de introdução ordenada de leucoesmeraldina (unidades A) na cadeia do PPS . A concentração de unidades A na cadeia do PPS varia de 5% em (a) até 95% em (g). As setas indicam a posição do HOMO (último orbital molecular ocupado).	54
Figura 3. 6- Coeficientes ao quadrado do HOMO para cadeias ordenadas de PPS com leucoesmeraldina contendo 200 anéis. O grau de concentração de unidades A na cadeia do PPS (unidades F) varia de 5% em (a) até 95% em (g).....	55
Figura 3. 7 – Curva de densidade de estados obtida através do processo de introdução de unidades A na cadeia do PPS aleatoriamente. O grau de concentração de unidade A nas cadeias do PPS varia de 5% em (b) até 95% em (h). As setas indicam a posição do HOMO. As cadeias têm 200 anéis.....	56

Figura 3. 8 – Expansão do coeficientes ao quadrado do HOMO para cadeias de PPS com leucoesmeraldina desordenadas. O grau de concentração de unidades A nas cadeias de PPS variam de 5% em (b) até 95% em (h). As cadeias tem 200 anéis.	57
Figura 3. 9 – Curvas de densidade de estados obtidas através do processo de introdução ordenado de unidades B nas cadeias do PPS. O grau de concentração de unidades B nas cadeias do PPS varia de 5% em (a) até 50% em (e). As cadeias têm 200 anéis. As setas indicam a posição do HOMO.	59
Figura 3. 10 – Expansão do coeficientes ao quadrado do HOMO das cadeias ordenadas do PPS com unidades B.O grau de concentração de unidades B nas cadeias do PPS variam de 5% em (a) até 50% em (e). As cadeias têm 200 anéis.	60
Figura 3. 11 – Curvas de densidade de estados obtidas através do processo de introdução aleatória de unidades B nas cadeias do PPS. O grau de concentração de unidades B nas cadeias do PPS variam de 5% em (a) até 50% em (e). As cadeias têm 200 anéis. As setas indicam a posição do HOMO.....	61
Figura 3. 12 – Expansão dos coeficientes ao quadrado do HOMO para cadeias do PPS com unidades B desordenadas. O grau de concentração de unidades B nas cadeias do PPS variam de 5% em (a) até 50% em (e). As cadeias têm 200 anéis.	62
Figura 3. 13 – Curvas de densidade de estados obtidas através do processo de introdução ordenada de unidades C da PAN nas cadeias do PPS. O grau de concentração de unidades C da PAN nas cadeias do PPS variam de 5% em (a) até 50% em (f). As cadeias têm 200 anéis. As setas indicam a posição do HOMO (último orbital molecular ocupado).....	64
Figura 3. 14 – Expansão dos coeficientes ao quadrado do HOMO para cadeias ordenadas do PPS com unidades C. A concentração de unidades C nas cadeias de PPS variam de 5% em (a) até 50% em (f). As cadeias têm 200 anéis.....	65
Figura 3. 15 – Curvas de densidade de estados obtidas através do processo de introdução aleatória de unidades C nas cadeias do PPS. A concentração de unidades C nas cadeias do PPS variam de 5% em (a) até 50% em (f). As cadeias têm 200 anéis. As setas indicam a posição do HOMO.	66
Figura 3. 16 – Expansão dos coeficientes ao quadrado do HOMO para cadeias do PPS com unidades C desordenadas. A concentração de unidades C nas cadeias do PPS variam de 5% em (a) até 50% em (f). As cadeias têm 200 anéis.....	67
Figura 3. 17 – Curvas de densidade de estados obtidas através do processo de introdução desordenada de baixas concentrações de PPS nas cadeias da esmeraldina 30% protonada desordenadas. O grau de concentração do PPS nestas cadeias variam de 1% em (b) até 5% em (d). As cadeias têm 200 anéis. As setas indicam a posição do HOMO.	68
Figura 3. 18 – Expansão dos coeficientes ao quadrado do HOMO para cadeias desordenadas de esmeraldina 30% protonada com baixas concentrações do PPS. A concentração do PPS nestas cadeias variam de 1% em (b) até 5% em (d). As cadeias têm 200 anéis.	69
Figura 3. 19 – Curvas de densidade de estados obtidas através do processo de introdução ordenada de unidades D nas cadeias do PPS. As setas indicam a posição do HOMO. As cadeias têm 200 anéis.	72
Figura 3. 20 - Curvas de densidade de estados obtidas através do processo de introdução ordenada de unidades D nas cadeias do PPS. As setas indicam a posição do HOMO. As cadeias têm 200 anéis.	73

Figura 3. 21 – Expansão dos coeficientes ao quadrado do HOMO para cadeias ordenadas do PPS com unidades D. A concentração de unidades D nestas cadeias variam de 5% até 30%.	74
Figura 3. 22 – Expansão dos coeficientes ao quadrado do HOMO para cadeias ordenadas do PPS com unidades D. A concentração de unidades D nestas cadeias variam de 50% até 100%.	75
Figura 3. 23 – Curvas de densidade de estados obtidas através do processo de introdução aleatória de unidades D nas cadeias de PPS (unidades F). As cadeias têm 200 anéis. As setas indicam a posição do HOMO.....	76
Figura 3. 24 – Curvas de densidade de estados obtidas através do processo de introdução aleatória de unidades D nas cadeias de PPS (unidades F). As setas indicam a posição do HOMO.	77
Figura 3. 25– Expansão dos coeficientes ao quadrado do HOMO para cadeias desordenadas do PPS com unidades D referente Figura 3. 23.	78
Figura 3. 26 – Expansão dos coeficientes ao quadrado do HOMO para cadeias desordenadas do PPS com unidades D referente Figura 3. 24. A concentração de unidades D nas cadeias de PPS variam de 50% até 90% como indicado na figura.....	79
Figura 4. 1 – Dímero o qual fizemos busca conformacional.....	83
Figura 4. 2 – Gráfico da busca conformacional para o dímero do PPS.....	83
Figura 4. 3 – Trímero do PPS o qual fizemos a busca conformacional.	83
Figura 4. 4 – Superfície de energia para a busca conformacional do trímero PPS.	84
Figura 4. 5 – Gráfico de curvas de níveis referente à superfície de energia da Figura 4. 4.	85
Figura 4. 6 – Visualização da geometria obtida via busca conformacional para o confórmero de menor energia.....	85
Figura 4. 7 – Apresentação esquemática dos confórmeros usados para os cálculos de barreira de torção.	86
Figura 4. 8 - Gráfico de barreira de torção para o PPS com 3 anéis (Figura 4. 7) girando-se o anel 1.....	88
Figura 4. 9 - Gráfico de barreira de torção para o PPS com 3 anéis (Figura 4. 7) girando-se o anel 2.....	88
Figura 4. 10 – Gráfico de barreira de torção para o PPS com 5 anéis (Figura 4. 7) girando-se o anel 1.....	89
Figura 4. 11 – Gráfico de barreira de torção para o PPS com 5 anéis (Figura 4. 7) girando-se o anel 2.....	89
Figura 4. 12 – Gráfico de barreira de torção para o PPS com 5 anéis (Figura 4. 7) girando-se o anel 3.....	89
Figura 4. 13 – Nesta figura apresentamos as conformações obtidas após otimização de geometria, descrita no texto acima, para as moléculas do PPS com 5 e 7 anéis.....	90
Figura 4. 14 – (a) gráfico do calor de formação contra número de átomos pesados, (b) calor de formação dividido pelo número de átomos pesados contra o número de átomos pesados, (c) potencial de ionização ou energia de ionização contra o número de átomos pesados.....	91
Figura 4. 15 – Molécula S-NH o qual fizemos busca conformacional.....	92
Figura 4. 16 – (a) Superfície de energia para a busca conformacional referente a molécula S-NH da Figura 4. 15. (b) Gráfico de curva de níveis referente a superfície de energia da Figura 4. 16 (a).....	93
Figura 4. 17 – Confórmero de menor energia obtido para a molécula S-NH.....	94

Figura 4. 18 – Apresentação esquemática dos conformémeros utilizados para os cálculos de barreira de torção	95
Figura 4. 19 – Gráfico de barreiras de torção para a molécula NH-S-NH.	95
Figura 4. 20 – Gráfico de barreiras de torção para a molécula S-NH-S.....	97
Figura 4. 21 – Conformações obtidas após otimização de geometria para moléculas de PPSA contendo 5 e 7 anéis benzeno.....	97
Figura 4. 22 – Gráficos relacionando em (a) o calor de formação, em (b) o potencial de ionização e em (c) o calor de formação dividido pelo número de átomos pesados contra o número de átomos pesados para as moléculas contendo menor número de átomos de enxofre que de nitrogênio, mesmo número de átomos de enxofre e de nitrogênio e maior número de átomos de enxofre que de nitrogênio.....	98
Figura 4. 23 – Geometria do trímero de menor energia obtido através de busca conformacional	101
Figura 4. 24 – Gráfico relacionando o calor de formação contra o número de átomos pesados em (a) e o calor de formação dividido pelo número de átomos pesados contra o número de átomos pesados em (b).....	102
Figura 4. 25 – Representação esquemática das moléculas do PPS contendo número ímpar e par de anéis benzeno com a respectiva convenção adotada para a numeração dos sítios da molécula. Em azul estão representadas as ligações C-C, em amarelo S-C e em cinza as ligações C-H.	102
Figura 4. 26 – Diferença de comprimento de ligação entre os sistemas carregados (polaron +1) e os sistemas neutros para o PPS.....	104
Figura 4. 27 – Excesso de carga para o polaron (cátion) para os sistemas carregados do PPS relativo aos sistemas neutros do PPS.....	104
Figura 4. 28 – Representação esquemática em a) e tridimensional em b) da geometria do defeito conformacional tipo polaron (cation – carga +1) no PPS.....	106
Figura 4. 29 – Diferença de comprimento de ligação entre os sistemas carregados (bipolaron +2) e os sistemas neutros do PPS.....	107
Figura 4. 30 – Excesso de carga para o bipolaron (dicátion) para os sistemas carregados do PPS relativo aos sistemas neutros do PPS.	108
Figura 4. 31 – Representação esquemática em a) e visualização tridimensional em b) do defeito conformacional tipo bipolaron dicátion (carga +2) para o PPS.....	109
Figura 4. 32 – Diferenças de comprimento de ligação entre os sistemas carregados (polaron ânion) e o sistema neutro do PPS.....	110
Figura 4. 33 – Excessos de carga para os sistemas carregados (polaron ânion) relativo aos sistemas neutros do PPS. Os excessos de cargas estão representados em unidades da carga fundamental do elétron.....	110
Figura 4. 34 – Representação esquemática em a) e visualização tridimensional da geometria do defeito conformacional tipo polaron – ânion (carga –1).....	111
Figura 4. 35 – Diferença de comprimento de ligação entre os sistemas carregados (bipolaron –2) e o sistemas neutros do PPS.....	113
Figura 4. 36 – Excessos de cargas nos sistemas carregados (bipolaron –2) relativos aos sistemas neutros do PPS. Os excessos de cargas estão expressos em unidades da carga elementar do elétron.....	113
Figura 4. 37 – Representação esquemática em (a) e visualização tridimensional em (b) da geometria do defeito conformacional tipo bipolaron diânion (carga –2) no PPS. Na	

figura 26 (a) apresentamos alguns comprimentos de ligação que estão expressos em Å (angstroms).	114
Figura 4. 38 – Em (a) apresentamos o gráfico que relaciona o calor de formação contra o número de átomos pesados e em (b) o gráfico que relaciona o calor de formação dividido pelo número de átomos pesados contra o número de átomos pesados.....	117
Figura 4. 39 – Representação esquemática da molécula do PPSA com 9 anéis e os respectivos índices dos sítios numerados com a convenção adotada.	117
Figura 4. 40 – (a) Diferenças de comprimento de ligação entre o sistema carregado (polaron – cátion) e o neutro para o PPSA e (b) excesso de carga para o sistema carregado (polaron – cátion) relativo ao sistema neutro do PPSA. Os excessos de carga estão expressos em unidades da carga fundamental do elétron.	119
Figura 4. 41 – Representação esquemática em (a) e tridimensional em (b) da geometria do defeito conformacional do polaron carga +1 no PPSA.....	120
Figura 4. 42 – Diferenças de comprimentos de ligação entre o sistema carregado (bipolaron – carga +2) e o sistema neutro em (a) e em (b) gráfico dos excessos de carga do sistema carregado (bipolaron +2) relativos ao sistema neutro do PPSA.	121
Figura 4. 43 – Representação esquemática com os comprimentos de ligação em Å em (a) e visualização tridimensional em (b) da geometria do defeito conformacional tipo bipolaron – dicátion (carga +2).....	121
Figura 4. 44 – (a) Diferenças de comprimento de ligação entre o sistema carregado (polaron – ânion) e o neutro para o PPSA e (b) excesso de carga para o sistema carregado (polaron – ânion) relativo ao sistema neutro do PPSA. Os excessos de carga estão expressos em unidades da carga fundamental do elétron.	122
Figura 4. 45 – Representação esquemática em (a) com comprimento de ligação em Å e visualização tridimensional em (b) do defeito conformacional tipo polaron – ânion (carga -1).	123
Figura 4. 46 – Em (a) apresentamos as diferenças de comprimentos de ligação entre as estruturas carregadas (bipolaron carga -2) e as estruturas neutras do PPSA. Em (b) apresentamos o gráfico do excesso de carga no sistema carregado (bipolaron carga -2) relativo ao sistema neutro do PPSA.....	124
Figura 4. 47 – Representação esquemática em (a) com alguns comprimentos de ligação expressos em Å e em (b) mostramos a molécula do PPSA em perspectiva com a geometria do defeito conformacional tipo bipolaron (carga -2).	125

Índice de tabelas

Tabela 2.1 – Parâmetros de Hückel para as PANs e PPS	37
Tabela 4.1 – Calor de formação para os sistemas neutros e carregados em Kcal/mol para o PPS	115
Tabela 4.2 – Calor de formação para os sistemas neutros e carregados em Kcal/mol para o PPS	126

Resumo

Os polímeros condutores (PC) constituem uma nova classe de materiais com propriedades incomuns. PC são intrinsecamente isolantes elétricos, mas quando submetidos à dopagem química, sua condutividade varia muitas ordens de magnitude. Alguns desses materiais apresentam uma transição para o regime metálico bem definida.

Após muitos anos de investigações teórica e experimental, alguns mecanismos relacionados à condutividade desses materiais ainda não são muito bem entendidos e uma condição ideal para se produzir novos e melhores materiais da classe dos polímeros condutores ainda não foi obtida.

Neste trabalho nós investigamos as propriedades eletrônicas e conformacionais de oligômeros da PAN (polianilina), PPS (polifenilenosulfeto) e de copolímeros formados pela combinação da PAN com o PPS, como o PPSA (polifenilenosulfideamina). Nós investigamos as estruturas conformacionais da PAN, PPS e PPSA nos estados neutros e carregados ($\pm 1, \pm 2$) usando o método semi-empírico PM3 (*Parametric Method 3*). Nós caracterizamos a extensão e as geometrias dos defeitos conformacionais (polarons e bipolarons) e sua estabilidade relativa. Nós também investigamos o efeito da desordem na estrutura eletrônica dos copolímeros formados pelas ligas binárias e ternárias. Neste estudo nós utilizamos o método do NFC (*Negative Factor Counting*) acoplado com o método de Hückel. Nossos resultados mostraram que é possível obter copolímeros com propriedades condutivas melhores que os polímeros puros, contudo, a expectativa de obtenção de compostos metálicos não nos parece possível.

Abstract

Conducting polymers (CP) constitute a new class of materials with unusual properties. CP are intrinsically electric insulators but upon chemical doping their conductivity can vary many orders of magnitude with some of them presenting a well defined transition to metallic regime.

In spite of many years of theoretical and experimental work some mechanisms related to their conductivity are not well understood and an ideal “recipe” to produce new and better compounds has not been obtained.

In this work we have investigated the electronic and conformational properties of oligomers of PAN (polyaniline), PPS (polyphenylenesulfide) and the copolymers formed by combining them PPSA (polyphenylene sulfide-phenyleneamine). We have investigated the conformational structures of PAN, PPS and PPSA in their ground and charged states ($\pm 1, \pm 2$) using the well-known PM3 (Parametric Method 3) method. We have characterized the conformation and extension of geometric defects (polarons and bipolarons) and their relative stability.

We have also investigated the role played by disorder in the electronic behavior of these binary and ternary alloys. We have used the NFC (Negative Factor Counting) coupled to the Hückel method. Our results show that it is possible to obtain good conductive copolymers but the expected metallic regime is unlikely to occur.

Capítulo 1

Introdução

1.1 – Aspectos Históricos

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

Um novo capítulo na evolução dos polímeros condutores começou em 1973 com a descoberta por Walatka, Labes e Pelstein das propriedades metálicas do $(\text{SN})_x$ ³. Em 1975, Greene, Street e Suter mostraram que o $(\text{SN})_x$ torna-se supercondutor a baixas temperaturas ^{2,3}. Quando em 1977 ⁴ MacDiarmid, Heeger, Shirakawa e colaboradores demonstraram a existência de propriedades semicondutoras e metálicas para o poliacetileno dopado (intrinsecamente um isolante). Deu-se início a uma ‘corrida’ para sintetizar e caracterizar novos membros desta nova classe de materiais (polímeros condutores), e que continua até hoje na busca de novos e melhores materiais.

Deste então o campo de pesquisa dos polímeros condutores tem-se expandido continuamente atraindo pesquisadores de vários ramos da física da matéria condensada.

Eles são atraídos pelos novos problemas de física básica e pelo grande potencial tecnológico envolvidos, principalmente nos processos de condutividade.

Geralmente quando consideramos as propriedades elétricas de várias classes de materiais, é consenso assumir que os metais inorgânicos e os semicondutores estão melhores adaptados para aplicações que requerem materiais com alta condutividade elétrica, e que por outro lado, os polímeros são melhores explorados em aplicações que demandam excelentes propriedades de um isolante. Entretanto, esta estreita visão quanto à aplicação dos polímeros na indústria eletrônica vem sendo mudada rapidamente com os novos materiais poliméricos com uma vasta variedade de propriedades elétricas e ópticas previamente observadas somente em sistemas inorgânicos. Embora esses materiais estejam ainda somente nos primeiros estágios de desenvolvimento, a potencial utilidade desses polímeros em dispositivos que requerem respostas eletro-ópticas especiais pode ser de considerável importância.

A maioria desses novos materiais condutores são polímeros conjugados, ou seja, que apresentam alternância de ligações simples e duplas, caracterizados por apresentarem estados eletrônicos altamente deslocalizados. Em meados dos anos 70, foi descoberto^{4, 5, 6} que os elétrons π desses materiais são altamente susceptíveis à oxidação química ou eletroquímica o qual pode ser usado para modificar suas propriedades elétricas e ópticas por várias ordens de grandeza.

O principal foco das primeiras pesquisas com polímeros condutores estava relacionado com a condutividade elétrica desses materiais com o objetivo do entendimento dos mecanismos de armazenamento de cargas nestes sistemas. Uma vez identificadas as características estruturais básicas para se obter materiais com alta condutividade, o foco das pesquisas passou para o desenvolvimento de polímeros de alta condutividade com alta estabilidade e fácil processabilidade. Estes dois últimos parâmetros são de suma importância uma vez que a maioria dos polímeros conjugados de interesse científico e tecnológico estudados são essencialmente instáveis em contato com o ar, perdendo suas propriedades com o tempo, como a condutividade. Eles também são de difícil processabilidade impossibilitando sintetizá-los a partir de técnicas usuais, tornando-os caros e desta forma de pouco interesse para uso comercial. Recentemente as formas não oxidadas

desses polímeros conjugados tem sido estudados devido ao interesse em suas propriedades óticas os quais apresentam excepcionalmente uma alta susceptibilidade ótica ⁷, característica esta que é útil ao desenvolvimento de novos materiais para a emergente área da óptica não-linear, também conhecida como fotônica. Desta forma, as pesquisas recentes são focadas no desenvolvimento de materiais estáveis, de fácil processabilidade e que apresentem alta condutividade elétrica quando oxidados, ou alta susceptibilidade óptica não-linear em seu estado neutro.

1.2 – Princípios básicos dos mecanismos de condução em polímeros condutores

1.2.1 – Estados eletrônicos deslocalizados de polímeros conjugados.

De acordo com a teoria de bandas, as condições básicas para uma boa condução eletrônica nos materiais são: (1) um sistema contínuo com um grande número de orbitais atômicos fortemente interagentes que permite a formação de uma banda de estados eletrônicos e; (2) a presença de um número insuficiente de elétrons para preencher esta banda. No caso de condutores tradicionais como os semicondutores e os metais, os orbitais atômicos de cada átomo se sobrepõem entre si de maneira a criar um número contínuo de bandas de energia (veja Figura 1. 1). Cada uma dessas bandas de energia é separada por uma região de energias proibidas denominado de *gap*. A banda ocupada de mais alta energia é denominada banda de valência e a banda desocupada de menor energia é denominada como banda de condução. Quando a banda de valência é parcialmente preenchida, os elétrons presentes nesta banda estão livres a se moverem quando aplicado um campo elétrico, resultando numa condução tipo metálica. Quando a banda de valência é completamente preenchida, a condução somente ocorre quando os elétrons são promovidos para a banda de condução, criando vacâncias ou “buracos” na banda de valência. O grau de interação entre os orbitais que se sobrepõem-se é o que determina a extensão da deslocalização dos estados de fronteira (HOMO e LUMO, cujas iniciais são a abreviação

das palavras inglesas: *highest occupied molecular orbital* e *lowest unoccupied molecular orbital*, respectivamente) e também a largura da banda.

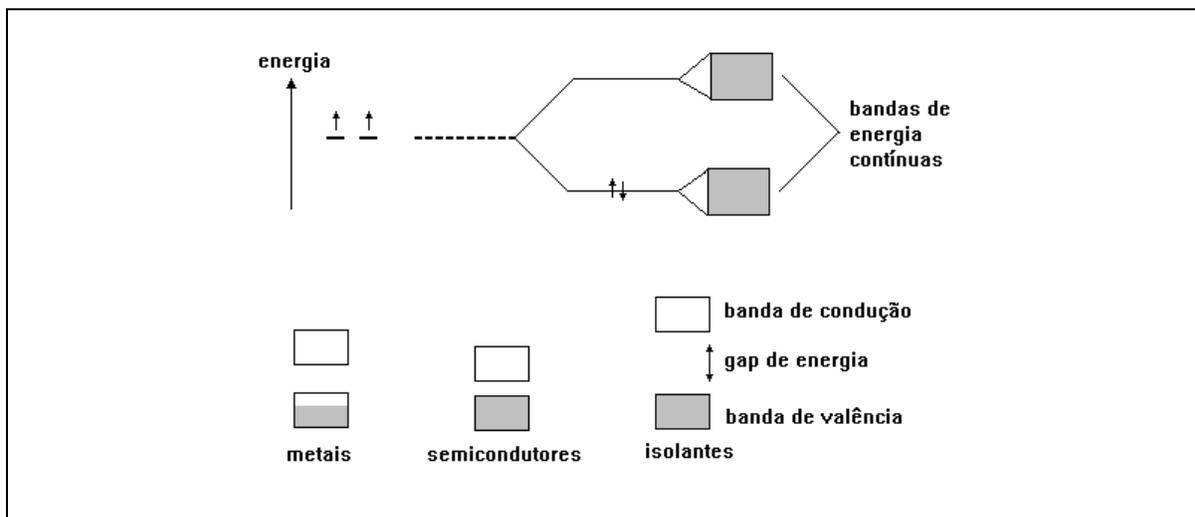


Figura 1. 1– A parte superior da figura mostra um esquema da formação da banda quando os níveis de energia estão muito próximos. A parte inferior da figura mostra as bandas de valência e de condução dos três tipos de materiais classificados de acordo com a teoria de bandas.

De acordo com a discussão anterior, a condução em estado sólido é facilitada pela presença de um sistema contínuo de orbitais atômicos que se sobrepõem e estabelecem estados eletrônicos deslocalizados necessários para o movimento dos elétrons quando sob a ação do campo elétrico. No caso dos polímeros, nós iremos encontrar tal condição para a classe dos polímeros conjugados insaturados, que são seqüências planares ou quase planares de ligações simples e duplas alternantes (ou qualquer outro tipo de ligação múltipla insaturada) ao longo da cadeia. Nestes sistemas, os elétrons envolvidos nas ligações são altamente localizados entre os átomos de carbono e pertencem aos orbitais s , p_x e p_y do carbono, não contribuindo para o mecanismo de condução. Entretanto os orbitais p_z que são orientados perpendicularmente ao plano da cadeia do polímero são capazes de se sobreporem com seus vizinhos, contribuindo desta forma para o mecanismo de condução.

Em cadeias lineares de polímeros consistindo de um grande número de orbitais coplanares p_z altamente interagentes, como no caso do poliacetileno, cada átomo de carbono contribui com apenas um elétron π para o sistema contínuo resultante. Esse sistema se comportaria como um metal unidimensional com uma banda de valência semi-preenchida, como mostra a Figura 1. 2. Isto seria o caso se a função de onda eletrônica fosse completamente deslocalizada por toda a cadeia e todos os comprimentos das ligações

entre os carbonos fossem de igual comprimento. Entretanto, para sistemas unidimensionais, as cadeias podem eficientemente minimizar sua energia introduzindo ligações alternadas (simples e duplas)^{3, 8} o que causa a limitação da extensão da deslocalização eletrônica ao longo da cadeia e abre um *gap* de energia no nível de Fermi (*gap* de Peierls) criando um banda de valência completamente preenchida e uma banda de condução vazia (vide Figura 1. 3). Desta forma, quase todos os polímeros conjugados são semicondutores com *gap* geralmente da ordem de 1,5 a 3,0 eV.

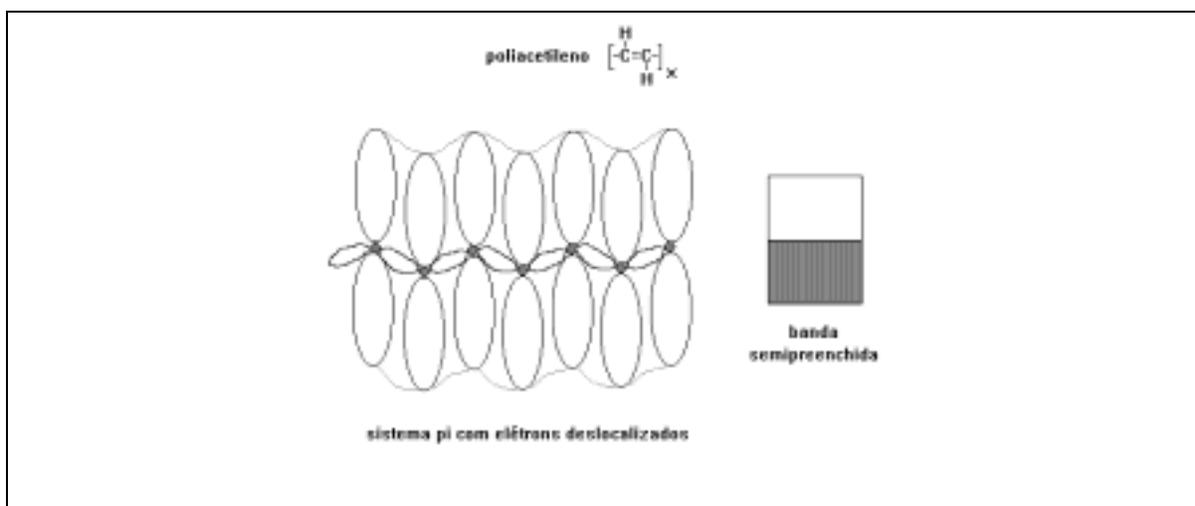


Figura 1. 2 – Ligações insaturadas do polímero conjugado poliacetileno. Completa deslocalização (não há alternância das ligações) resultaria em um metal unidimensional com a banda de condução semipreenchida.

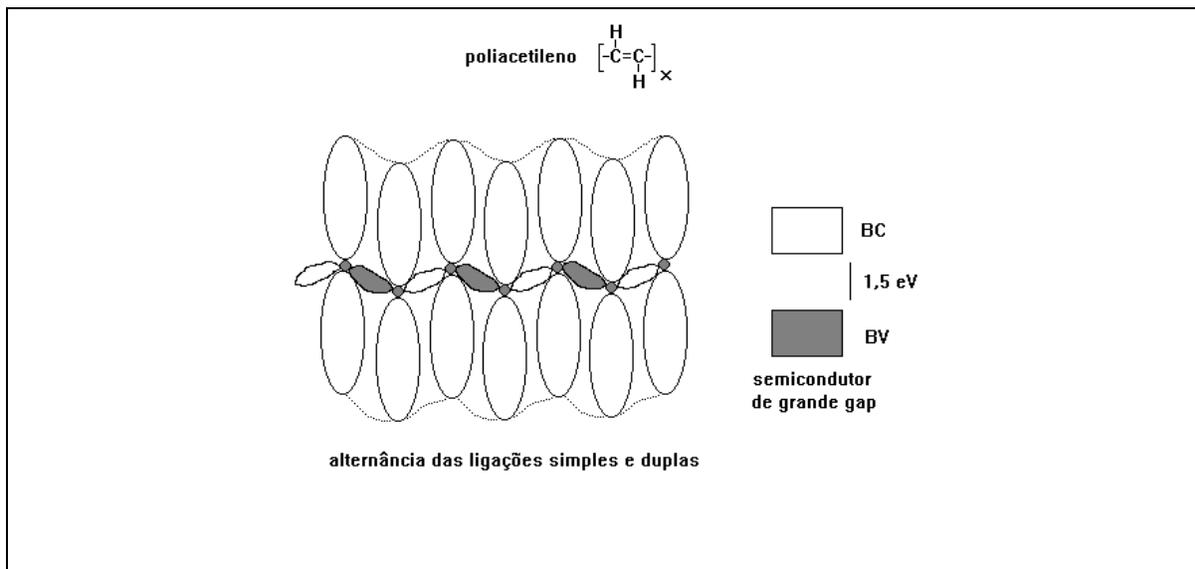


Figura 1. 3– A alternância dos comprimentos de ligação ao longo da cadeia do polímero (estimada em aproximadamente 0.10 Å para o poliacetileno) resulta em um material com propriedades de um semicondutor.

1.2.2 – Condução eletrônica em polímeros conjugados

A alternância das ligações simples e duplas entre os carbonos dos polímeros conjugados forma um sistema de elétrons π necessário para o transporte de elétrons nesses materiais. No caso do polifenileno-sulfeto (PPS), acredita-se que o *overlap* do orbital d do enxofre com o sistema π dos anéis aromáticos mantém a conjugação neste polímero⁹. A maioria dos polímeros são isolantes intrínsecos quando puros, entretanto quando expostos à agentes oxidantes (aceitadores de elétrons) ou a agentes redutores (doadores de elétrons), também conhecidos como dopantes, há uma transição do estado isolante para o estado eletricamente condutor, acompanhado de um aumento de várias ordens de grandeza da sua condutividade elétrica. O valor da condutividade elétrica pode ser controlado pela concentração de dopantes, e o processo é reversível.

Retornando à descrição desses materiais como semicondutores com banda de valência completamente preenchida, é esperado que a oxidação da cadeia polimérica remova elétrons da banda de valência facilitando a condução através dos elétrons livres desemparelhados. Da mesma forma, a redução pode ser vista como um processo pelo qual os elétrons são adicionados na banda de condução vazia.

Durante o processo de oxidação, há uma transferência de carga do sistema da cadeia do polímero para o agente dopante. O resultante cátion na cadeia do polímero forma um complexo iônico que estabelece a base para a condução tipo p (vide Figura 1.4), em alusão direta aos semicondutores inorgânicos. Para o processo de oxidação é necessário que o polímero carregado tenha um potencial de ionização pequeno para que o mecanismo de transferência de carga entre o polímero e o agente oxidante seja energeticamente favorável. A deslocalização da carga positiva através das ligações seria equivalente a remover elétrons da banda de valência e a criação de uma banda parcialmente preenchida (via criação de buracos). Esta carga positiva pode ser melhor acomodada na cadeia polimérica se a mesma estiver localizada numa pequena seção da cadeia; resultando desta na forma na formação de novos estados eletrônicos localizados no *gap* entre as bandas¹⁰. A localização da carga numa região da cadeia requer um rearranjo local das ligações nas vizinhanças da

carga, e esta distorção local diminui a energia de ionização e aumenta a afinidade eletrônica fazendo com que o polímero seja mais facilmente oxidado.

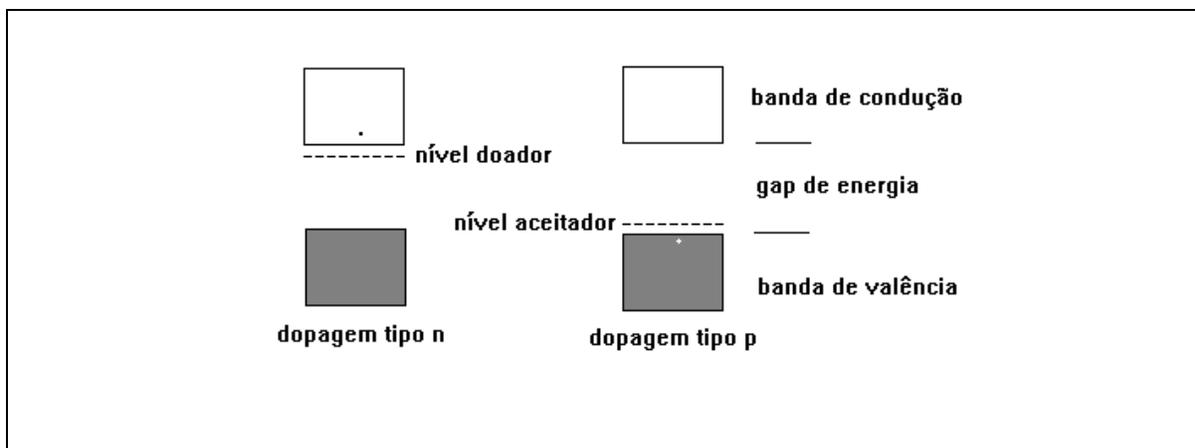


Figura 1. 4– No processo de dopagem de semicondutores inorgânicos ocorre a adição de elétrons na banda de condução (dopagem tipo n) ou a remoção de elétrons da banda de valência (dopagem tipo p).

Um cenário similar é associado ao processo de redução envolvendo a adição de cargas eletrônicas na cadeia (dopagem tipo n).

Os tipos específicos de defeitos conformacionais formados nas ligações dos polímeros pela adição ou remoção de cargas eletrônicas durante o processo de dopagem depende da estrutura da cadeia do polímero. Essencialmente há dois tipos de polímeros conjugados: aqueles com estado fundamental degenerado e aqueles com estado fundamental não degenerado.

Para o caso dos polímeros com estado fundamental não degenerado, damos o exemplo do polipirrol. O processo de *doping*, como ilustrado na Figura 1. 5 para a oxidação química da cadeia neutra do polipirrol procede da seguinte maneira: primeiramente, um elétron é removido criando um radical livre (elétron desemparelhado de spin $\frac{1}{2}$) e uma carga positiva sem spin (cátion). O radical e o cátion são acoplados via um rearranjo local da ligação, que neste caso adquire a forma de uma seqüência de anéis quinóides. Esta distorção tipo quinóide da cadeia é de energia maior que o restante da cadeia que ainda apresenta a configuração de ligações tipo benzenóide. Desta forma a criação de estruturas tipos quinóide tem um considerável custo energético o que limita o número dessas estruturas ao longo da cadeia. No caso do polipirrol, acredita-se que

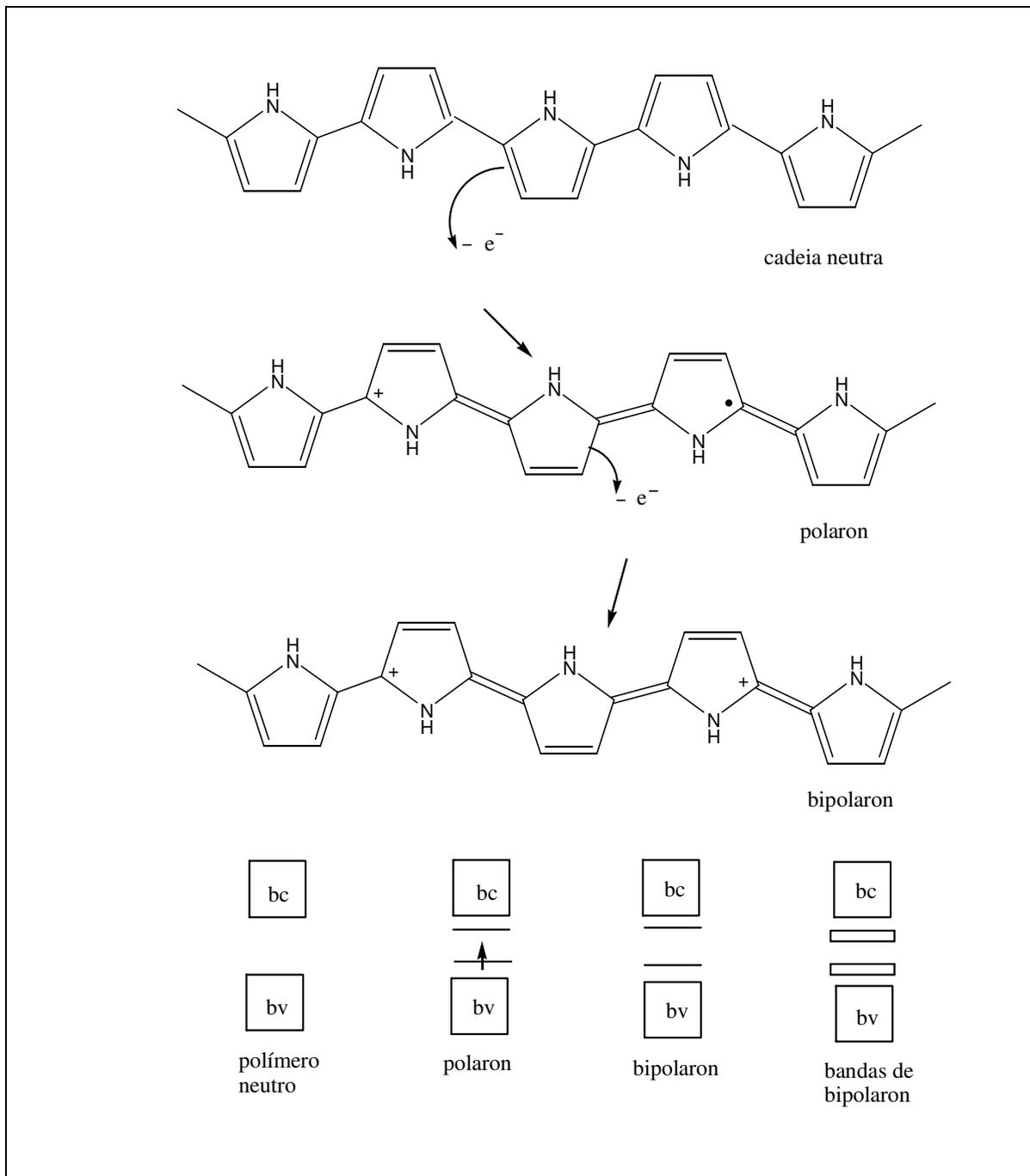


Figura 1. 5– Oxidação do polipirrol e a criação dos estados de polaron e bipolaron

esta distorção da cadeia se estende por aproximadamente quatro anéis. Esta combinação de carga acoplada com um radical livre via uma distorção local da cadeia é denominada de polaron. Um polaron pode ser um radical cátion (oxidação química) ou um radical ânion (redução química). A formação do polaron cria novos estados eletrônicos localizados no

gap, com os estados de menor energia sendo ocupados por elétrons desemparelhados (um polaron tem spin).

Continuando o processo de oxidação, um elétron pode ser removido do polaron ou da porção neutra da cadeia. Considerando o primeiro caso, o radical livre do polaron é removido e um dicátion é criado através de duas cargas positivas acopladas através da distorção local da cadeia. Este novo defeito sem spin é denominado de bipolaron. Por outro lado, a remoção adicional de um elétron da porção neutra da cadeia cria dois polarons. Uma vez que a formação do bipolaron produz um grande decréscimo da energia de ionização comparada com a formação de dois polarons (para o caso do polipirrol), este é termodinamicamente mais favorável que o último. Então oxidação adicional é acompanhada pela eliminação dos polarons e a formação de novos estados de bipolaron. Continuando o processo de dopagem, mais estados de bipolaron se formarão criando uma banda de bipolarons. Para polímeros conjugados que podem ter grandes concentrações de dopantes, as bandas de bipolaron de maior e de menor energia que se formaram entre as bandas de valência e de condução do material neutro (vide Figura 1. 5) podem eventualmente se sobrepor entre as bandas de condução e de valência respectivamente, criando bandas parcialmente preenchidas, condição necessária para haver condução tipo metálica segundo a teoria de bandas.

No caso dos polímeros conjugados com estado fundamental degenerado, a situação é um pouco diferente ¹¹. Como ilustrado na Figura 1. 6, a oxidação inicial do polímero transpoliacetileno também cria polarons que aparecem como estados eletrônicos localizados simetricamente no região do *gap*. Continuando o processo de oxidação há a criação de dicátions, como no polipirrol. Entretanto, uma vez que o poliacetileno apresenta estado fundamental degenerado, os cátions criados não estão ligados uns com os outros devido a alta energia de ligação e então, estão livremente separados ao longo da cadeia, criando configurações de ligações que em ambos os lados do defeito somente difere pela orientação reversa da conjugação, e são energeticamente formas ressonantes equivalentes. Este tipo de defeito é denominado de soliton. A formação dos solitons resulta na criação de novos estados eletrônicos localizados no meio do *gap* de energia, como mostra a Figura 1. 6.

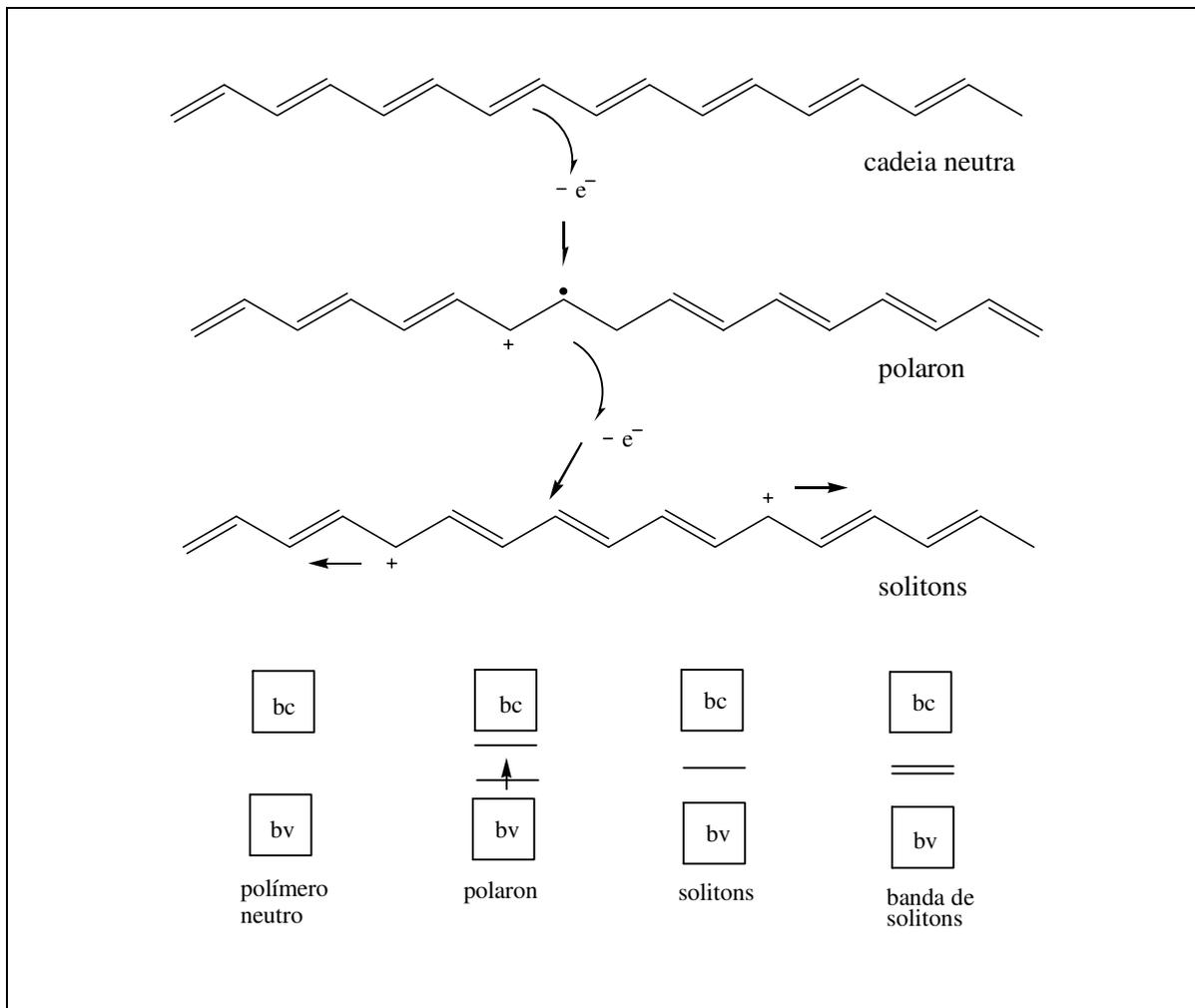


Figura 1. 6– Oxidação do poliacetileno e a criação dos estados de polaron e soliton.

Em resumo, os excessos de cargas criados nas cadeias dos polímeros conjugados através dos processos de oxidação ou redução são acomodados em estados eletrônicos localizados no *gap*. Quando em baixa concentração de dopantes, os defeitos criados pelos processos de transferência de carga estão na forma de polarons. Polarons criam dois níveis simetricamente localizados no *gap*. Continuando o processo de dopagem, como dito anteriormente, há a criação dos bipolarons. Os bipolarons criam níveis de energia simetricamente localizados acima da banda de valência e abaixo da banda de condução enquanto os solitons criam níveis de energia no meio do *gap*.

1.3 – Algumas possíveis aplicações dos polímeros condutores

A seguir apresentamos sucintamente alguns exemplos de potenciais (algumas já realizadas) aplicações dos polímeros condutores, como uma evidência da importância de se estudar essa classe de materiais, já que muitos dos seus aspectos eletrônicos e estruturais ainda não são muito bem compreendidos.

1.3.1 – Polímeros como atuadores eletroquímicos

Os polímeros condutores quando submetidos à agentes oxidantes ou redutores, sofrem uma modificação dimensional ou volumétrica, cuja fração no comprimento é superior a 10%. Essa característica permite que sejam empregados como micropinças, microválvulas e microposicionadores para elementos dos microscópios ópticos. Com os avanços na pesquisa tecnológica que permitem maximizar o tempo de vida e minimizar o tempo de um ciclo, ou seja, entre o aumento dimensional e seu estado normal neutro, filmes finos de polímeros condutores podem ser empregados como microatuadores, ou seja, como dispositivos de chaveamento eletroquímico^{12, 13}.

1.3.2 – Janelas eletrocromáticas e mostradores eletrônicos

Dependendo do polímero condutor escolhido, tanto os estados dopados como os estados neutros podem ser incolor ou intensamente coloridos. De forma geral, a absorção do estado dopado sofre um drástico *red-shift* se comparado com o estado neutro. A cor deste estado pode ser modificada através da introdução de íons dopantes. Devido a este fato, as polianilinas podem ser empregadas como dispositivos para janelas inteligentes regulando a transparência por exemplo, ou como *displays*. Experiências mostraram que o chaveamento eletrocromático entre os processos de oxidação/redução que correspondem ao amarelo transparente e ao verde, tem tempo de resposta de menos de 100 ms para filmes de

polianilina com espessura de 500 Å¹⁴. Devido a esta propriedade, as polianilinas também podem ser empregadas como memórias fotoeletrocromáticas. Neste caso o polímero é depositado direta ou indiretamente em uma base de silício tipo n. O polímero muda de cor quando aplicado um potencial catódico e volta à sua cor original sob a ação de um potencial anódico. Entretanto, em ambos os casos os processos de “escrever” e “apagar” não ocorrem na ausência dos portadores de carga fotogerados no silício tipo n.

1.3.3 – Separação química controlada eletroquimicamente

A dependência da permeabilidade e a capacidade de armazenamento de carga dos polímeros condutores que varia de acordo com o grau de oxidação/redução possibilitam um grande número de aplicações. Um exemplo são as membranas de polímeros condutores onde a permeabilidade iônica, a permeabilidade a um gás ou a seletividade a um dado tamanho de moléculas são controladas eletroquimicamente. Outro tipo de aplicação específica são as impressoras em que o texto pode ser continuamente modificado. Através da oxidação eletroquímica é possível mudar a capacidade hidrofílica ou hidrofóbica da superfície do polímero condutor. Com base nesta característica, uma matriz de eletrodos é usada para controlar o estado redox dos pontos (*dots*) em um cilindro de politiofeno. Se um dado ponto do cilindro é hidrofílico (está dopado) ou hidrofóbico (não está dopado), a tinta se adere a este ponto do cilindro ou não. A transferência desta tinta ao papel permite a impressão da imagem, que pode ser continuamente modificada eletronicamente sem a necessidade de um novo fotolito.

1.3.4 – Polímeros condutores como materiais eletroquimicamente ativos.

Com a conquista da alta precisão e reprodutibilidade do grau de oxidação/redução (dopagem) e devido a característica dos polímeros condutores apresentarem reversibilidade no armazenamento de carga e energia, abriu-se a possibilidade de empregá-los como

eletrodos em baterias com alta densidade de energia. Como exemplo desse tipo de bateria temos como um dos eletrodos o polímero condutor, o contra eletrodo feito de lítium (Li) e como eletrólito LiBF_4 dissolvido em solvente apropriado. Neste caso a reação eletroquímica oxida o polímero e reduz os íons Li^+ no anodo, promovendo uma corrente elétrica entre os eletrodos ¹⁵.

1.3.5 – Polímeros condutores como materiais para a óptica não-linear.

A grande intensidade da susceptibilidade óptica de terceira ordem, $\chi^{(3)}$, dos polímeros conjugados, foi descoberta no contexto dos *shifts* na força do oscilador associado com a fotogeração de excitações não-lineares : o mecanismo para a fotogeração de sólitons, pólarons e bipólarons. Su e Schriffer ¹⁶ foram os primeiros a mostrarem que no transpoliacetileno um par elétron-buraco fotoinjectado se transforma em um par de sólitons com tempo de vida de aproximadamente 10^{-13} s. Então, o espectro de absorção sofre uma mudança de $\hbar\omega_i$ para $\hbar\omega_s$ numa escala de tempo de subpicosegundo (Figura 1. 7).

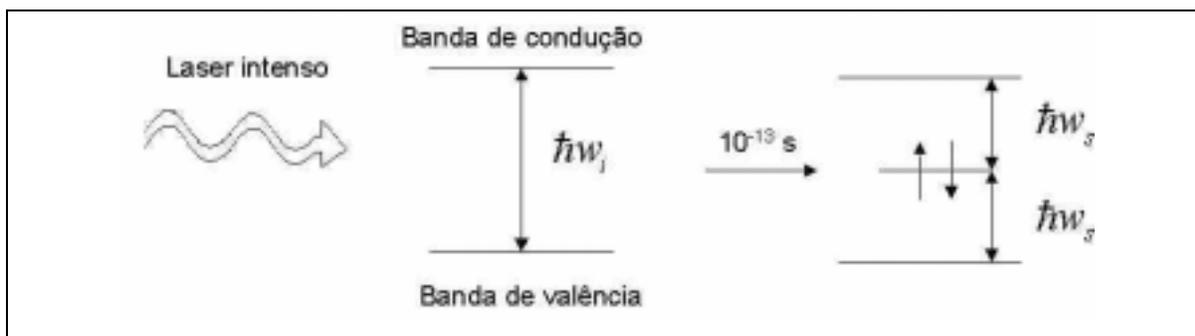


Figura 1. 7– Fotobombeamento cria pares elétrons-buracos que se transformam em pares de sólitons no poliacetileno cujos estados situam-se no meio do *gap* e tem tempo de vida ao redor de 10^{-13} s. Diagramas análogos podem ser construídos para os casos dos pólaron e bipólarons.

A partir deste resultado muitos estudos foram feitos e os polímeros condutores se estabeleceram como os materiais com a resposta mais rápida (sub-picosegundo) a uma excitação luminosa na área da óptica não-linear.

1.3.6 – Indicadores e sensores

Novos dispositivos indicadores (*displays*) podem ser construídos baseados na drástica mudança da condutividade elétrica dos polímeros condutores após reação de oxidação/redução. A resposta do dispositivo indicador resulta do contato do polímero com o agente dopante compensador em resposta à influência do ambiente, a fim de se promover uma mudança na condutividade elétrica do polímero condutor. Como exemplo deste tipo de dispositivo citamos uma espécie de antena de rádio frequência ¹⁷ acoplada a um sensor de polímero condutor. Dependendo da condutividade, a resposta característica da antena muda, como consequência de uma variável específica do ambiente a ser monitorado. A medida é feita através de um rádio portátil transmissor/receptor. Conseqüentemente, sem abrir um container, por exemplo, que contém um produto perecível e um dispositivo indicador, várias influências do ambiente que afetam a qualidade do produto podem ser monitoradas de uma maneira prática e de baixo custo.

Entre os vários sensores químicos propostos utilizando-se polímeros condutores, os sensores biológicos são os que apresentam o maior interesse. Sensores baseados em eletrodos de polímero condutor tem sido miniaturizados promovendo micro resolução espacial em medidas de concentração com tempo de resposta de microsegundos. Medidas de corrente redox devido a reações no eletrodo ou eletrólito ou mudanças no potencial do eletrodo são comumente utilizadas para se obter a resposta do sensor. Entretanto, mudanças na resistividade (como consequência da reação redox com o agente químico a ser analisado) fornecem um método particular de análise ^{18,19,20}.

1.4 – Perspectivas futuras

As enormes possibilidades de aplicações comerciais para os polímeros condutores estão somente começando²¹. O alto volume de produtos manufaturados futuramente irá requerer aplicações em que os polímeros condutores estarão mais adaptados à substituição de materiais convencionais como os metais e os plásticos. Os polímeros condutores

apresentam grande vantagem sobre os demais materiais em aplicações tecnológicas baseadas nas reações de oxidação/redução uma vez que requerem pequenas quantidades desse material para se obter uma dada função característica para um dispositivo. Esta categoria de aplicações é muito bem representada pelas recentes aplicações comerciais dos polímeros como baterias feitas por exemplo pela Bridgestone-Seiko ¹⁵. A priori a performance desses materiais tem se beneficiado bastante pelo longo esforço da área de pesquisa e desenvolvimento, permitindo o surgimento de interessantes dispositivos de polímeros condutores. Entretanto, nenhum material alternativo apresenta a combinação das novas propriedades ou pelo menos a mesma habilidade como a mudança dinâmica das propriedades apresentadas pelos polímeros condutores.

1.5 – Objetivo deste trabalho

Neste trabalho nos limitaremos à investigação de alguns aspectos de condutividade de ligas poliméricas específicas visando analisar a possibilidade de transição isolante-metal. Para isto nós estudamos quais tipos de defeitos conformacionais (polaron ou bipolaron), como também os efeitos da desordem e da composição relativa entre os dois polímeros, polifenilenosulfeto (PPS) e polianilina (PAN), podem levar os copolímeros de PPS com a PAN a apresentarem a transição do estado isolante para o estado metálico.

1.6 – Bibliografia

¹ W. A. Little, *Phys. Rev.* (1964) **A134**, 1416.

² J. Firedel e D. Jérôme, *Contemp. Phys.* (1984) **23**, 583.

³ T. A. Skotheim e M. Dekker, *Handbook of Conducting Polymers*, Vols 1 e 2, New York (1986).

⁴ H. Shirakawa, E. J. Jovi, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang e A. J. Heeger, *J. Amer. Chem. Soc.* (1977) **99**, 578.

-
- ⁵ C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, (1977) **39**, 1098.
- ⁶ A. G. Macdiarmid e A. J. Heeger, *Synth. Met.*, (1980) **1**, 101.
- ⁷ A. J. Heeger, D. Moses, M. Sinclair, *Synth. Met.*, (1986) **15**, 95.
- ⁸ R. Peierls, *Quantum Theory of Solids*, Oxford University Press, Oxford (1955).
- ⁹ G. J. Ashwell, *Molecular Electronics*, John Wiley & Sons, New York (1992) pg. 73.
- ¹⁰ J. L. Bredas e G. b. Street, *Acc. Chem. Res.*, (1985) **18**, 309.
- ¹¹ T. A. Skotheim e M. Dekker, *Handbook of Conducting Polymers*, Vol. 2 pg.729, New York (1986).
- ¹² E. T. T. Jones, O. M. Chyan e M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, (1987) **109**, 5526.
- ¹³ J. C. LaCroix, K. K. Kanazawa e A. F. Dias, *J. Electrochem. Soc.*, (1989) **136**, 1308.
- ¹⁴ T. Kobayashi, H. Yonegama e H. Tamura, *J. Electroanal. Chem.*, (1984) **161**, 419.
- ¹⁵ T. Nakajima e T. Kawagoe, *Synth. Met.*, (1989) **28**, C629.
- ¹⁶ W. P. Su, J. R. Schrieffer e A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.*, (1979) **42**, 1698.
- ¹⁷ R. H. Braughman, R. L. Elsenbaumer, Z. Iqbal, G. G. Miller e H. Eckhardt, *Electronic Properties of Conjugated Polymers*, (1987) pp 432-439
- ¹⁸ R. M. Wightman, *Science*, (1988) **240**, 415.
- ¹⁹ E. D. Chidsey e R. W. Murray, *Science*, (1986) **231**, 25.
- ²⁰ J. W. Thackeray, H. S. White e M. S. Wrighton, *J. Phys. Chem.*, (1985) **89**, 5133.
- ²¹ Mais informações sobre aplicações dos polímeros condutores vide : W. A. Salaneck, D. T. Clark e E. J. Samuelsen, *Science and applications of conducting polymers*, IOP Publishing Ltda, Bristol – England (1991).

Capítulo 2

Metodologia

Apresentamos a seguir, de forma sucinta, as metodologias e procedimentos utilizados em nossos estudos.

2.1 – Teoria do Orbital Molecular (SCF)

2.1.1 – Mecânica quântica de muitos corpos

A teoria do orbital molecular permite uma descrição exata da estrutura eletrônica molecular somente para moléculas de um elétron, mas para moléculas de muitos elétrons, permite uma boa aproximação com uma descrição útil da estrutura eletrônica.

Em muitos problemas físicos e químicos um conhecimento qualitativo ou semi-quantitativo da forma dos orbitais moleculares é suficiente para extrair as informações necessárias.

Nesta seção, descrevemos a teoria do orbital molecular¹ aplicado a todos os elétrons de valência de uma molécula tridimensional, o qual é base dos nossos cálculos semi-empíricos utilizados em nossos trabalhos que serão apresentados nos capítulos 3 e 4.

A aproximação da independência temporal

Considera-se o sistema em regime estacionário, desta forma pode-se considerá-lo independente do tempo. Então, a equação de Shroedinger para um sistema de N núcleos e n elétrons independente do tempo é dada por:

$$\mathbf{H}^{total} \chi = E \chi \quad (2.1)$$

onde o operador \mathbf{H}^{total} :

$$\mathbf{H}^{total} (1,2,\dots, N; 1,2,\dots, n) = \frac{-h^2}{8\pi^2} \sum_A^N \frac{\nabla_A^2}{M_A} + \sum_{A<B} \frac{e^2 Z_A Z_B}{r_{AB}} - \frac{h^2}{8\pi^2 m} \sum_p^n \nabla_p^2 - \sum_A \sum_p \frac{e^2 Z_A}{r_{Ap}} + \sum_{p<q} \frac{e^2}{r_{pq}} \quad (2.2)$$

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

Significado de cada termo da equação (2.2):

- 1° termo – energia cinética dos núcleos
- 2° termo – energia de repulsão núcleo-núcleo
- 3° termo – energia cinética dos elétrons
- 4° termo – energia de atração eletrostática elétron-núcleo
- 5° termo – energia de repulsão elétron-elétron

A equação de Shroedinger (2.1) tem infinitas soluções, mas somente certas soluções serão aceitáveis. Se estivermos considerando nosso sistema como estacionário ou estamos interessados nos estados ligados do sistema, a equação de onda χ fisicamente aceitável, deve ser contínua, ter a 1ª derivada contínua e se anular no infinito. A equação de (2.1) para estados ligados ocorre somente para certos valores de energia E_i . Então podemos rescrevê-la como:

$$\mathbf{H}^{total} \chi_i = E_i \chi_i \quad (2.3)$$

A aproximação de Born – Oppenheimer, também conhecida como a aproximação adiabática.

Na prática, em vez de nos atermos em encontrarmos 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. Então teremos um problema puramente eletrônico para cada conjunto das posições dos núcleos. 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 (considerando nosso sistema como adiabático), e então podemos supor que os elétrons se ajustam tão rapidamente à nova posição dos núcleos que a qualquer instante seu movimento é como se o núcleo estivesse em repouso.

Numa situação de equilíbrio em que não há troca de energia no nosso sistema, ou seja, temos um sistema isolado, a energia cinética média de um dado íon (ou núcleo) e o elétron são a mesma: $3/2 kT$. Desta forma a razão entre as velocidades médias quadráticas de íons (ou núcleos) e elétrons é de $(m/M)^{1/2}$ que é da ordem de 10^{-2} , isto é, podemos supor que os elétrons se ajustam instantaneamente a qualquer mudança de posição dos núcleos como dito anteriormente. Em síntese, a aproximação de Born-Oppenheimer separou os termos da energia cinética nuclear e a repulsão núcleo-núcleo do hamiltoniano \mathbf{H}^{total} construindo um novo operador: \mathbf{H}^{ion} , e os termos restantes formam o operador hamiltoniano eletrônico:

$$\mathbf{H}^{el} = \frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m} \sum_p \nabla_p^2 - \sum_A \sum_p \frac{e^2 Z_A}{r_{Ap}} + \sum_{p < q} \frac{e^2}{r_{pq}} \quad (2.4)$$

Então temos:

$$\mathbf{H}^{total} = \mathbf{H}^{ion} + \mathbf{H}^{el} \quad (2.5)$$

$$\chi = \phi \cdot \psi \quad (2.6)$$

$$\mathbf{H}^{el} \psi = \varepsilon \psi \quad (2.7)$$

χ é a função de onda total, autoestado do operador \mathbf{H}^{total}

ϕ é autoestado do operador \mathbf{H}^{ion}

ψ é autoestado do operador \mathbf{H}^{el}

A energia total E será:

$$E = \varepsilon + \sum_{A < B} \frac{e^2 Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (2.8)$$

onde ε é a energia eletrônica e o segundo termo a energia eletrostática de repulsão núcleo-núcleo.

No tratamento das equações da mecânica quântica, é conveniente introduzir um novo sistema de unidades que é mais apropriado às dimensões atômicas e que elimine algumas constantes da função de onda. A este sistema de unidades denominamos como unidades atômicas, o qual definimos como:

- unidade de comprimento:

$$a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} = 0,529167 * 10^{-8} \text{ cm} \quad - \text{ raio de Bohr}$$

- unidade de carga elétrica:

$$e = 4,802980 * 10^{-10} \text{ esu}$$

- A unidade atômica de energia é definida como a energia de interação de 2 unidades de cargas separadas por 1 raio de Bohr:

$$\varepsilon_0 = \frac{e^2}{a_0} = 4,35942 * 10^{-11} \text{ erg} \quad \text{é chamado de um Hartree}$$

- unidade de massa

$$m = 9,0191 * 10^{-28} \text{ g}$$

Neste sistema de unidades a equação (2.4) pode ser rescrita da seguinte forma:

$$\mathbf{H}^{el} = -\sum_p \frac{1}{2} \nabla_p^2 - \sum_A \sum_p \frac{Z_A}{r_{Ap}} + \sum_{p < q} \frac{1}{r_{pq}} \quad (2.9)$$

A aproximação do modelo do elétron independente (campo médio)

Se o operador hamiltoniano de muitos elétrons $\mathbf{H}^{el}(1, 2, \dots, n)$ pudesse ser escrito como a soma de operadores $\mathbf{H}(i)$ de um elétron, seria possível obter soluções da equação de Schroendinger eletrônica (2.7) através da separação de variáveis, e as soluções seriam o produto de funções de onda de um elétron como a equação abaixo:

$$\psi(1, 2, \dots, n) = \psi_1(1) \psi_2(2) \dots \psi_n(n) \quad (2.10)$$

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 $\mathbf{F}(1, 2, \dots, n)$ que pode ser escrito como a soma de operadores hamiltonianos efetivos de um elétron $\mathbf{F}(i)$:

$$\mathbf{F}(1, 2, \dots, n) = \sum_p \mathbf{F}(p) = \sum_p \left[\frac{-1}{2} \nabla_p^2 + V(p) \right] \quad (2.11)$$

$V(p)$ é a função energia potencial de um elétron baseado no potencial criado pelo núcleo e pela média dos potenciais instantâneos criados pelos outros $n-1$ elétrons. Desta forma temos:

$$\mathbf{F}(1, 2, \dots, n) \psi(1, 2, \dots, n) = \varepsilon \psi(1, 2, \dots, n) \quad (2.12)$$

Com cada orbital independente Ψ_i satisfazendo a equação:

$$\mathbf{F}(i) \psi_i(i) = \varepsilon_i \psi_i(i) \quad (2.13)$$

A antisimetria da função de onda ψ

Como os elétrons são partículas idênticas (férmions) há a necessidade de antisimetrizar a função de onda ψ . De acordo com o princípio da antisimetria, ψ pode ser reescrita como:

$$\psi(1,2,\dots,n) = \eta \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_1(1)\beta(1) & \dots & \psi_n(1)\beta(1) \\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_1(2)\beta(2) & \dots & \psi_n(2)\beta(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(2n)\alpha(2n) & \psi_1(2n)\beta(2n) & \dots & \psi_n(2n)\beta(2n) \end{vmatrix} \quad (2.14)$$

Este determinante é conhecido como determinante de Slater. De acordo com as propriedades dos determinantes, se tivermos duas linhas ou duas colunas idênticas o determinante é nulo. Isto implica que duas partículas (férmions) idênticas não podem ocupar o mesmo orbital. Como vemos o determinante de Slater nos conduz naturalmente ao princípio da exclusão de Pauli ². As letras gregas α e β no determinante acima representam os dois possíveis estados de spin do elétron (*up* ou *down*, ou $+\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$, respectivamente).

2.1.2 – A expressão da energia para a configuração de camada fechada.

$$\psi = \eta \sum_P (-1)^P \mathbf{P} \{ \psi_1(1)\alpha(1)\psi_1(2)\beta(2)\dots\psi_n(2n-1)\alpha(2n-1)\psi_n(2n)\beta(2n) \} \quad (2.15)$$

onde ψ é a função de onda molecular que descreve os elétrons de valência ou os elétrons que não pertencem ao caroço (núcleo mais os elétrons de camadas internas). ψ_n são os orbitais atômicos e \mathbf{P} é o operador de permutação que antisimetriza a função de onda ψ uma vez que nossas partículas (elétrons) são férmions.

Os orbitais ψ_i podem ser considerados ortogonais sem perda da generalidade:

$$S_{ij} = \int \psi_i(1)\psi_j(1)d\tau_1 = \delta_{ij} \quad (2.16)$$

$d\tau_1$ é o elemento diferencial de volume que em coordenadas esféricas é: $d\tau_1 = r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi$.

O operador \mathbf{P} permuta as coordenadas dos elétrons, por exemplo:

$$\mathbf{P}_{3421} \{\psi_1(1)\alpha(1)\psi_1(2)\beta(2)\psi_2(3)\alpha(3)\psi_2(4)\beta(4)\} = \psi_1(3)\alpha(3)\psi_1(4)\beta(4)\psi_2(2)\alpha(2)\psi_2(1)\beta(1) \quad (2.17)$$

Para encontrar a constante de normalização η nós devemos calcular a integral de muitos elétrons:

$$1 = \int \psi^* \psi d\tau_1 \dots d\tau_{2n} = \eta^2 \sum_P \sum_{P'} (-1)^P (-1)^{P'} \int \dots \int \mathbf{P} \{\psi_1(1)\alpha(1) \dots \psi_n(2n)\beta(2n)\} \times \mathbf{P}' \{\psi_1(1)\alpha(1) \dots \psi_n(2n)\beta(2n)\} d\tau_1 \dots d\tau_{2n} \quad (2.18)$$

A integração obviamente deve ser realizada no espaço dos spins e nas coordenadas espaciais de todos os elétrons. Na equação acima a integral múltipla associada com o par particular de permutações \mathbf{P} e \mathbf{P}' se anulará a menos que \mathbf{P} e \mathbf{P}' sejam idênticos, uma vez que a integração sobre as coordenadas de pelo menos 1 elétron envolverá 2 orbitais de spin diferindo-os entre si em espaço ou em spin, dando zero a integral em virtude da condição de ortogonalidade da equação (2.16). Se \mathbf{P} e \mathbf{P}' são idênticos, a integral múltipla é igual a unidade uma vez que todos os orbitais ψ_i são normalizados. Desta forma o lado direito da equação (2.18) é igual a η^2 multiplicado pelo número de permutações que é de $2n!$, então para que ψ seja normalizada temos que:

$$\eta = \frac{1}{\sqrt{2n!}} \quad (2.19)$$

Queremos agora calcular o valor esperado da energia dado por:

$$\varepsilon = \langle \psi | \mathbf{H}^{el} | \psi \rangle \quad (2.20)$$

$$\mathbf{H}^{el} = \mathbf{H}_1 + \mathbf{H}_2 \quad (2.21)$$

$$\mathbf{H}_1 = \sum_p^{2n} \mathbf{H}^{core}(p) \quad \text{onde} \quad \mathbf{H}^{core}(p) = \frac{-1}{2} \nabla_p^2 - \sum_A Z_A r_{pA}^{-1} \quad (2.22)$$

$$\mathbf{H}_2 = \sum_{p < q} r_{pq}^{-1} \quad (2.23)$$

A quantidade \mathbf{H}^{core} é o hamiltoniano de 1 elétron correspondente ao movimento de um elétron no campo gerado pela carga Z_A do núcleo A.

Substituindo a equação (2.21) em (2.20) obtemos:

$$\langle \psi | \mathbf{H}^{el} | \psi \rangle = \langle \psi | \mathbf{H}_1 | \psi \rangle + \langle \psi | \mathbf{H}_2 | \psi \rangle \quad (2.24)$$

$$\text{onde} \quad \langle \psi | \mathbf{H}_1 | \psi \rangle = \sum_p^{2n} \langle \psi | \mathbf{H}^{core}(p) | \psi \rangle \quad (2.25)$$

Como os elétrons são indistinguíveis e são tratados com igual peso em ψ , o valor esperado do operador $\mathbf{H}^{core}(p)$ deve ser o mesmo para todos os $2n$ valores que assume p . Então podemos considerar somente $\mathbf{H}^{core}(1)$, notando que:

$$\langle \psi | \mathbf{H}_1 | \psi \rangle = 2n \langle \psi | \mathbf{H}^{core}(1) | \psi \rangle \quad (2.26)$$

Substituindo a expressão completa para ψ na equação acima, obtemos:

$$\langle \psi | \mathbf{H}_1 | \psi \rangle = \frac{1}{(2n-1)!} \sum_P \sum_{P'} (-1)^P (-1)^{P'} \int \dots \int \mathbf{P} \{ \psi_1(1) \alpha(1) \psi_1(2) \beta(2) \dots \} \times \mathbf{H}^{core}(1) \cdot \mathbf{P}' \{ \psi_1(1) \alpha(1) \psi_1(2) \beta(2) \dots \} d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_{2n} \quad (2.27)$$

Novamente a integral múltipla associada ao par particular de permutações \mathbf{P} e \mathbf{P}' se anulará ao menos que \mathbf{P} e \mathbf{P}' sejam idênticos, uma vez que a integração sobre as coordenadas de pelo menos um elétron envolverá 2 orbitais de spin diferenciando-os entre si em espaço ou em spin, dando zero a integral em virtude da condição de ortogonalidade da equação (2.16). Desta forma, somente o termo com $\mathbf{P} = \mathbf{P}'$ sobrevive na equação (2.27):

$$\langle \psi | \mathbf{H}_1 | \psi \rangle = \frac{1}{(2n-1)!} \sum_P \int \dots \int \mathbf{P} \{ \psi_1(1) \alpha(1) \psi_1(2) \beta(2) \dots \} \times \mathbf{H}^{core}(1) \cdot \mathbf{P}' \{ \psi_1(1) \alpha(1) \psi_1(2) \beta(2) \dots \} d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_{2n} \quad (2.28)$$

Como o operador $\mathbf{H}^{core}(1)$ atua somente nas coordenadas do elétron 1, a integral sobre os elétrons 2,3,4.....,2n na equação acima é igual a unidade em cada termo, cuja soma daria $(2n-1)!$ o que cancelaria com o termo da equação (2.28), então a expressão completa se transforma na soma de integrais de 1 elétron integrados em relação às coordenadas espaciais e de spin do elétron 1. Uma vez que o operador \mathbf{H}^{core} é independente do spin, a integração sobre a coordenada de spin é igual a unidade, o que resulta em:

$$\langle \psi | \mathbf{H}_1 | \psi \rangle = 2 \sum_{i=1}^n H_{ii} \quad (2.29)$$

onde

$$H_{ii} = \int \psi_i^*(1) \mathbf{H}^{core}(1) \psi_i(1) d\tau_1 \quad (2.30)$$

O fator 2 da equação (2.30) é devido ao fato que há 2 elétrons em cada orbital molecular ψ_i .

O valor esperado para o operador hamiltoniano \mathbf{H}_2 é tratado de maneira semelhante. Como há $\frac{1}{2}(2n)(2n-1)$ termos de repulsão elétron-elétron, e novamente devido a indistingüibilidade dos elétrons e por serem tratados com igual peso em ψ (ψ só foi antisimetrizada), cada termo dará a mesma contribuição, então :

$$\langle \psi | \mathbf{H}_2 | \psi \rangle = \frac{1}{2} (2n)(2n-1) \langle \psi | r_{12}^{-1} | \psi \rangle = \frac{1}{2} \frac{1}{(2n-2)!} \sum_P \sum_{P'} (-1)^P (-1)^{P'} \times \int \dots \int \mathbf{P} \{ \psi_1(1) \alpha(1) \psi_1(2) \beta(2) \dots \} r_{12}^{-1} \mathbf{P}' \{ \psi_1(1) \alpha(1) \psi_1(2) \beta(2) \dots \} d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_{2n} \quad (2.31)$$

Novamente, devido à ortogonalidade dos orbitais moleculares a equação (2.31) é zero ao menos que as permutações \mathbf{P} e \mathbf{P}' sejam idênticas ou diferem entre si apenas quanto ao desígnio dos elétrons 1 e 2 em relação aos orbitais moleculares ψ_i e ψ_j , uma vez que, o

operador r_{12}^{-1} atua somente nas coordenadas do elétrons 1 e 2. Desta forma para cada permutação há duas possibilidades para o operador \mathbf{P} :

- (1) \mathbf{P}' é idêntico à \mathbf{P} . Neste caso haverá $(2n-2)!$ permutações dos elétrons 1 e 2 entre os orbitais moleculares, o que cancelaria o fator $[(2n-2)!]^{-1}$ na eq.(2.31). Se os elétrons 1 e 2 forem designados à diferentes orbitais moleculares ψ_i e ψ_j , ambos podem ser de spin α ou β e então teremos 4 contribuições iguais para o termo $\frac{1}{2} J_{ij}$ onde,

$$J_{ij} = \iint \psi_i^*(1)\psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(1)\psi_j(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (2.32)$$

Se os elétrons 1 e 2 forem designados para o mesmo orbital molecular ψ_i , então eles devem ter spin opostos e desta forma teremos apenas 2 termos $\frac{1}{2} J_{ii}$. A contribuição total é então:

$$2 \sum_i \sum_{j \neq i} J_{ij} + \sum_i J_{ii} \quad (2.33)$$

- (2) \mathbf{P}' difere de \mathbf{P} pela troca dos elétrons 1 e 2 quanto ao orbital molecular. Neste caso, se os elétrons 1 e 2 forem designados à diferentes orbitais ψ_i e ψ_j teremos as seguintes possibilidades para as permutações \mathbf{P} e \mathbf{P}' :

\mathbf{P}	\mathbf{P}'			
$\psi_i(1)\alpha(1)$	$\psi_j(2)\alpha(2)$	$\psi_j(1)\alpha(1)$	$\psi_i(2)\alpha(2)$	(2.34)
$\psi_i(1)\alpha(1)$	$\psi_j(2)\beta(2)$	$\psi_j(1)\beta(1)$	$\psi_i(2)\alpha(2)$	
$\psi_i(1)\beta(1)$	$\psi_j(2)\alpha(2)$	$\psi_j(1)\alpha(1)$	$\psi_i(2)\beta(2)$	
$\psi_i(1)\beta(1)$	$\psi_j(2)\beta(2)$	$\psi_j(1)\beta(1)$	$\psi_i(2)\beta(2)$	

Obviamente os 2 segundos e terceiros termos se anulam por integração devido à ortogonalidade das coordenadas de spin. O primeiro e o quarto termos ambos darão $-\frac{1}{2} K_{ij}$, onde:

$$K_{ij} = \iint \psi_i^*(1)\psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(1)\psi_i(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (2.35)$$

O sinal negativo vem do fato de \mathbf{P} e \mathbf{P}' serem de paridade diferentes, uma vez que \mathbf{P}' pode ser obtido de \mathbf{P} por uma única permutação. Se os elétrons 1 e 2 ocupam o mesmo orbital espacial, eles devem ter spin diferente, e a correspondente integral se anula por integração em relação às coordenadas de spin.

Agrupando os termos, a expressão final para a energia eletrônica é:

$$\varepsilon = 2 \sum_i^n H_{ii} + \sum_i^n J_{ii} + \sum_i^n \sum_{j \neq i}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.36)$$

Notando que $K_{ii} = J_{ii}$ a equação (2.36) pode ser rescrita:

$$\varepsilon = 2 \sum_i^n H_{ii} + \sum_i^n \sum_j^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.37)$$

Os vários termos da equação (2.37) podem ser interpretados da seguinte maneira. A integral de 1 elétron H_{ii} representa a energia de um elétron no orbital molecular ψ_i na presença do campo gerado pelos núcleos (ou caroços), e é multiplicado por 2 uma vez que há 2 elétrons por orbital. A integral de 2 elétrons J_{ij} representa a interação entre a distribuição de carga $\psi_i^* \psi_i$ e $\psi_j^* \psi_j$, também conhecida como integral de Coulomb. O termo integral de troca K_{ij} entra com o sinal negativo e contribui para reduzir a energia de interação entre os elétrons com spins paralelos em diferentes orbitais ψ_i e ψ_j .

É útil definir a energia orbital ε_i de um elétron:

$$\varepsilon_i = H_{ii} + \sum_j^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.38)$$

Isto é essencialmente a energia de um elétron em ψ_i interagindo com os núcleos (ou caroços) e outros $2n-1$ elétrons.

2.1.3 – As equações de Hartree–Fock para os orbitais moleculares.

Tendo estabelecido uma forma própria para a função de onda de muitos elétrons para camada fechada[†] como um único determinante de Slater e desenvolvida uma expressão conveniente para a energia eletrônica, nós procedemos agora aos detalhes da determinação dos orbitais espaciais Ψ_i , fazendo do uso de equações diferenciais com a finalidade de otimizar os orbitais moleculares utilizando-se do método variacional. Estas equações diferenciais foram desenvolvidas por Fock³ baseada nos trabalhos de Hartree⁴ e por isso são conhecidas por equações de Hartree-Fock.

De acordo com o princípio variacional, se nós ajustamos uma função de onda de muitos elétrons como a equação (2.15) para a energia mínima, então o melhor orbital molecular será obtido variando-se a contribuição das funções $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ no determinante até que a energia atinja o valor mínimo. Isto, obviamente, não dará a correta função ψ de muitos elétrons, mas sim a **mais próxima possível** na forma de um único determinante de Slater orbital. Estes orbitais, obtidos dessa maneira são conhecidos como autoconsistentes ou orbitais moleculares de Hartree-Fock.

Em problemas variacionais desse tipo é necessária a utilização do método de multiplicadores de Lagrange, que envolve a minimização da função:

$$G = \varepsilon - 2 \sum_i \sum_j \varepsilon_{ij} S_{ij} \quad (2.39)$$

onde ε é dado pela expressão (2.37) da energia eletrônica e ε_{ij} são constantes indeterminadas (multiplicadores de Lagrange). A condição para que a função G atinja o ponto estacionário é que a variação em G , δG seja nula em primeira ordem:

$$\delta G = 0 \quad (2.40)$$

Aplicando-se o operador δ na equação (2.39) chega-se à seguinte expressão:

[†] Para a função de onda de muitos elétrons para camada aberta, ou seja que contém por exemplo q β elétrons e p ($p > q$) α elétrons, a descrição da expressão da energia e as equações de Hartree-Fock são apresentadas no livro de J. A. Pople e D. L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory*, McGraw-Hill (1970).

$$\delta G = 2 \sum_i \int \delta \psi_i \left[H^{core} \psi_i + \sum_j (2\mathbf{J}_j - \mathbf{K}_j) \psi_i - \sum_j \varepsilon_{ij} \psi_j \right] d\tau = 0 \quad (2.41)$$

onde o operador de Coulomb \mathbf{J}_j é definido por:

$$\mathbf{J}_j(1) = \int \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(2) d\tau_2 \quad (2.42)$$

e o operador de troca \mathbf{K}_j como:

$$\mathbf{K}_j(1) \psi_j(1) = \left[\int \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(2) d\tau_2 \right] \psi_j(1) \quad (2.43)$$

Uma vez que a variação $\delta \psi$ é arbitrária, a equação (2.41) é satisfeita se a quantidade entre colchetes é nula para cada i , o que resulta em:

$$\left[\mathbf{H}^{core} + \sum_j (2\mathbf{J}_j - \mathbf{K}_j) \right] \psi_i = \sum_j \varepsilon_{ij} \psi_j \quad i=1,2,\dots,n \quad (2.44)$$

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

$$\mathbf{F} \psi_i = \sum_j \varepsilon_{ij} \psi_j \quad i=1,2,\dots,n \quad (2.45)$$

Para sistemas moleculares, entretanto a determinação dos ψ_i não é prática, sendo necessário mais aproximações. Consideram-se os orbitais moleculares ψ_i como uma combinação linear dos orbitais atômicos (LCAO) de valência:

$$\psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (2.46)$$

Onde ϕ_μ são os orbitais atômicos[‡]

Como queremos que os orbitais ψ_i formem uma base ortonormal, isto implica em:

$$\sum_{\mu\nu} c_{\mu i}^* c_{\nu j} S_{\mu\nu} = \delta_{ij} \quad (2.47)$$

onde $S_{\mu\nu}$ é a integral de *overlap* dos orbitais ϕ_μ e ϕ_ν :

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_\mu^*(1) \phi_\nu(1) d\tau_1 \quad (2.48)$$

A energia total eletrônica também pode ser rescrita em termos dos orbitais atômicos se nós substituirmos a expansão linear da equação (2.46):

$$H_{ii} = \sum_{\mu\nu} c_{\mu i}^* c_{\nu i} H_{\mu\nu} \quad \text{sendo} \quad H_{\mu\nu} = \int \phi_\mu(1) \mathbf{H}^{core} \phi_\nu(1) d\tau_1 \quad (2.49)$$

Similarmente:

$$J_{ij} = \sum_{\mu\lambda\nu\sigma} c_{\mu i}^* c_{\lambda j}^* c_{\nu i} c_{\sigma j} \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle \quad (2.50)$$

$$K_{ij} = \sum_{\mu\lambda\nu\sigma} c_{\mu i}^* c_{\lambda j}^* c_{\nu i} c_{\sigma j} \langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle \quad (2.51)$$

onde

$$\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle = \iint \phi_\mu(1) \phi_\nu(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_\lambda(2) \phi_\sigma(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (2.52)$$

Introduzindo $P_{\mu\nu}$ como:

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_i^n c_{\mu i}^* c_{\nu i} \quad (2.53)$$

A equação para a energia total eletrônica se reduz a:

$$\varepsilon = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} \left[\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle \right] \quad (2.54)$$

[‡] Para ver como são construídos os orbitais atômicos ϕ_μ vide J. A. Pople e D. L. Bveridge, *Aproximate Molecular Orbital Theory*, McGraw-Hill, New York (1970) pg. 22

Fazendo o uso do método variacional, uma pequena variação no orbital molecular ψ_i resulta:

$$\delta\psi_i = \sum_{\mu} \delta c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (2.55)$$

e a condição para o ponto estacionário da função G (2.39) :

$$\begin{aligned} \delta G = & 2 \sum_i^n \delta c_{\mu i}^* c_{\nu i} H_{\mu\nu} + \sum_{ij}^n \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} (\delta c_{\mu i}^* c_{\lambda j}^* c_{\nu i} c_{\sigma j} + c_{\mu i}^* \delta c_{\lambda j}^* c_{\nu i} c_{\sigma j}) \times (2\langle\mu\nu|\lambda\sigma\rangle - \langle\mu\lambda|\nu\sigma\rangle) - \\ & - 2 \sum_{ij} \sum_{\mu\nu} \varepsilon_{ij} \delta c_{\mu i}^* c_{\nu j} S_{\mu\nu} + \text{complexo conjugado} = 0 \end{aligned} \quad (2.56)$$

Como a variação $\delta c_{\mu i}^*$ é arbitrária, a equação (2.56) é satisfeita se:

$$\sum_{\nu} c_{\nu i} H_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_j^n \sum_{\mu\lambda\sigma} \{c_{\lambda j}^* c_{\nu i} c_{\sigma j} (2\langle\mu\nu|\lambda\sigma\rangle - \langle\mu\lambda|\nu\sigma\rangle)\} = \sum_j \varepsilon_{ij} \sum_{\nu} c_{\nu j} S_{\mu\nu} \quad (2.57)$$

Escolhendo os multiplicadores de Lagrange $\varepsilon_{ij} = 0$ se $i \neq j$ a equação (2.57) se reduz a:

$$\sum_{\nu} (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) c_{\nu i} = 0 \quad (2.58)$$

onde

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left(\langle\mu\nu|\lambda\sigma\rangle - \frac{1}{2} \langle\mu\lambda|\nu\sigma\rangle \right) \quad (2.59)$$

A equação (2.58) é denominada equação de Roothaan

Escrevendo a equação (2.58) na forma matricial:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SCE} \quad (2.60)$$

onde \mathbf{E} é a matriz diagonal de ε_i . É útil transformar as matrizes acima da seguinte maneira:

$$\mathbf{F}^\tau = \mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{F} \mathbf{S}^{-1/2} \quad \text{e} \quad \mathbf{C}^\tau = \mathbf{S}^{1/2} \mathbf{C} \quad (2.61)$$

Onde $\mathbf{S}^{1/2}$ é a raiz quadrada dos elementos de \mathbf{S} , então a equação (2.60) se transforma em:

$$\mathbf{F}^\tau \mathbf{C}^\tau = \mathbf{C}^\tau \mathbf{E} \quad (2.62)$$

Que é um típico problema de autovalores. Os ε_i serão os autovalores de (2.62) e os coeficientes da matriz \mathbf{C}^τ serão os autovetores. Podemos escrever a equação (2.62) como:

$$\left| F_{\mu\nu}^\tau - \varepsilon \delta_{\mu\nu} \right| = 0 \quad (2.63)$$

as menores raízes da equação (2.63) são as energias dos orbitais moleculares ocupados.

Para cada raiz ε_i os coeficientes $c_{\mu i}^\tau$ são obtidos através da equação linear:

$$\sum_{\nu} (F_{\mu\nu}^\tau - \varepsilon_i \delta_{\mu\nu}) c_{\nu i}^\tau = 0 \quad (2.64)$$

A matriz dos coeficiente \mathbf{C} é determinada da seguinte maneira:

$$\mathbf{C} = \mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{C}^\tau \quad (2.65)$$

Os elementos de matriz do operador hamiltoniano de Hartree-Fock são dependentes dos orbitais através dos elementos de $P_{\mu\nu}$ e as equações de Roothaan são resolvidas assumindo primeiramente uma condição inicial para a expansão dos coeficientes $c_{\mu i}$, gerando a matriz de densidade correspondente $P_{\mu\nu}$, e através da equação (2.59) obtém-se $F_{\mu\nu}$. Através das equações (2.63), (2.64) e (2.65) nova matriz \mathbf{C} é obtida. Este procedimento é repetido até que os coeficientes atinjam uma tolerância numa interação repetida. Essas equações são a base dos métodos que utilizaremos nos capítulos 3 e 4.

Os métodos discutidos a seguir (seções 2.2 e 2.3) constituem a base para o estudo de cadeias longas, ordenadas ou desordenadas, cujos resultados são apresentados no capítulo 3.

2.2 – O método de Hückel (HMO)

Uma vez que estamos tratando estruturas moleculares planares conjugadas no qual as características físicas de condutividade são dominadas essencialmente pela interação dos orbitais pi de valência devido ao *overlap* dos mesmos, tratamos o problema utilizando o método de Hückel Simplificado⁵ o qual descrevemos a seguir:

Nós temos como principal objetivo encontrar as funções de onda ψ , que são soluções da equação de Schroedinger $\mathbf{H}^{\text{el}}\psi = \epsilon\psi$.

Nós faremos uso da aproximação que ψ pode ser fatorada em um conjunto de independentes ou não interagentes funções de onda ψ_{σ} e ψ_{π} , cada uma descrevendo um conjunto separado de elétrons de valência σ e π respectivamente.

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

$$\psi_{\pi_j} = \sum_{r=1}^n c_{jr}\Phi_r \quad (2.66)$$

onde ψ_{π_j} é o j -ésimo orbital molecular, Φ_r é o orbital atômico (orbital π) para o r -ésimo átomo, e c_{jr} é o coeficiente do r -ésimo orbital atômico no j -ésimo orbital molecular. Estes orbitais moleculares são autofunções do operador hamiltoniano considerando

somente o sistema dos orbitais π , o qual denominaremos por \mathbf{H} . Em princípio \mathbf{H} pode ser escrito explicitamente, porém raramente precisamos considerá-lo em sua forma explícita.

Nosso problema agora é encontrar o melhor conjunto de valores de coeficientes que nos forneça o menor valor para a energia do orbital molecular da equação (2.66). Para a solução deste problema fazemos o uso do princípio variacional:

$$\varepsilon = \frac{\int \psi_{\pi_j}^* \mathbf{H} \psi_{\pi_j} d\tau}{\int \psi_{\pi_j}^* \psi_{\pi_j} d\tau} \quad (2.67)$$

onde $d\tau$ é o elemento de volume e a função de onda é integrada no espaço todo. Para minimizarmos a função (2.67) em relação aos coeficientes c_r temos:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial c_r} = 0 \quad (2.68)$$

Substituindo a equação (2.66) em (2.67) e omitindo os índices dos orbitais moleculares temos:

$$\frac{\sum_r \sum_s c_r^* c_s \int \Phi_r^* \mathbf{H} \Phi_s d\tau}{\sum_r \sum_s c_r^* c_s \int \Phi_r^* \Phi_s d\tau} \quad (2.69)$$

Introduzido os símbolos:

$$H_{rs} = \int \Phi_r^* \mathbf{H} \Phi_s d\tau \quad (2.70)$$

$$S_{rs} = \int \Phi_r^* \Phi_s d\tau \quad (2.71)$$

A equação (2.69) pode então ser simplificada:

$$\varepsilon = \frac{\sum_r \sum_s c_r^* c_s H_{rs}}{\sum_r \sum_s c_r^* c_s S_{rs}} \quad (2.72)$$

Uma vez que o denominador da equação (2.72) constitui uma série de integrais de overlap cuja soma sempre é não nula, temos então:

$$\varepsilon \sum_r \sum_s c_r^* c_s S_{rs} = \sum_r \sum_s c_r^* c_s H_{rs} \quad (2.73)$$

Diferenciando em relação à c_t obtemos:

$$\varepsilon \sum_r c_r^* S_{rt} + \varepsilon \sum_s c_s S_{ts} = \sum_r c_r^* H_{rt} + \sum_s c_s H_{ts} \quad (2.74)$$

Como o operador \mathbf{H} é hermitiano, então $H_{rs} = H_{sr}$ e como $S_{rs} = S_{sr}$, então:

$$\varepsilon \sum_r c_r S_{rt} = \sum_r c_r H_{rt} \quad \text{ou} \quad \sum_r c_r (H_{rt} - \varepsilon S_{rt}) = 0 \quad (2.75)$$

O termo $H_{rr} = \int \Phi_r^* \mathbf{H} \Phi_r d\tau$ é chamado de integral de Coulomb e representa a energia de um elétron no orbital atômico π e denominamos por α .

O termo $H_{rs} = \int \Phi_r^* \mathbf{H} \Phi_s d\tau$ é chamado de integral de ligação e representa a energia de interação entre dois orbitais atômicos. Esta interação depende da distância de separação entre os dois orbitais. Então a seguinte aproximação é razoável:

- quando os átomos r e s estão ligados $H_{rs} = \beta$

- quando os átomos r e s não estão ligados $H_{rs} = 0$

Os termos S_{rs} são as integrais de sobreposição ou integrais de overlap. Considerando orbitais atômicos normalizados $S_{rr} = 1$. Para o método de Huckel simplificado é assumido que:

- $S_{rs} = 0$ se $r \neq s$

- $S_{rs} = 1$ se $r = s$

Com a introdução destas aproximações adicionais a equação (2.75) se reduz a:

$$\frac{c_1(\alpha - \epsilon) + c_2\beta_{12} + \dots + c_n\beta_{1n}}{c_1\beta_{21} + c_2(\alpha - \epsilon) + \dots + c_n\beta_{2n}} = \frac{c_1\beta_{n1} + c_2\beta_{n2} + \dots + c_n(\alpha - \epsilon)}{c_1\beta_{n1} + c_2\beta_{n2} + \dots + c_n(\alpha - \epsilon)} \quad (2.76)$$

O conjunto de equações tem solução não trivial se o correspondente determinante secular é nulo:

$$|\mathbf{M}| = \begin{vmatrix} (\alpha - \epsilon) & \beta_{12} & \beta_{13} & \beta_{1n} \\ \beta_{21} & (\alpha - \epsilon) & \beta_{23} & \beta_{2n} \\ \cdot & & & \\ \cdot & & & \\ \beta_{n1} & \beta_{n2} & \beta_{n3} & (\alpha - \epsilon) \end{vmatrix} = 0 \quad (2.77)$$

onde $\det \mathbf{M}$ é denominado o determinante de Huckel.

A equação (2.77) nos dá n valores de energias que substituídas na equação (2.76) obtém-se n conjuntos de n simultâneas equações o qual é possível determinar os coeficientes c_j , impondo a condição $\sum_j c_j^2 = 1$.

Como vemos nosso problema foi reduzido a encontrar os autovalores (energias) e os autovetores da matriz \mathbf{M} (que são as autofunções ψ_{π_j}).

A matriz \mathbf{M} é construída dentro da aproximação de Hückel Simples como:

$$\mathbf{M} = \sum_i \alpha_i |i\rangle\langle i| + \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \beta_{ij} |i\rangle\langle j| \quad (2.78)$$

onde i e j são os índices dos sítios dos átomos com elétrons π , considerando-se a interações somente entre os primeiros vizinhos dentro da metodologia Tight-Binding⁶ e os parâmetros

α_i e β_{ij} são tomados da bem conhecida parametrização de Streitwieser ⁵ (ver Tabela 2. 1). De acordo com esta parametrização, os carbonos ligados a heteroátomos (átomos diferentes do carbono) possuem uma alteração em sua energia de sítio, chamado efeito indutivo. Assim todos os carbonos ligados aos nitrogênios, por exemplo, possuem sua energia de sítio dada por $\alpha'_c = \alpha_c + 0,1\alpha_N$, onde α_N é a energia de sítio do átomo de nitrogênio ligado ao átomo de carbono.

Tabela 2. 1 - Parâmetros de Huckel para as PANs e PPS, em unidades de $\beta_0 = 2,5$ eV.

Sítio	α	Ligação	β
C: C-NH	-0,15	$C_\alpha - C_\beta^{(a)}$	-0,90
C: C-N=	-0,05	$C_\alpha = C_\beta^{(a)}$	-1,10
C: C-NH⁺=	-0,20	$C_\alpha - C_\beta^{(b)}$	-0,90
C: C-CH₃	0,50	$C_\alpha = C_\beta^{(b)}$	-1,00
C: C	0,00	C-NH	-0,80
N: -NH-	-1,50	C-N=	-0,80
N: -N=	-0,50	C-NH⁺=	-0,80
N: -NH⁺=	-2,00	C=N-	-1,00
		C=NH⁺-	-1,00
S: S	-1,30	S-C	-0,60

(a) anéis de estrutura quinóide

(b) anéis benzenóides

Dentro desta aproximação de Huckel simples, a melhor maneira de incorporar o efeito de um grupo metil ligado a um carbono de um anel, é incluir um efeito indutivo deste grupo sobre o carbono ao qual se encontra ligado: $\alpha'_c = \alpha_c + 0,5\beta_0$, onde $\beta_0 = 2,5$ eV.

A seguir apresentaremos uma descrição do método do NFC (negative factor counting) ^{7,8}, que utilizaremos acoplado ao Huckel simplificado.

2.3 - O método do NFC (Negative Factor Counting) e da Iteração Inversa.

2.3.1 - Introdução

Como vimos na seção anterior, nosso problema se resume a encontrar a distribuição dos autovalores para o estudo da curva da densidade de estados ocupados (DOS) da matriz \mathbf{M} e a determinação de certos autovetores da mesma matriz. Quando estudamos oligômeros com grande número de átomos nós esbarramos em um problema computacional para alcançarmos tal objetivo, pois para matrizes $(n \times n)$ onde n é grande, os procedimentos computacionais de diagonalização direta tornam-se impraticáveis.

Nós descrevemos aqui um eficiente método computacional para a obtenção da distribuição dos autovalores de uma matriz real simétrica de acordo com o teorema introduzido por Dean e Martin (1960) ⁷, conhecido como o teorema dos autovalores negativos; e por esta razão a técnica foi denominada como NFC (do inglês : *negative factor counting*). Existem outros métodos ⁹ de se encontrar a distribuição dos autovalores requerida, mas o método do NFC é considerado o mais rápido e preciso, além de sua simplicidade, apresenta um baixo custo computacional (pode ser executado em Pcs), apresenta resultados qualitativamente confiáveis, e permite recuperar determinados autovetores sem a necessidade da total diagonalização da matriz \mathbf{M} , o que implica em uma economia de tempo computacional.

2.3.2 - Obtenção dos autovalores

Existem dois casos a serem considerados:

- Matriz é tridiagonal
- Matriz é tridiagonal por blocos
- **Matriz tridiagonal**

Seja o determinante de Huckel da matriz tridiagonal de um sistema contendo n unidades.

$$|\mathbf{M}(\lambda)| = \begin{bmatrix} \alpha_1 - \lambda & \beta_{12} & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \beta_{12} & \alpha_2 - \lambda & \beta_{23} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \beta_{23} & \alpha_3 - \lambda & 0 & \dots & 0 \\ \cdot & & & & & \\ \cdot & & & & & \\ 0 & \dots & \dots & \dots & \beta_{n-1,n} & \alpha_n - \lambda \end{bmatrix} = 0 \quad (2.79)$$

Se pudéssemos calcular todas as raízes de (2.79) nós então poderíamos escrever:

$$|\mathbf{M}(\lambda)| = \prod_{i=1}^n (\lambda_i - \lambda) \quad (2.80)$$

Isto porém é muito demorado e às vezes até impraticável no caso de uma cadeia longa de átomos (n é da ordem 10^3 a 10^4). Entretanto, para encontrar as raízes de (2.79), nós podemos reduzir a matriz \mathbf{M} de sua forma original (tridiagonal) para diagonal aplicando sucessivas eliminações gaussianas. Neste caso temos:

$$|\mathbf{M}(\lambda)| = \prod_{i=1}^n \varepsilon_i(\lambda) \quad (2.81)$$

onde os fatores $\varepsilon_i(\lambda)$ são dados pela equação recursiva abaixo :

$$\varepsilon_i(\lambda) = \alpha_i - \lambda - \frac{\beta_{i-1}^2}{\varepsilon_{i-1}(\lambda)} \quad (2.82)$$

$$\varepsilon_1 = \alpha_1 - \lambda$$

Uma vez que as expressões (2.81) e (2.82) são equivalentes, para qualquer valor de λ , o número de autovalores λ_i menores que λ (o número de fatores negativos em (2.81)) é igual ao número de fatores negativos $\varepsilon_i(\lambda)$ em (2.82). Atribuindo diferentes valores para λ , varrendo o espectro das energias e tomando a diferença do número de valores $\varepsilon_i(\lambda)$ negativos entre valores de λ consecutivos, a distribuição dos autovalores de \mathbf{M} pode ser obtida com a precisão desejada.

- Matriz tridiagonal por blocos

O teorema dos autovalores negativos refere-se a uma matriz tridiagonal por blocos da forma :

$$\mathbf{M} = \begin{bmatrix} \mathbf{A}_1 & \mathbf{B}_2 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \mathbf{B}_2^T & \mathbf{A}_2 & \mathbf{B}_3 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ & \cdot & \cdot & \cdot & & & \\ & & \cdot & \cdot & \cdot & & \\ & & & \cdot & \cdot & \cdot & \\ & & & & \mathbf{B}_m^T & \mathbf{A}_m & \end{bmatrix} \quad (2.83)$$

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

$$\eta\{\mathbf{M} - x\mathbf{I}\} = \sum_{i=1}^m \eta\{\mathbf{U}_i\} \quad (2.84)$$

onde

$$\begin{aligned} \mathbf{U}_i &= \mathbf{A}_i - x\mathbf{I}_i - \mathbf{B}_i^T \mathbf{U}_{i-1}^{-1} \mathbf{B}_i & (i = 2, 3, \dots, m) \\ \mathbf{U}_1 &= \mathbf{A}_1 - x\mathbf{I}_1 \end{aligned} \quad (2.85)$$

e obviamente

$$\sum_{i=1}^m l_i = n$$

onde n é a ordem da matriz \mathbf{M} . Em nossa notação, \mathbf{I}_i é a matriz identidade de ordem l_i e \mathbf{I} é a matriz identidade de ordem n . O termo $\eta\{\mathbf{M} - x\mathbf{I}\}$ denota o número de autovalores negativos da matriz \mathbf{M} menores que o parâmetro real x . Então, como foi dito anteriormente, atribuindo-se diferentes valores para x varrendo o espectro das energias e tomando a diferença do número de autovalores negativos obtidos entre dois valores consecutivos de x , obtemos a distribuição dos autovalores de \mathbf{M} com a precisão desejada, construindo desta forma a curva de densidade de estados ocupados.

2.3.3 - Obtenção dos Autovetores

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

$$\begin{aligned} \eta\{\mathbf{M}(x_{p-1}^{(1)})\} &= p - 1 \\ \eta\{\mathbf{M}(x_p^{(1)})\} &= p \end{aligned} \tag{2.86}$$

A quantidade $\eta\{\mathbf{M}(x^{(2)})\}$ é calculada novamente pelo método da seção 2.3.2, onde:

$$x^{(2)} = (x_{p-1}^{(1)} - x_p^{(1)}) / 2 \tag{2.87}$$

Se $\eta\{\mathbf{M}(x^{(2)})\} = p-1$, então o p -ésimo autovalor está entre $x^{(2)}$ (que nós denominamos agora como $x_{p-1}^{(2)}$) e $x_p^{(1)}$, e por outro lado, se $\eta\{\mathbf{M}(x^{(2)})\} = p$, então o p -ésimo autovalor está entre $x_{p-1}^{(1)}$ e $x^{(2)}$ (que denominamos agora como $x_p^{(2)}$). Por sucessiva bissecção do apropriado intervalo $x_{p-1}^{(i)}$ a $x_p^{(i)}$, obtém-se o autovalor com a precisão requerida. Podemos

encontrar um autovalor degenerado pelo mesmo procedimento descrito acima. A dificuldade apresentada é maior, uma vez que neste caso o autovetor não é único. Mas para este caso não é necessário encontrar um novo método. Na prática, vemos que é difícil encontrar autovalores degenerados em sistemas desordenados devido à falta de simetria, que é o caso ao qual estaremos estudando.

Uma vez tendo um bom método para encontrar autovalores aproximados, nosso próximo problema é encontrar seu autovetor associado. Aqui nós utilizamos o método da iteração inversa ⁸. Para este procedimento nós partimos da equação abaixo:

$$(\mathbf{M} - \lambda_j \mathbf{I}) \mathbf{c}_j = 0 \quad (2.88)$$

onde λ_j é o autovalor associado ao autovetor \mathbf{c}_j da equação acima. Como não conseguimos encontrar o verdadeiro autovalor λ_j , mas um autovalor aproximado a este o qual denominamos λ , então, segundo o método da iteração inversa, podemos rescrever a eq.(2.88), expandindo um vetor tentativo qualquer \mathbf{b}_2 na base dos autovetores da matriz \mathbf{M} da seguinte forma:

$$(\mathbf{M} - \lambda \mathbf{I}) \mathbf{b}_2 = (\mathbf{M} - \lambda \mathbf{I}) \sum_j d_{ij} \mathbf{c}_j / (\lambda_j - \lambda) = \sum_j d_{ij} \mathbf{c}_j = \mathbf{b}_1 \quad (2.89)$$

Levando em consideração a eq.(2.88) temos:

$$(\mathbf{M} - \lambda \mathbf{I}) \mathbf{b}_2 = (\mathbf{M} - \lambda \mathbf{I}) \sum_j d_{ij} \mathbf{c}_j / (\lambda_j - \lambda) = \sum_j (\lambda_j - \lambda) d_{ij} \mathbf{c}_j / (\lambda_j - \lambda) = \mathbf{b}_1 \quad (2.90)$$

Isto mostra que:

$$\mathbf{b}_2 = \sum_j d_{ij} \mathbf{c}_j / (\lambda_j - \lambda) \quad (2.91)$$

Substituindo a eq.(2.91) em (2.89) e repetindo o mesmo procedimento obtemos:

$$(\mathbf{M} - \lambda \mathbf{I}) \mathbf{b}_3 = \sum_j d_{ij} \mathbf{c}_j / (\lambda_j - \lambda) = \mathbf{b}_2 \quad (2.92)$$

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

$$(\mathbf{M} - \lambda \mathbf{I})\mathbf{b}_n = (\mathbf{M} - \lambda \mathbf{I}) \sum_j d_{ij} \mathbf{c}_j / (\lambda_j - \lambda)^{n-1} = \sum_j d_{ij} \mathbf{c}_j / (\lambda_j - \lambda)^{n-2} = \mathbf{b}_{n-1} \quad (2.93)$$

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

Neste ponto basta resolvermos a equação:

$$(\mathbf{M} - \lambda \mathbf{I})\mathbf{b}_i = \mathbf{b}_{i-1} \quad (2.94)$$

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

$$\mathbf{M} - \lambda \mathbf{I} = \mathbf{L}\mathbf{U} \quad (2.95)$$

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

Substituindo a eq.(2.95) em (2.94) podemos separar esta última em duas equações:

$$\mathbf{U}\mathbf{b}_i = \mathbf{c} \quad (2.96a)$$

$$\mathbf{L}\mathbf{c} = \mathbf{b}_{i-1} \quad (2.96b)$$

Assumindo que \mathbf{b}_{i-1} é um vetor unitário, através de (2.96b) obtêm-se \mathbf{c} . Substituindo isto em (2.96a) obtêm-se \mathbf{b}_i . O próximo passo é substituir \mathbf{b}_i obtido desta forma por \mathbf{b}_{i-1} e então se procede a segunda iteração. Deve-se repetir este procedimento até alcançar uma convergência, ou seja, até que a diferença entre \mathbf{b}_i e \mathbf{b}_{i-1} seja mínima possível.

2.4 – Bibliografia

¹ J. A. Pople, D. L. Beveridge, *Aproximate Molecular Orbital Theory*, McGraw-Hill, New York (1970).

² W. Z. Pauli, *Physik*, (1925) **31**, 765.

³ V. Z. Fock, *Physic*, (1930) **61**, 126.

-
- ⁴ D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, (1928) **24**, 89.
- ⁵ A. Streitwieser Jr., *Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York (1961).
- ⁶ N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Sawders College Publishing, New York (1976) pg 175.
- ⁷ P. Dean, *Rev. Mod. Phys.*, (1972) **44**, 127.
- ⁸ J. Ladik, M. Seel, P. Otto, A. K. Bakhshi, *Chem. Phys.*, (1986) **108**, 203.
- ⁹ J. H. Wilkinson, *The Algebraic Eigenvalue Problem*, Claredon, Oxford (1965) pg.633.

Capítulo 3

Cálculos de Estrutura Eletrônica

3.1 – Introdução - Motivação

Como nós dissemos anteriormente, atualmente o foco das pesquisas na área de polímeros condutores está centrado no desenvolvimento de polímeros que apresentem as características de alta condutividade, estabilidade e fácil processabilidade.

A grande maioria dos polímeros não apresenta todas essas características conjuntamente. Quando apresentam alta condutividade em geral são instáveis, perdendo esta propriedade quando em contato com o ar, como por exemplo, as polianilinas (vide seção 3.2). Quando são estáveis em geral não apresentam alta condutividade ou fácil processabilidade.

A idéia de se estudar copolímeros é de se obter materiais que unam as propriedades dos polímeros que os compõem com a intenção que estes apresentem as características de alta condutividade, estabilidade e fácil processabilidade.

Neste capítulo nós fizemos estudos qualitativos da estrutura eletrônica de copolímeros de polianilinas (PANs) com polifenilenosulfeto (PPS) (vide seção 3.5). Nós nos interessamos em estudar os copolímeros de PAN com PPS devido às propriedades apresentadas pelo PPSA (copolímero formado pela combinação da polianilina na forma leucoesmeraldina com o polifenilenosulfeto), como fácil processabilidade, estabilidade e condutividade da ordem de 1 Scm^{-1} (vide seção 3.4). Apesar do PPSA apresentar

condutividade menor se comparado com a PAN ($\sim 100 \text{ Scm}^{-1}$)¹ e do PPS ($\sim 200 \text{ Scm}^{-1}$)², estas propriedades são muito interessantes do ponto de vista de aplicações tecnológicas. Então, nosso trabalho tem como objetivo estudar a estrutura eletrônica dos copolímeros de PAN com PPS com a intenção de saber se é possível encontrar copolímeros que apresentam melhor condutividade que o PPSA. Esses resultados são apresentados na seção 3.5. Neste capítulo, porém nós só consideramos os sítios de nitrogênio como protonados e os sítios de enxofre neutro.

Passamos então a descrever sucintamente as famílias dos polímeros condutores que iremos estudar neste trabalho.

3.2 - A Polianilina (PAN)

Polianilina é um nome genérico para uma família de compostos pseudo lineares onde átomos de nitrogênio conectam anéis de caráter benzenóide ou quinóide (Figura 3. 1). Leucoesmeraldina, esmeraldina e pernigranilina são os nomes que recebem as polianilinas (PANs) quando completamente reduzida, no qual só existem anéis de caráter benzenóide na cadeia; 50% reduzida, ou seja, com a proporção de 1:3 de anéis quinóides para anéis benzenóide e completamente oxidada com iguais quantias de anéis benzenóide e quinóide, respectivamente. As polianilinas são conhecidas pela habilidade de formarem filmes condutores e apresentam condutividade acima de 100 Scm^{-1} , porém não são de fácil processabilidade e também não são estáveis quando expostas ao ar.

A protonação dos nitrogênios imina é o mecanismo envolvido na drástica mudança das propriedades eletrônicas na esmeraldina e nas polianilinas substituídas^{3,4}. Atualmente é aceito que a protonação distorce localmente as ligações químicas na cadeia de forma a confinar a carga positiva em excesso. Estas distorções são conhecidas como polarons e bipolarons (Figuras 3.1(b) e 3.1(c)) e o papel desempenhado por estes defeitos (também denominados defeitos conformacionais) nos mecanismos de condução ainda é uma questão aberta e polêmica.

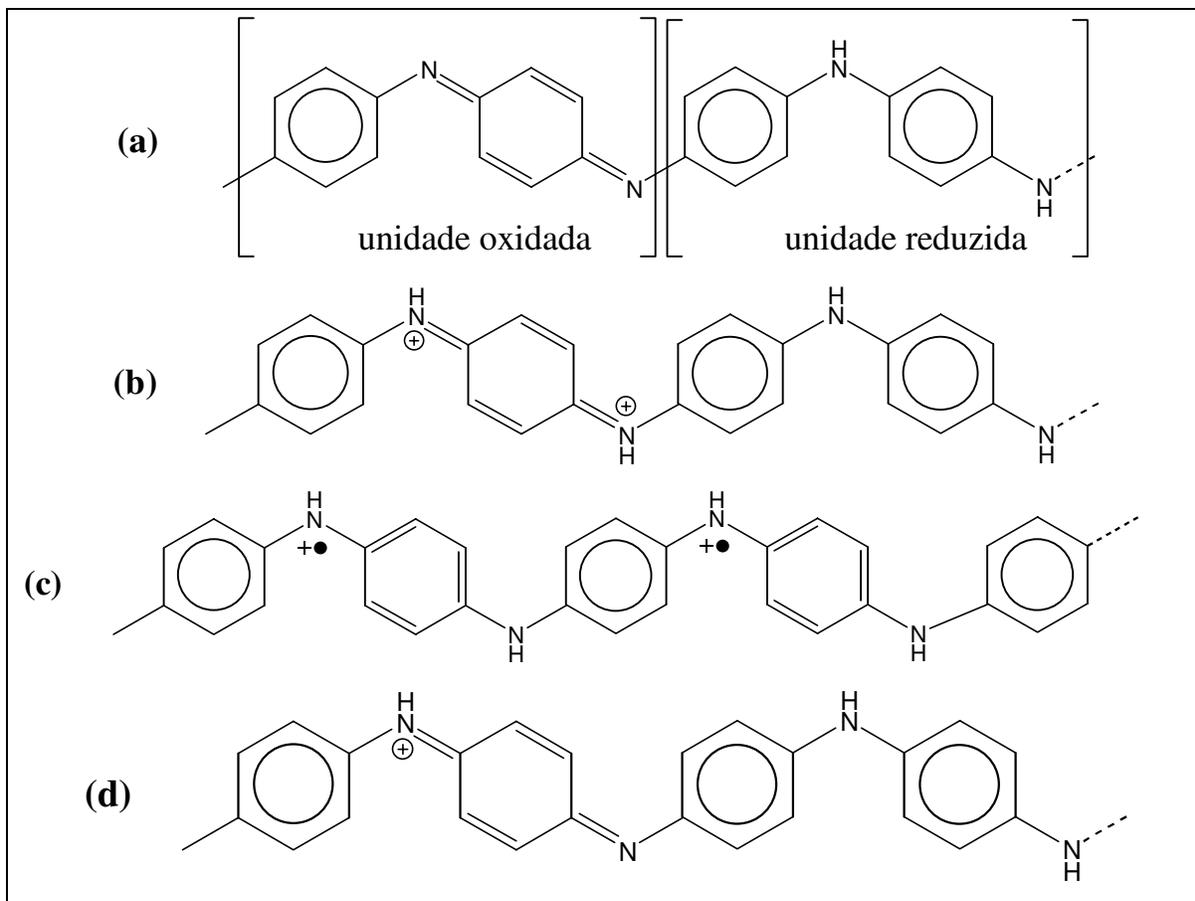


Figura 3. 1 - (a) Unidades oxidada e reduzida de cadeias de polianilina (PAN). Defeitos topológicos: estrutura de (b) um bipólaron; (c) dois pólarons na leucoesmeraldina (unidade reduzida da PAN); e (d) de um pólaron na unidade oxidada da PAN.

3.3 – O polifenilenosulfeto (PPS)

O polifenilenosulfeto (PPS) é um polímero onde átomos de enxofre conectam anéis benzeno (Figura 3. 2). O PPS apresenta importantes propriedades que o torna comercialmente aceitável com sucesso. Ele é um polímero cristalizável, com o ponto de fusão cristalina de 285 °C, sendo possível utilizá-lo a elevadas temperaturas e apresenta boas propriedades mecânicas. O PPS é solúvel somente em hidrocarbonetos aromáticos a temperaturas acima de 200 °C⁵.

A razão entre o custo e benefício oferecido pelo PPS tem contribuído muito para esse material ter sido empregado em diversas áreas, incluindo elétrico/eletrônico, mecânico, automotivo e outras. Em termos da performance, o PPS oferece ótimas propriedades elétricas e mecânicas, resistência a altas temperaturas, resistência a produtos químicos e à umidade, resistência a chamas, excelente dureza, fácil processamento, moldabilidade precisa e estabilidade dimensional.

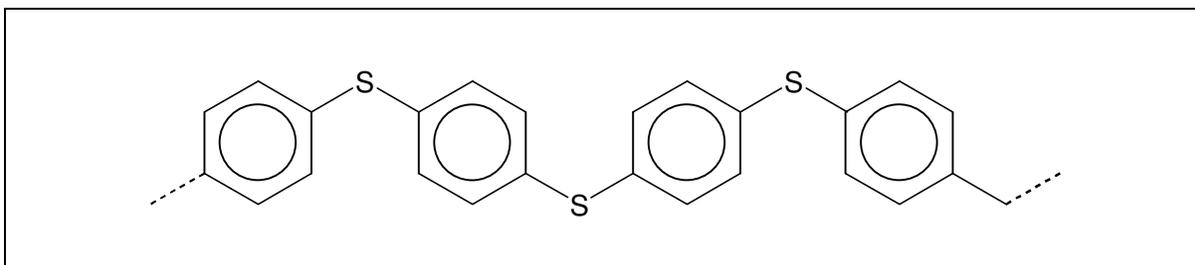


Figura 3. 2— Representação esquemática da cadeia do polifenileno-sulfeto (PPS)

O maior mercado para os compostos moldados via injeção do PPS são as áreas elétrica/eletrônica e mecânica. As partes típicas fabricadas utilizando-se o PPS na área elétrica/eletrônica incluem soquetes, conectores, disjuntores, relês e encapsulação de capacitores. Na área mecânica as aplicações mais importantes são bomba de palhetas, componentes de válvulas, difusores de calor e componentes para medição do pH.

Enquanto muitas das aplicações do PPS envolvem seu inerente comportamento de isolante elétrico, o mesmo apresenta condutividade elétrica quando dopado com compostos apropriados como o AsF_5 . Este comportamento foi inicialmente descrito conjuntamente por Chance pela Allied e por Street pela IBM no Spring Meeting da American Chemical Society em 1980 ^{6,7}. Algum tempo depois, pesquisadores do GTE Laboratories relataram a seletividade na dopagem em regiões amorfas ou cristalinas de amostras do PPS que foram cristalizadas de forma controlada ⁸. Estes pesquisadores estenderam esta tecnologia e incluíram uma lâmina de metal nas amostras do PPS o qual puderam controlar a condutividade da superfície dessas amostras, retornando ao seu estado natural não condutor. Esta propriedade de reversibilidade e controle da condutividade permitiu a aplicação do PPS na composição de placas para circuito impresso.

3.4 – O polifenilenosulfideamina (PPSA)

O polifenilenosulfideamina (PPSA) é um copolímero formado pela combinação da PAN na forma leucoesmeraldina com o PPS (Figura 3. 3). O PPSA é um copolímero com grande interesse tecnológico devido as suas características físicas, uma vez que o mesmo é altamente solúvel em solventes orgânicos comuns se comparado com o PPS e com a leucoesmeraldina, apresenta uma estrutura bem definida com alto peso molecular, é dopável, é incolor, estável a temperaturas superiores a 380 °C ², adere facilmente aos metais, em especial ao ouro e apresenta promissoras propriedades eletrônicas, mecânicas e ópticas ⁹. Além disso, em testes preliminares feitos em filmes de PPSA dopados com SbCl₅ foi encontrado uma condutividade de 0,2 Scm⁻¹ e àqueles dopados com FeCl₃ 0,9 Scm⁻¹, e mesmo após a dopagem estes filmes mantiveram a flexibilidade. A condutividade desses filmes permanece inalterada durante muitas semanas na presença de ar seco ².

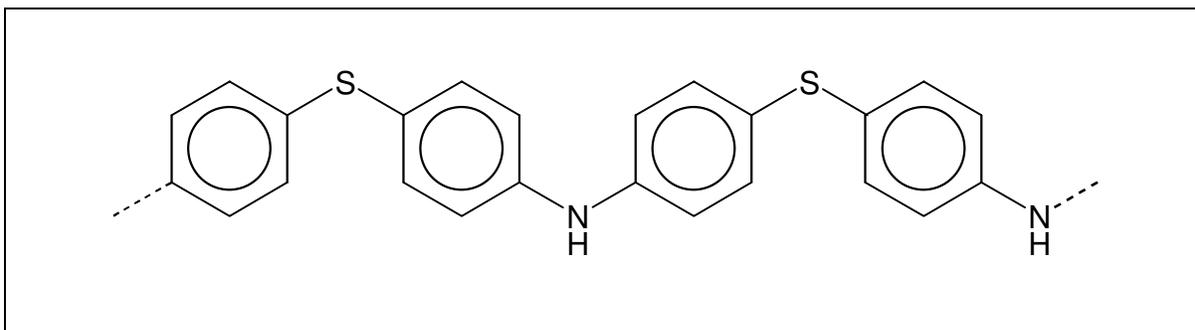


Figura 3. 3 – Representação esquemática da cadeia de polifenilenosulfideamina (PPSA)

Estas características são muito importantes para a aplicação tecnológica e uma possível aplicação comercial do produto. A estabilidade a altas temperaturas permite fácil processabilidade utilizando técnicas convencionais reduzindo muito o custo de sintetização o que o torna comercialmente viável, a flexibilidade permite que seja utilizado como substratos não rígidos. A estabilidade quando em contato com o ar é uma das propriedades mais importantes uma vez que a maioria dos polímeros condutores são instáveis na presença do ar, perdendo suas propriedades como a condutividade, como dissemos anteriormente.

3.5 – As configurações do sistema

Nós geramos as configurações do sistema considerando os seguintes tipos possíveis de monômeros, conforme Figura 3. 4 abaixo:

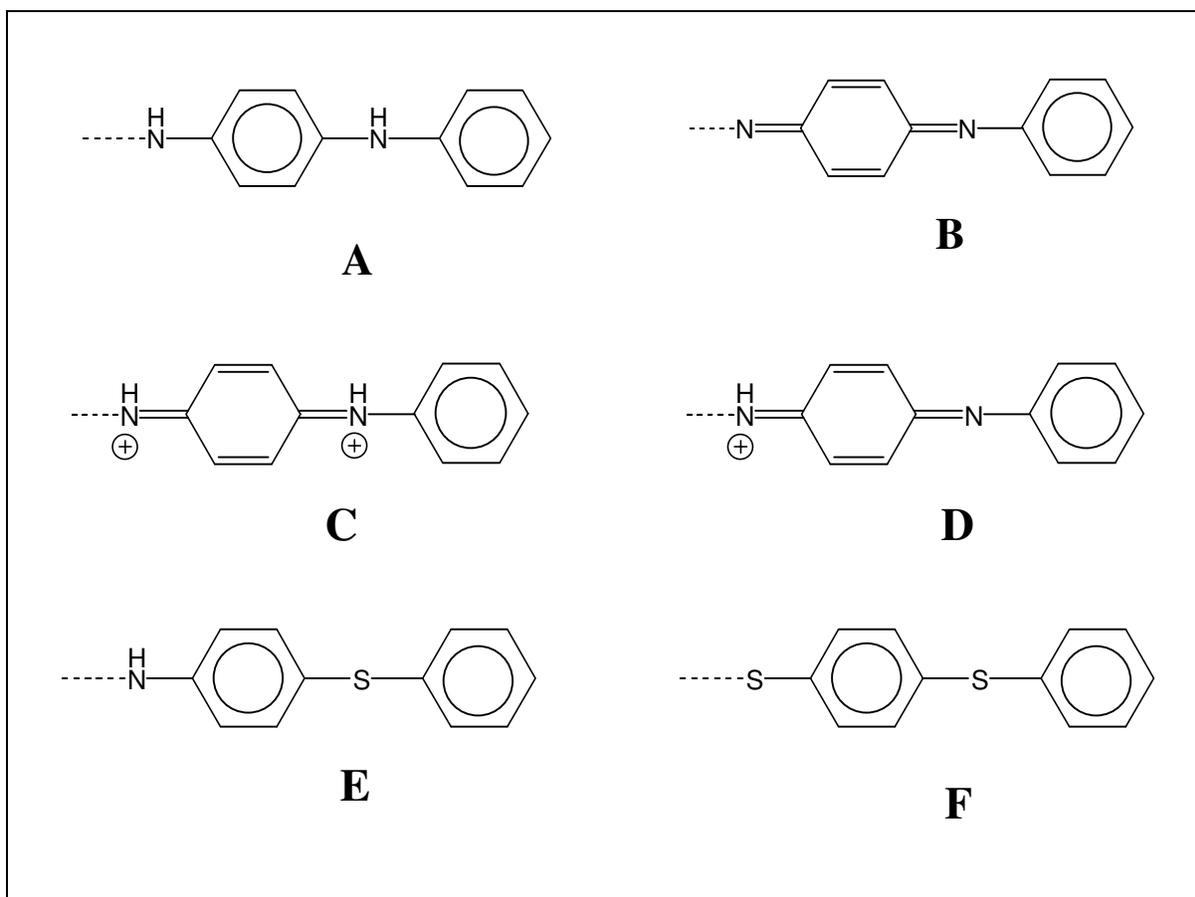


Figura 3. 4 - Possíveis monômeros que formarão as respectivas cadeias de copolímeros de PAN com PPS.

Para cadeias ordenadas inserimos ambos os tipos de monômeros ordenadamente respeitando a proporção relativa entre cada um deles. Como um exemplo hipotético, consideremos uma cadeia de 20 anéis para o PPS (unidades F) com unidades oxidadas da PAN (unidades B) a uma concentração de 20%: geramos a seguinte cadeia: **FFFFBFFFFB**. Para cadeias desordenadas sorteamos o tipo de monômero também respeitando a proporção relativa entre ambos. Para o caso do exemplo acima a cadeia teria uma possível configuração da forma: **FFBFFFFBF**.

3.6 – Cálculos de densidade de estados e dos últimos orbitais moleculares ocupados.

3.6.1 – Introdução

Utilizando o método do NFC ^{10,11} com o de Hückel ¹² (capítulo 2), estudamos cadeias de PAN com o PPS contendo 200 anéis, considerando os parâmetros indutivos. Através de um programa computacional utilizando estas técnicas mencionadas acima, obtivemos a curva de densidade de estados ocupados (DOS) e utilizando o método da iteração inversa ¹¹ (capítulo 2) obtivemos as funções de onda correspondentes aos níveis de valência de maior energia, ou seja, em torno do HOMO (*highest occupied molecular orbital*). A determinação da função de onda tem como objetivo o estudo do grau de localização, ou ainda, da extensão espacial dos estados do topo da banda de valência. Entretanto, o conceito de grau de localização em sistemas desordenados é bastante complexo. Aplicaremos neste problema o formalismo dos *Inverse Participation Numbers* (IPN) ¹³ para quantificar a extensão espacial dos estados de interesse.

Considerando-se a função de onda Ψ_k associada a um determinado nível de k expressa numa base ortogonal ϕ_n , ou seja:

$$\Psi_k = \sum_n c_{kn} \phi_n \quad (3.1)$$

o valor correspondente do IPN, I_k é dado por:

$$I_k = \frac{\sum_n |c_{kn}|^4}{\left(\sum_n |c_{kn}|^2 \right)^2} \quad (3.2)$$

Como podemos notar o valor de I_k pode variar entre um número que tende a zero (ou igual a zero para uma cadeia infinita no limite de Bloch), associado a um estado

totalmente estendido (deslocalizado), aumentando sucessivamente com o aumento da localização espacial do nível energético correspondente até o valor máximo de 1 para um estado localizado sobre um único orbital da base. Desta forma a utilização dos IPN's fornece elementos mais precisos que a análise direta do quadrado dos coeficientes c_k da função de onda dos estados de interesse (associados à densidade de probabilidade), que dificulta a comparação entre níveis de grau de localização intermediário.

Neste capítulo, nós apresentamos cálculos de estrutura eletrônica de grandes oligômeros, levando em consideração efeitos de desordem (sabidamente presentes em menor ou maior escala, mesmo nas melhores amostras de polímeros).

O efeito da desordem é importante no estudo da estrutura eletrônica de polímeros condutores, como pode-se comprovar através de resultados recentes^{3,14} o qual mostram que a desordem é fundamental na descrição dos mecanismos de condução das polianilinas.

A existência de estados espacialmente estendidos para a polianilina aleatoriamente protonada¹⁴ parece a princípio contrariar os resultados conhecidos de Anderson¹⁵ (e também de Mott e Twose¹⁶) que estabeleceram que em uma rede unidimensional (1-D) desordenada **todos** os estados apresentam decaimento exponencial. A origem precisa destes estados foi explicada por Wu e Philips¹⁷ com base no modelo do dímero aleatório¹⁸ (*random dimer model – RDM*) que conjuntamente ao modelo da rede binária repulsiva¹⁹ se constituem em modelos de desordem que apresentam transições entre estados localizados e estados não localizados, mesmo em uma dimensão. Os resultados do RDM mostraram que em uma formulação *tight-binding* se as auto-energias são assinaladas aleatoriamente por **pares** de sítios da rede entre dois valores, existe um limiar separando estados de condução de estados isolantes. A origem da ausência de localização pode ser entendida como um efeito de ressonância, análoga à ressonância de transmissão existente entre dois potenciais do tipo função delta. Philips e Wu mostraram²⁰ que este efeito é mantido quando dímeros são distribuídos aleatoriamente ao longo de uma cadeia linear, dando origem a \sqrt{N} estados eletrônicos de condução onde N representa o número total de sítios da cadeia.

A seguir apresentamos os resultados de cálculo de estrutura eletrônica para os copolímeros de PAN com PPS escritos acima.

3.6.2 – Copolímeros da PAN (unidades A e B) com PPS (unidades E e F).

Inicialmente introduzimos gradualmente e de forma ordenada unidades **A** (Figura 3. 4) na cadeia do PPS (unidades **F**) contendo 200 anéis, seguindo o seguinte critério: 80% de unidades **F** e 20% de unidades **A** : **F(80)A(20) = FFFFACFFFA...** A Figura 3. 5 mostra a curva DOS para o PPS com leucoesmeraldina nas concentrações de 5% a 95% e a Figura 3. 7(a) para o PPS puro. Como podemos observar, conforme aumenta a concentração de unidades **A** nas cadeias de PPS (unidades **F**) surgem estados no fundo e no topo da banda de valência, sendo estes últimos responsáveis por uma ligeira redução do valor do *gap*, reduzindo de 3,4 eV para o PPS puro (unidades **F**) para 3,0 eV para o PPS com 95% de leucoesmeraldina (**F(5)A(95)**). Na Figura 3. 6 estão indicados os coeficientes ao quadrado do HOMO referente à Figura 3. 5, vemos que estes estados são estendidos, característica esta devido ao potencial periódico, que é uma consequência de nosso material ser ordenado. Isto irá se repetir sempre nos casos ordenados. Analisando os IPN's indicados na Figura 3. 6 vemos que o PPSA (Figura 3. 6(d)) apresenta o HOMO com a maior deslocalização para os casos ordenados considerados até então. Se compararmos com a Figura 3. 8 vemos que o PPSA apresenta maior deslocalização que o PPS puro o que é interessante do ponto de vista de co-polímeros mais condutores.

Para o caso desordenado, repetimos o procedimento anterior introduzindo aleatoriamente unidades **A** na cadeia do PPS (unidades **F**), como exemplo, seja a cadeia de 20 anéis com 20% de unidades **A**, o que temos segundo nossa notação: **F(80)A(20): FFFACFFFAF**. O resultados são apresentados na Figura 3. 7, e como vemos novamente surgem estados no fundo e no topo da banda de valência reduzindo o valor do *gap* de 3,4 eV para o PPS puro a 3,0 eV para o PPS com 95% de unidades reduzidas da PAN (**F(5)A(95)**). Na Figura 3. 8 estão representados os coeficientes ao quadrado do HOMO referente à Figura 3. 7, e como podemos observar os estados são localizados sendo que o PPS com 5% de unidades **A** apresentou o maior grau de localização, apresentando um decréscimo da mesma conforme aumentamos a concentração de unidades **A**.

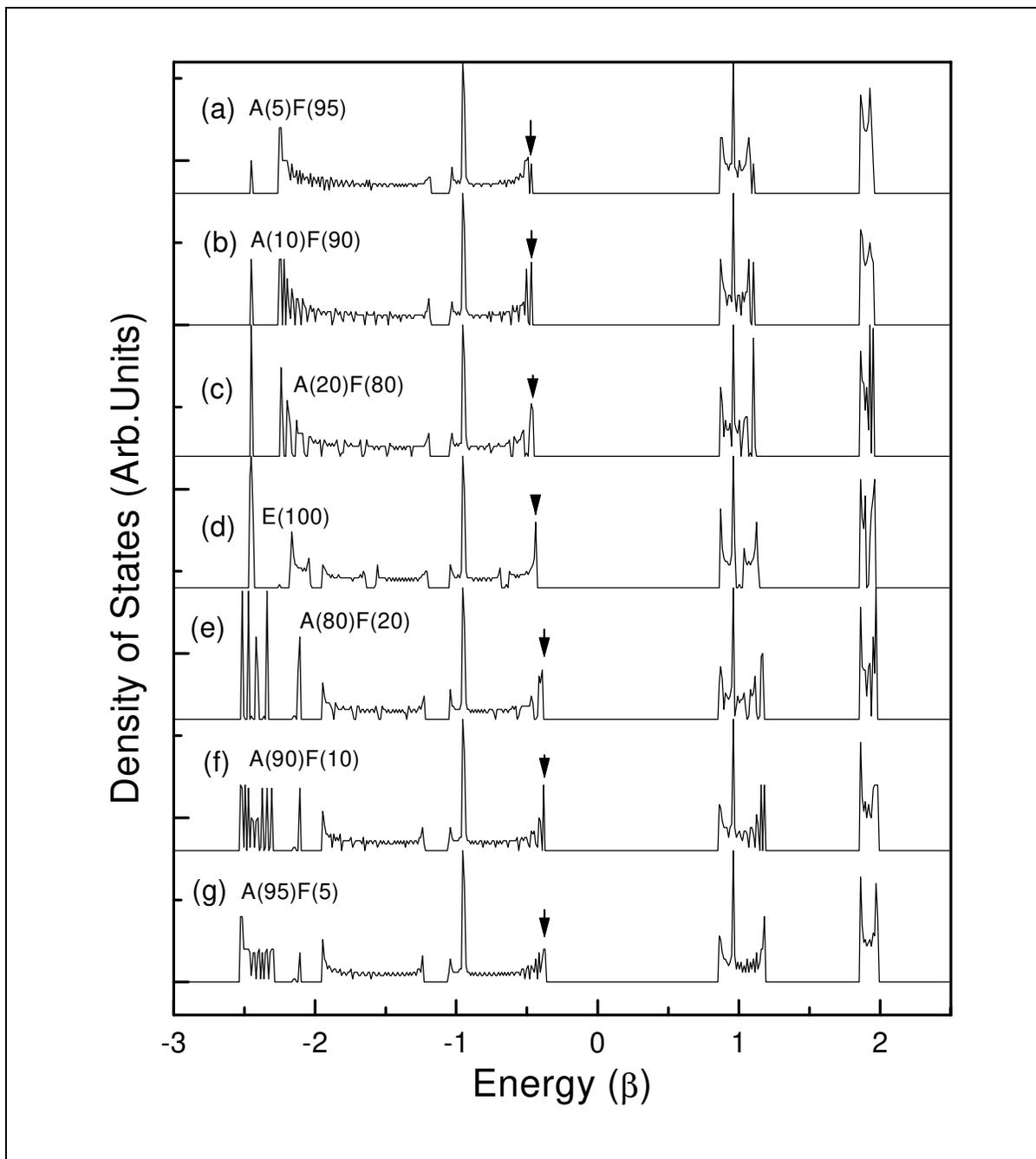
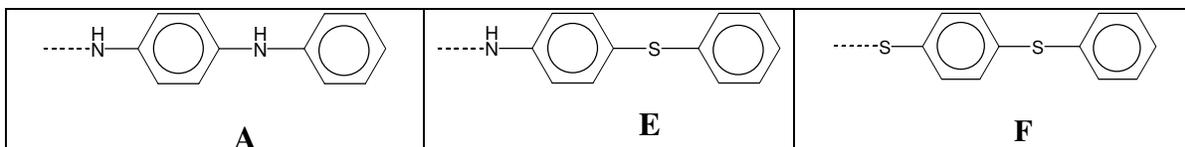


Figura 3. 5 – Densidade de estados obtida através do método do NFC acoplado com o de Hückel para o processo de introdução ordenada de leucoesmeraldina (unidades A) na cadeia do PPS . A concentração de unidades A na cadeia do PPS varia de 5% em (a) até 95% em (g). As setas indicam a posição do HOMO (último orbital molecular ocupado). Energia em unidades de $\beta = 2,5$ eV.

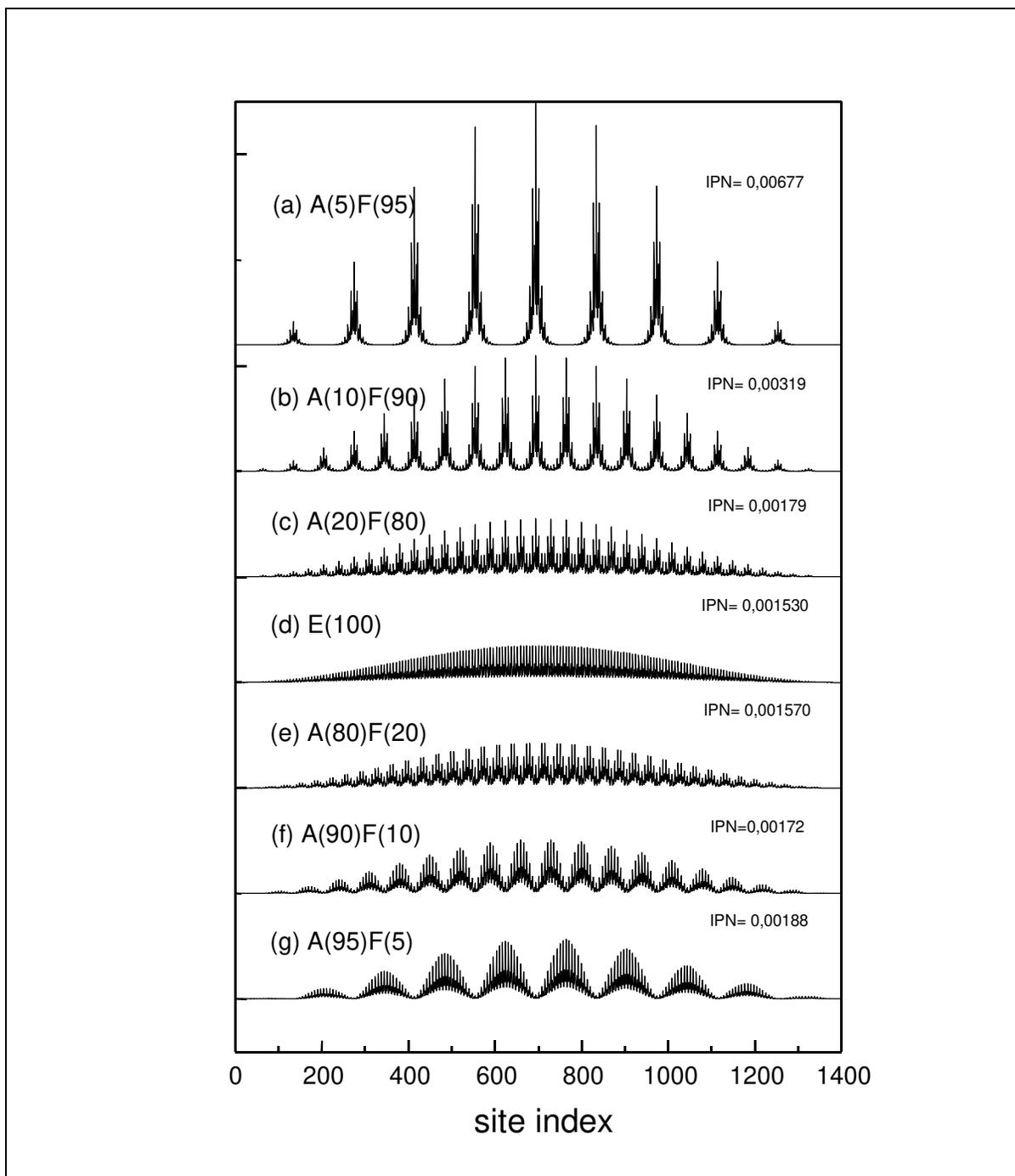
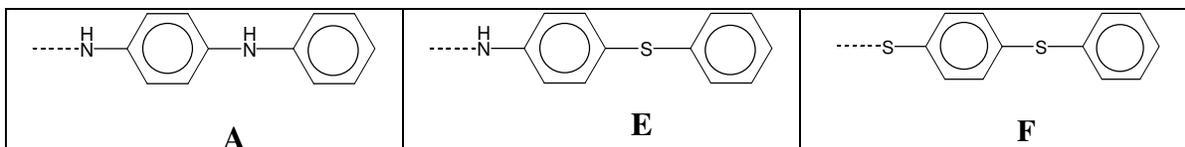


Figura 3. 6- Coeficientes ao quadrado do HOMO para cadeias ordenadas de PPS com leucoesmeraldina contendo 200 anéis. O grau de concentração de unidades A na cadeia do PPS (unidades F) varia de 5% em (a) até 95% em (g).

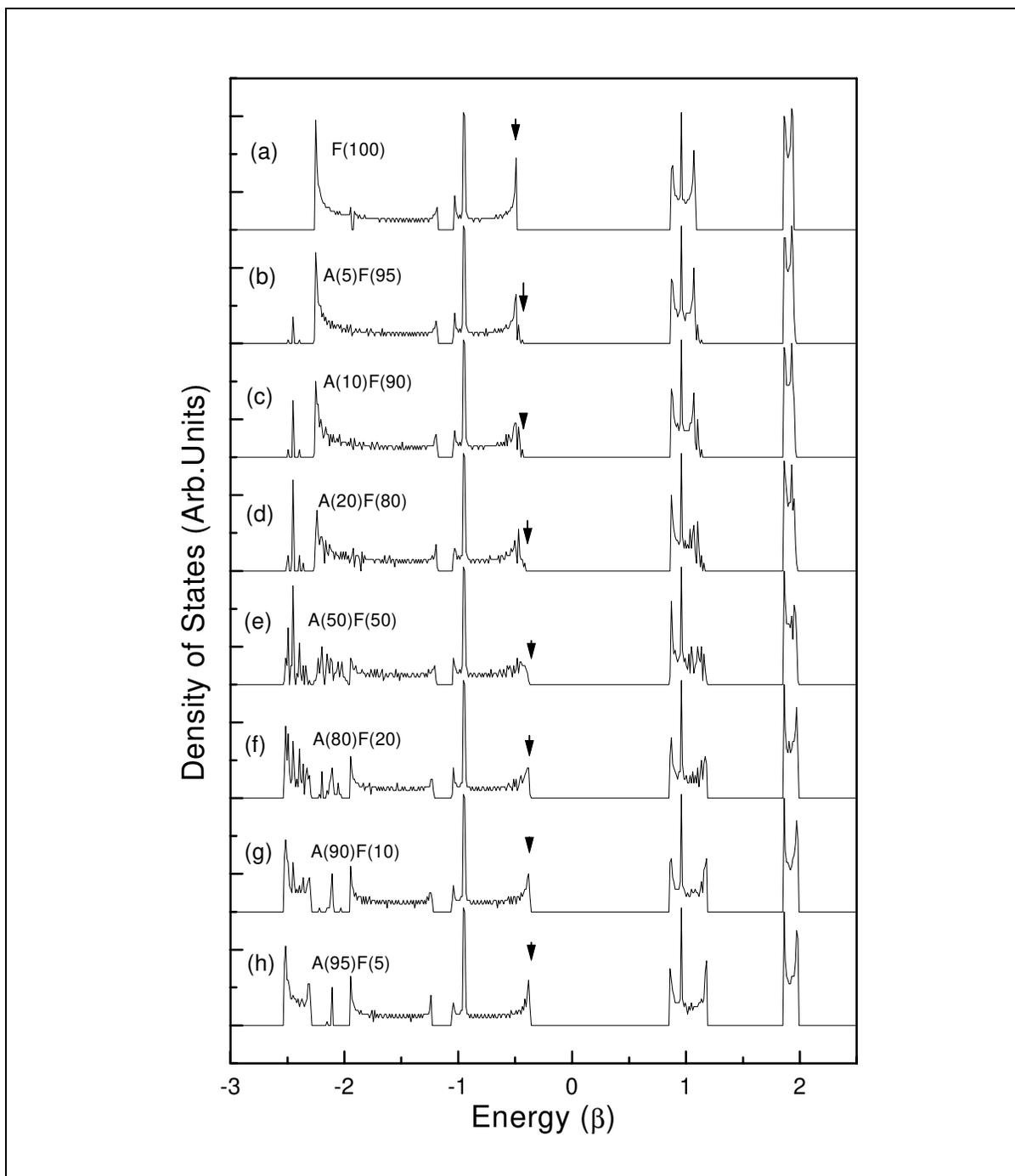
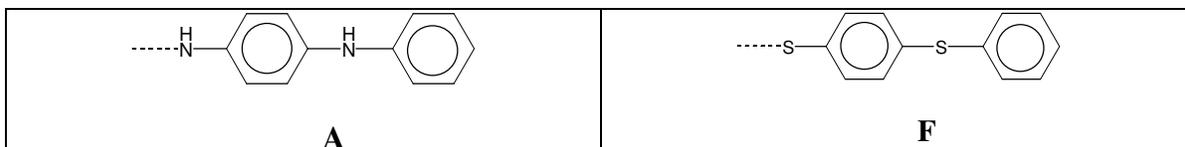


Figura 3. 7 – Curva de densidade de estados obtida através do processo de introdução de unidades A na cadeia do PPS aleatoriamente. O grau de concentração de unidade A nas cadeias do PPS varia de 5% em (b) até 95% em (h). As setas indicam a posição do HOMO. As cadeias têm 200 anéis. Energia em unidade de $\beta = 2,5$ eV.

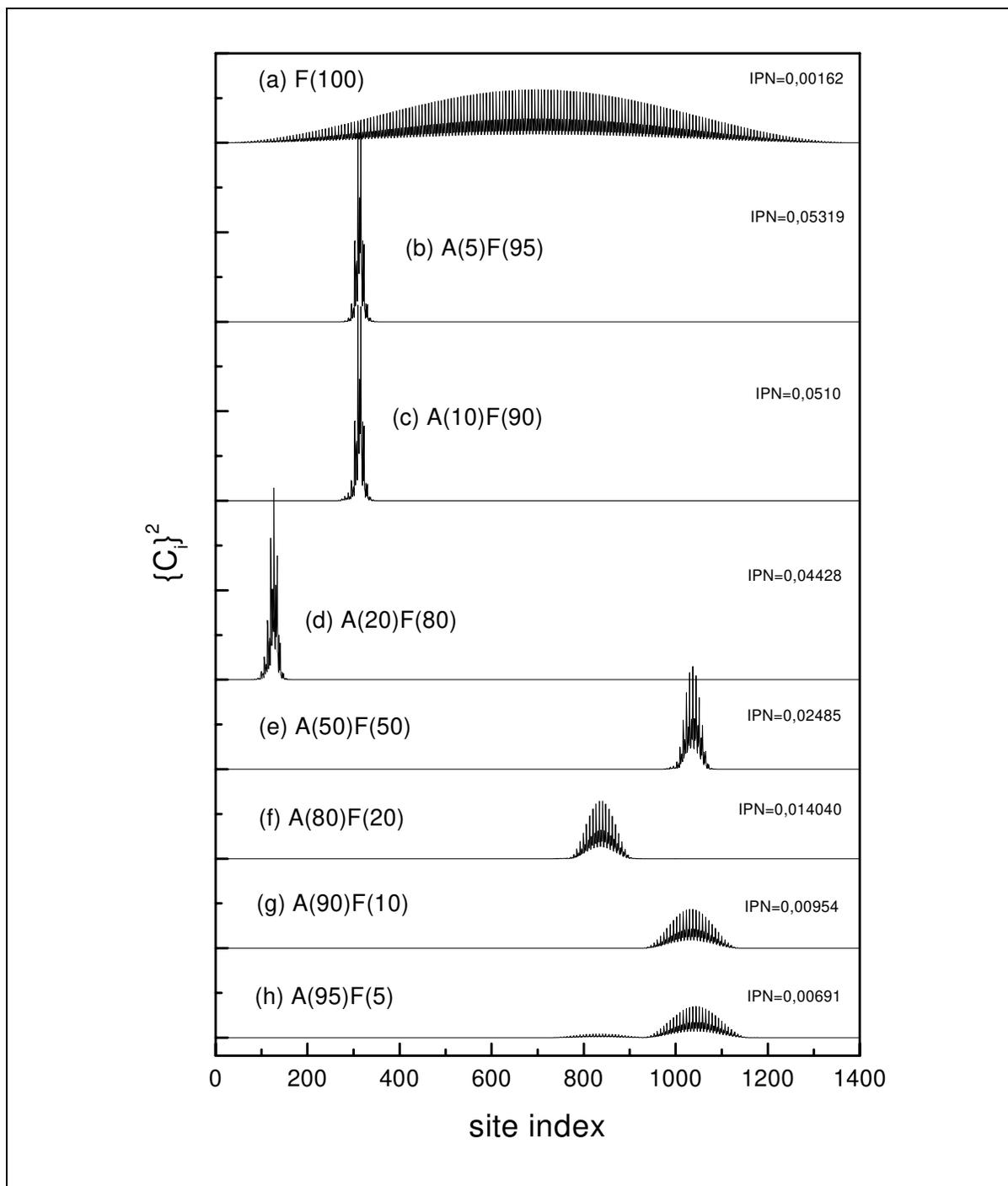


Figura 3. 8 – Expansão do coeficientes ao quadrado do HOMO para cadeias de PPS com leucoesmeraldina desordenadas. O grau de concentração de unidades A nas cadeias de PPS varia de 5% em (b) até 95% em (h). A cadeia tem 200 anéis.

Agora nós analisamos a cadeia de PPS com 200 anéis (unidades **F**) e introduzimos de maneira ordenada e gradativamente unidades **B** (Figura 3. 4), e observamos que surgem estados no *gap*, no fundo da banda de valência e no topo da banda de condução do PPS (Figura 3. 9). Conforme aumentamos a concentração y_0 de unidades **B**, vemos que surgem mais estados entre o *gap* do PPS, porém sempre mantendo o mesmo valor do *gap* da ordem de 1,2 eV. A expansão dos coeficientes ao quadrado do HOMO referente à Figura 3. 9 é mostrada na Figura 3. 10. Vemos que ao aumentarmos a concentração y_0 diminui o valor do IPN, ou seja, aos estados são mais deslocalizados.

Para o caso desordenado vemos que ao aumentarmos a concentração y_0 surgem mais estados no fundo da banda de valência, no topo da banda de condução e no *gap* do PPS. Além disso, a medida que aumentamos a concentração de unidade **B** na cadeia de PPS, notamos que vai reduzindo o valor do *gap* (Figura 3. 11) de 1,2 eV para a cadeia contendo 95% de PPS e 5% de unidades **B** (**F(95)B(5)**) e de 0,7 eV para a concentração máxima y_0 (**F(50)B(50)**). Observando a Figura 3. 12, que são os coeficientes ao quadrado do HOMO referente à Figura 3. 11 vemos que os estados são todos localizados. Novamente temos a banda de valência completamente preenchida e a de condução completamente desocupada e estados localizados.

Com base no modelo de bandas estes resultados são característicos de um semicondutor e nos mostraram que o efeito da desordem para o caso da inclusão de unidades oxidadas da PAN (unidades **B**) na cadeia do PPS leva a uma diminuição do valor do *gap*.

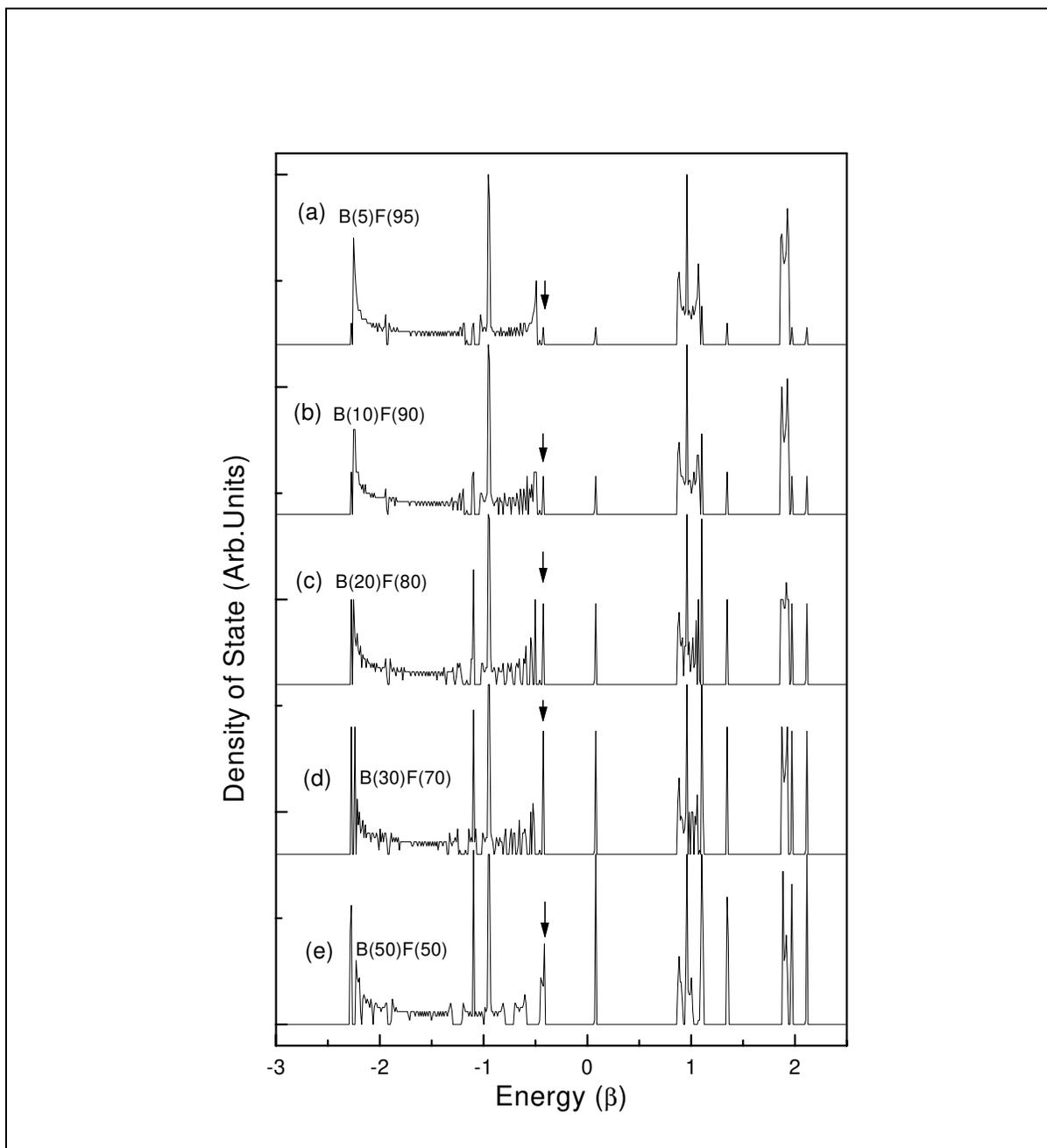
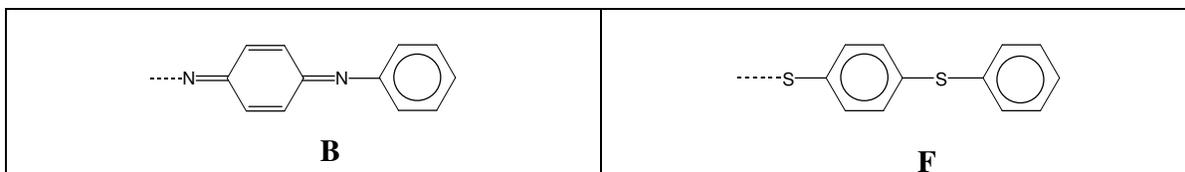


Figura 3.9 – Curvas de densidade de estados obtidas através do processo de introdução ordenado de unidades B nas cadeias do PPS. O grau de concentração de unidades B nas cadeias do PPS varia de 5% em (a) até 50% em (e). As cadeias têm 200 anéis. As setas indicam a posição do HOMO. Energia em unidades de $\beta = 2,5$ eV.

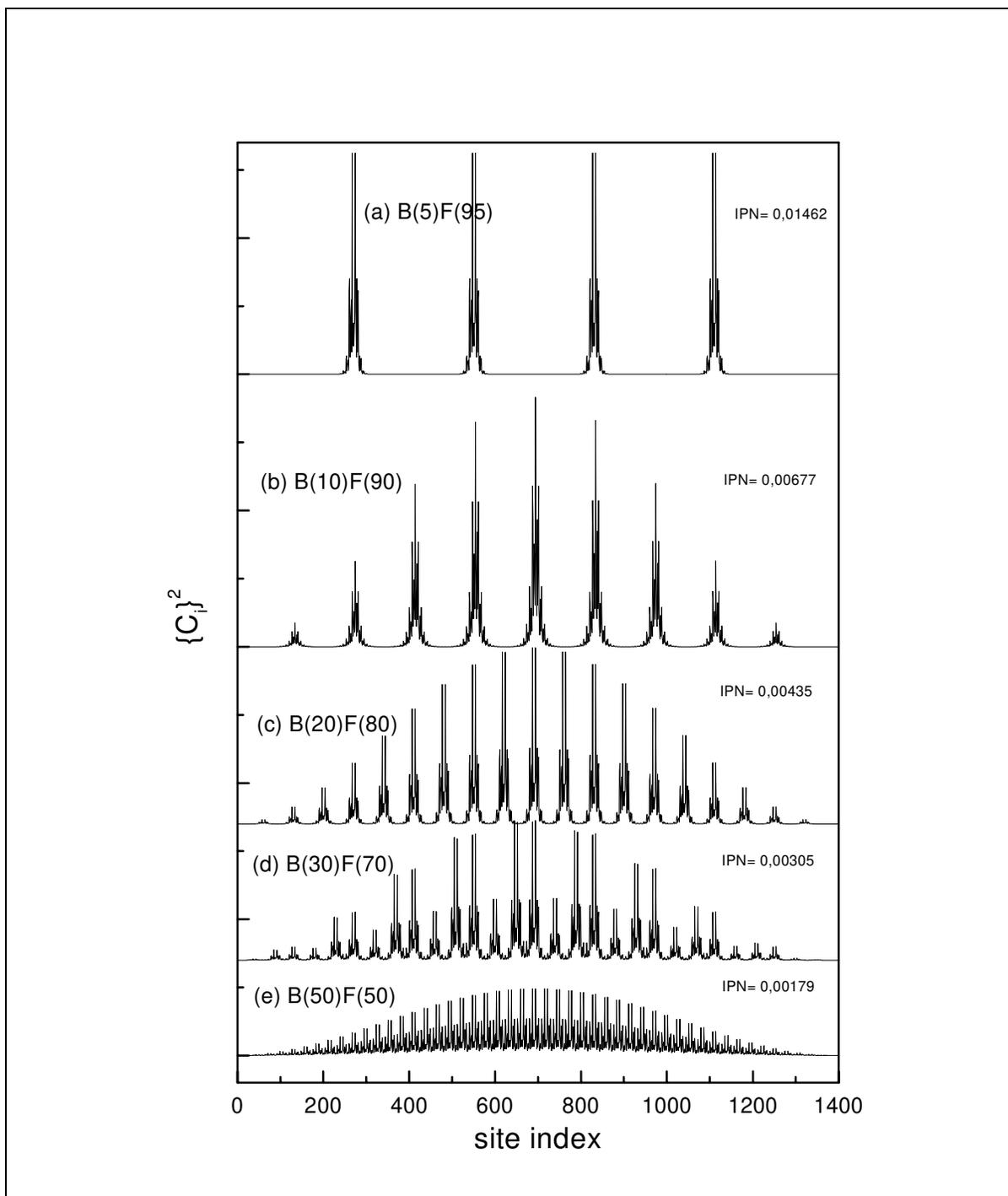


Figura 3. 10 – Expansão do coeficientes ao quadrado do HOMO das cadeias ordenadas do PPS com unidades B.O grau de concentração de unidades B nas cadeias do PPS varia de 5% em (a) até 50% em (e). As cadeias têm 200 anéis.

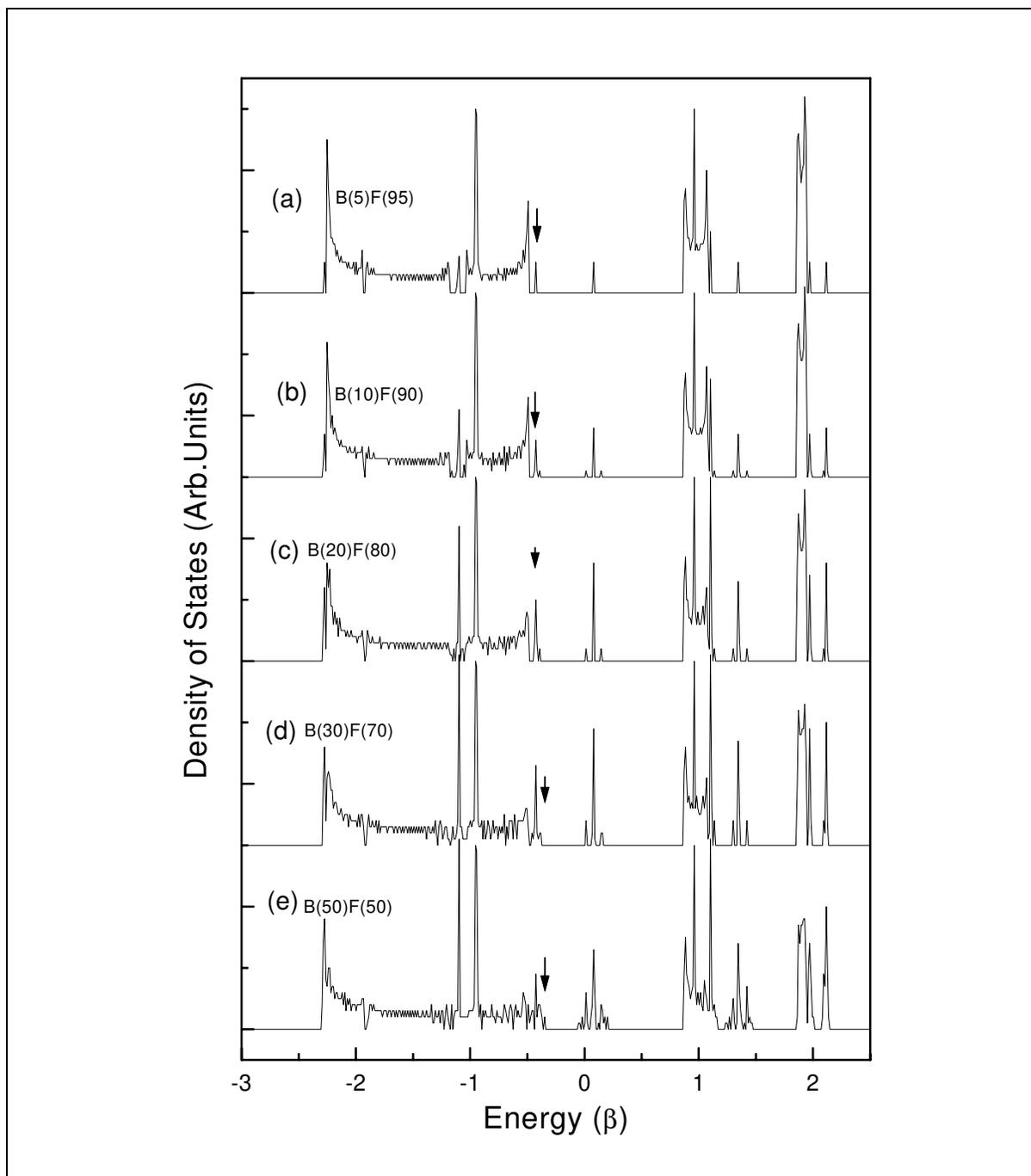
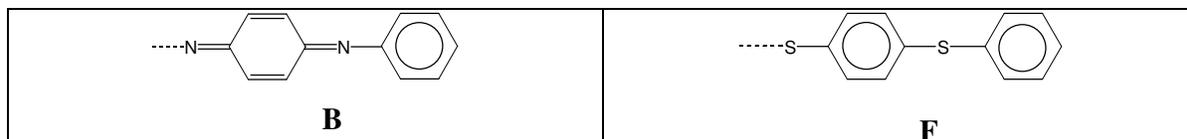


Figura 3. 11 – Curvas de densidade de estados obtidas através do processo de introdução aleatória de unidades B nas cadeias do PPS. O grau de concentração de unidades B nas cadeias do PPS varia de 5% em (a) até 50% em (e). As cadeias têm 200 anéis. As setas indicam a posição do HOMO. Energia em unidades de $\beta = 2,5$ eV

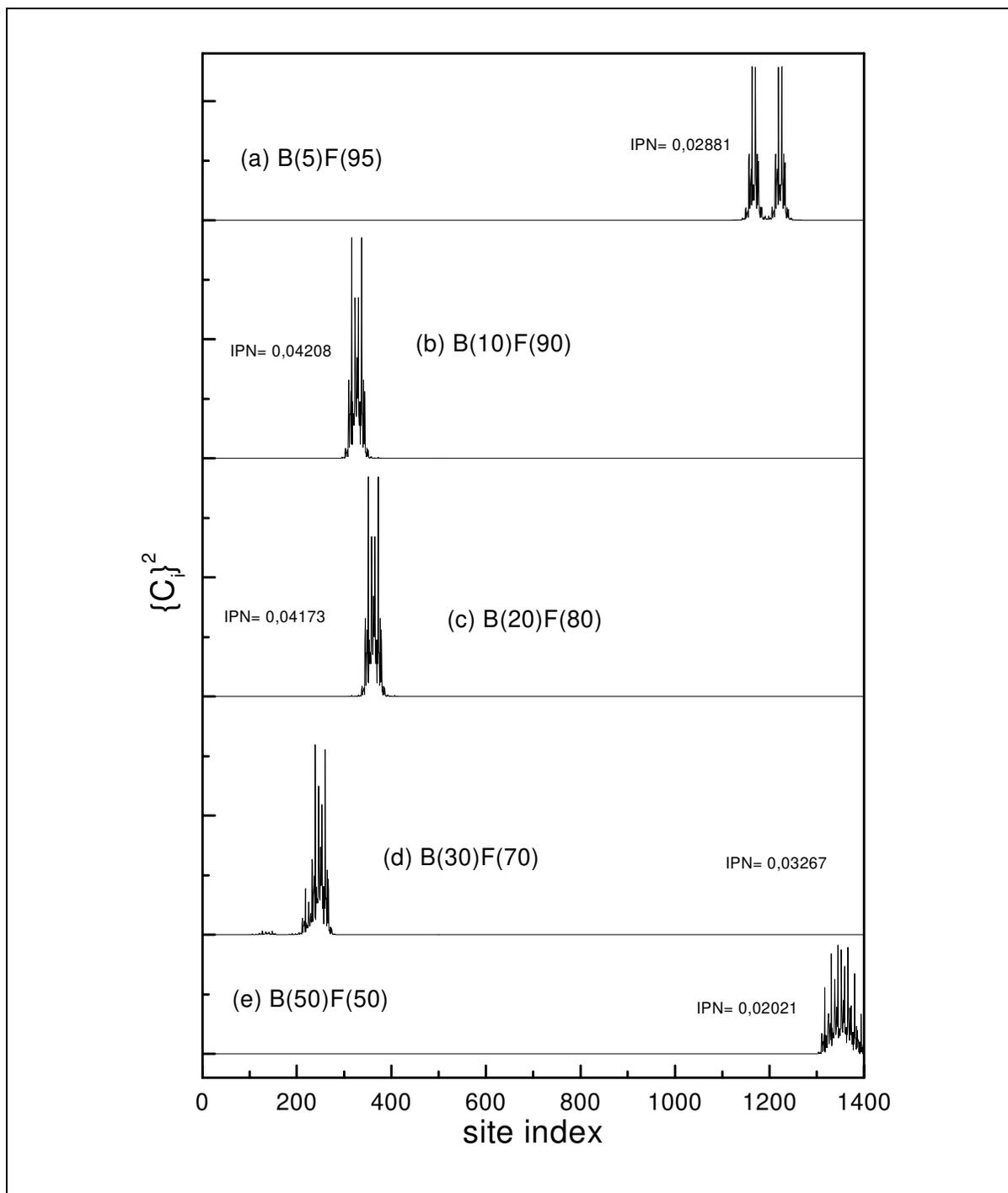
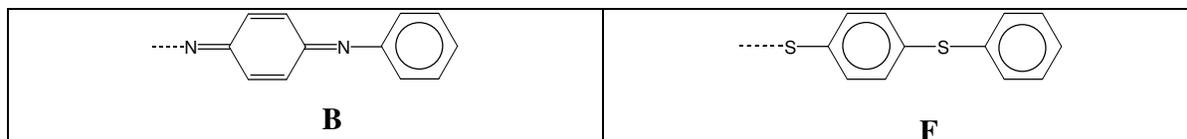


Figura 3. 12 – Expansão dos coeficientes ao quadrado do HOMO para cadeias do PPS com unidades B desordenadas. O grau de concentração de unidades B nas cadeias do PPS varia de 5% em (a) até 50% em (e). As cadeias têm 200 anéis.

3.6.3 – Copolímeros da PAN (unidades C e D – bipolaron e polaron respectivamente) com PPS (unidades E e F).

Introduzimos agora na cadeia do PPS contendo 200 anéis (cadeias compostas por unidades F), unidades C de forma ordenada e gradativamente. Definimos como a concentração percentual y de unidades C como sendo o número de unidades C em relação ao número total de unidades F somados aos de unidade C. Como podemos observar através da curva DOS (Figura 3. 13), a introdução de unidades C faz surgir estados no fundo e topo da banda de valência e também no fundo e topo da banda de condução. Conforme aumentamos a concentração y mais estados surgem no *gap*, porém não notamos alteração do valor do *gap* que se manteve em torno de 0,3 eV. A expansão dos coeficientes ao quadrado do HOMO referente à Figura 3. 13 é mostrada na Figura 3. 14. Para o caso desordenado, como podemos observar através da Figura 3. 15 da curva DOS, vemos que a partir da concentração y de 30% a banda de valência desse material fica semipreenchida o que não ocorre para o caso ordenado. Com base neste fato, considerando os resultados para a rede bipolarônica das polianilinas^{3,4}, era de se esperar uma transição isolante-metal para este material, porém analisando a expansão dos coeficientes ao quadrado do HOMO (Figura 3. 16) referente a Figura 3. 15, vemos que os estados são localizados. Analisamos mais estados na região da energia de Fermi e também obtivemos estados localizados. Partindo do pressuposto que o PPS leva a condição de estados localizados, estudamos a esmeraldina 30% protonada (A(50)B(20)C(30)) que apresenta estado metálico (HOMO é deslocalizado), e adicionamos pequenas concentrações de PPS (unidades F) aleatoriamente. Como podemos observar através da Figura 3. 17 da curva DOS, vemos que a banda continua semipreenchida e o aumento da concentração de PPS na cadeia da esmeraldina 30% protonada faz com que o HOMO ocupe posição de menor energia. A Figura 3. 18 mostra a expansão dos coeficientes ao quadrado do HOMO referente a Figura 3. 17, e como podemos observar, a partir da concentração de 2% de PPS (ou seja A(48)B(20)C(30)F(2)) os estados passam a ser localizados. Vemos que o valor do IPN cresce conforme aumentamos a concentração de PPS na cadeia da esmeraldina 30% protonada, ou seja, aumenta o grau de localização.

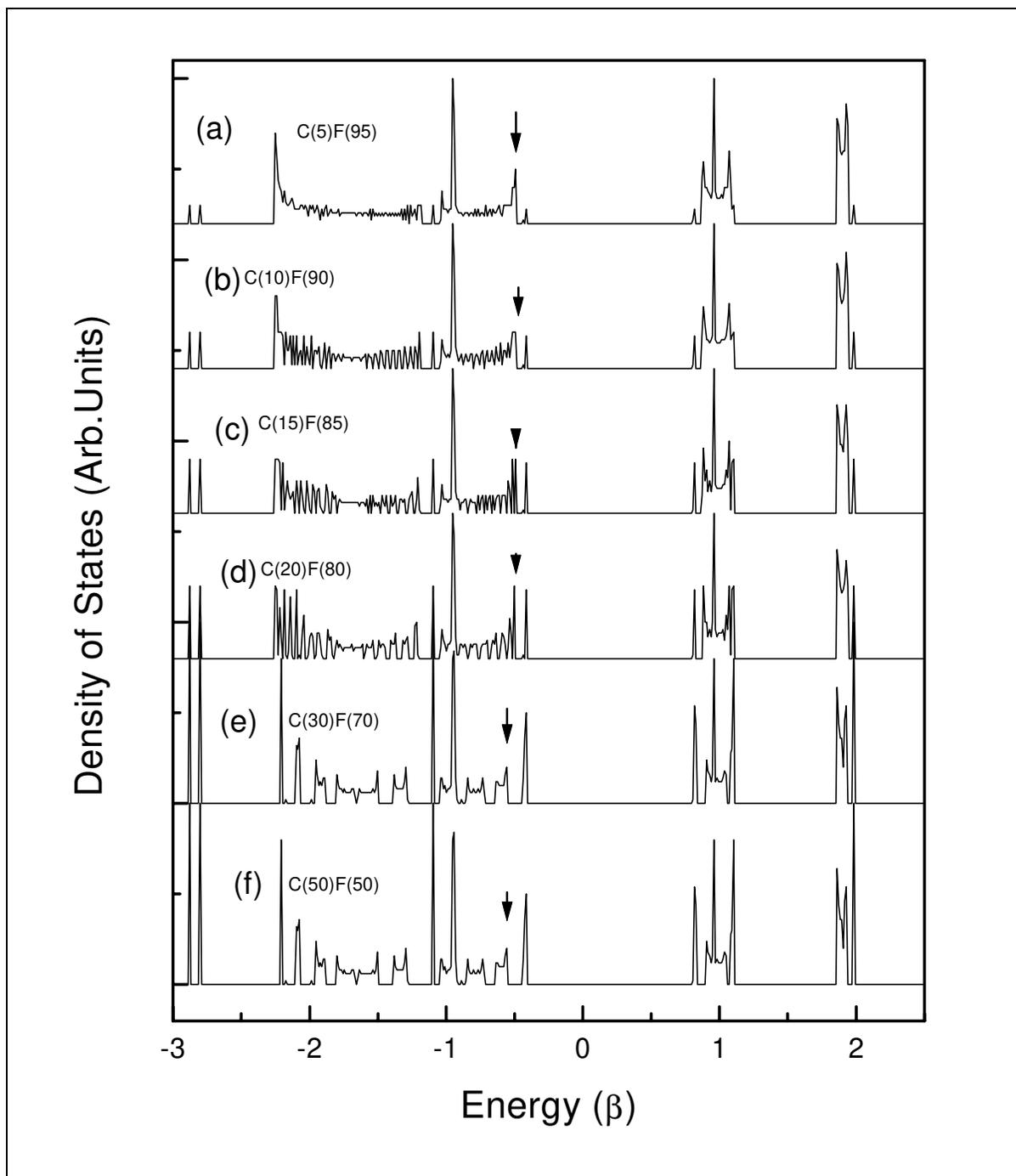
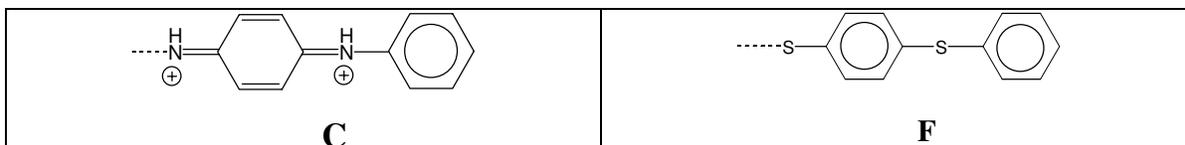


Figura 3. 13 – Curvas de densidade de estados obtidas através do processo de introdução ordenada de unidades C da PAN nas cadeias do PPS. O grau de concentração de unidades C da PAN nas cadeias do PPS varia de 5% em (a) até 50% em (f). As cadeias têm 200 anéis. As setas indicam a posição do HOMO (último orbital molecular ocupado). Energia em unidades de $\beta = 2,5$ eV.

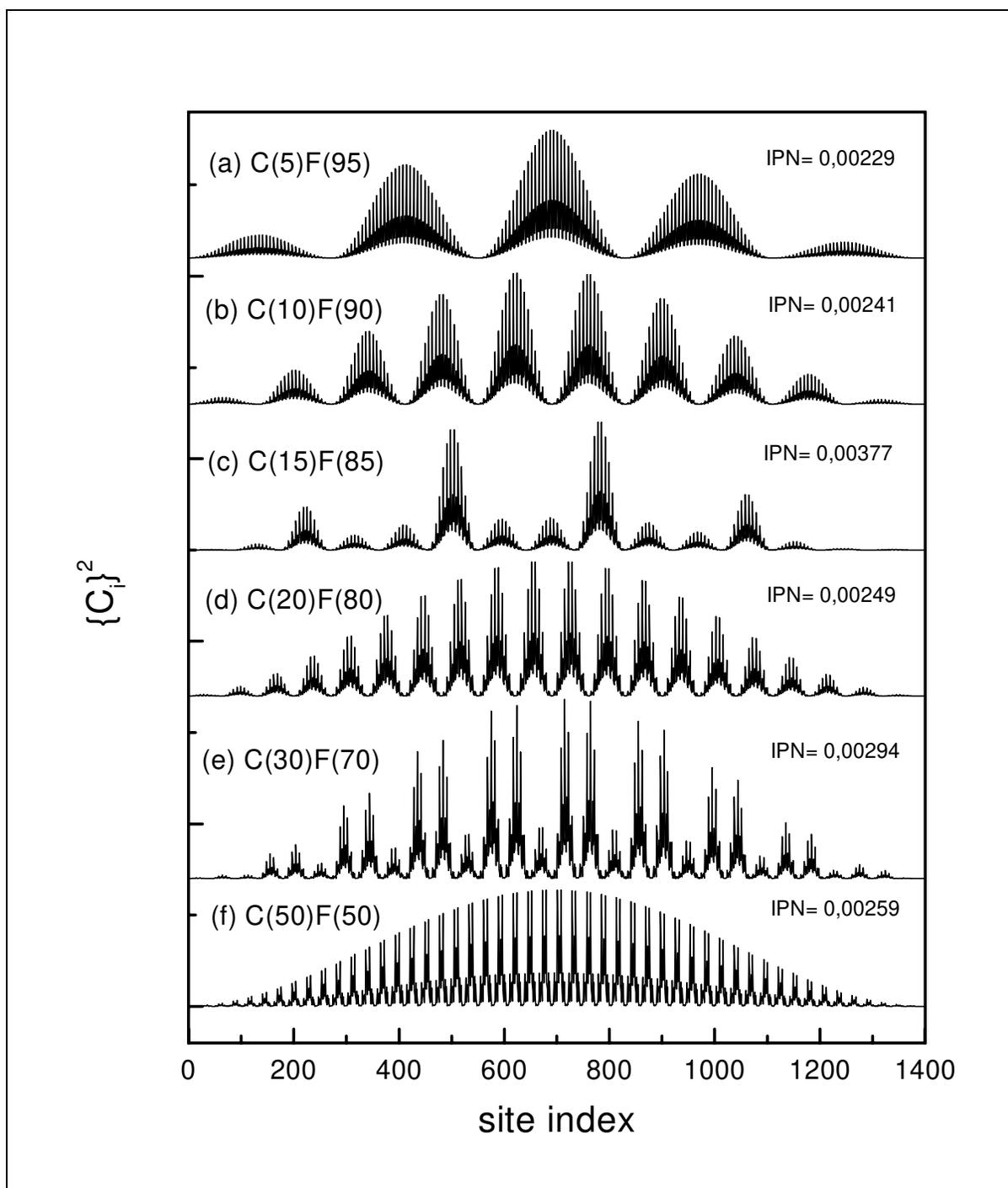
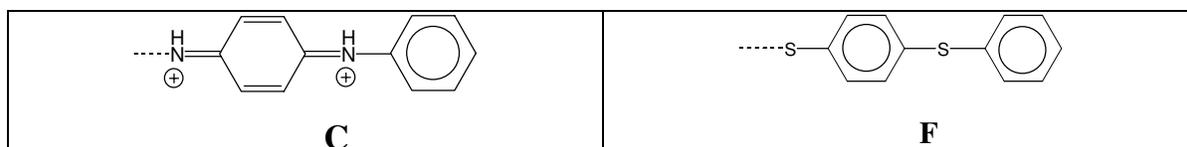


Figura 3. 14 – Expansão dos coeficientes ao quadrado do HOMO para cadeias ordenadas do PPS com unidades C. A concentração de unidades C nas cadeias de PPS varia de 5% em (a) até 50% em (f). As cadeias têm 200 anéis.

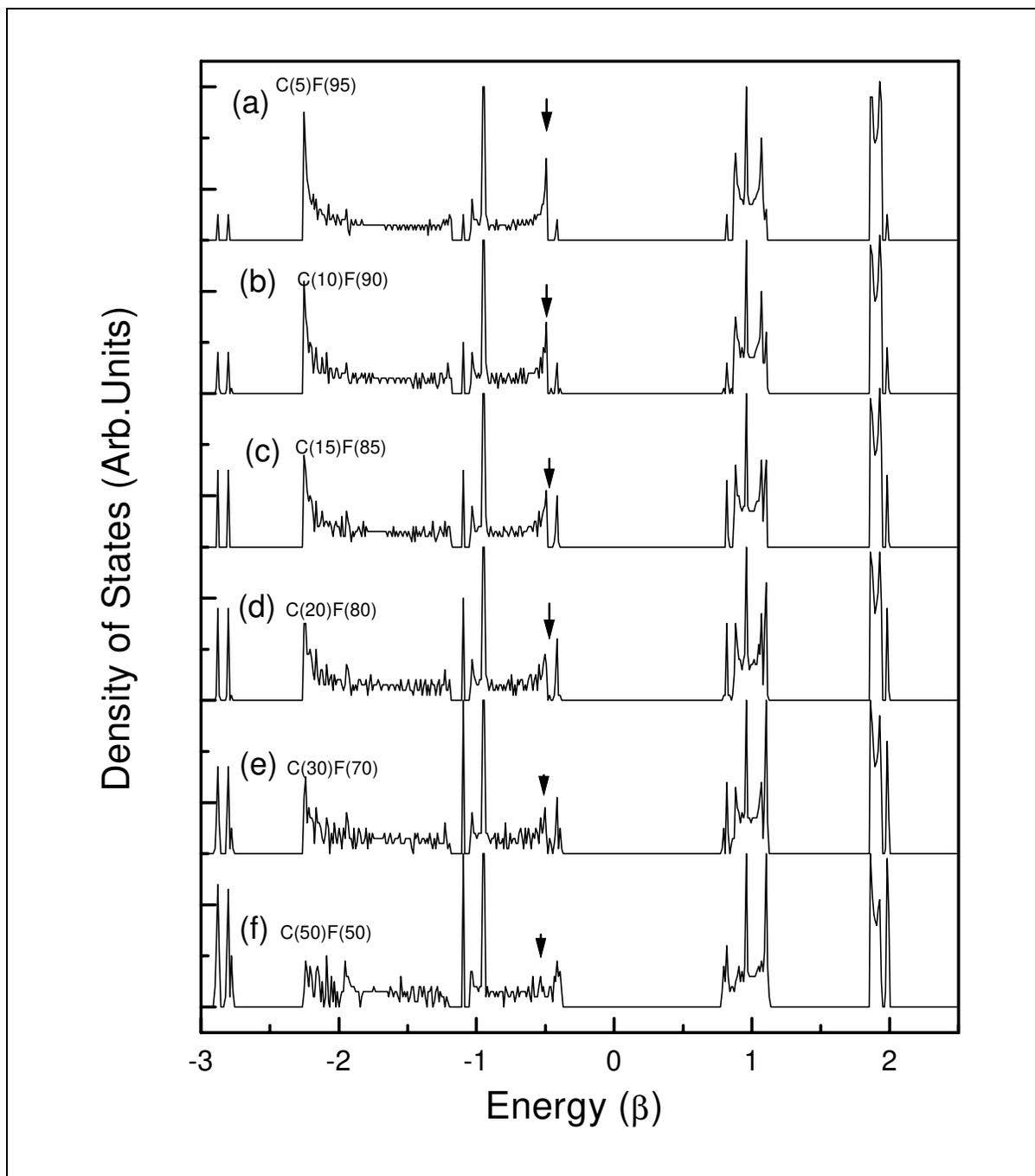
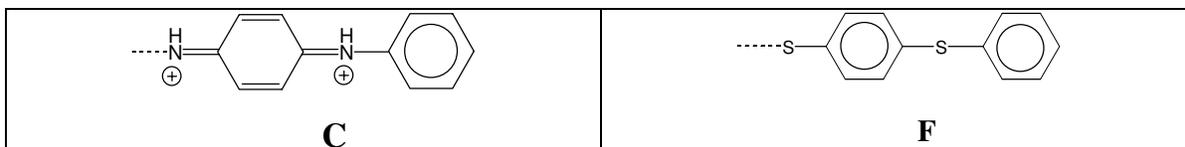


Figura 3. 15 – Curvas de densidade de estados obtidas através do processo de introdução aleatória de unidades C nas cadeias do PPS. A concentração de unidades C nas cadeias do PPS varia de 5% em (a) até 50% em (f). As cadeias têm 200 anéis. As setas indicam a posição do HOMO. Energia em unidades de $\beta = 2,5$ eV.

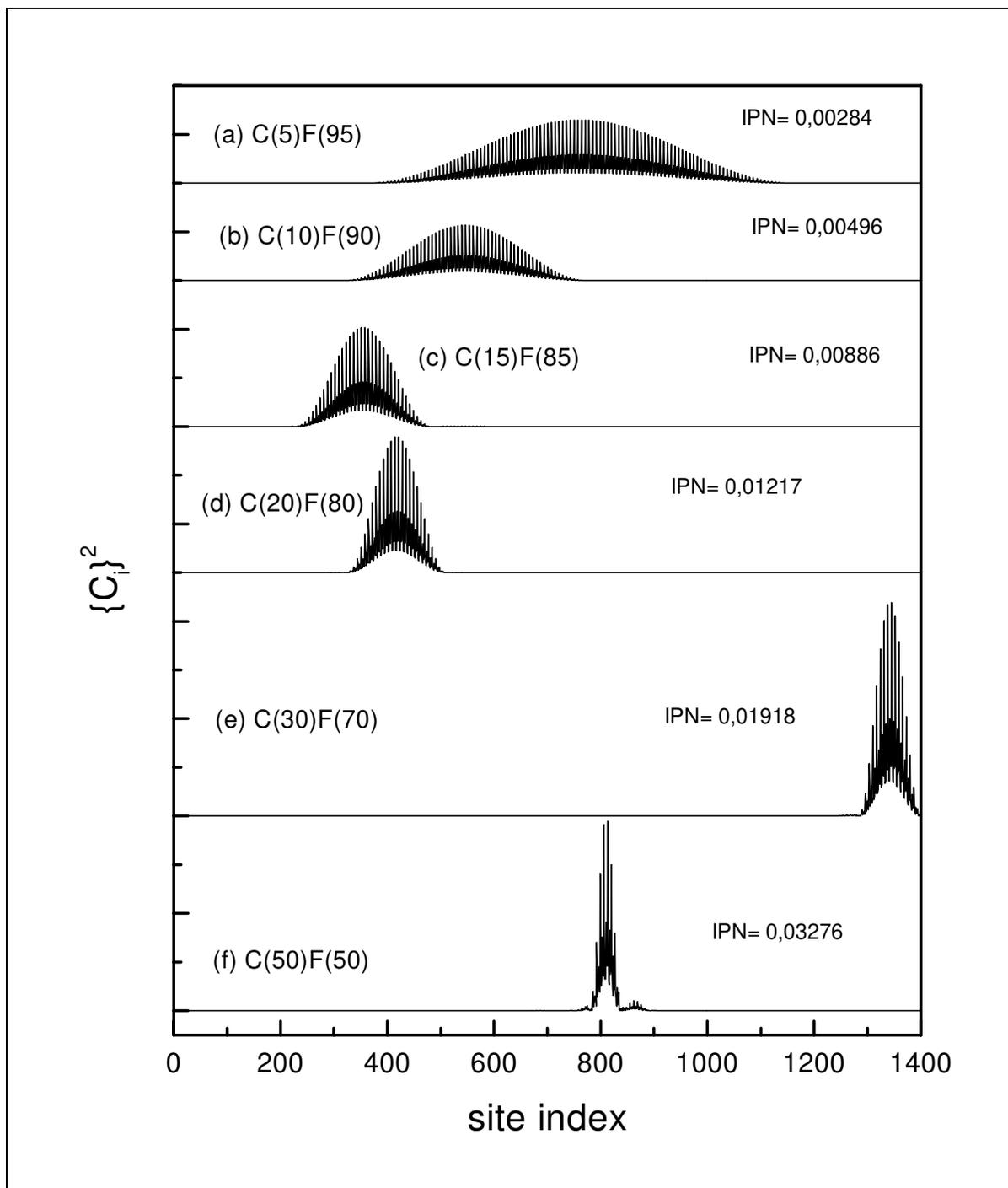
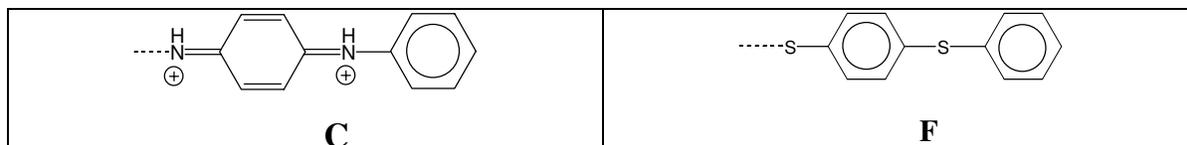


Figura 3. 16 – Expansão dos coeficientes ao quadrado do HOMO para cadeias do PPS com unidades C desordenadas. A concentração de unidades C nas cadeias do PPS varia de 5% em (a) até 50% em (f). As cadeias têm 200 anéis.

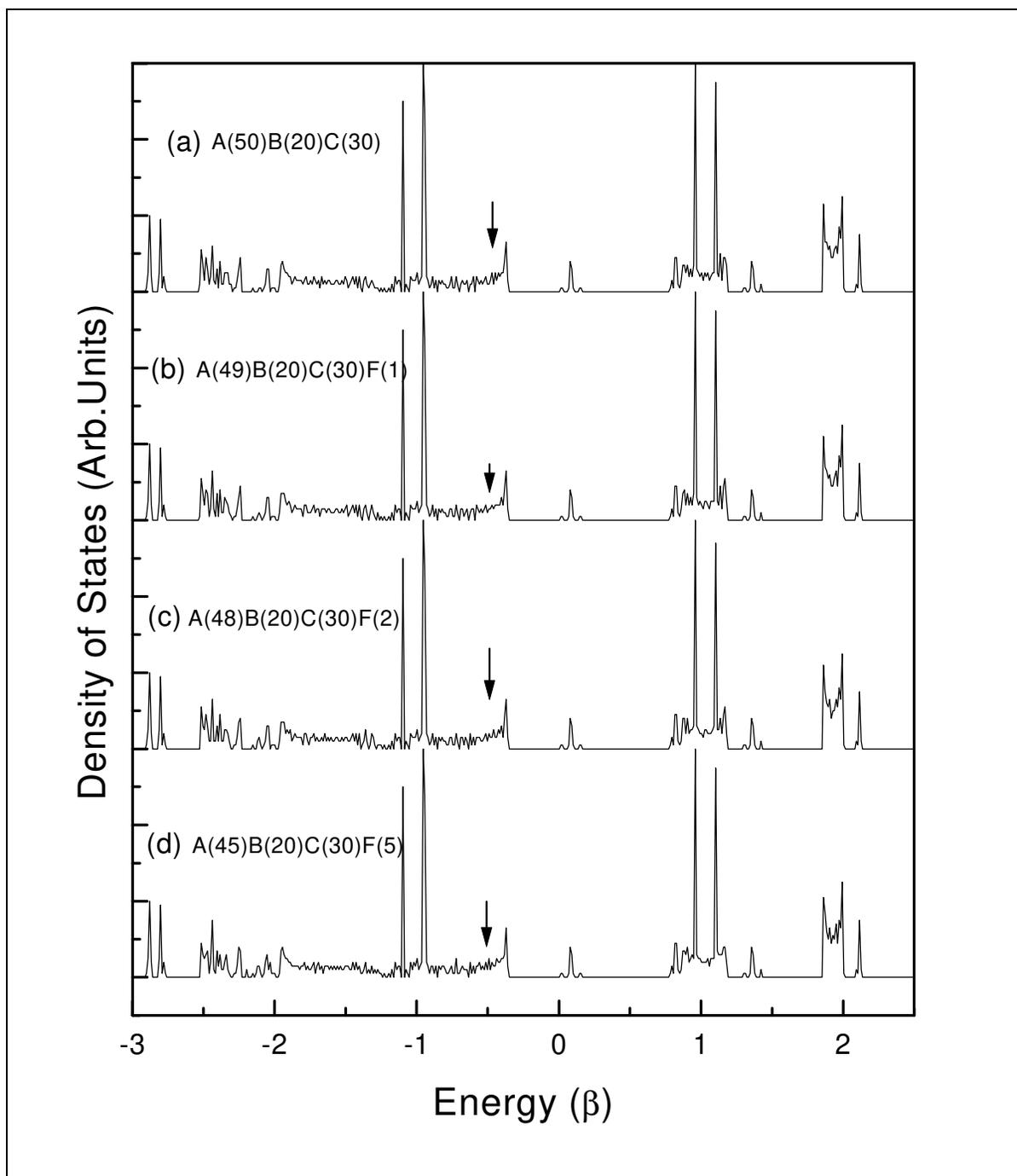
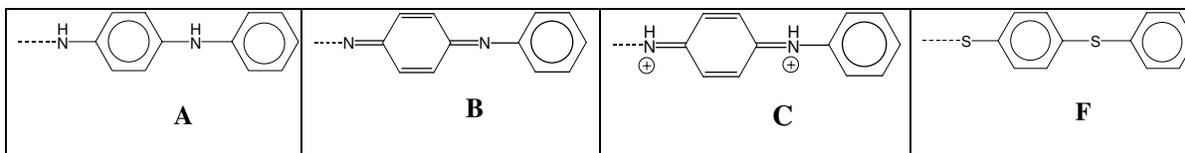


Figura 3. 17 – Curvas de densidade de estados obtidas através do processo de introdução desordenada de baixas concentrações de PPS nas cadeias da esmeraldina 30% protonada desordenadas. O grau de concentração do PPS nestas cadeias varia de 1% em (b) até 5% em (d). As cadeias têm 200 anéis. As setas indicam a posição do HOMO. Energia em unidades de $\beta = 2,5 \text{ eV}$.

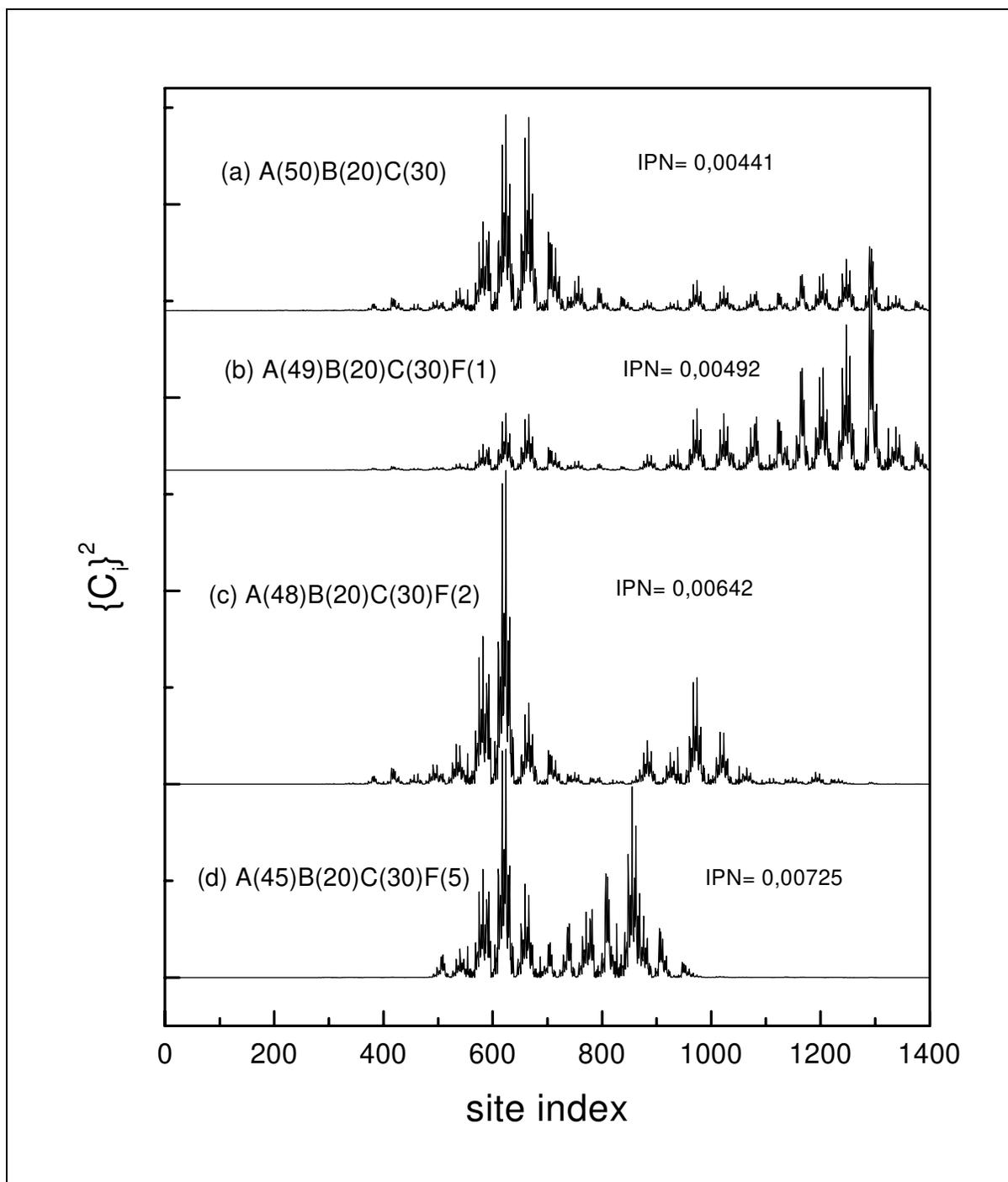
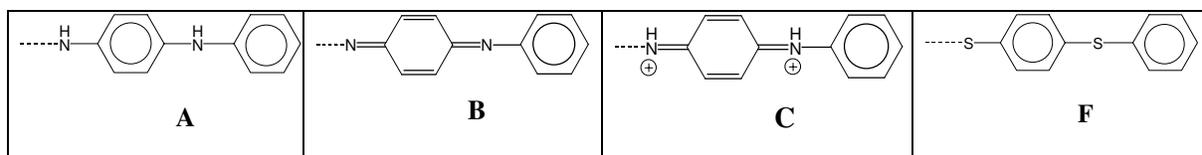


Figura 3.18 – Expansão dos coeficientes ao quadrado do HOMO para cadeias desordenadas de esmeraldina 30% protonada com baixas concentrações do PPS. A concentração do PPS nestas cadeias varia de 1% em (b) até 5% em (d). As cadeias têm 200 anéis.

Introduzimos agora unidades D da PAN (Figura 3. 4) de forma ordenada na cadeia do PPS (unidades F – vide Figura 3. 4) contendo 200 anéis. Para discriminarmos a concentração de cada tipo de unidade (D ou F) na cadeia, adotamos a seguinte simbologia, conforme anteriormente: por exemplo, F(70)D(30) significa que na cadeia há 70% de unidades F e 30% de unidades D, para esta mesma situação aproveitamos para exemplificar como construímos a cadeia ordenada: FFFFFFFFDDDDFFFFFFFDDDD e assim sucessivamente até completar 100 unidades uma vez que cada unidade (D ou F) contém dois anéis. Os resultados dos cálculos de DOS variando-se a concentração de unidades D na cadeia de 5% até 100% é mostrado na Figura 3. 19 e Figura 3. 20. Como podemos observar o efeito da introdução de unidades D na cadeia do PPS puro é o surgimento de estados nos níveis de mais baixa energia da banda π de valência, estados entre o *gap* e estados no topo da banda π de condução. Uma vez que utilizamos a metodologia de Hückel o qual só considera os orbitais π de valência na metodologia *Tight-Binding* para a composição do Hamiltoniano, como explicamos na seção 2.2, omitiremos que se trata da banda π toda vez que nos referirmos à ela. Novamente, observando a Figura 3. 19 e a Figura 3. 20, vemos que mesmo com a introdução de unidades D na cadeia a banda de valência permanece sempre completamente preenchida, o que pode-se verificar através das setas nestas figuras que indicam a posição em energia do HOMO (*highest occupied molecular orbital*). Entretanto, o surgimento desse estados entre o *gap*, fez com que houvesse uma diminuição do *gap* para estes compostos com unidades D.

A Figura 3. 21 e a Figura 3. 22 mostram a expansão dos coeficientes ao quadrado dos orbitais moleculares do topo da banda de valência (HOMO) referente aos compostos da Figura 3. 19 e da Figura 3. 20. Como podemos observar, vemos que os estados são estendidos, característica esta devida ao potencial periódico, que é uma consequência de nosso material ser ordenado. Analisando os IPN's indicados na Figura 3. 21 e Figura 3. 22, vemos que a cadeia com 100% de unidades D é a que apresenta o menor IPN, portanto a maior deslocalização dos estados. Podemos observar também que a introdução de unidades D na cadeia do PPS (unidades F) aumenta o IPN, então diminui a deslocalização, até a cadeia contendo 50% de cada unidade o qual volta a diminuir o IPN, voltando a subir

enquanto se aumenta a concentração de unidades **D** e apresentando o menor valor quando só há unidades **D** na cadeia do polímero.

Com base nestes fatos e na teoria de bandas, ou seja, a banda de valência completamente preenchida e a banda de condução completamente vazia e entre elas a existência de um *gap*, estas são as características de um semicondutor.

Novamente, introduzimos gradativamente e de forma aleatória unidades **D** (Figura 3. 4) na cadeia do PPS (unidades **F** – Figura 3. 4). Para exemplificar nosso procedimento, seja a cadeia composta por 70% de unidades **F** e 30% de unidades **D**, o que corresponde segundo nossa notação já definida anteriormente à **F(70)D(30)**, com 40 anéis, ou seja, 20 unidades **F** e/ou **D**: **FFDFDDEFFFFDFFFFFFDFD**. A seguir apresentamos os resultados das curvas de densidade de estados ocupado (DOS) na Figura 3. 23 e Figura 3. 24 para as cadeias geradas conforme o procedimento descrito acima. O resultado da introdução de unidades **D** na cadeia do PPS, como mostra a Figura 3. 23 e a Figura 3. 24 é o surgimento de estados no fundo da banda de valência, no topo da banda de condução e entre o *gap* fazendo com que haja um diminuição do *gap* para estes materiais, e conforme aumentamos a concentração de unidades **D** na cadeia do PPS mais estados são criados nestas regiões citadas acima, porém em todos os casos a banda de valência sempre permaneceu completamente preenchida e a banda de condução completamente vazia, como podemos observar através das setas na Figura 3. 23 e na Figura 3. 24 que indicam a posição da energia do último orbital molecular ocupado (HOMO). Na Figura 3. 25 e Figura 3. 26 mostramos a expansão dos coeficientes ao quadrado desses orbitais referente à Figura 3. 23 e à Figura 3. 24 respectivamente. Como podemos observar, todos estados são localizados e o efeito da introdução e do aumento de concentração de unidades **D** na cadeia do PPS leva a um aumento da localização relativa dos estados do topo da banda de valência, como podemos comprovar através do IPN indicado nestas figuras (Figura 3. 25 e Figura 3. 26) o qual só aumenta de acordo com o aumento de concentração de unidades **D** na cadeia, que de acordo com a definição do IPN significa na diminuição da deslocalização desses orbitais moleculares.

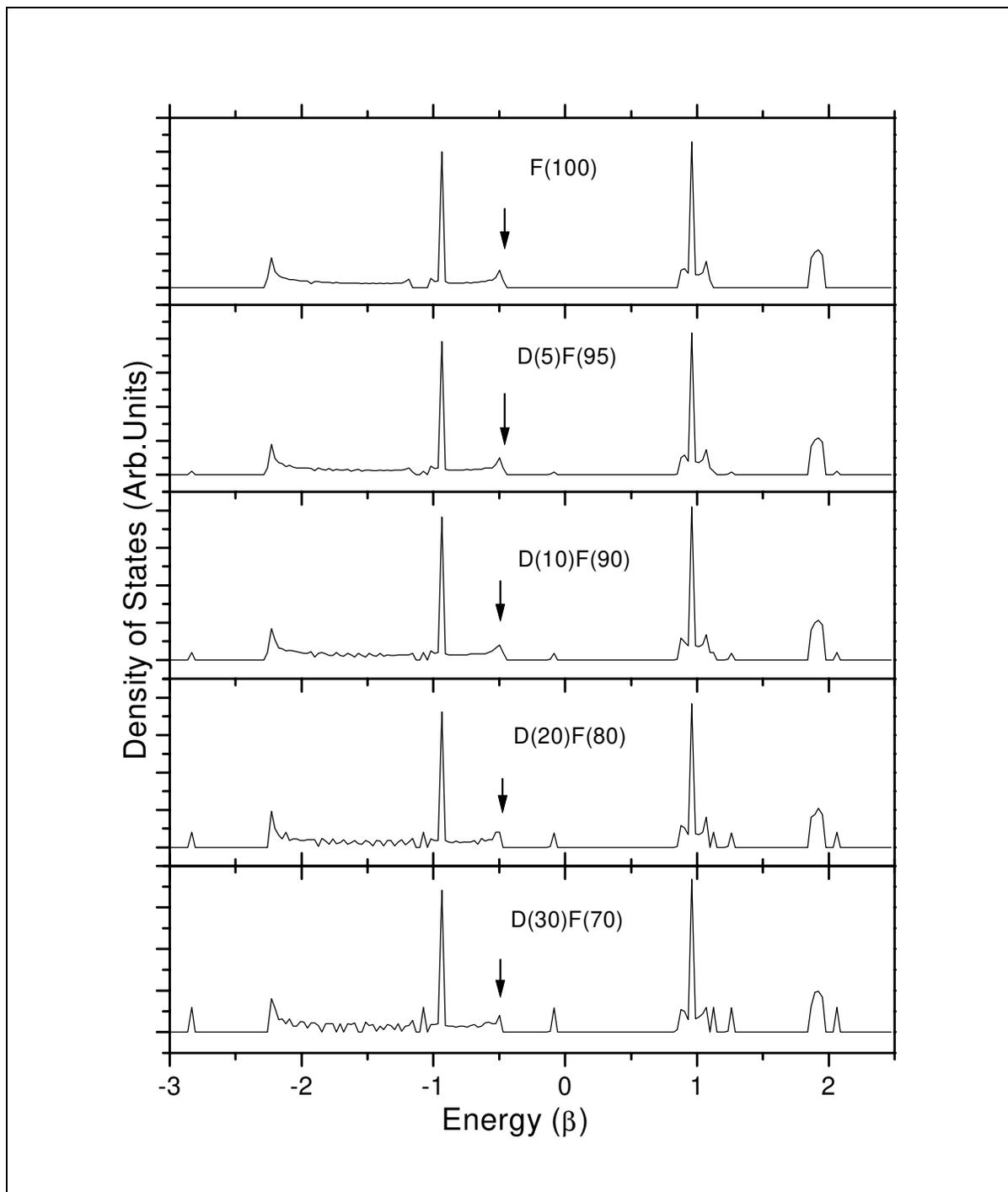
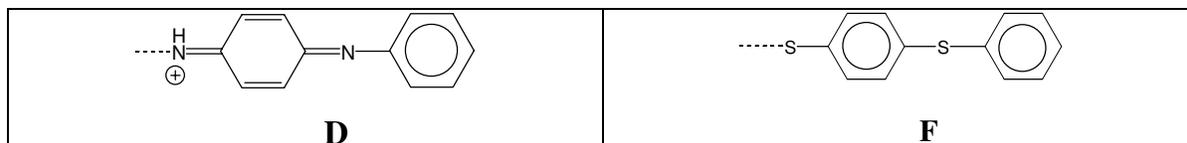


Figura 3. 19 – Curvas de densidade de estados obtidas através do processo de introdução ordenada de unidades D nas cadeias do PPS. As setas indicam a posição do HOMO. As cadeias têm 200 anéis. Energia em unidades de $\beta = 2,5$ eV.

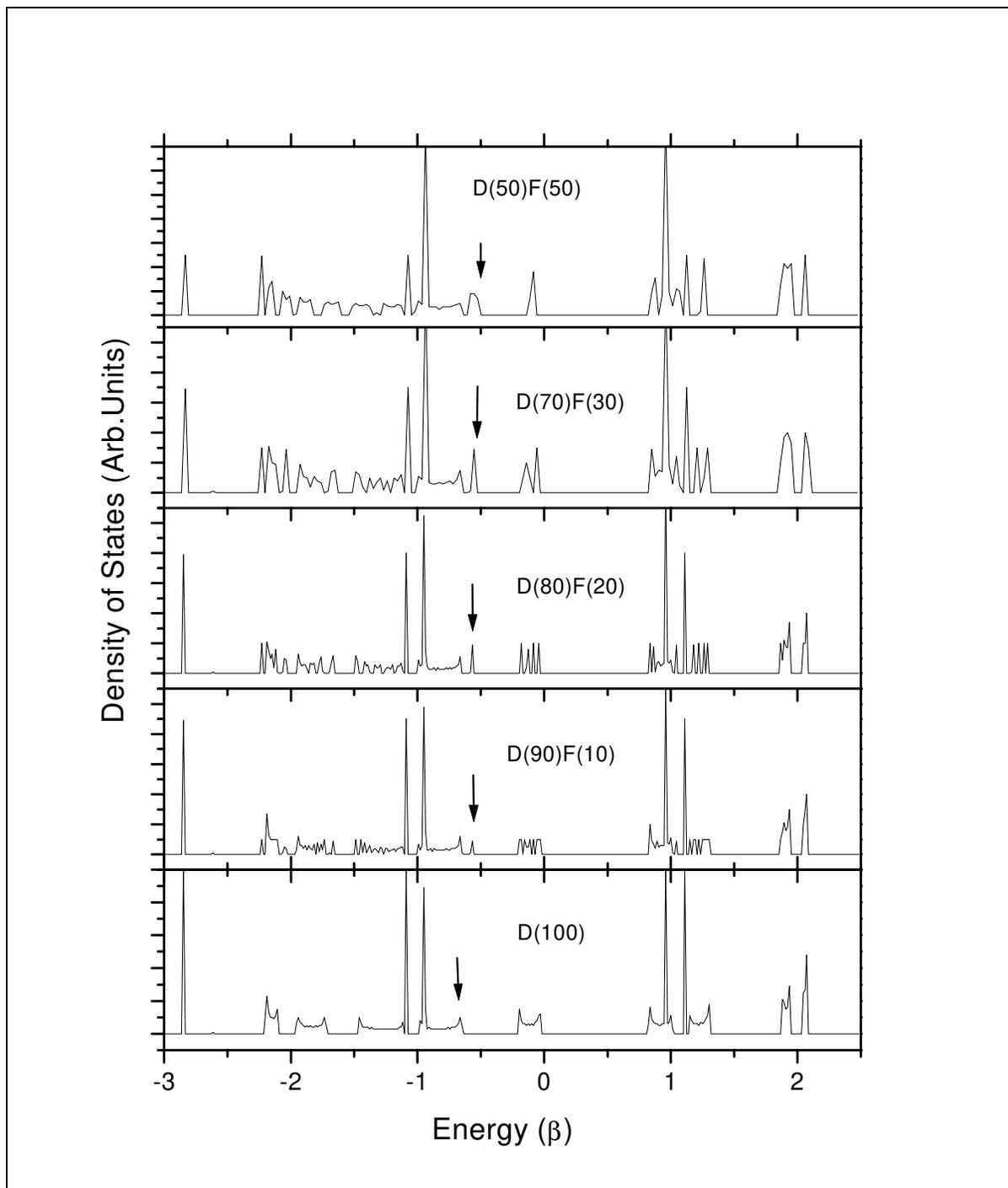
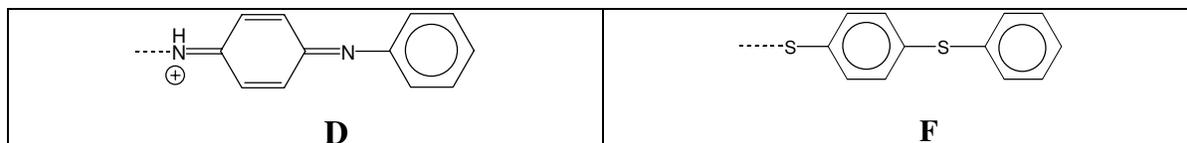


Figura 3. 20 - Curvas de densidade de estados obtidas através do processo de introdução ordenada de unidades D nas cadeias do PPS. As setas indicam a posição do HOMO. As cadeias têm 200 anéis. Energia em unidades de $\beta = 2,5$ eV.

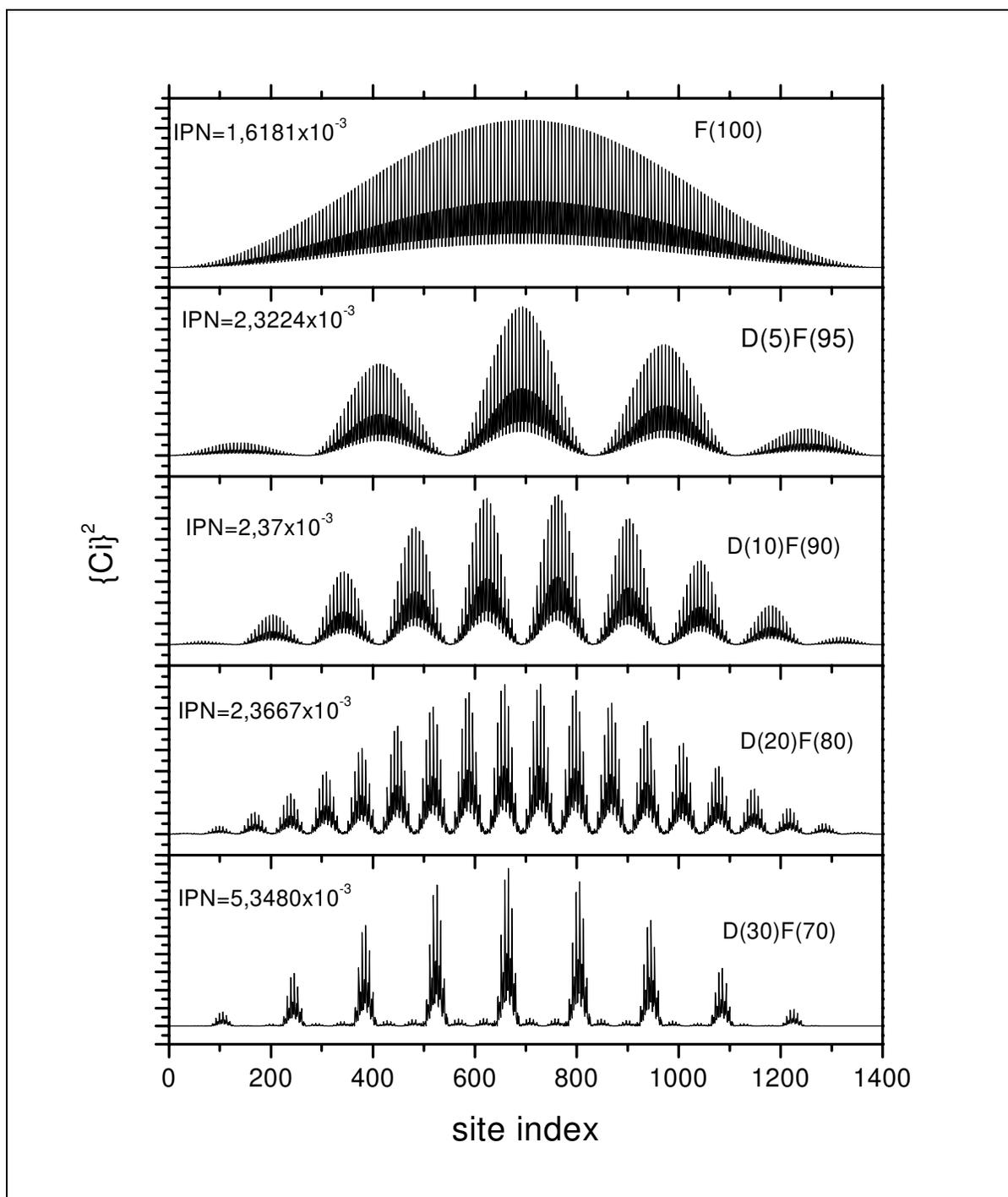
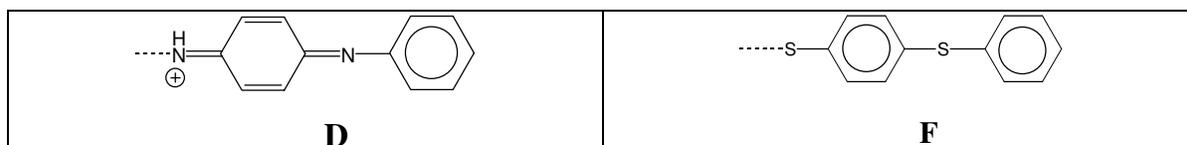


Figura 3. 21 – Expansão dos coeficientes ao quadrado do HOMO para cadeias ordenadas do PPS com unidades D. A concentração de unidades D nestas cadeias varia de 5% até 30%.

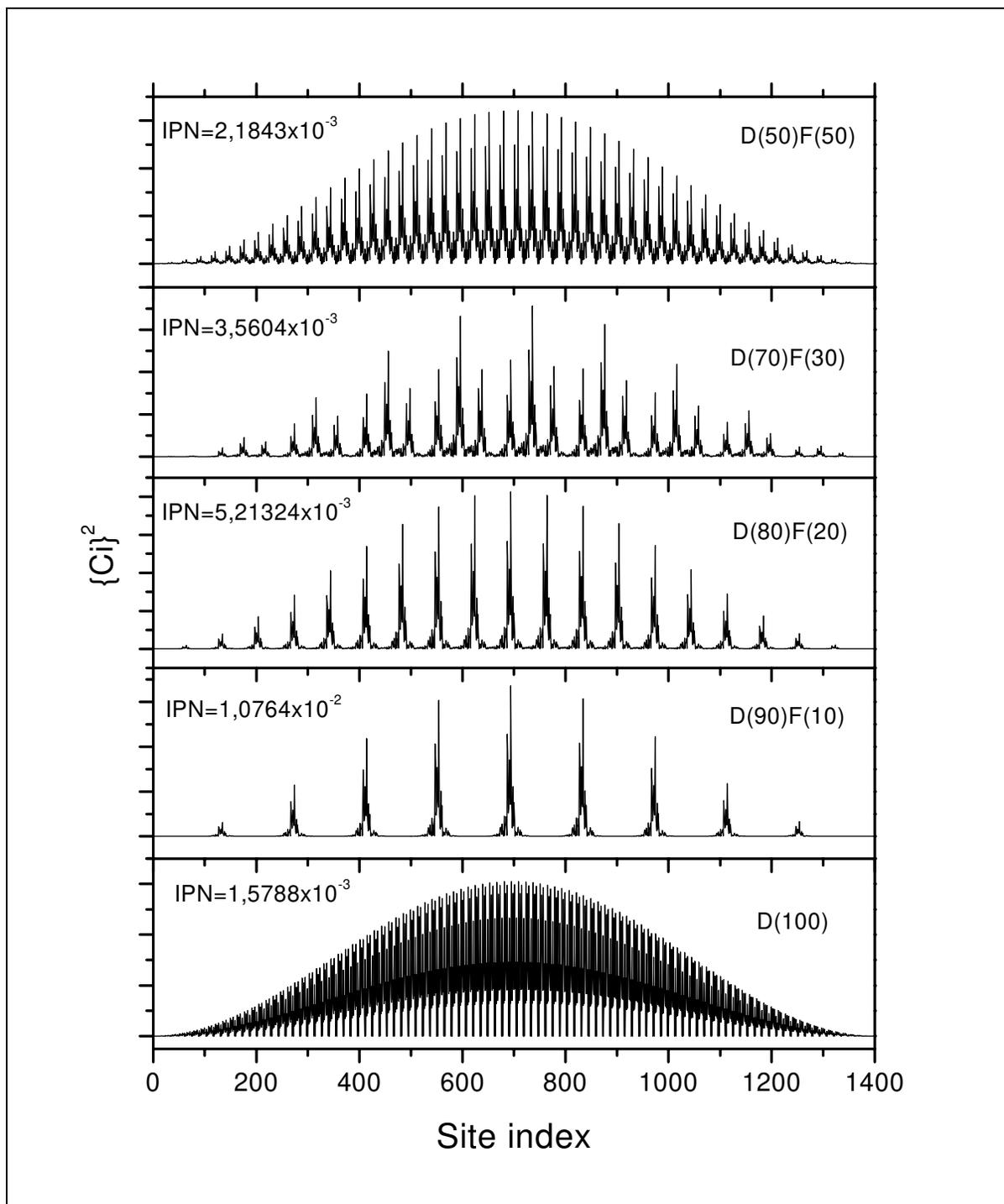
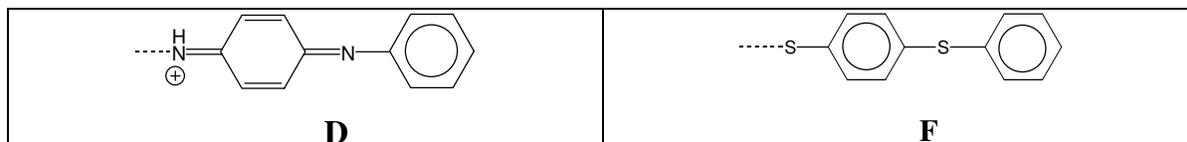


Figura 3. 22 – Expansão dos coeficientes ao quadrado do HOMO para cadeias ordenadas do PPS com unidades D. A concentração de unidade s D nestas cadeias varia de 50% até 100%.

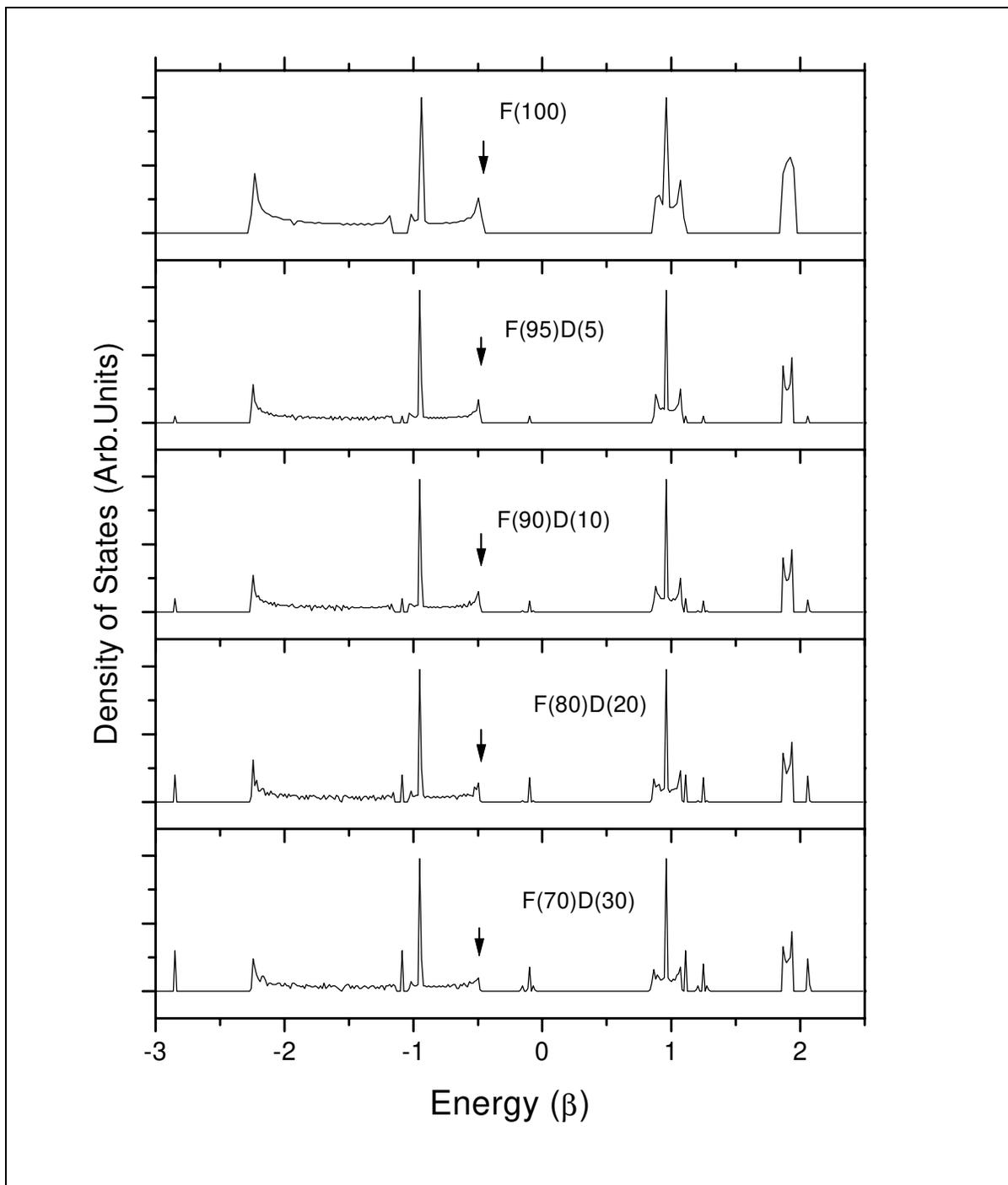
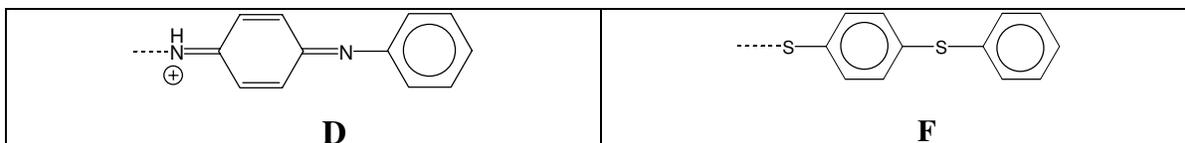


Figura 3. 23 – Curvas de densidade de estados obtidas através do processo de introdução aleatória de unidades D nas cadeias de PPS (unidades F). As cadeias têm 200 anéis. As setas indicam a posição do HOMO. Energia em unidades de $\beta = 2,5$ eV.

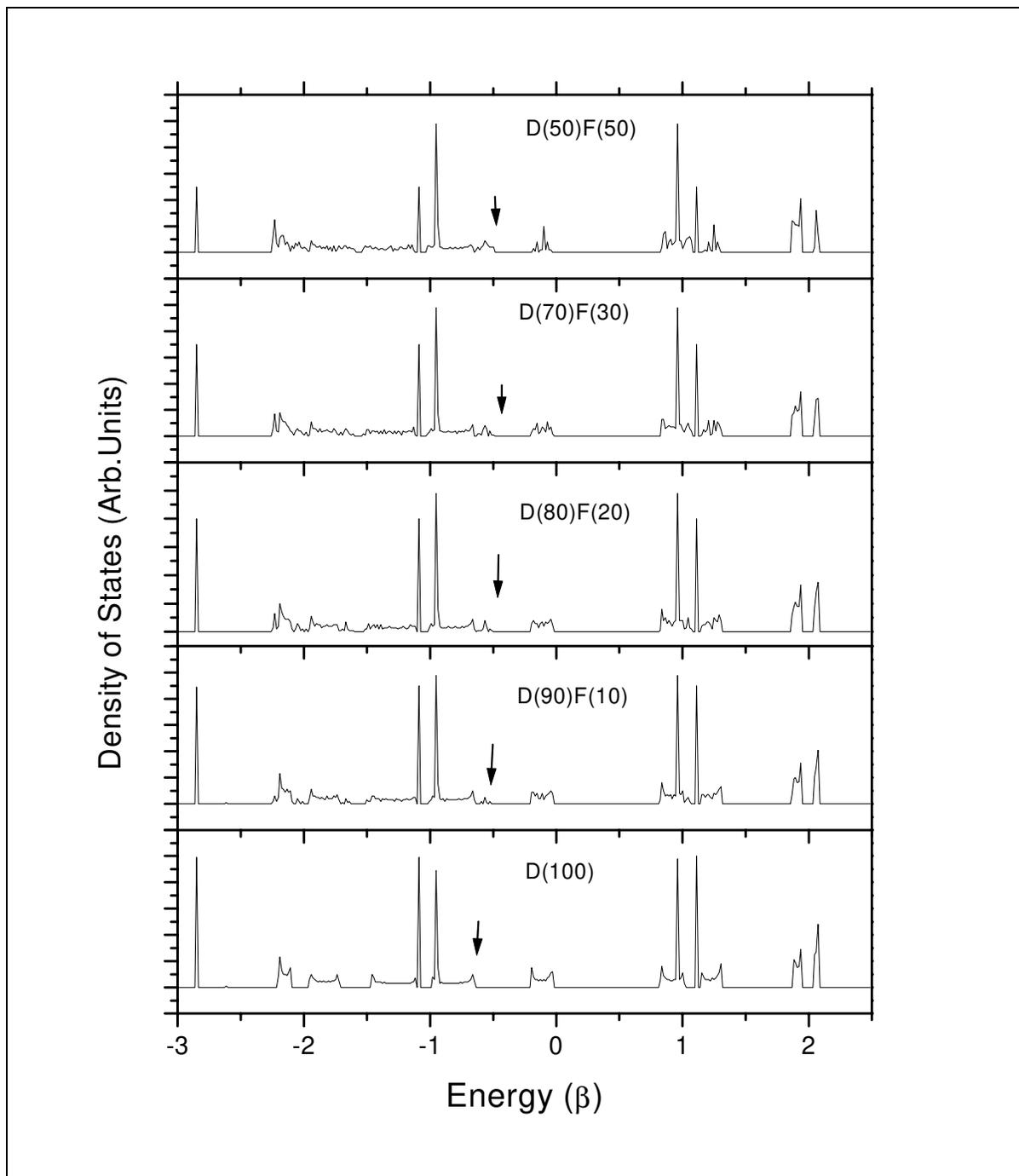
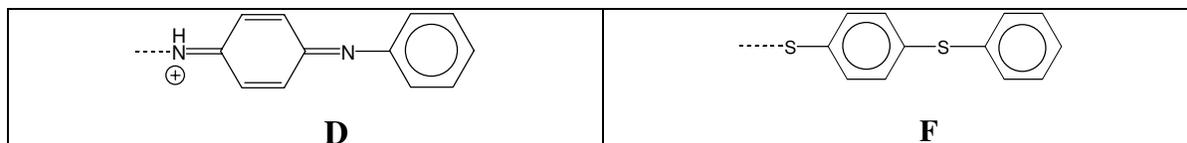


Figura 3. 24 – Curvas de densidade de estados obtidas através do processo de introdução aleatória de unidades D nas cadeias de PPS (unidades F). As setas indicam a posição do HOMO. Energia em unidades de $\beta = 2,5$ eV.

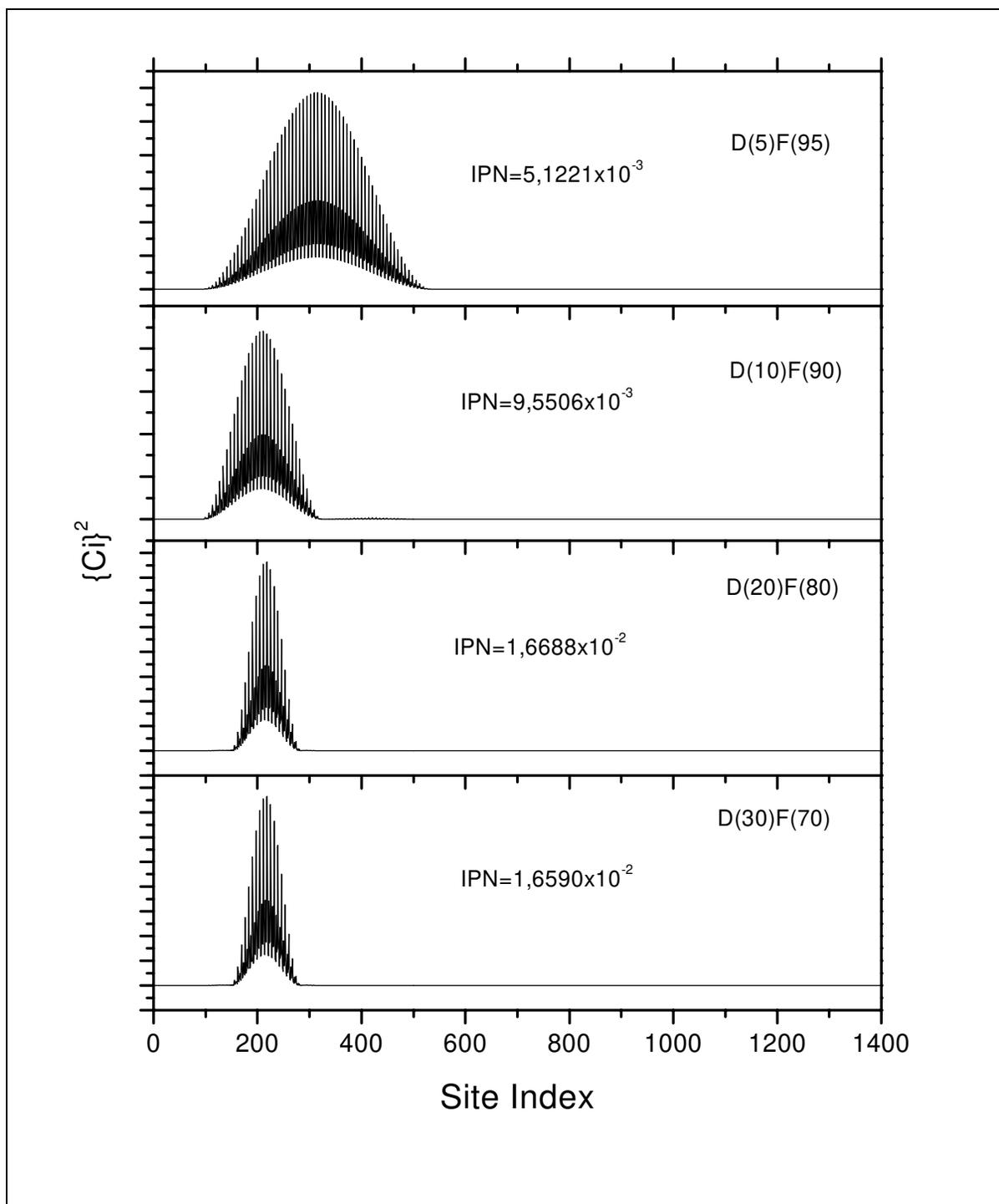
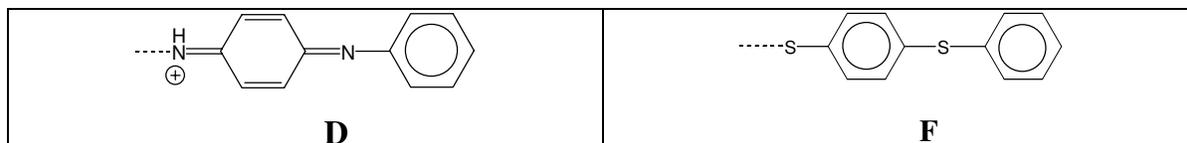


Figura 3. 25– Expansão dos coeficientes ao quadrado do HOMO para cadeias desordenadas do PPS com unidades D referente Figura 3. 23.

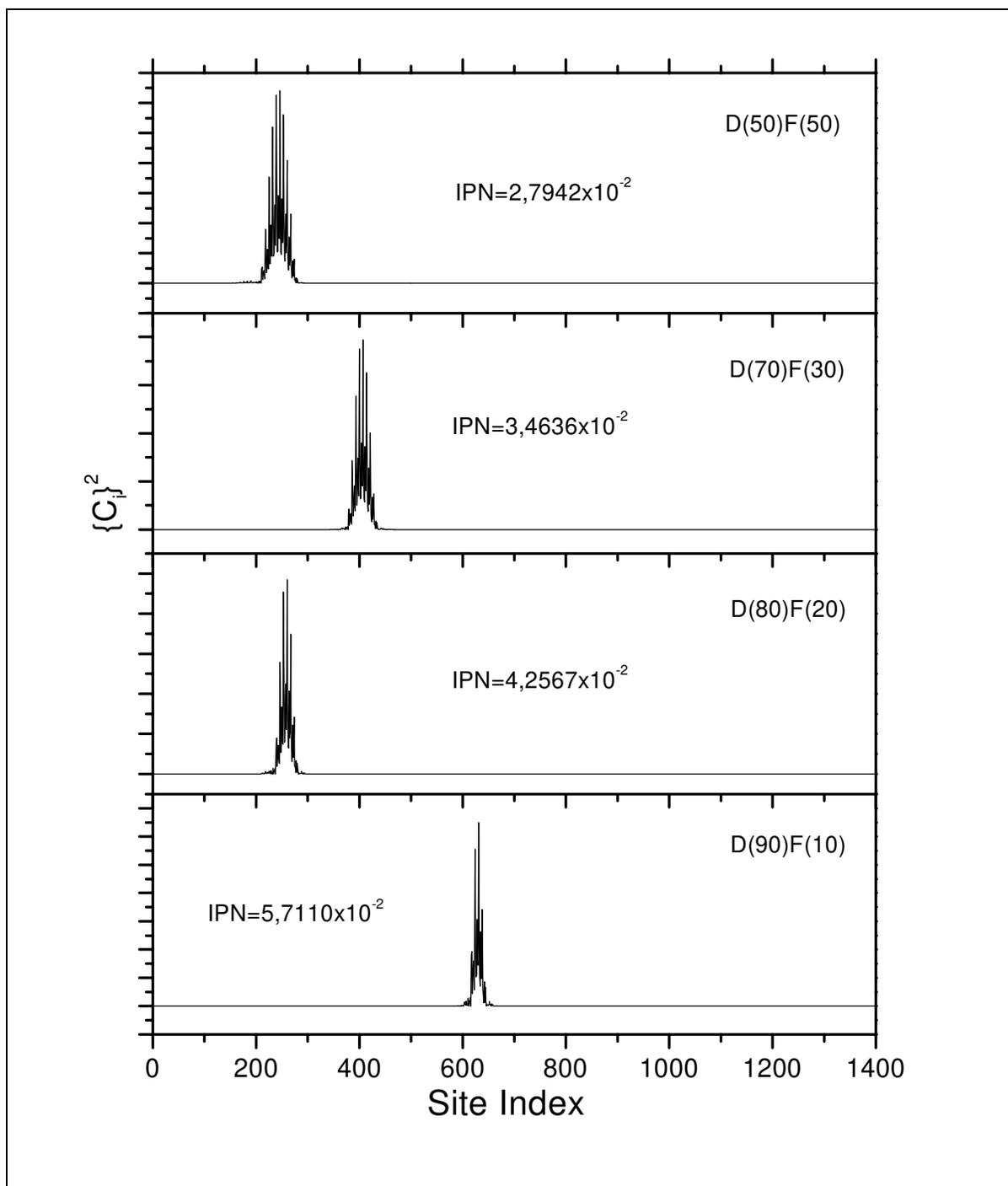
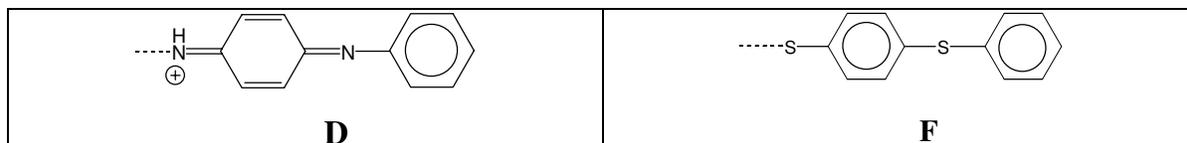


Figura 3. 26 – Expansão dos coeficientes ao quadrado do HOMO para cadeias desordenadas do PPS com unidades D referente Figura 3. 24. A concentração de unidades D nas cadeias de PPS varia de 50% até 90% como indicado na figura.

Novamente temos a banda de valência completamente preenchida e a banda de condução completamente vazia e um *gap* entre elas, estas são características típicas de um semi-condutor de grande *gap* segundo a teoria de bandas.

3.7 – Conclusão

A análise dos nossos cálculos sugere que, em princípio é possível obter compostos baseados no PPSA com propriedades condutivas melhores que os polímeros puros. Contudo, a expectativa da obtenção de compostos metálicos, como sugerido na literatura, não nos parece possível. Nossos resultados mostraram que embora seja possível obter ligas desordenadas de *gap* zero, uma das condições para ser um metal, não observamos estados deslocalizados.

3.8 – Bibliografia

-
- ¹ A. G. MacDiarmid em *Conjugated Polymers and related Materials* (Eds. W. R. Salaneck, I. Lundström e b. Randy) Oxford Unibversity Press, Oxford, (1993) pg.73.
- ² L. X. Wang, T. Soczka-Guth, E. Havinga e K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Engl.*, (1996) **35**, 1495.
- ³ P. A. Schulz, D. S. Galvão e M. J. Caldas, *Phys. Rev.*, (1991) **B44**, 6073.
- ⁴ F. C. Lavarda, M. C. dos Santos, D. S. Galvão e B. Laks, *Phys. Rev. Lett.*, (1994) **73**, 1267.
- ⁵ H. W. Hill e J. Edmonds Jr., U. S. Patent 3.562.199 para Philips Petroleum Company (9 de Fevereiro de 1971).
- ⁶ R. R. Chance, L. W. Shacklette, G. G. Miler, D. M. Ivory, J. M. Sowa, R. L. Elsenbaumer e R. H. Baughman, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1980) 348.
- ⁷ J. F. Rabolt, T.C. Clarke, K. K. Kanazawa, . R. Reynolds e G. B. Street, *J. Chem. Soc. Comm.*, (1980) 347.

-
- ⁸ M. Rubner, *J. Elect. Materials*, (1982) **11**, 261.
- ⁹ J. Leuninger, K. Müller, Y. H. Tak e H. Bässler, *J. Phys. Chem. B*, (1998) **102**, 4887.
- ¹⁰ P. Dean, *Rev. Mod. Phys.*, (1972) **44**, 127.
- ¹¹ J. Ladik, M. Seel, P. Otto, A. K. Bakhshi, *Chem. Phys.*, (1986) **108**, 203.
- ¹² A. Streitwieser Jr., *Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York (1961).
- ¹³ R. G. Bell, P. Dean e D. C. Hibbins-Butler, *J. Phys.*, (1970) **3**, 2111.
- ¹⁴ D. S. Galvão, D. A. dos Santos, B. Laks, C. P. de Melo e M. J. Caldas, *Phys. Rev. Lett.*, (1989) **63**, 786; (1990) **65**, 526.
- ¹⁵ P. W. Anderson, *Phys. Rev.*, (1958) **109**, 1492.
- ¹⁶ F. Mott e W. D. Twose, *Adv. Phys.*, (1961) **10**, 107.
- ¹⁷ H. L. Wu e P. Philips, *Phys. Rev. Lett.*, (1991) **66**, 1366.
- ¹⁸ D. H. Dunlap, H. L. Wu e P. Philips, *Phys. Rev. Lett.*, (1990) **65**, 88.
- ¹⁹ H. L. Wu e Philips, *J. Chem. Phys.*, (1990) **93**, 7369.
- ²⁰ P. Philips e H. L. Wu, *Science*, (1991) **252**, 1805.

Capítulo 4

Estudo da estabilidade estrutural

4.1 – Estudo da estabilidade estrutural para o PPS

4.1.1 – Busca Conformacional

Com a necessidade de encontrarmos a conformação de menor energia do PPS em sua forma neutra, para posteriormente compararmos com sua forma carregada, iniciamos uma busca conformacional, utilizando o método semi-empírico PM3¹. Fizemos cálculos de otimização de geometria para todos os conformeros gerados utilizando-se dos pacotes computacionais MOPAC², e do programa desenvolvido no nosso grupo³ com a finalidade de otimizar as tarefas como busca conformacional, cálculos de barreira de torção e outras. Inicialmente analisamos o dímero (Figura 4. 1) e giramos o anel 1 de 0° a 180° mantendo o anel 2 e as ligações do enxofre com os carbonos dos anéis benzenóides no plano. O resultado é apresentado na Figura 4. 2 que relaciona o calor de formação contra o ângulo de torção. Como podemos observar há dois pontos de mínimo locais em 35° e 155° com uma barreira em energia de 1,2 Kcal em relação à conformação planar, o que nos indica que esta conformação é instável, e uma barreira de 0,2 Kcal em relação aos pontos de mínimo globais. Os pontos de mínimo globais estão situados nos ângulos de torção de 62° e 120° e há uma pequena barreira em energia entre os dois pontos de mínimo globais de apenas 0,1 Kcal o que sugere uma certa instabilidade dessa estrutura podendo variar o ângulo de torção entre os anéis 1 e 2 de 62° a 120°.

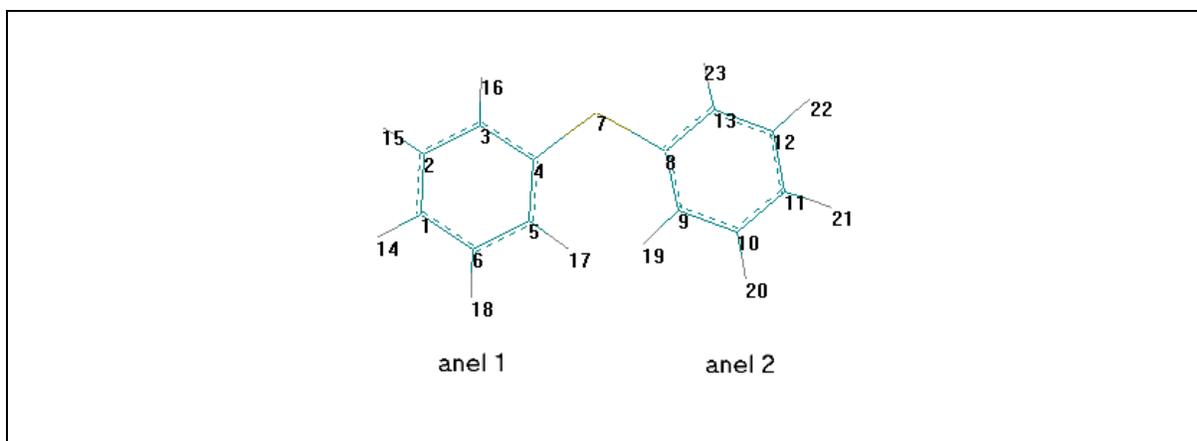


Figura 4. 1 – Dímero o qual fizemos busca conformacional

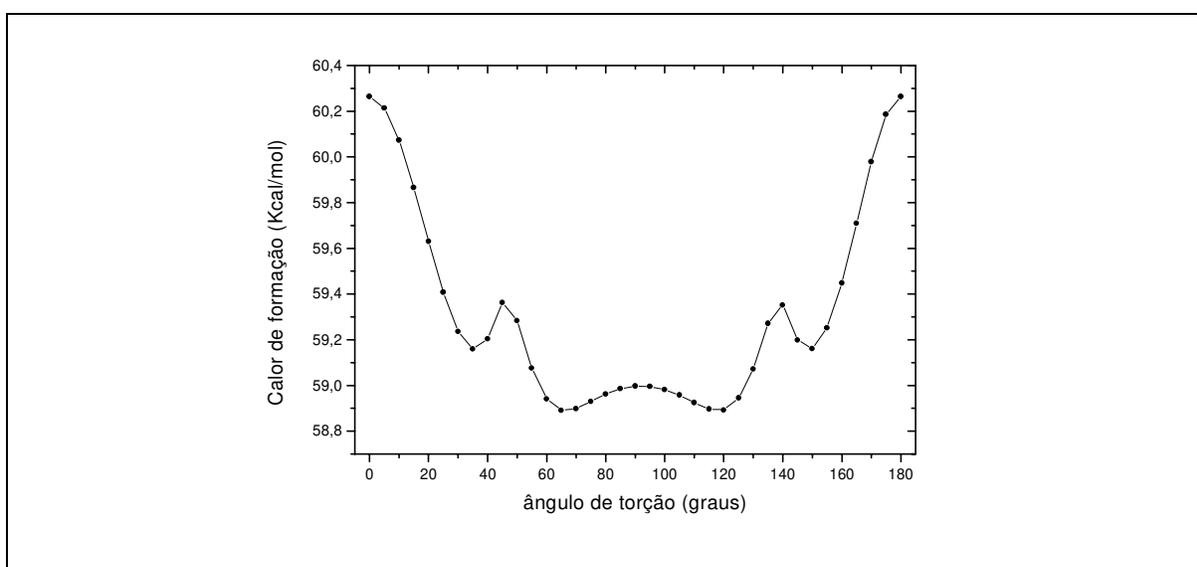


Figura 4. 2 – Gráfico da busca conformacional para o dímero do PPS.

Uma vez feito a análise conformacional para o dímero, analisamos o trímero (Figura 4. 3), o qual mantivemos o anel 2 e as ligações 1-14 e 4-7 no plano, uma vez que

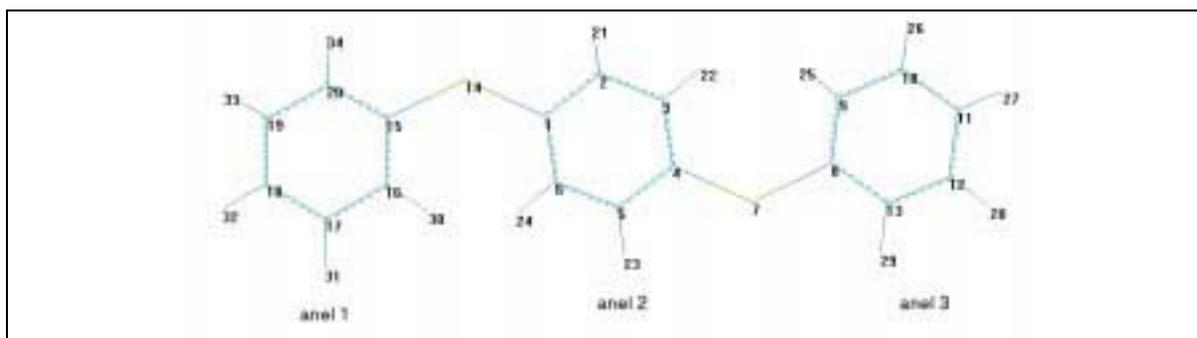


Figura 4. 3 – Trímero do PPS o qual fizemos a busca conformacional.

verificamos através de várias otimizações de geometria para o dímero que as mesmas se mantinham no plano com a geometria acima. Giramos os anéis 1 e 3 mantendo as ligações entre os átomos 14 e 15, e 7 e 8 fixas, ou seja, somente os anéis giraram em torno dessas ligações. Armazenando os dados de saída como calor de formação em Kcal em função do ângulo de torção entre os anéis girados, construímos a superfície de energia representada na Figura 4. 4 abaixo.

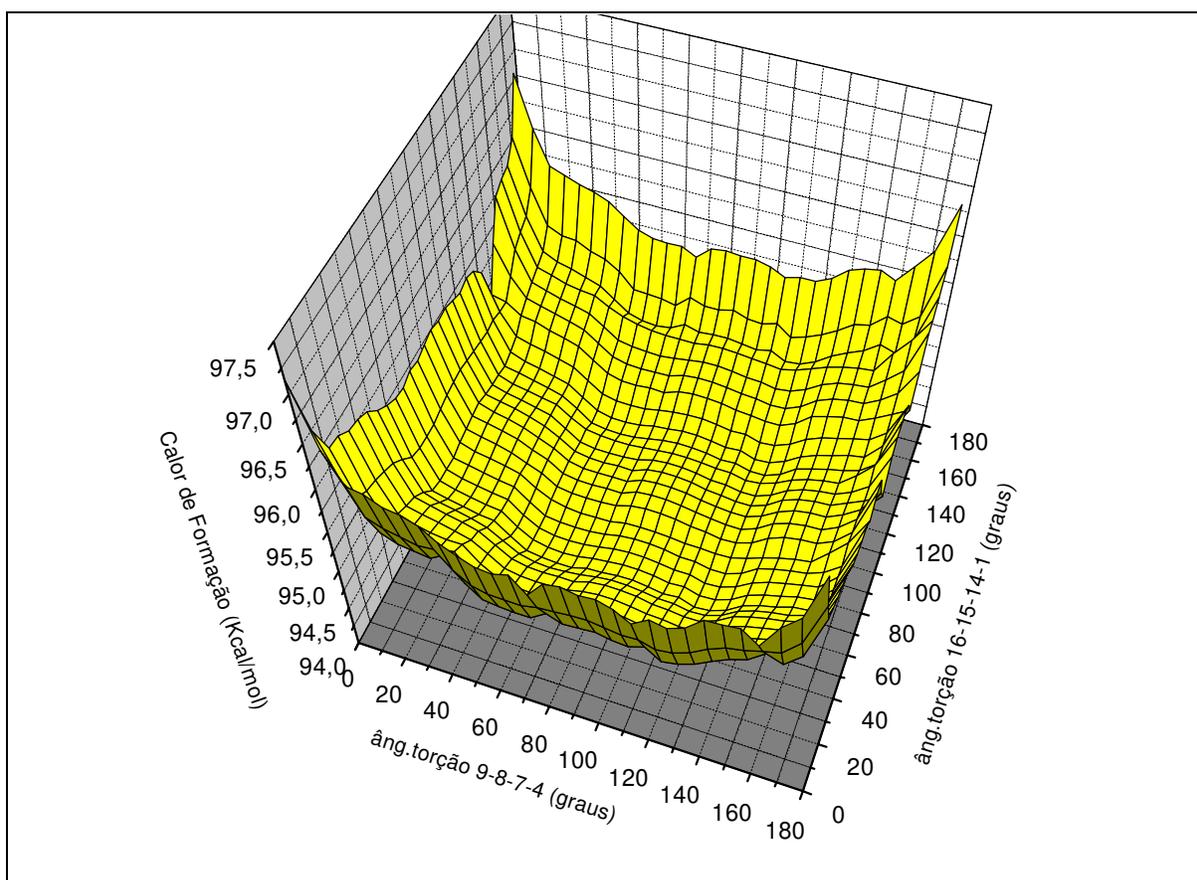


Figura 4. 4 – Superfície de energia para a busca conformacional do trímero PPS.

Como podemos observar através da Figura 4. 4, os pontos de mínimo de energia estão em torno dos ângulos de torção de 60° e 120° tanto para o ângulo de torção 9-8-7-4 quanto para 16-15-14-1. Abaixo apresentamos o gráfico de curvas de níveis referente à Figura 4. 4 com a finalidade de tornar mais clara a visualização dos pontos de mínima energia. Este resultado apresentamos na Figura 4. 5 abaixo:

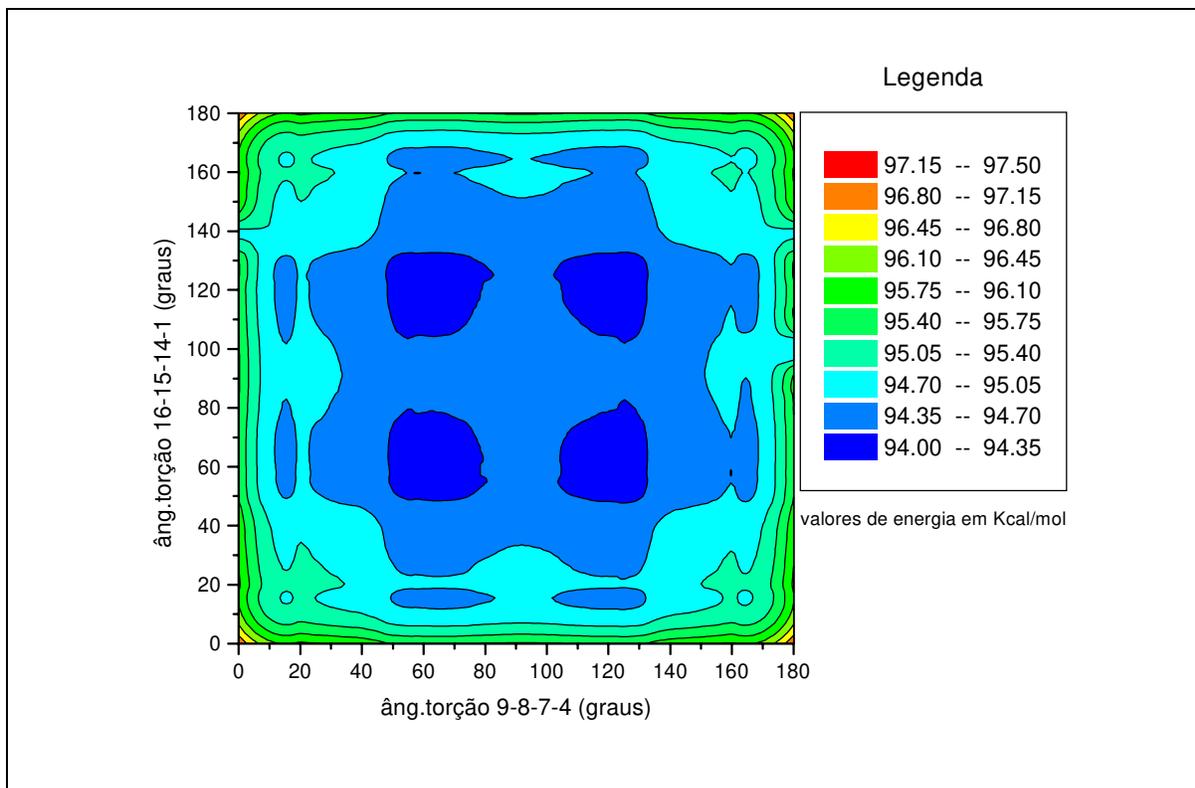


Figura 4. 5 – Gráfico de curvas de níveis referente à superfície de energia da Figura 4. 4.

Desta busca conformacional, encontramos a conformação de menor energia com 3 anéis (trímero) com calor de formação de 94,26 Kcal e ângulos de torção 9-8-7-4 = 60° e 16-15-14-13 = 120°. A seguir apresentamos na Figura 4. 6 a geometria do confórmero de menor energia obtido.

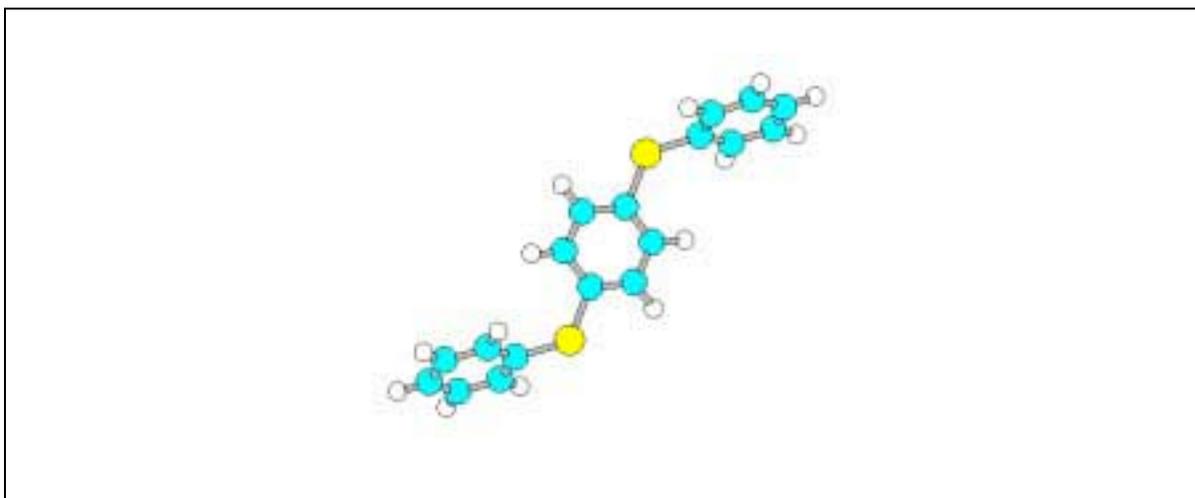


Figura 4. 6 – Visualização da geometria obtida via busca conformacional para o confórmero de menor energia.

Uma vez obtida a conformação de menor energia para o trímero, e com a finalidade de saber se há uma tendência dessa geometria se manter a medida que aumentamos a quantidade de anéis, realizamos cálculos de barreira de torção para moléculas do PPS contendo de 3 anéis até 5 anéis, novamente utilizando o método semi-empírico PM3¹ e fazendo-se otimização de geometria para cada conformero gerado, girando um determinado anel e sempre mantendo os demais fixos no plano, como também as ligações entre os átomos de carbono com os enxofres.

Inicialmente analisamos o trímero (Figura 4. 7) e giramos o anel 1 de 0° a 180°, seguindo a metodologia descrita no parágrafo anterior, e posteriormente o anel 2. Os resultados são apresentados na Figura 4. 8 e Figura 4. 9 respectivamente.

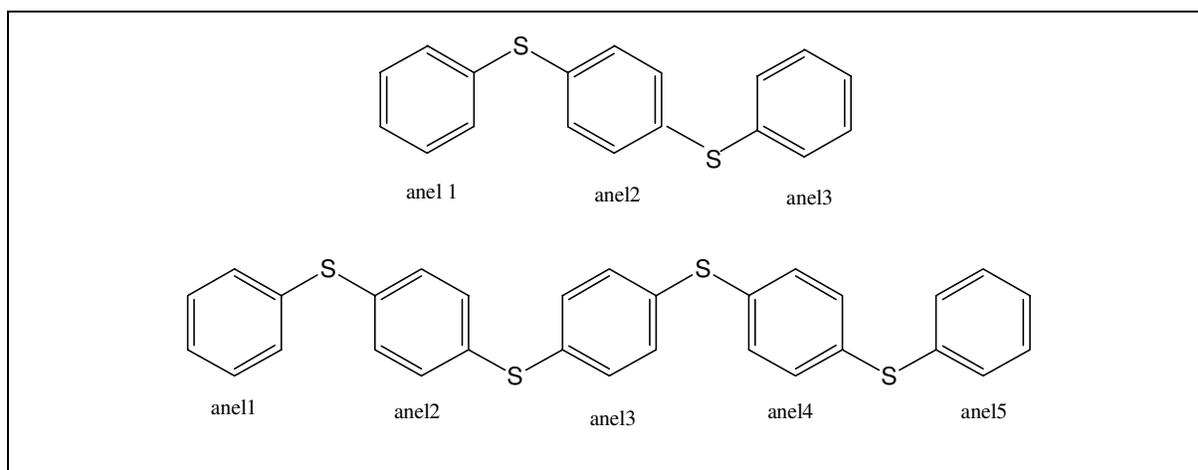


Figura 4. 7 – Apresentação esquemática dos conformeros usados para os cálculos de barreira de torção.

Observando a Figura 4. 8 vemos que há dois pontos de mínimo local: o primeiro com um ângulo de torção de 35° e o segundo de 155°. Os pontos de mínimos globais estão nos ângulos de torção de 62° e de 120°. Além disso, vemos que há uma pequena barreira de torção entre os pontos de mínimo global de apenas 0.1 Kcal, o que torna estas estruturas com muita facilidade de mudar de conformação devido ao baixo custo energético necessário para isto. Na Figura 4. 9 vemos o gráfico de barreira de torção para o trímero girando-se o anel 2 (vide Figura 4. 7). Comparando com a Figura 4. 8, vemos que a forma da curva e os pontos de mínimos locais e globais são praticamente os mesmos, diferindo apenas quanto a profundidade dos vales de energia, como por exemplo a barreira de torção entre os dois pontos de mínimo global que aumentou para 0,4 Kcal.

O mesmo procedimento foi repetido para as moléculas contendo 4 e 5 anéis, e o formato do gráfico de barreira de torção obtido sempre foi o mesmo, diferindo apenas quanto à profundidade dos vales em energia. Nas figuras 4.10, 4.11 e 4.12, apresentamos os gráficos de barreira de torção obtidos para a molécula contendo 5 anéis (Figura 4. 7) girando-se os anéis 1,2 e 3 respectivamente, e como dito anteriormente, mantendo os demais anéis e as ligações entre os carbonos com os enxofres no plano.

Comparando a Figura 4. 10 com a Figura 4. 8, que são os gráficos de barreira de torção para o anel 1 das moléculas contendo 5 e 3 anéis respectivamente, podemos concluir que existe uma tendência para os anéis da extremidade da molécula apresentarem uma pequena barreira de torção entre os pontos de mínimo globais, mantendo-se esta característica mesmo adicionando mais anéis na molécula.

As figuras 4.11 e 4.12 são os gráficos de barreira de torção para a molécula do PPS contendo 5 anéis no qual giramos os anéis 2 e 3 respectivamente. Como podemos observar elas são praticamente idênticas, o que nos faz concluir que não há variação da barreira de torção para os anéis do meio dessa molécula somente os anéis da extremidade. Novamente obtivemos os mesmos pontos de mínimos locais e globais, com uma barreira em energia entre os mínimos globais de 0,4Kcal, o que é uma quantia ainda pequena permitindo que a molécula varie facilmente de conformação, mudando seu ângulo diedral entre os anéis adjacentes.

Em síntese, com os resultados obtidos dos cálculos de barreira de torção, foi possível verificar que realmente existe uma tendência, mesmo adicionando-se mais anéis benzeno, das moléculas de PPS manterem a mesma conformação do trímero (Figura 4. 6), uma vez que sempre obtivemos como pontos de mínimo global em energia os ângulos diedrais de 60° e 120° em relação ao anéis adjacentes. Além disso, podemos concluir também que há uma instabilidade para a molécula manter estes ângulos diedrais uma vez que as barreiras em energia entre os pontos de mínimo global, e também entre os pontos de mínimo local com o global são pequenas sendo provável desta forma haver uma variação entre os ângulos diedrais dos anéis adjacentes de 35° a 155° .

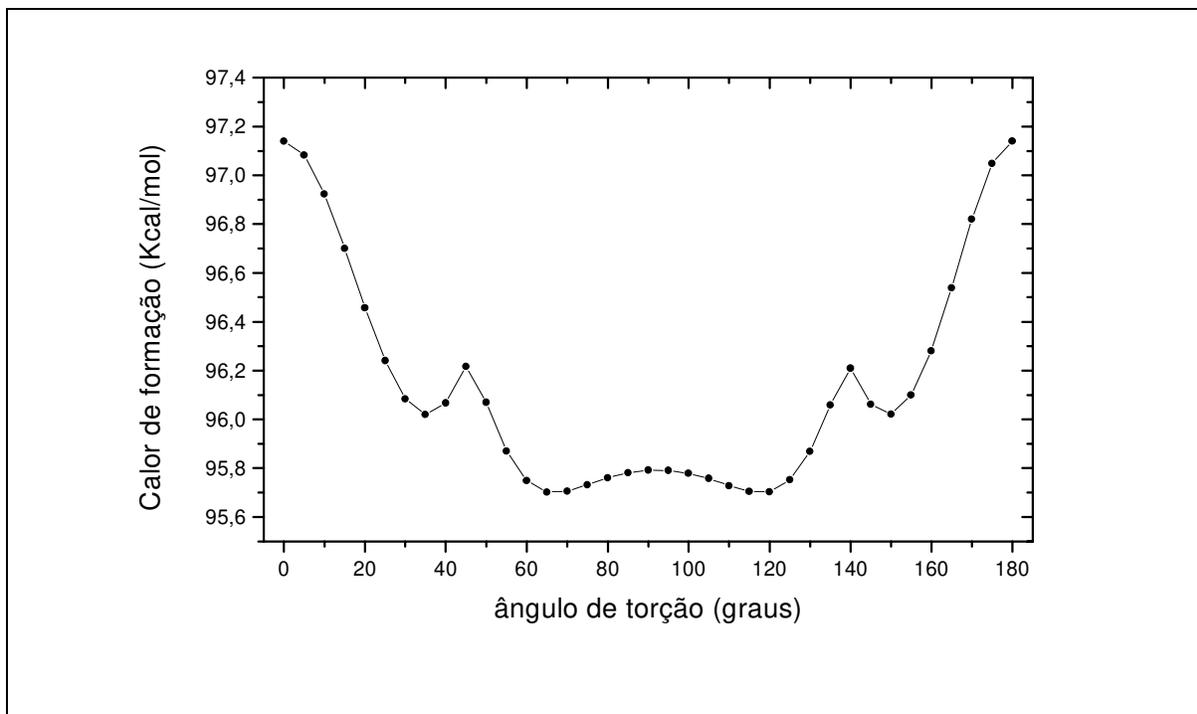


Figura 4. 8 - Gráfico de barreira de torção para o PPS com 3 anéis (Figura 4. 7) girando-se o anel 1.

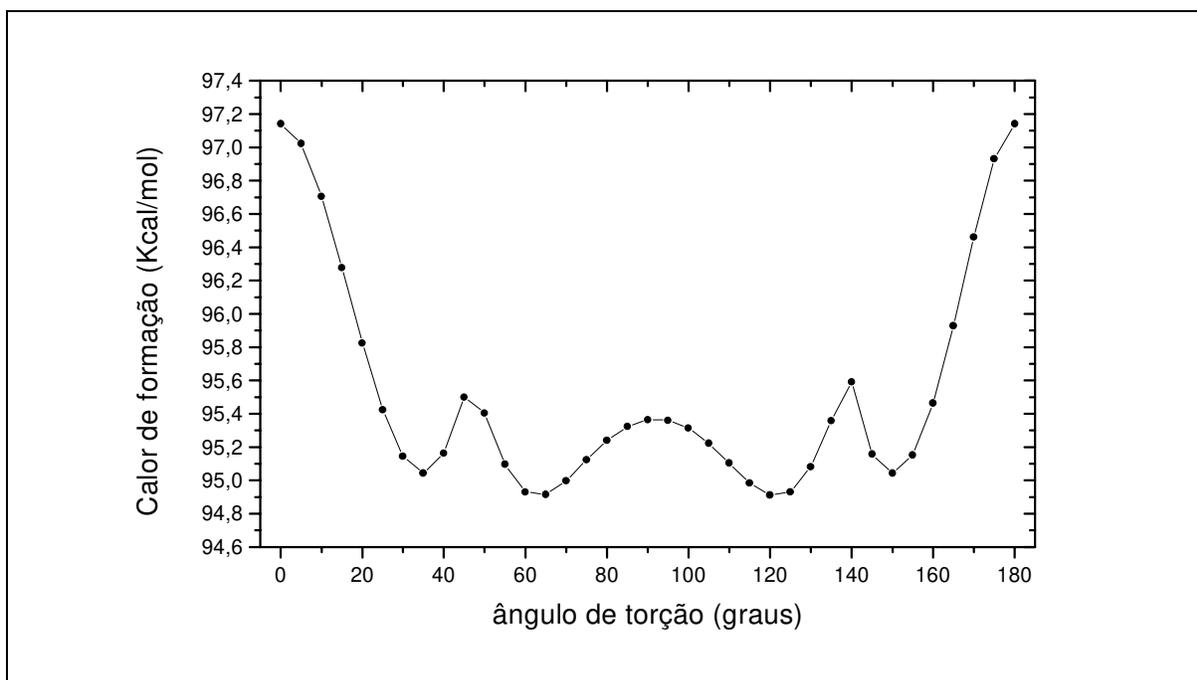


Figura 4. 9 - Gráfico de barreira de torção para o PPS com 3 anéis (Figura 4. 7) girando-se o anel 2.

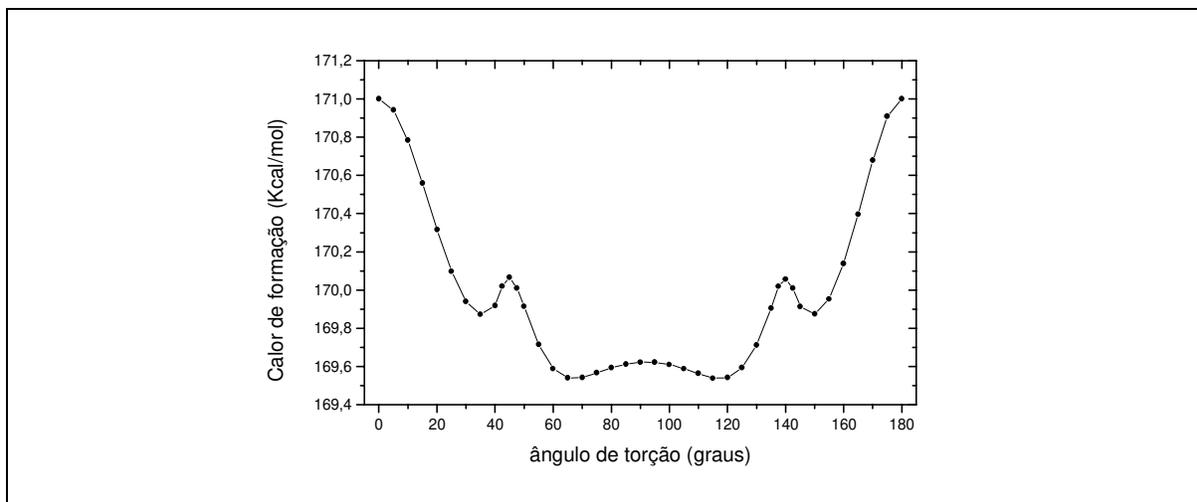


Figura 4. 10 – Gráfico de barreira de torção para o PPS com 5 anéis (Figura 4. 7) girando-se o anel 1.

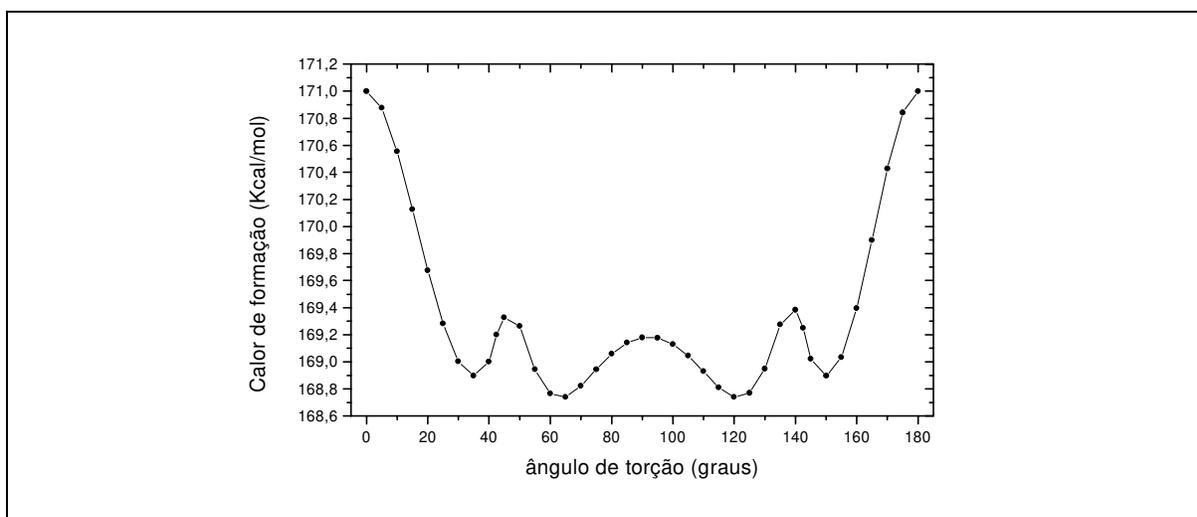


Figura 4. 11 – Gráfico de barreira de torção para o PPS com 5 anéis (Figura 4. 7) girando-se o anel 2.

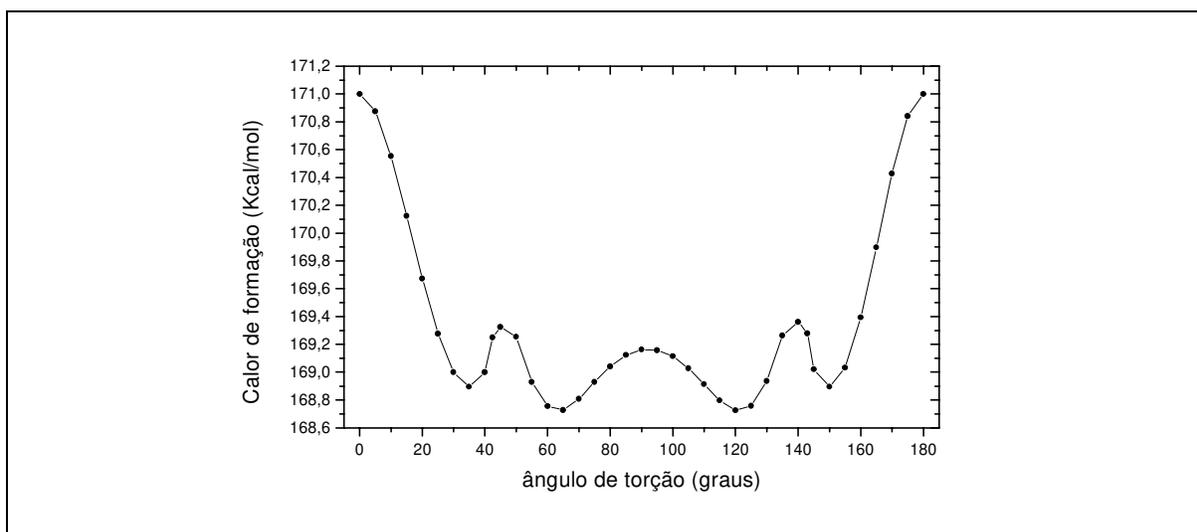


Figura 4. 12 – Gráfico de barreira de torção para o PPS com 5 anéis (Figura 4. 7) girando-se o anel 3.

Baseando-se nestes resultados de barreiras de torção construímos moléculas de PPS contendo de 3 até 8 anéis seguindo a mesma conformação de menor energia obtida através da busca conformacional (trímero da Figura 4. 6) e fizemos otimização de geometria via PM3, utilizando novamente o pacote computacional MOPAC ². As geometrias obtidas para as moléculas contendo 5 e 7 anéis são mostradas na Figura 4. 13 abaixo. Como podemos observar, manteve-se a tendência dessas moléculas apresentarem a conformação similar à obtida com o trímero (Figura 4. 6) sendo mais claro isto para moléculas com poucos anéis como no caso com 4 e 5 anéis. Para as moléculas com mais anéis, as mesmas vão apresentando novas conformações como podemos observar na Figura 4. 13.

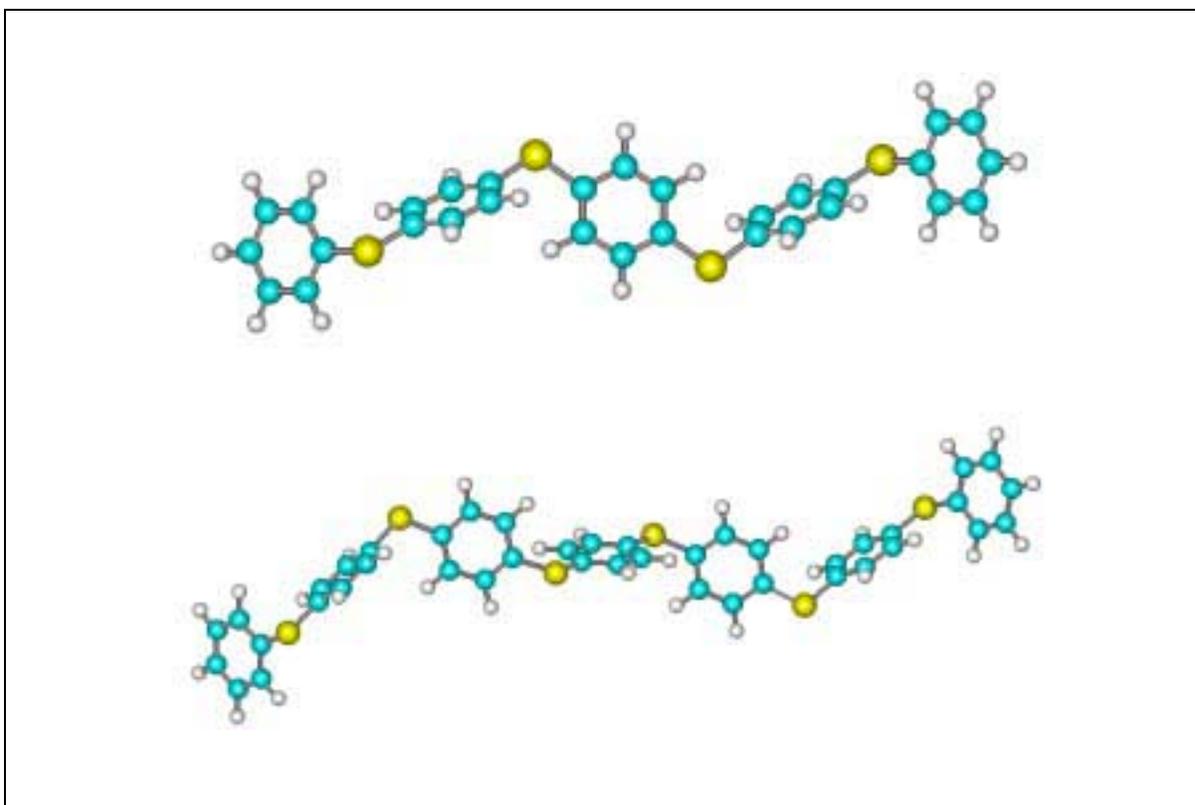


Figura 4. 13 – Nesta figura apresentamos as conformações obtidas após otimização de geometria, descrita no texto acima, para as moléculas do PPS com 5 e 7 anéis.

Os gráficos das figuras 4.14, (a), (b) e (c) relacionam o calor de formação, calor de formação dividido pelo número de átomos pesados e potencial de ionização ou energia de ionização contra o número de átomos para as moléculas descritas anteriormente. Como podemos observar o gráfico da figura 4.14(a) tem um comportamento linear o que era

esperado, uma vez que adicionando átomos pesados há uma aditividade no calor de formação. Já ambos os gráficos das figuras 4.14(b) e 4.14(c) têm respectivamente um comportamento assintótico tendendo para um dado valor conforme se aumenta o número de átomos pesados da molécula. Esse comportamento é um bom indicador de boa convergência nos cálculos de otimização de geometria.

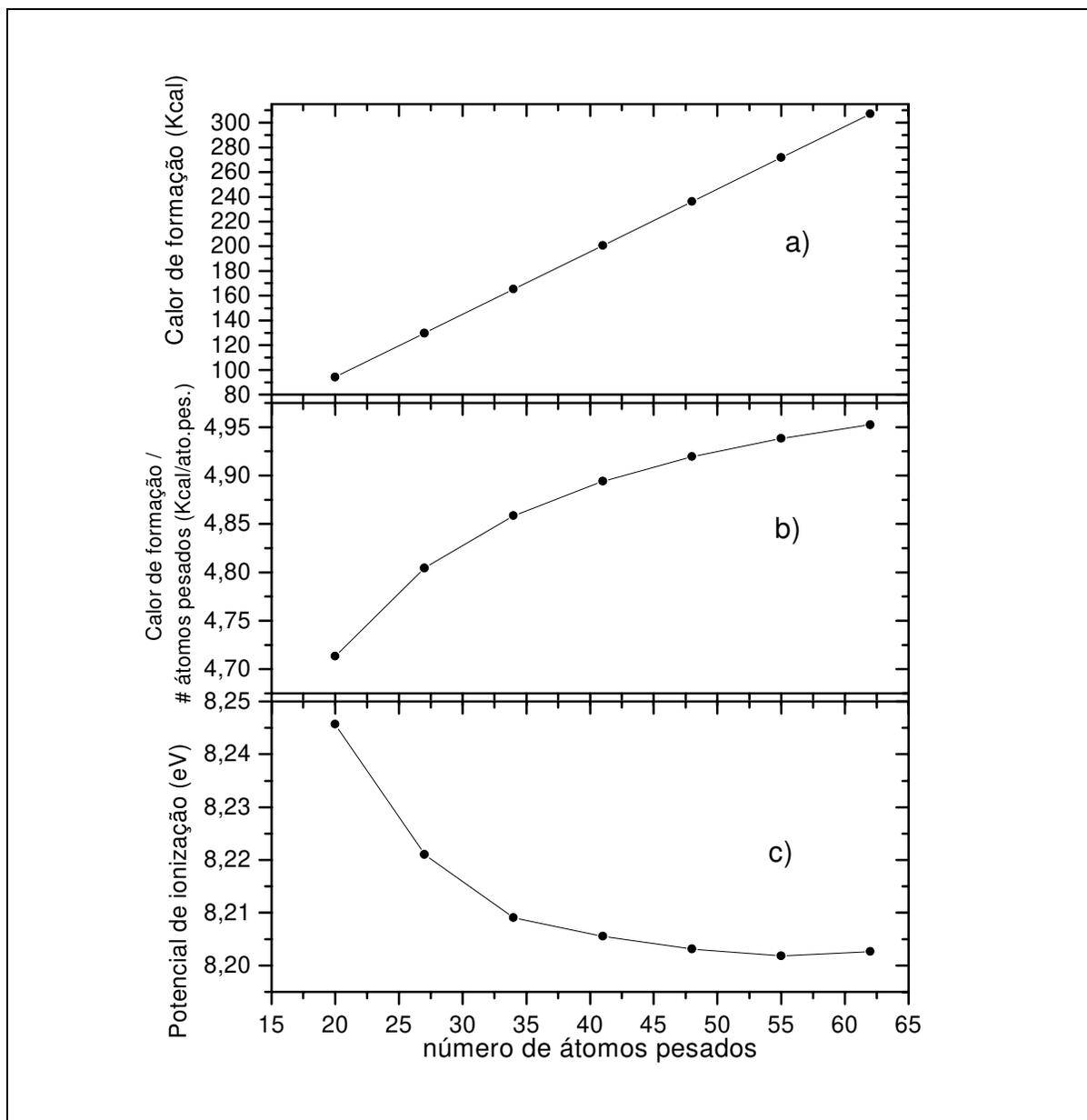


Figura 4. 14 – (a) gráfico do calor de formação contra número de átomos pesados, (b) calor de formação dividido pelo número de átomos pesados contra o número de átomos pesados, (c) potencial de ionização ou energia de ionização contra o número de átomos pesados.

4.2 – Estudo da estabilidade estrutural para o PPSA.

4.2.1 – Busca Conformacional

Com a finalidade de encontrarmos a conformação de menor energia do PPSA em sua forma neutra, para posteriormente compararmos com a sua forma carregada, iniciamos uma busca conformacional, utilizando-se do método semi-empírico PM3 ¹. Fizemos cálculos de otimização de geometria para todos os conformeros gerados utilizando-se dos pacotes computacionais MOPAC ², e do programa desenvolvido no nosso grupo – Chem2Pac ³ com a finalidade de otimizar as tarefas como busca conformacional, cálculos de barreira de torção e outras.

Inicialmente, fizemos várias otimizações de geometria da molécula S-NH (Figura 4. 15) utilizando o método semi-empírico PM3, e verificamos que as ligações 7-4 (Figura 4. 15) entre os átomos de nitrogênio (em azul escuro) e o carbono do anel benzeno central, e 1-14 entre o enxofre (em amarelo) e o átomo de carbono do anel de benzeno central se mantinham no plano do anel benzeno central, saindo deste plano de referência as ligações 7-8 e 14-15 juntamente com os anéis benzeno das pontas. Com base nesta informação, fizemos uma busca conformacional para o molécula da Figura 4. 15 girando as ligações 7-8 em torno da ligação 7-4 e 14-15 em torno da ligação 1-14, juntamente com os respectivos anéis benzeno da ponta. Armazenando os dados como o calor de formação em Kcal em função do ângulo de torção entre os anéis girados, construímos a superfície de energia representada na Figura 4. 16 abaixo.

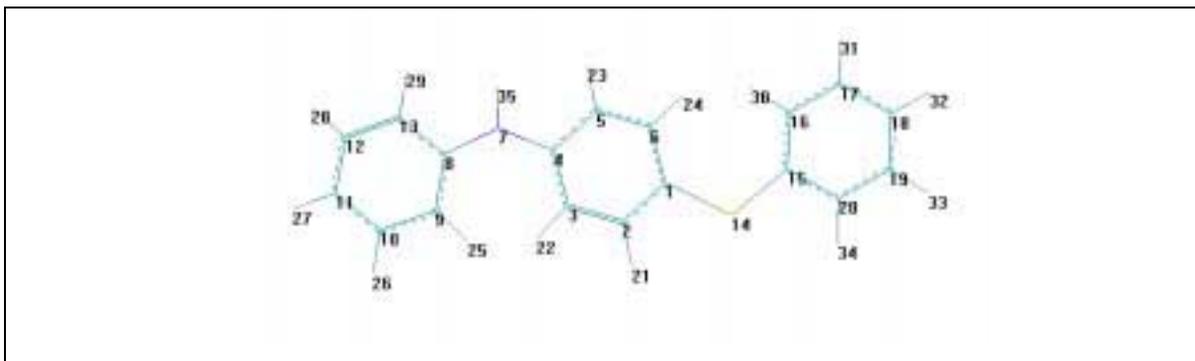


Figura 4. 15 – Molécula S-NH o qual fizemos busca conformacional

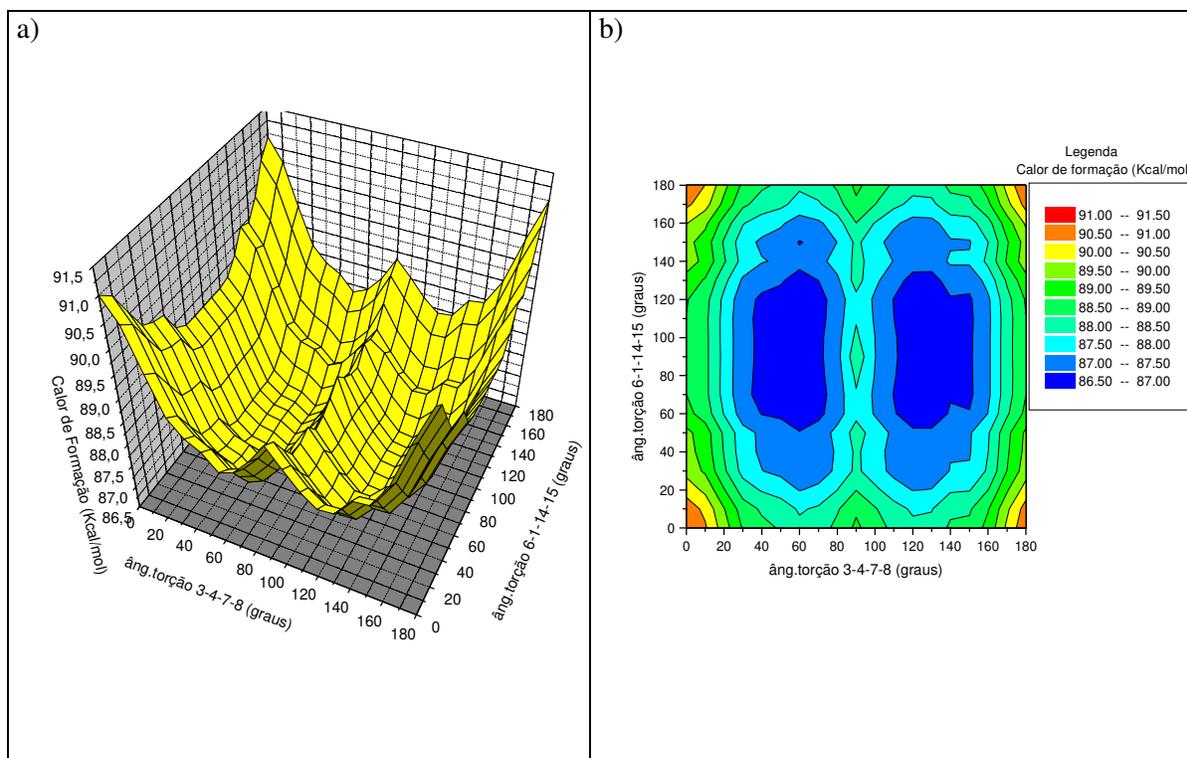


Figura 4. 16 – (a) Superfície de energia para a busca conformacional referente a molécula S-NH da Figura 4. 15. (b) Gráfico de curva de níveis referente a superfície de energia da Figura 4. 16 (a).

Com a busca conformacional obtivemos o conformero de menor energia com os respectivos valores dos ângulos de torção 3-4-7-8: 60° e 6-1-14-15: 70° e calor de formação de 86,5715 Kcal. Observando a Figura 4. 16 vemos que há um vale expressivo no intervalo de energias compreendido entre 86,5 a 87,0 Kcal, ou seja, uma barreira de torção de apenas 0,5 Kcal o que permite que o ângulo de torção 3-4-7-8 (vide Figura 4. 15) varie entre 55° à 65° e o ângulo de torção 6-1-14-15 (vide Figura 4. 15) varie de 60° a 120° para o conformero de menor energia obtido. Devido a este fato, fizemos várias otimizações de geometria do conformero de menor energia obtido através da busca conformacional, para obtermos o conformero com menor calor de formação, e encontramos o conformero com poucas variações de geometria do anterior (vide Figura 4. 17) porém com calor de formação menor: 85,9478 Kcal.

Uma vez obtido o conformero de menor energia para a molécula contendo 3 anéis benzeno (S-NH), fizemos cálculos de barreira de torção para o estudo de moléculas do PPSA com maior número de anéis benzeno, com a finalidade de se verificar se esta

geometria se mantinha, conforme adicionamos mais anéis benzeno, sempre intercalados com ligações de enxofre ou nitrogênios alternados.

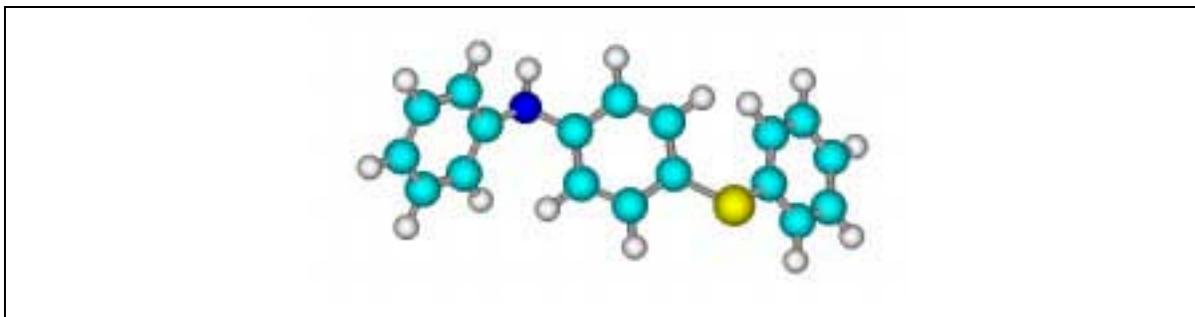


Figura 4. 17 – Confórmero de menor energia obtido para a molécula S-NH

Inicialmente analisamos as moléculas com quatro anéis benzeno do PPSA – NH-S-NH e S-NH-S (Figura 4. 18). Giramos o anel 1 da molécula NH-S-NH, junto com a ligação 4-7, em torno da ligação 7-8, mantendo as demais ligações no plano, e fizemos otimização de geometria utilizando o método semi-empírico PM3¹ para cada confórmero gerado. Na Figura 4. 19 apresentamos a curva de torção obtida (curva em preto), o qual relacionamos o ângulo de torção (em graus) e o calor de formação de cada confórmero após otimização de geometria. Conforme podemos observar, os pontos de mínimo global estão em torno dos ângulos de torção de 65° e 120° e entre eles uma barreira de 0,5 Kcal. Entre esses pontos e a conformação planar, ou seja, aos confórmeros com ângulos de torção de 0°, há uma barreira de torção de aproximadamente 3 Kcal.

Em seguida, utilizando a mesma metodologia anterior, giramos o anel 2 da molécula NH-S-NH (Figura 4. 18) em torno das ligações 7-8 e 11-14 mantendo o restante da molécula no plano. O resultado do cálculo de barreira de torção para o anel 2 é apresentado na Figura 4. 19 (curva em vermelho) abaixo. Conforme podemos observar, a curva é similar à obtida para o anel 1, com a exceção que a barreira de torção entre os pontos de mínimo (65° e 125°) é de aproximadamente 0,7 Kcal e entre os pontos de mínimo e conformação planar é de 4,2 Kcal, ou seja, há uma maior estabilidade estrutural para os anéis benzeno do centro do que os da extremidade da molécula.

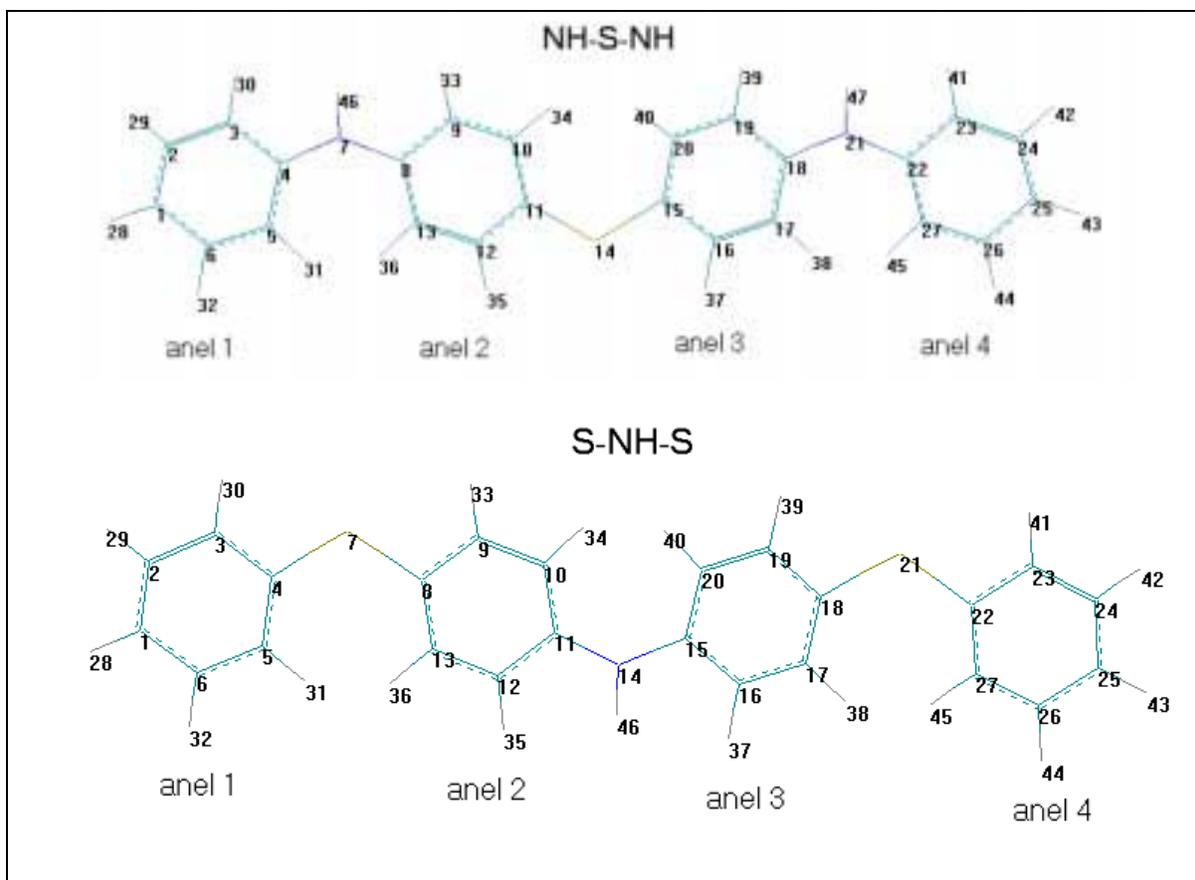


Figura 4. 18 – Apresentação esquemática dos conforméros utilizados para os cálculos de barreira de torção

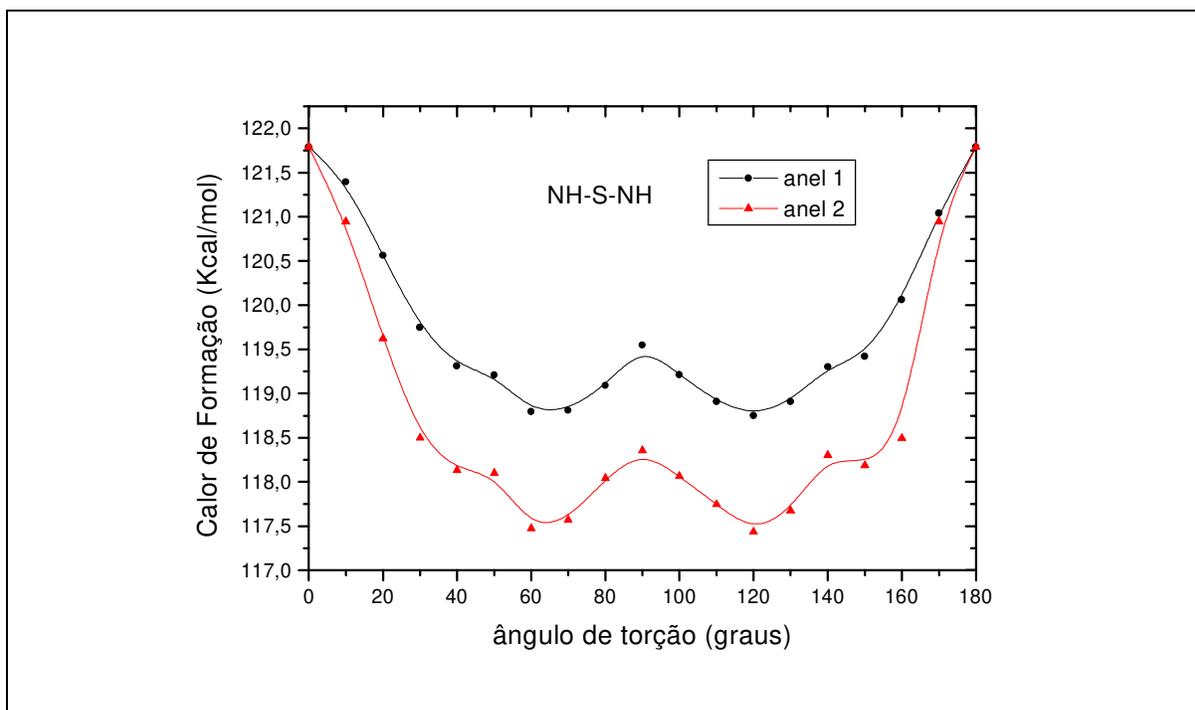


Figura 4. 19 – Gráfico de barreiras de torção para a molécula NH-S-NH.

O mesmo procedimento foi repetido para a molécula S-NH-S (Figura 4. 18) . Os resultados do cálculo de barreiras de torção são apresentados na Figura 4. 20. Como podemos observar, a curva da barreira de torção referente ao anel 1 (curva em preto), apresenta um vale em energia que se estende de 60° a 120°, o que confere uma instabilidade, podendo este anel variar o ângulo de torção entre estes dois limites sem custo energético, permitindo uma variedade de conformações possíveis com pequenas diferenças entre calor de formação. Esta característica se repete para moléculas maiores no qual as extremidades são compostas por ligações de enxofre com os anéis tipo benzeno. Observando a curva de barreira de torção referente ao anel 2 da molécula S-NH-S (curva em vermelho da Figura 4. 20), vemos que a mesma é similar em aspecto as demais curvas obtidas para a molécula NH-S-NH (Figura 4. 19), apresentando pontos de mínimo global para os ângulos de torção 60 ° e 120°, e entre eles uma barreira de torção de 1,1 Kcal, maior do que a obtida para o anel 2 da molécula NH-S-NH. A barreira de torção entre os pontos de mínimo e a conformação planar é de aproximadamente 4,2 Kcal, a mesma obtida para a molécula NH-S-NH. Novamente, através destes cálculos de barreira de torção podemos concluir que os anéis da extremidade são relativamente instáveis podendo variar o ângulo de torção devido a pequena barreira em energia. Os anéis do centro da molécula apresentam maior estabilidade estrutural, tendendo a manter o ângulo de torção de 60° ou 120° entre anéis benzenóides sucessivos, independentemente se a ligação entre esses anéis for de enxofre ou nitrogênio. Verificamos através de cálculos de barreira de torção que estes resultados se mantêm para moléculas contendo maiores números de anéis tipo benzeno, ou seja, há uma tendência das moléculas maiores manterem a conformação obtida para a molécula referente a Figura 4. 17.

Baseando-se nestes resultados de barreira de torção, construímos moléculas de PPSA contendo de 3 até 9 anéis seguindo a mesma conformação de menor energia obtida através da busca conformacional (Figura 4. 17) e fizemos otimização de geometria via PM3, utilizando novamente o pacote computacional MOPAC ². As geometrias obtidas para as moléculas de PPSA contendo 5 e 7 anéis são mostradas na Figura 4. 21 abaixo. Como podemos observar, manteve-se a tendência dessas moléculas apresentarem a conformação similar à obtida com a molécula da Figura 4. 17 sendo mais claro esta característica para moléculas com poucos anéis, e a partir de 8 anéis, as mesmas vão apresentando novas

conformações, com ligeiras modificações dos ângulos diedrais entre os anéis centrais, dando um aspecto das moléculas estarem ligeiramente torcidas.

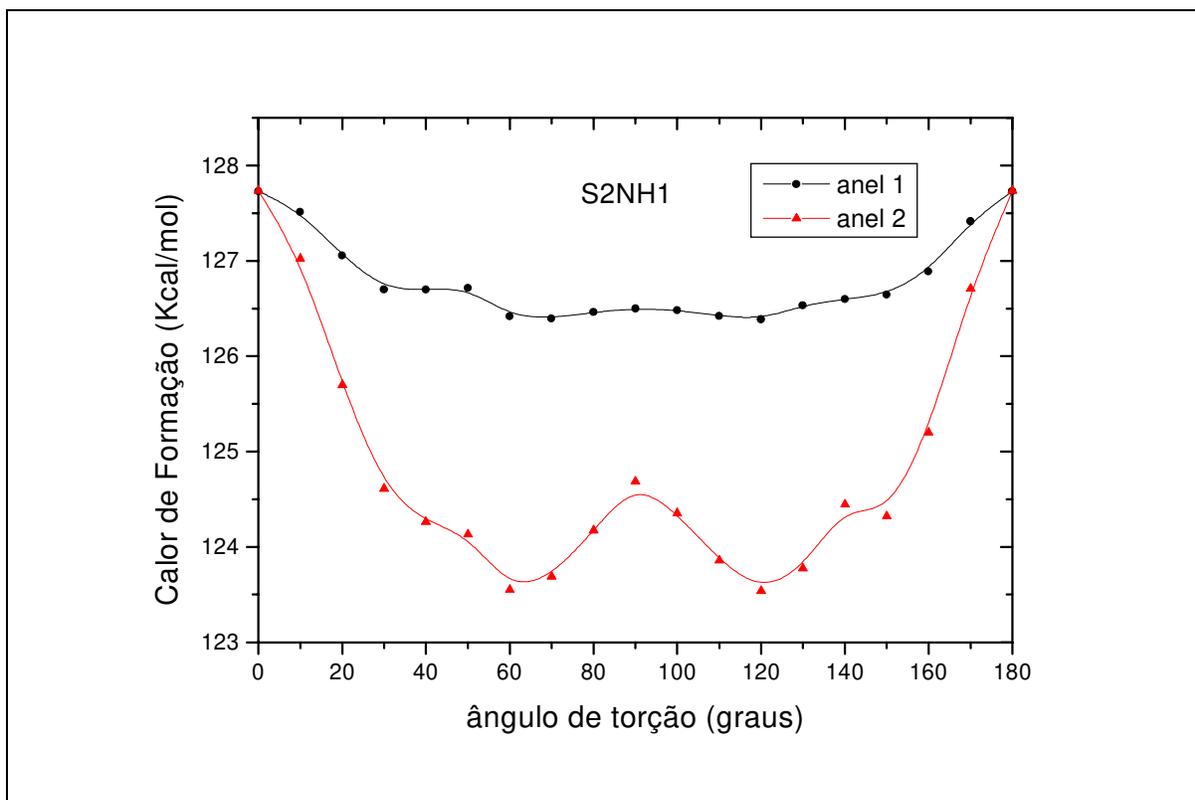


Figura 4. 20 – Gráfico de barreiras de torção para a molécula S-NH-S.

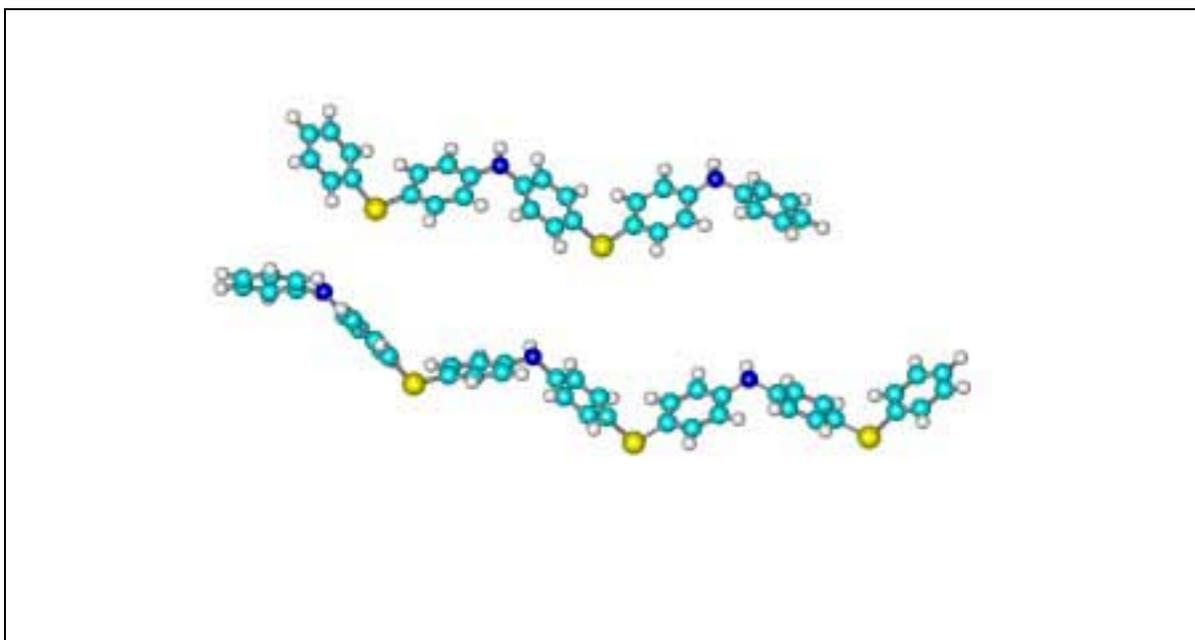


Figura 4. 21 – Conformações obtidas após otimização de geometria para moléculas de PPSA contendo 5 e 7 anéis benzênicos.

Com a finalidade de verificar se as otimizações de geometrias para os sistemas neutros descritos acima apresentam boa convergência, fizemos alguns testes com alguns parâmetros obtidos nos cálculos semi-empíricos o qual relacionamos nos gráficos da Figura 4. 22 abaixo. O gráfico da Figura 4. 22(a) relaciona o calor de formação contra o número de átomos pesados. Conforme podemos observar, para todos os três casos analisados ($S < NH$, $S = NH$ e $S > NH$) obtivemos um comportamento linear, o que já era esperado uma vez que ao adicionarmos átomos pesados nas respectivas moléculas há uma aditividade no calor de formação. Para os gráficos da Figura 4. 22(b) e Figura 4. 22(c) ambas tem um comportamento assintótico, tendendo para um dado valor conforme aumenta-se o número de átomos pesados. Esse comportamento é um bom indicador de boa convergência nos cálculos de otimização de geometria.

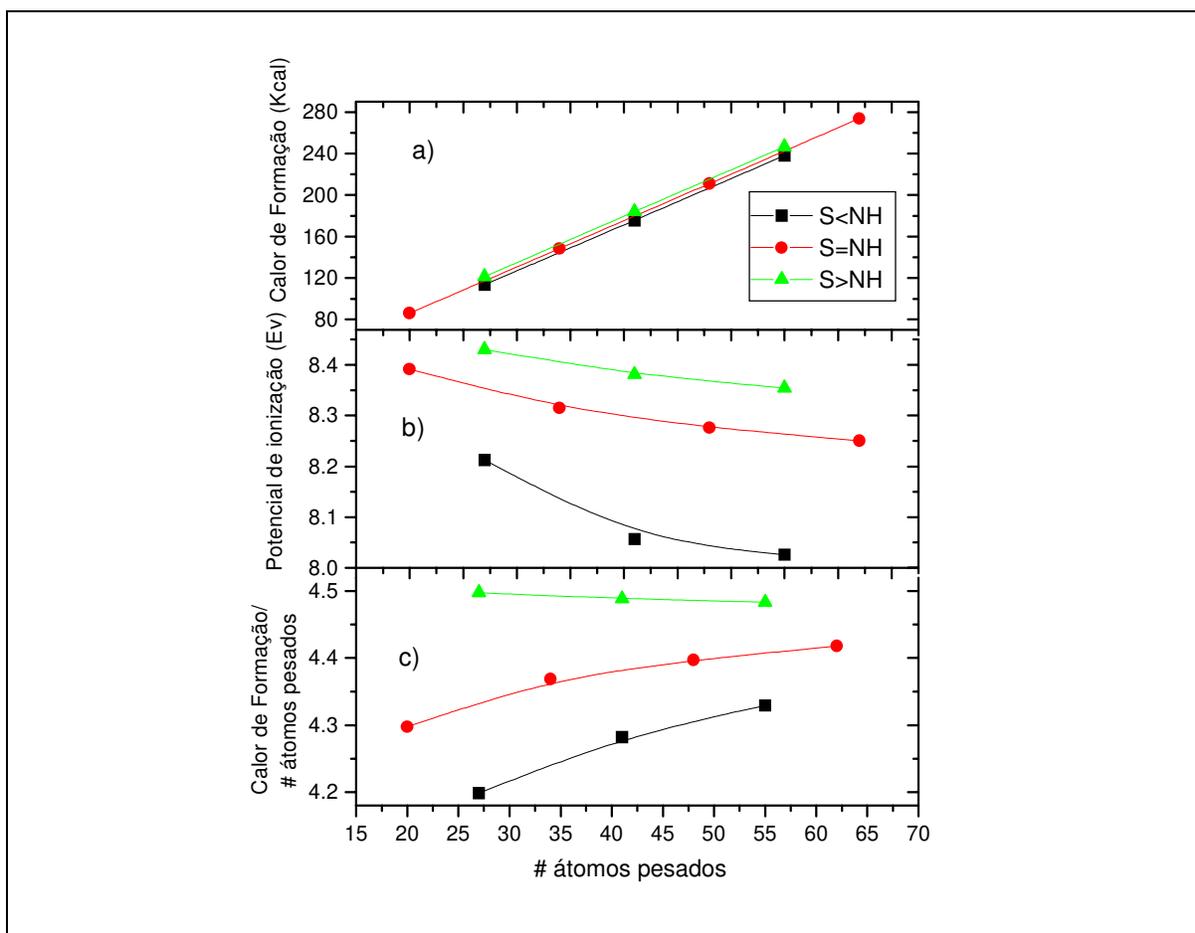


Figura 4. 22 – Gráficos relacionando em (a) o calor de formação, em (b) o potencial de ionização e em (c) o calor de formação dividido pelo número de átomos pesados contra o número de átomos pesados para as moléculas contendo menor número de átomos de enxofre que de nitrogênio, mesmo número de átomos de enxofre e de nitrogênio e maior número de átomos de enxofre que de nitrogênio.

4.3 – Determinação da geometria dos defeitos conformacionais (polaron e bipolaron) no PPS e no PPSA.

4.3.1 - Introdução

A descoberta da alta condutividade elétrica no poliacetileno dopado a aproximadamente duas décadas atrás, e subsequentemente em um grande número de polímeros conjugados dopados, tem estimulado uma grande quantidade de trabalhos com o objetivo de se entender as propriedades eletrônicas e de transporte em polímeros condutores orgânicos.

Sabe-se que após o *doping* (processo de oxidação ou redução) ou fotoexcitação, as cargas que aparecem na cadeia polimérica, são armazenadas em defeitos localizados via um rearranjo local das ligações químicas na vizinhança da carga. Dependendo do tipo do polímero ou da concentração de dopantes esses defeitos conformacionais podem ser solitons, polarons ou bipolarons, conforme descrevemos no capítulo 1 (seção 1.2.2). A criação desses defeitos modifica de forma significativa as propriedades eletrônicas do polímero, que podem ser observadas através de medidas de absorção óptica. Estes defeitos estão também ativamente envolvidos nas propriedades de transporte. Entretanto, o mecanismo de transporte neste caso ainda não está completamente entendido. Eles parecem agir como portadores de cargas e/ou como a origem de estados eletrônicos o qual elétrons condutores podem conduzir através do mecanismo de *hopping*.⁴

Na seção seguinte apresentamos os resultados do estudo da geometria e da extensão desses defeitos conformacionais no PPS e no PPSA para posteriormente fazermos um estudo de como os mesmos afetam as propriedades eletrônicas desses materiais e dos copolímeros de polianilina com o polifenilenosulfeto.

4.3.2 – Determinação da geometria dos defeitos conformacionais (polaron e bipolaron) no PPS.

Utilizando o pacote computacional MOPAC ² e o método semi-empírico PM3 ¹, analisamos os sistemas carregados – polaron (cátion e ânion) e bipolaron (dicátion e diânion) para o PPS contendo de 3 até 8 anéis benzeno, com a finalidade de determinar a geometria desses defeitos conformacionais e sua extensão na cadeia polimérica. Utilizamos o método semi-empírico PM3 devido o mesmo estar mais ajustado à descrição de geometria se comparado com outros métodos semi-empíricos (como por exemplo, o AM1, MNDO).⁵ O motivo de termos utilizado o método semi-empírico é que cálculos ab initio se tornam impraticáveis para moléculas com mais de 3 anéis benzeno e especialmente para sistemas carregados.

Nós tomamos como ponto de partida moléculas do PPS neutras otimizadas via PM3 com as seguintes geometrias : plana; com a configuração do trímero (Figura 4. 23) seguindo esta geometria conforme adicionávamos mais anéis benzeno e impondo simetria – neste caso simetria de inversão, e as geometrias das moléculas do PPS neutro de 3 até 8 anéis os quais obtivemos menor calor de formação, ou seja, são as moléculas descritas na seção de busca conformacional para o PPS no relatório científico anterior. Para ambos os casos, adicionamos carga no sistema (polaron +1 e -1 – cátion e ânion respectivamente e bipolaron +2 e -2 – dicátion e diânion respectivamente) e fizemos otimização de geometria considerando todos os parâmetros livres (comprimento de ligação, ângulos internos e ângulos diedrais). Em seguida, para cada conjunto de moléculas carregadas, separamos aquelas com menor calor de formação. A maioria delas foram aquelas o qual partimos com a geometria neutra com o menor calor de formação.

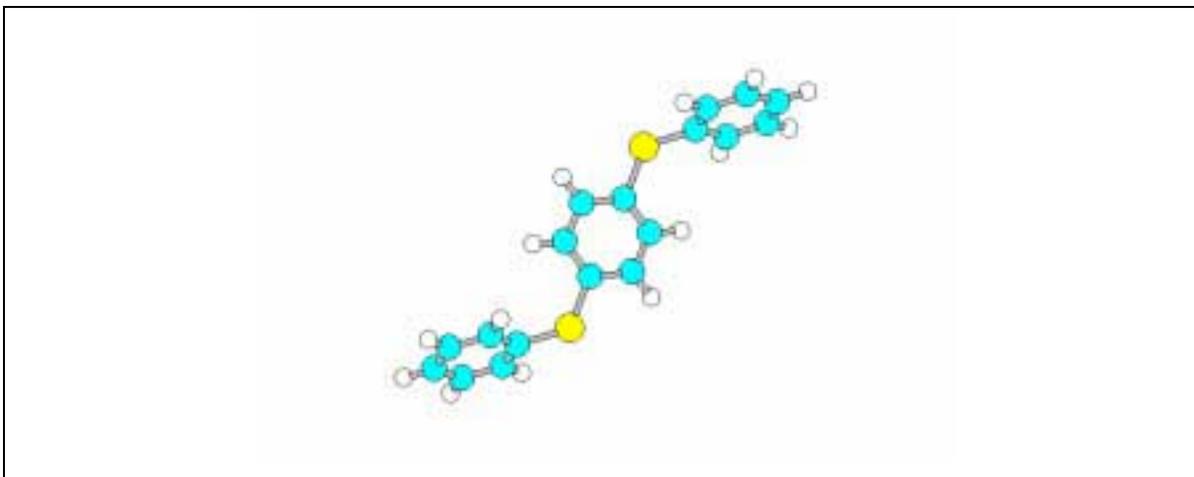


Figura 4. 23 – Geometria do trímero de menor energia obtido através de busca conformacional

Com a finalidade de verificar se as otimizações de geometrias para os sistemas carregados apresentam boa convergência, fizemos alguns testes com alguns parâmetros obtidos nos cálculos semi-empíricos o qual relacionamos nos gráficos da Figura 4. 24. Na Figura 4. 24 (a) vemos que o gráfico apresenta um comportamento linear o que era de se esperar uma vez que adicionamos átomos pesados devendo-se apresentar este caráter de aditividade no calor de formação. Na Figura 4. 24 (b), as curvas apresentam um comportamento assintótico que nos indica que obtivemos uma boa convergência conforme o aumento das estruturas. Estes comportamentos indicam uma boa convergência nos cálculos de otimização de geometria.

Na Figura 4. 25 apresentamos uma representação esquemática das moléculas do PPS contendo número ímpar de anéis benzeno (Figura 4. 25 (a)) e número par (Figura 4. 25 (b)) com os respectivos índices dos sítios atômicos. Esse esquema de numeração será seguido até o final desta seção, e em toda figura o qual mencionamos o índice do sítio, a numeração seguirá esta convenção.

Como ilustração da convenção adotada para a numeração dos sítios atômicos da molécula, citamos um exemplo a seguir:

- molécula com 5 anéis – a numeração inicia-se com o sítio do carbono 8 e termina com o sítio do carbono 41, ou seja, sempre adicionando-se 2 anéis a cada extremidade da configuração mínima (tanto para moléculas com número par ou ímpar de anéis benzeno).

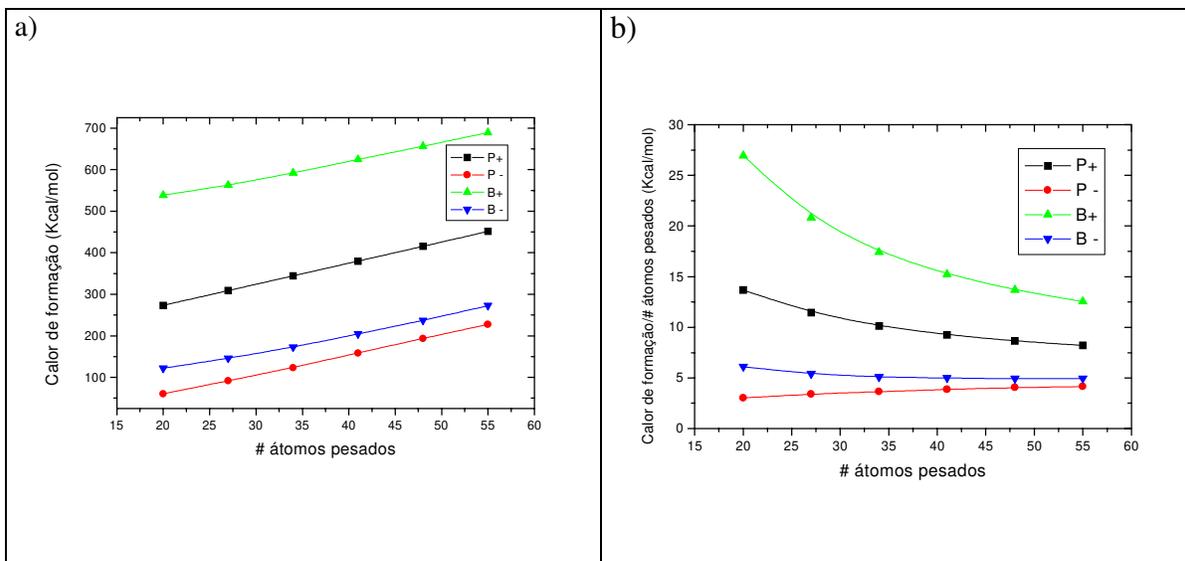


Figura 4. 24 – Gráfico relacionando o calor de formação contra o número de átomos pesados em (a) e o calor de formação dividido pelo número de átomos pesados contra o número de átomos pesados em (b).

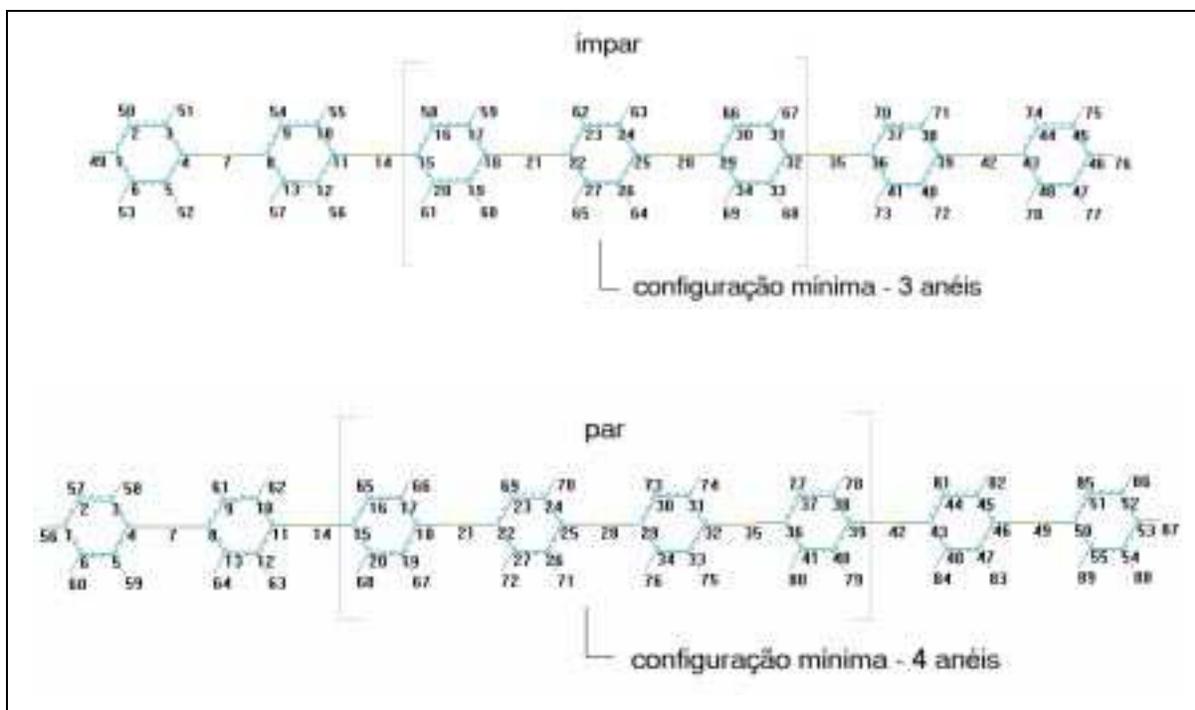


Figura 4. 25 – Representação esquemática das moléculas do PPS contendo número ímpar e par de anéis benzene com a respectiva convenção adotada para a numeração dos sítios da molécula. Em azul estão representadas as ligações C-C, em amarelo S-C e em cinza as ligações C-H.

A seguir apresentamos os resultados de nossos cálculos para os sistemas carregados para as moléculas do PPS.

4.3.2.1 - Pólaron – cátion (carga +1)

Na Figura 4. 26 nós mostramos a diferença de comprimento de ligação entre o sistema carregado e o sistema neutro dado conforme a equação 1 abaixo, para moléculas do PPS contendo de 3 a 8 anéis benzeno:

$$\Delta r = r(\text{sist.carregado}) - r(\text{sist.neutro}) \quad (4.1)$$

No eixo horizontal dos gráficos da Figura 4. 26, os índices dos sítios seguem a convenção adotada na Figura 4. 25, como já dissemos anteriormente, porém devem ser interpretados da seguinte maneira: o átomo 1 não está ligado – comprimento de ligação é zero. O índice do sítio 2 significa o comprimento de ligação 2-1, o 3 a ligação 3-2 e assim sucessivamente, com exceção para os átomos de enxofre que seguem o seguinte raciocínio: o índice do sítio 7 significa o comprimento da ligação 7-4 (veja Figura 4. 25), sempre indicando a ligação entre o átomo com o mesmo número do sítio e seu anterior. Nós seguimos esta convenção também nas demais seções para a descrição das geometrias dos demais defeitos conformacionais.

Conforme podemos observar na Figura 4. 26, o efeito da retirada de um elétron nas cadeias do PPS, faz com que diminua o comprimento de ligação entre os enxofres e os carbonos dos anéis mais ao centro da molécula, sendo que estes passam a apresentar uma alteração de caráter benzenóide para quinóide. A maior variação no comprimento de ligação entre S-C foi de 4% e a menor da ordem de 2,3% sendo que as demais variações são desprezíveis, o que nos indica que o defeito conformacional tem pequena extensão na cadeia polimérica. Através da Figura 4. 26 podemos notar que em ambos os casos – moléculas com números pares e ímpares de anéis benzeno – conforme aumenta o número de anéis diminui o efeito da carga nos anéis da extremidade, pois os mesmos não apresentam variação no comprimento de ligação. Com base neste fato podemos concluir que o defeito conformacional para o polaron (cátion) se estende por 2 anéis de benzeno.

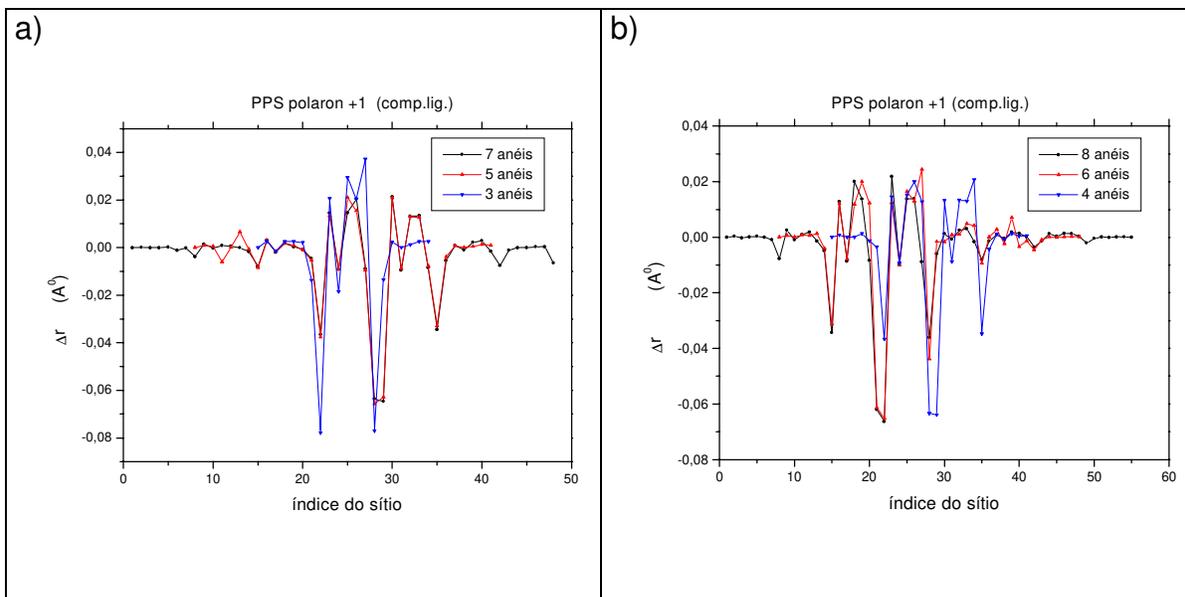


Figura 4. 26 – Diferença de comprimento de ligação entre os sistemas carregados (polaron +1) e os sistemas neutros para o PPS.

Na Figura 4. 27 apresentamos os excessos de carga para os sistemas carregados do PPS (polaron –cátion) relativo aos sistemas neutros do PPS.

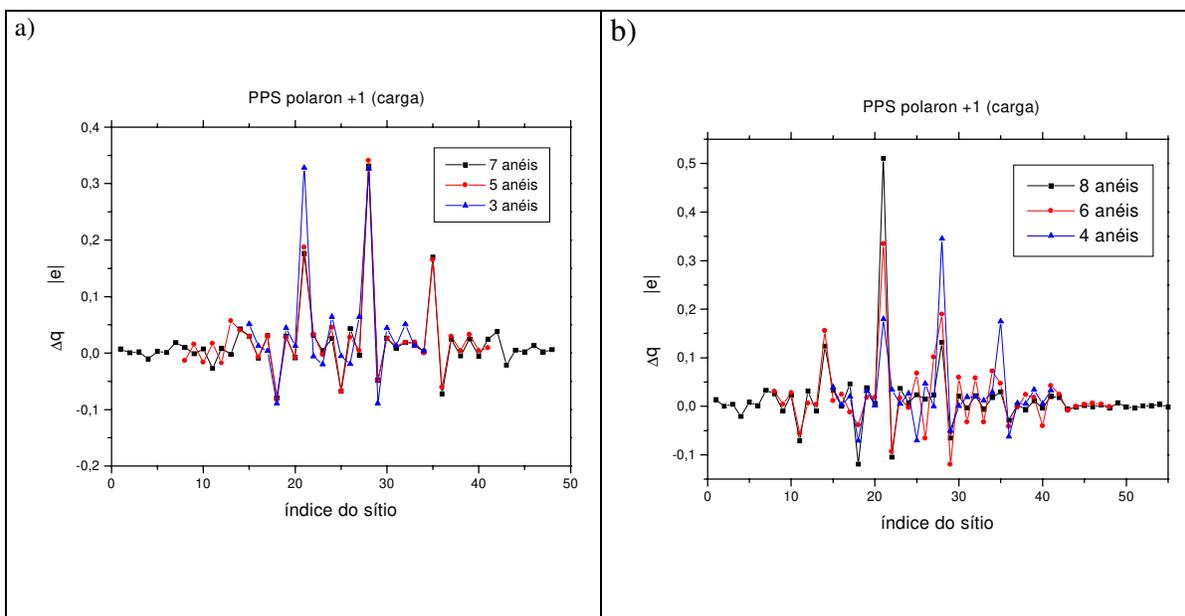


Figura 4. 27 – Excesso de carga para o polaron (cátion) para os sistemas carregados do PPS relativo aos sistemas neutros do PPS.

O excesso de carga é dado pela seguinte expressão:

$$\Delta q = q(\text{sist. carregado}) - q(\text{sist. neutro}) \quad (4.2)$$

onde $q(\text{sist. carregado})$ e $q(\text{sist. neutro})$ representam respectivamente o excesso de carga no sistema carregado e no sistema neutro em unidades da carga fundamental do elétron.

Como podemos observar através da Figura 4. 27, os excessos de carga se concentram essencialmente nos sítios de enxofre (sítios de números múltiplos de 7 – vide Figura 4. 25). Conforme se aumenta o número de anéis benzeno, vemos que o excesso de carga se concentra essencialmente no sítio 28 (enxofre) para as moléculas com número ímpar de anéis e no sítio 21 para as com número par de anéis. Para ambos os casos, podemos observar que a carga se concentra na parte central da molécula, e à medida que se aumenta o número de anéis não há influência sobre os anéis das extremidades. Isto já pode ser observado a partir de 5 anéis. Além disso, o excesso de cargas se concentra numa extensão de 2 anéis ao longo das cadeias estudadas.

Na Figura 4. 28 apresentamos uma representação esquemática e uma visualização em 3D da geometria do defeito conformacional tipo polaron (cátion) . Na região onde o polaron se localiza na cadeia, os anéis quinóides estão praticamente no plano, com ângulo de torção de aproximadamente 13° , e o restante da molécula segue a conformação de menor energia para o sistema neutro, conforme mostramos na seção de busca conformacional para o PPS, ou seja, saindo do plano com ângulos de torção de 60° . As características da redução do comprimento de ligação entre S-C e da localização da carga sobre os sítios de enxofre concordam com os resultados experimentais apresentados por J. Tsukamoto e S.Fukuda.⁶

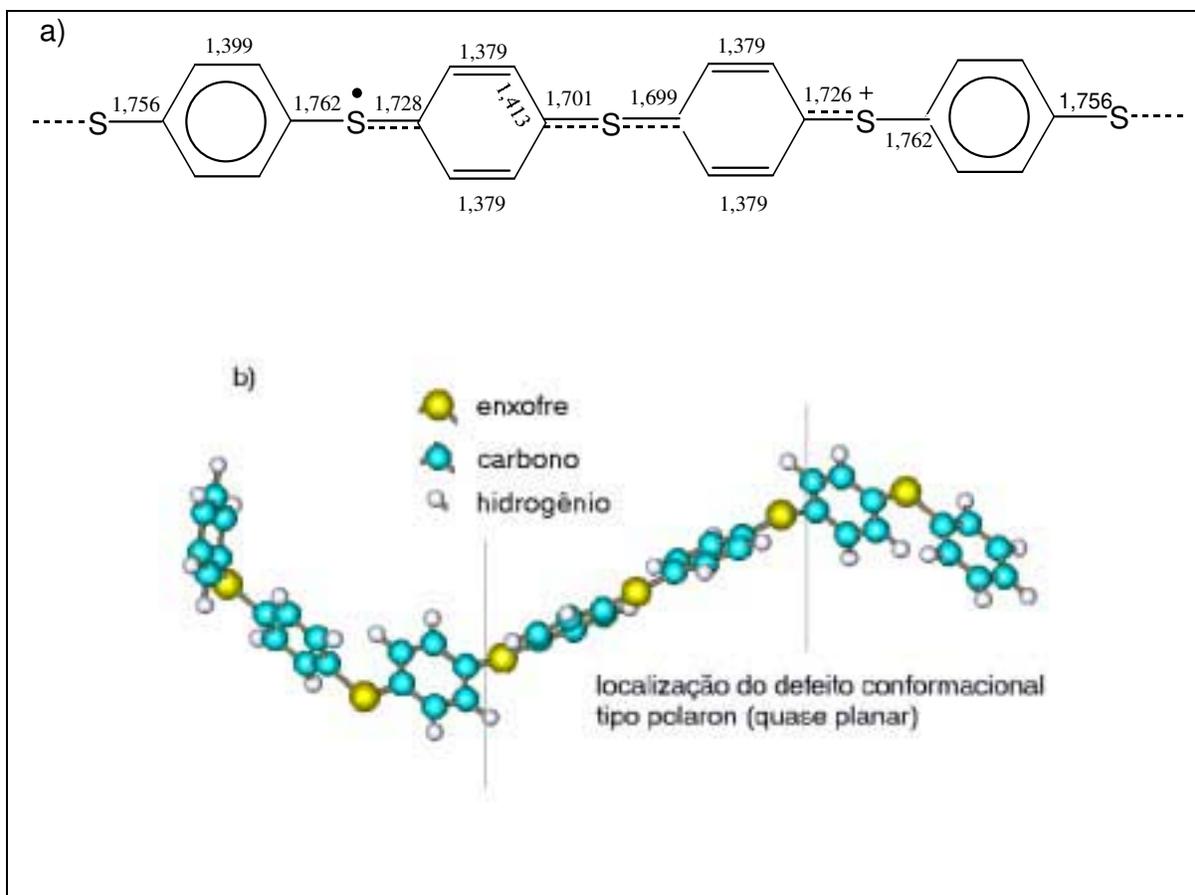


Figura 4. 28 – Representação esquemática em a) e tridimensional em b) da geometria do defeito conformacional tipo polaron (cation – carga +1) no PPS.

4.3.2.2 - Bipolaron – dicátion (carga +2)

Nesta seção nós utilizamos a mesma metodologia descrita na seção anterior para descrevermos a geometria do bipolaron dicátion. Na Figura 4. 29 apresentamos as diferenças de comprimento de ligação entre as estruturas carregadas e as neutras do PPS, conforme a equação (4.1) descrita anteriormente. Conforme podemos observar para as moléculas com número ímpar de anéis benzeno, para aquelas com 3 e 5 anéis houve uma significativa redução do comprimento de ligação entre enxofre e carbono dos sítios 21 e 28, região central da molécula, e para aquela com 7 anéis um fato interessante acontece: a maior redução do comprimento de ligação entre enxofre e carbono ocorre para os sítios 14 e 35. Este efeito também ocorre para as moléculas com número par de anéis benzeno, ou seja, conforme aumenta-se o número de anéis, o defeito que antes estava localizado na parte

central da molécula parece migrar para as extremidades. Isto pode ser explicado devido às forças de repulsão coulumbiana entre cargas de mesmo sinal. Notamos também que os anéis sofrem alteração de caráter benzenóide para quinóide, sendo mais visível esta característica para aqueles anéis adjacentes às ligações enxofre – carbono que sofreram maior redução em seus comprimentos de ligação. Para o caso da molécula com 8 anéis são o segundo e o penúltimo que apresentam o caráter quinóide mais expressivo. Os anéis das extremidades não sofreram alteração, sempre apresentando o caráter benzenóide. Com base neste resultado podemos concluir que o defeito conformacional tipo bipolaron dicátion (carga +2) parece se estender por 6 anéis para as moléculas com número par de anéis benzeno e 5 anéis para aquelas com número ímpar de anéis benzeno.

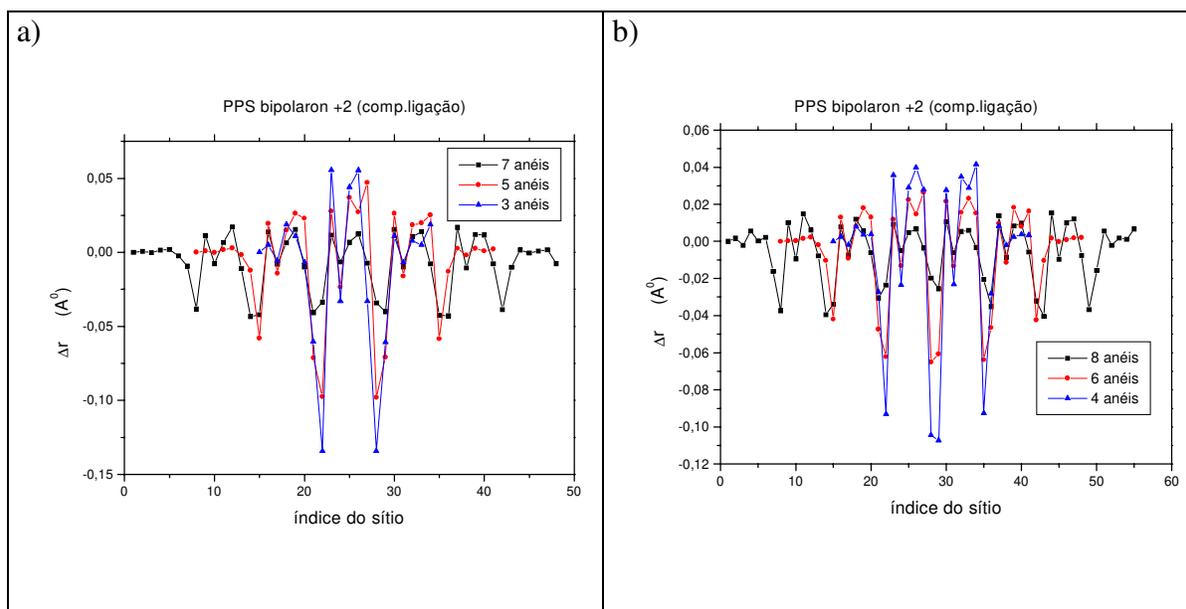


Figura 4. 29 – Diferença de comprimento de ligação entre os sistemas carregados (bipolaron +2) e os sistemas neutros do PPS.

Na Figura 4. 30 apresentamos os excessos de carga para os sistemas carregados do PPS (bipolaron – dicátion) relativo aos sistemas neutros do PPS.

Conforme podemos observar na Figura 4. 30, novamente o excesso de carga se concentra nos sítios dos enxofres. Para as estruturas com poucos anéis (de 3 até 6 anéis benzeno) estes excessos de carga se concentram nos sítios de enxofre da região central da

molécula, e conforme aumentamos o número de anéis, a carga tende a se concentrar sobre os sítios de enxofre adjacentes ao segundo e antepenúltimo anéis benzeno, diminuindo significativamente esta concentração nos sítios de enxofre adjacentes aos anéis da extremidade. Este efeito de separação deste excesso de cargas deve-se ao fato das cargas se repelirem devido à interação coulumbiana. Desta forma, vemos que os anéis da extremidade não são afetados, o que nos indica que a extensão do defeito conformacional atingiu uma aparente convergência, em concordância com nossas análises baseadas nas diferenças de comprimentos de ligação entre os sistemas carregados e neutros descritas acima. Para nos certificarmos que a extensão do defeito conformacional atingiu a convergência, seria necessário fazer cálculos de otimização de geometria para estruturas com mais anéis, o que é praticamente impraticável devido ao nosso limite de capacidade computacional.

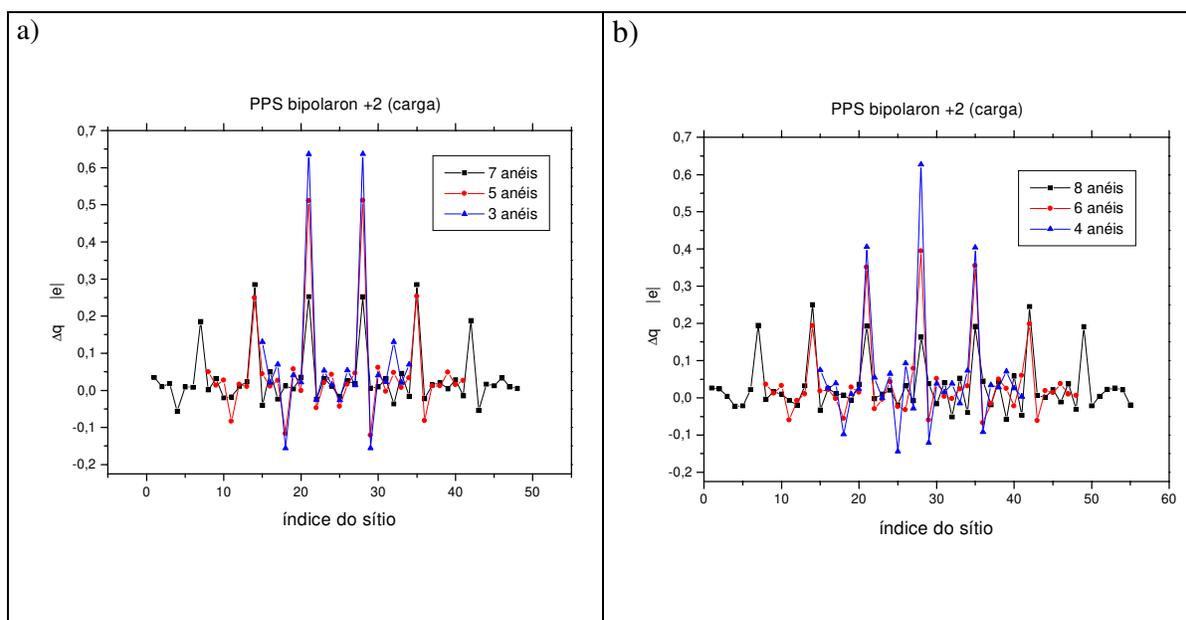


Figura 4. 30 – Excesso de carga para o bipolaron (dicátion) para os sistemas carregados do PPS relativo aos sistemas neutros do PPS.

Na Figura 4. 31 mostramos a representação esquemática e a visualização tridimensional do defeito conformacional tipo bipolaron dicátion. Na região central da molécula onde o defeito conformacional está localizado, há uma redução do comprimento de ligação entre os átomos de enxofre e carbono de 0,038 Å. Conforme mencionamos anteriormente, os anéis da região do defeito passam a apresentar caráter quinóide, com uma

tendência de estarem no plano, com ângulo de torção de 14°, enquanto que os anéis da extremidade seguem a conformação do sistema neutro com ângulo de torção em relação aos anéis adjacentes de 60°.

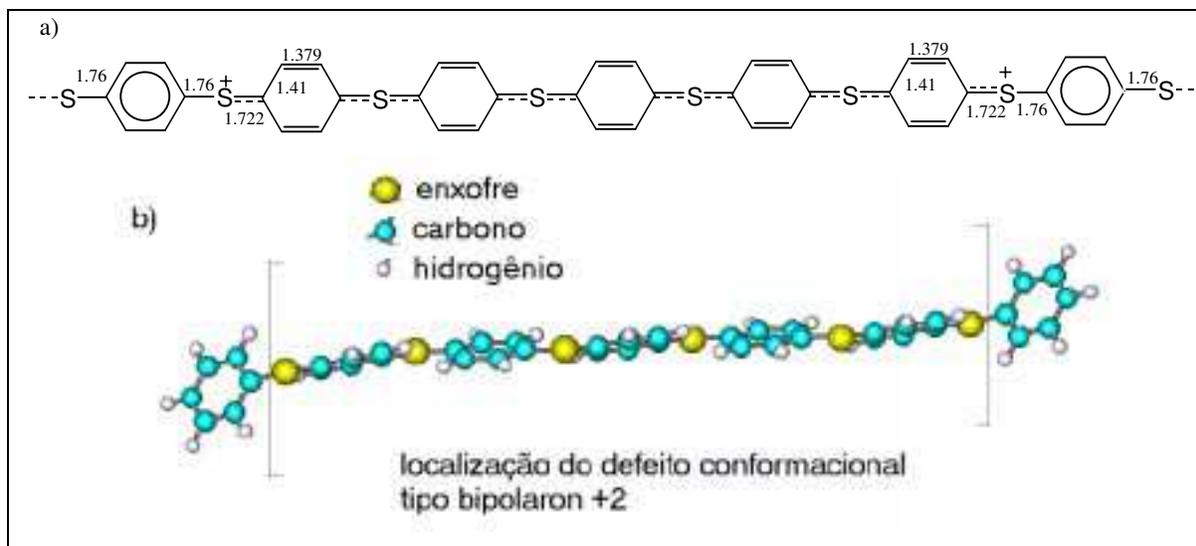


Figura 4. 31 – Representação esquemática em a) e visualização tridimensional em b) do defeito conformacional tipo bipolaron dicátion (carga +2) para o PPS.

4.3.2.3 - Polaron – ânion (carga -1)

A seguir apresentamos na Figura 4. 32 os gráficos das diferenças de comprimento de ligação entre o sistema carregado (polaron ânion) e o sistema neutro para o PPS, conforme equação (4.1) para moléculas contendo números par e ímpar de anéis benzeno. Conforme podemos observar, novamente as ligações entre os átomos de enxofre e carbono são as que sofreram a maior alteração no comprimento de ligação, ou seja uma redução de aproximadamente 0,045 Å. Esta alteração, tanto para as moléculas com número ímpar quanto para aquelas com número par de anéis benzeno, é mais significativa nos sítios 21 e 28 (vide Figura 4. 25) que corresponde as ligações 21-22 e 25-28 respectivamente, ou seja o defeito conformacional está situado na região central da molécula. Notamos também que o anel benzeno situado entre os sítios 21 e 28 passou a apresentar caráter quinóide. As demais alterações no comprimento de ligação para os sistemas carregados do PPS são

menores que $0,01 \text{ \AA}$ (Figura 4. 32). Com base nestes fatos podemos concluir que o defeito conformacional tipo polaron ânion (carga -1) para o PPS é de 1 anel benzeno.

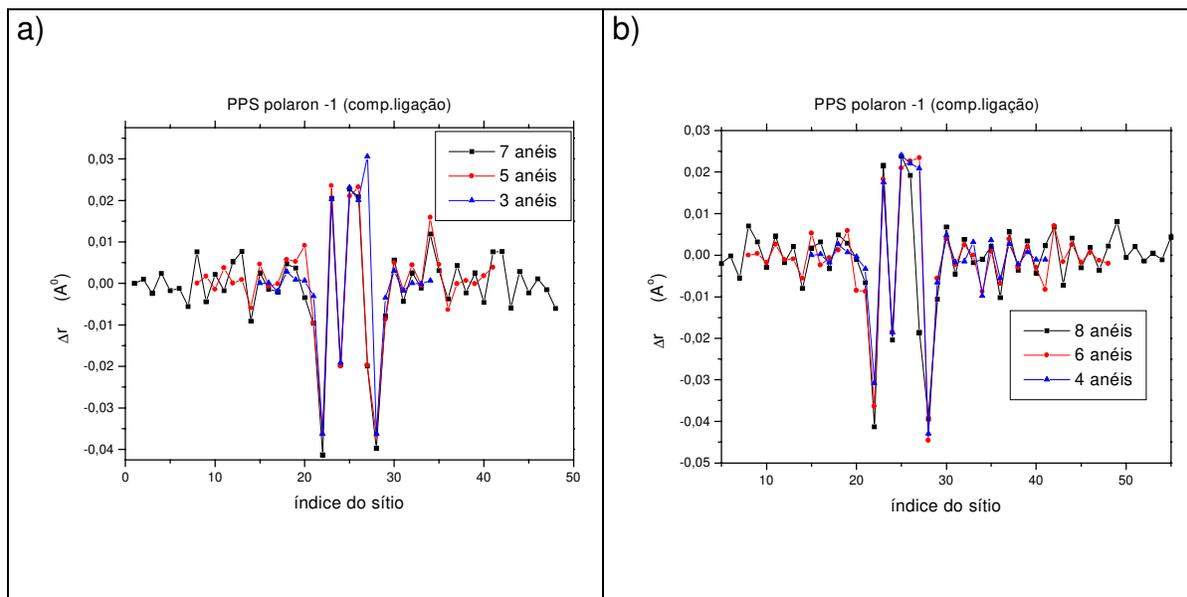


Figura 4. 32 – Diferenças de comprimento de ligação entre os sistemas carregados (polaron ânion) e o sistema neutro do PPS.

Na Figura 4. 33 apresentamos os excessos de carga para os sistemas carregados do PPS (polaron – ânion) relativo aos sistemas neutros do PPS expressas em unidades da carga fundamental do elétron.

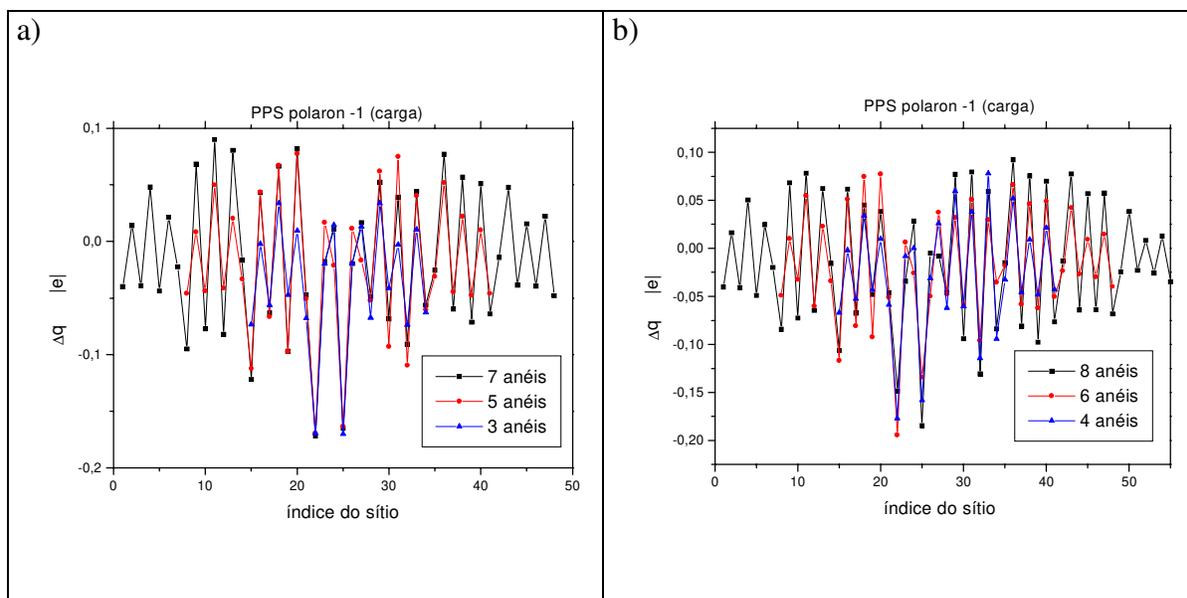


Figura 4. 33 – Excessos de carga para os sistemas carregados (polaron ânion) relativo aos sistemas neutros do PPS. Os excessos de cargas estão representados em unidades da carga fundamental do elétron.

Como podemos observar através Figura 4. 33, a carga se espalhou por toda a molécula havendo uma maior concentração nos sítios 22 e 25 (vide Figura 4. 25) que correspondem aos átomos de carbono do anel tipo quinóide que fazem ligação com os átomos de enxofre. Esta concentração adicional de carga nestes sítios reflete o efeito desta região da molécula ter sofrido a maior alteração nos comprimentos de ligação conforme descrevemos anteriormente, o que confirma nossa conclusão anterior de que o defeito conformacional tipo polaron (carga -1) estava situado nesta região da molécula e cuja extensão era de 1 anel benzeno.

Na Figura 4. 34 abaixo mostramos a representação esquemática e visualização tridimensional da geometria do defeito conformacional tipo polaron – ânion (carga -1).

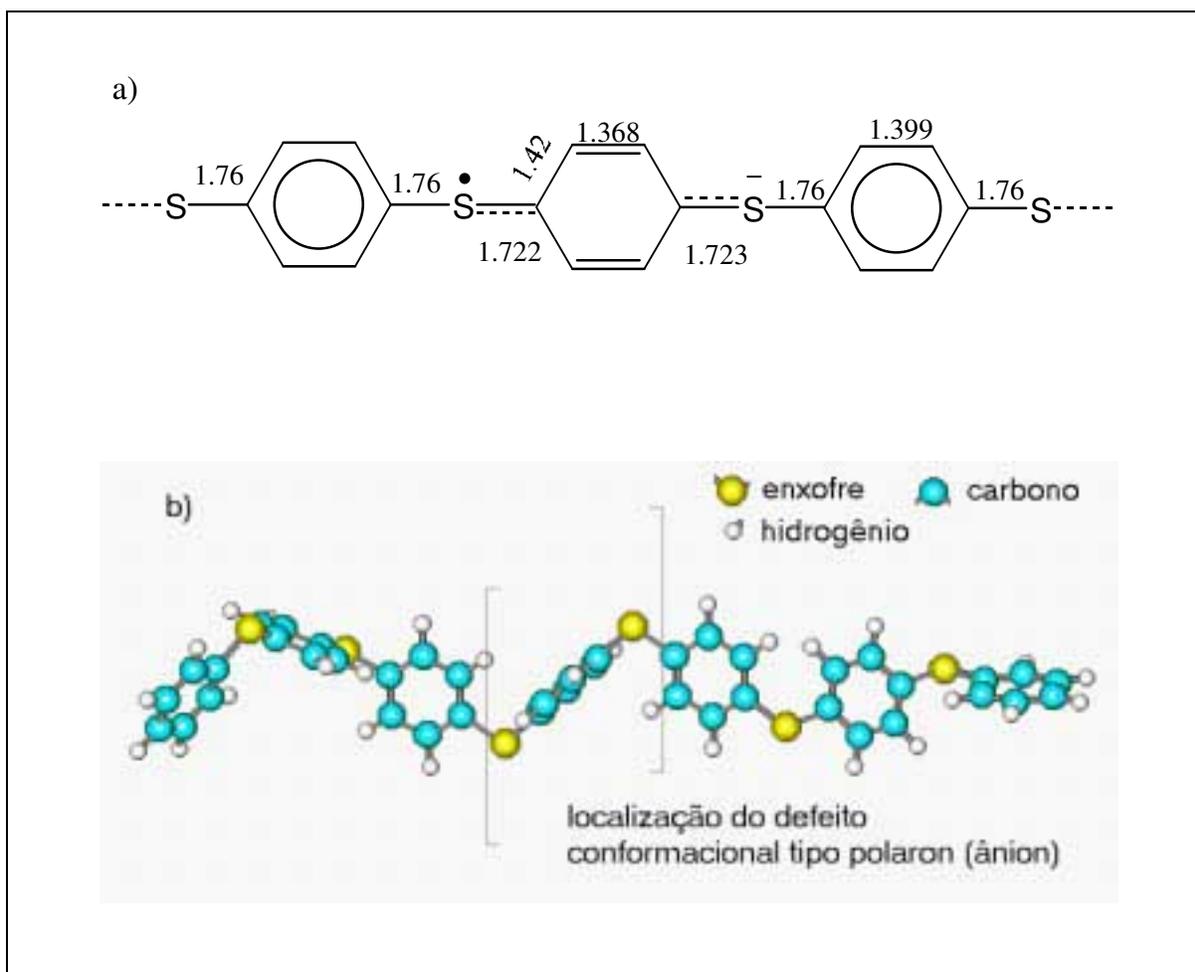


Figura 4. 34 – Representação esquemática em a) e visualização tridimensional da geometria do defeito conformacional tipo polaron – ânion (carga -1).

Como podemos observar através da Figura 4. 34, vemos que o defeito conformacional tipo polaron (carga -1) é bastante localizado alterando significativamente os comprimentos de ligação entre os átomos de enxofre e carbono, como já mencionamos anteriormente. A mudança de caráter benzenóide para quinóide na região do defeito conformacional é bastante visível, passando as ligações ressonantes do anel benzeno com comprimento de ligação de 1,399 Å para ligações simples (comprimento de ligação de 1,42 Å) e duplas (1,368 Å) com caráter quinóide. Através da Figura 4. 34 (b) vemos que não houve alteração significativa da disposição tridimensional dos anéis se comparado com a geometria do estado neutro (vide seção da busca conformacional para o PPS no relatório científico anterior).

4.3.2.4 - Bipolaron diânion – (carga -2)

Na Figura 4. 35 apresentamos as diferenças de comprimento de ligação entre o sistema carregado (bipolaron -2) e o sistema neutro, conforme a equação (4.1). Como podemos observar, novamente houve uma redução do comprimento de ligação de até 0,08 Å entre os átomos de enxofre e carbono e uma mudança do caráter benzenóide para quinóide do anel na região central das moléculas. Em ambos os casos estudados (quantidades par e ímpar de anéis) os defeitos conformacionais se situam na região central das moléculas. Um fato interessante ocorre para as moléculas com número par de anéis. Para a molécula do PPS com 4 anéis o defeito tem extensão de 2 anéis. Com 6 anéis embora a extensão do defeito seja de 1 anel, o mesmo está situado entre os sítios de enxofre 28 e 35 (vide Figura 4. 25). Quando aumentamos a quantidade de anéis vemos que houve uma convergência quanto à extensão do defeito conformacional (extensão de 1 anel), porém o mesmo passa a situar-se entre os sítios 21 e 28. Este comportamento deve-se ao fato que a criação do defeito quebra a simetria em sistemas com número par de anéis. Isto não ocorre para os sistemas com número ímpar de anéis, que mesmo com a criação do defeito ainda mantém a simetria de inversão, por isso eles sempre estão situados entre os sítios 21 e 28 (região central das moléculas) como podemos observar através da Figura 4. 35 (a). Em síntese, com base nestes resultados podemos concluir que o defeito conformacional tipo bipolaron diânion tem extensão de 1 anel nas moléculas do PPS.

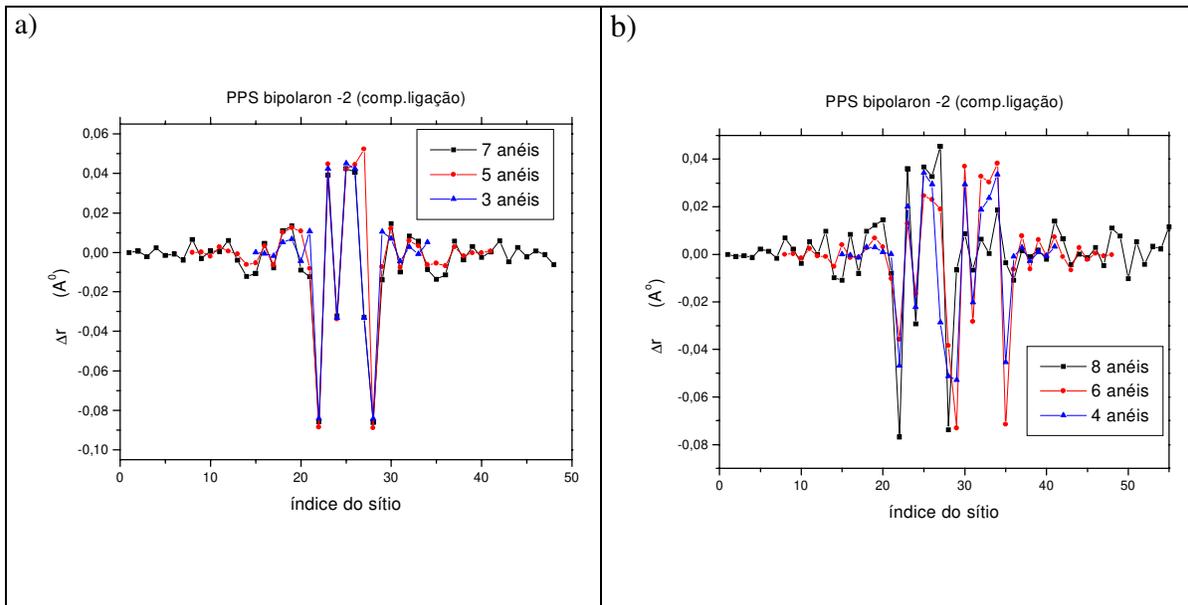


Figura 4. 35 – Diferença de comprimento de ligação entre os sistemas carregados (bipolaron -2) e o sistemas neutros do PPS.

Na Figura 4. 36 apresentamos os gráficos com os excessos de carga dos sistemas carregados (bipolaron -2) relativo aos sistemas neutros do PPS.

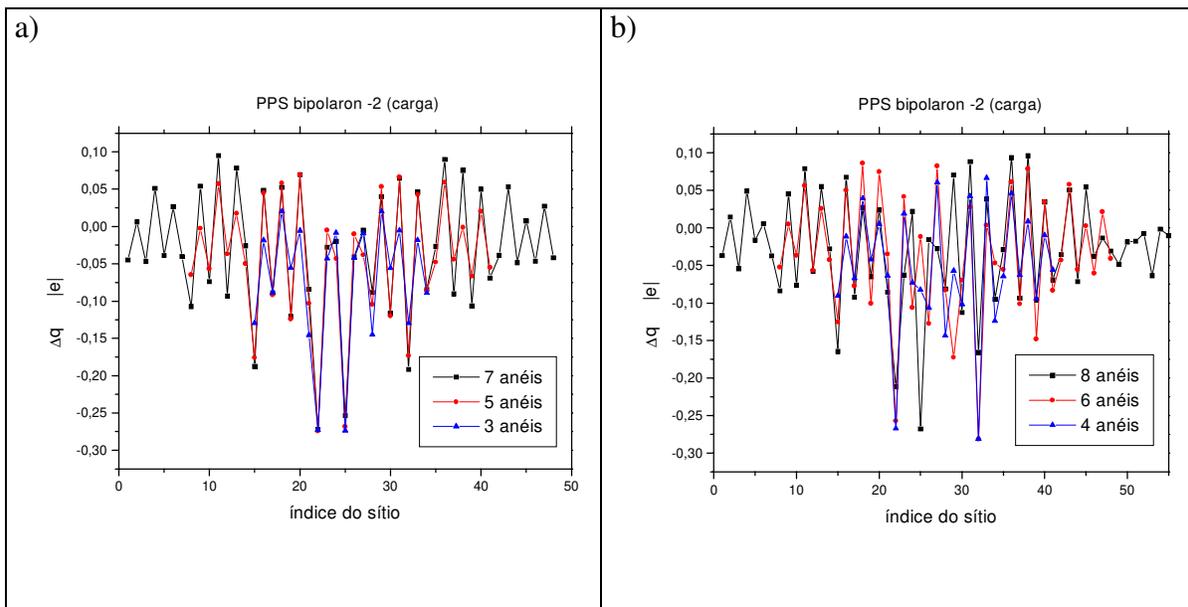


Figura 4. 36 – Excessos de cargas nos sistemas carregados (bipolaron -2) relativo aos sistemas neutros do PPS. Os excessos de cargas estão expressos em unidades da carga elementar do elétron.

Como podemos observar através da Figura 4. 36, em ambos os casos os excessos de cargas estão distribuídos quase que de forma homogênea por toda a molécula, apresentando uma maior concentração nos sítios 22 e 25 (vide Figura 4. 25) para as moléculas com número ímpar de anéis, que correspondem justamente aos sítios dos átomos de carbono que se ligam com os enxofres que sofreram a maior alteração em seus comprimentos de ligação. Para as moléculas com número par de anéis, os maiores excessos de carga estão relacionados com os resultados encontrados para as diferenças de comprimento de ligação. Como podemos observar, para a molécula contendo 4 anéis os maiores excessos de carga estão localizados nos sítios 22 e 32, que está de acordo com nossa análise anterior feita com os resultados obtidos através das diferenças de comprimento de ligação, o qual concluímos que o defeito se estendia por 2 anéis entre os sítios 21 e 35. Para a molécula contendo 8 anéis o maior excesso de carga está localizados nos sítios 22 e 25.

Na Figura 4. 37 mostramos uma representação esquemática e uma visualização tridimensional da geometria do defeito conformacional tipo bipolaron diânion (carga -2).

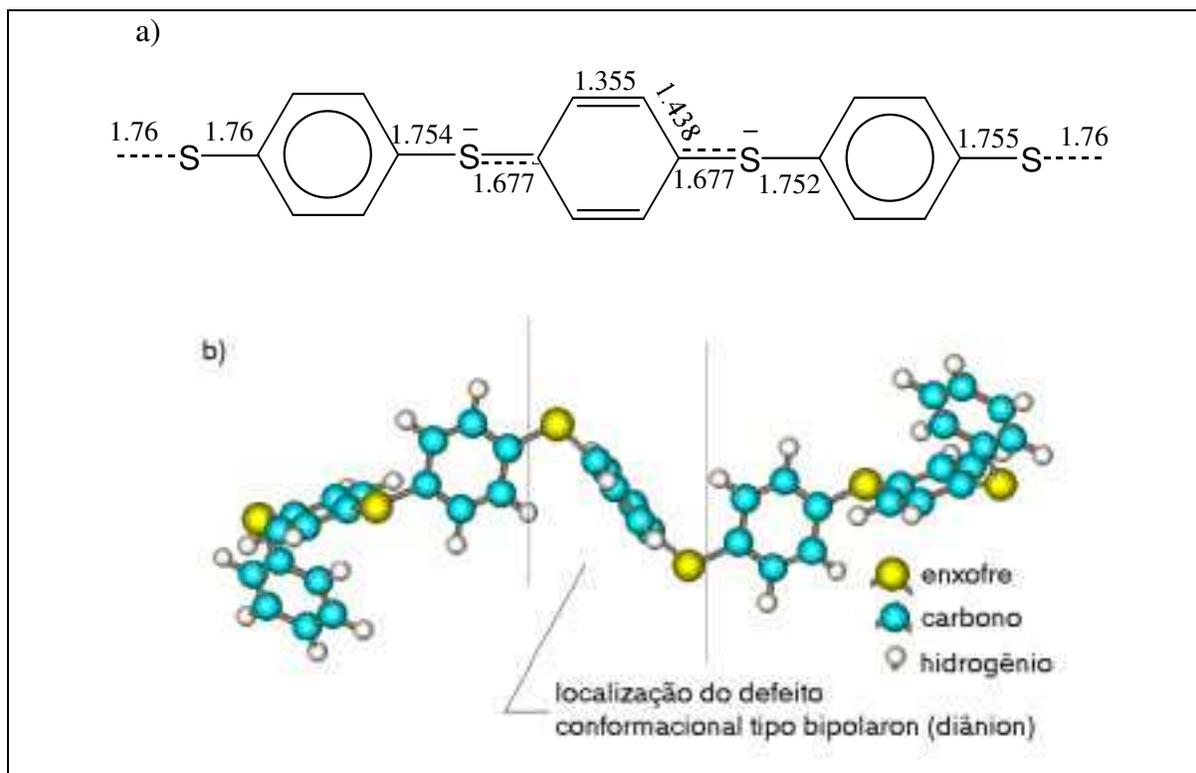


Figura 4. 37 – Representação esquemática em (a) e visualização tridimensional em (b) da geometria do defeito conformacional tipo bipolaron diânion (carga -2) no PPS. Na figura 26 (a) apresentamos alguns comprimentos de ligação que estão expressos em Å (angstroms).

Como podemos observar através da Figura 4. 37 vemos que o comprimento de ligação S-C reduziu de 1,76 Å para 1,677 Å. Esta foi a maior redução entre os defeitos conformacionais estudados aqui nesta seção. O mesmo ocorre para o anel central que apresenta a mudança de caráter benzenóide para quinóide o qual obtivemos também a maior redução do comprimento de ligação entre a dupla C=C e o maior acréscimo na ligação simples entre C-C.

4.3.2.5 - Estudo da estabilidade relativa dos defeitos conformacionais para o PPS.

Com base nos cálculos de calor de formação relativos ao estado fundamental podemos estimar a capacidade das moléculas carregadas de aceitar ou doar elétrons.

Tabela 4. 1 – Calor de Formação para os sistemas neutros e carregados em Kcal/mol para o PPS. Em parênteses diferenças entre o calor de formação dos sistemas carregados e os neutros expressos em eV.

# anéis	Neutro	Polaron +1	Polaron -1	Bipolaron +2	Bipolaron -2
3	94,261	273,561 (7,782)	60,341 (-1,472)	538,743 (19,292)	122,021 (1,205)
4	129,718	309,153 (7,788)	92,082 (-1,634)	562,178 (18,770)	145,648 (0,692)
5	165,178	344,287 (7,774)	124,058 (-1,785)	592,054 (18,528)	172,789 (0,327)
6	200,650	380,121 (7,789)	158,676 (-1,822)	624,278 (18,387)	204,431 (0,164)
7	236,129	415,274 (7,775)	193,748 (-1,839)	656,441 (18,243)	236,936 (0,035)
8	271,591	451,243 (7,797)	227,745 (-1,903)	688,940 (18,114)	272,642 (0,045)

A energia para a retirada de um elétron está na faixa de 7,774 eV a 7,797 eV (Tabela 4. 1). Como esses valores de energias são um pouco elevados é pouco provável que estas moléculas atuem como doadoras de elétrons. Para a retirada de um par de elétrons devemos despendar uma energia na faixa de 18,114 eV a 19,292 eV (Tabela 4. 1), valores muito elevados que reforçam a idéia que o PPS não é doador de elétrons. A energia para a adição de 1 elétron está na faixa de -1,472 eV a -1,903 eV (Tabela 4. 1), indicando que a

captura de 1 elétron é energeticamente favorável a todos os oligômeros estudados. Para a adição de 1 par de elétrons a energia está na faixa 0,035 eV a 1,205 eV.

Com base nestes resultados podemos concluir que o defeito conformacional do tipo polaron ânion (carga -1) é mais favorável em pequenos oligômeros.

4.3.3 – Determinação da geometria dos defeitos conformacionais (polaron e bipolaron) no PPSA.

Nesta seção nós adotamos a mesma metodologia que apresentamos na seção anterior (4.3.2) para descrevermos a geometria do defeito conformacional (polaron ou bipolaron) no PPSA. Nós utilizamos o pacote computacional MOPAC ² e fizemos otimização de geometria com o método semi-empírico PM3 ¹. Nós tomamos como ponto de partida as moléculas do PPSA neutras obtidas na seção 4.2.1 deste capítulo. Em seguida adicionamos cargas no sistema ($+1$ e -1 - polaron e $+2$ e -2 - bipolaron) e fizemos otimização de geometria. Os resultados nós apresentamos na próxima seção.

Com o objetivo de verificar se as otimizações de geometrias para os sistemas carregados apresentam boa convergência, nós analisamos alguns parâmetros que apresentamos nos gráficos da Figura 4. 38 a seguir. Conforme podemos observar através da Figura 4. 38(a), vemos que as curvas têm comportamento retilíneo, que caracteriza o aspecto de proporcionalidade entre o número de átomos pesados e o calor de formação, ou seja, conforme adicionamos átomos pesados nas moléculas de PPSA aumenta-se proporcionalmente o calor de formação. Figura 4. 38(b) vemos que as curvas apresentam um comportamento assintótico tendendo para um dado valor. Esta característica nos indica que atingimos uma convergência conforme aumentamos o número de átomos pesados das moléculas. Estas características nos indicam que obtivemos boa convergência em nossos cálculos de otimizações de geometrias para os sistemas carregados.

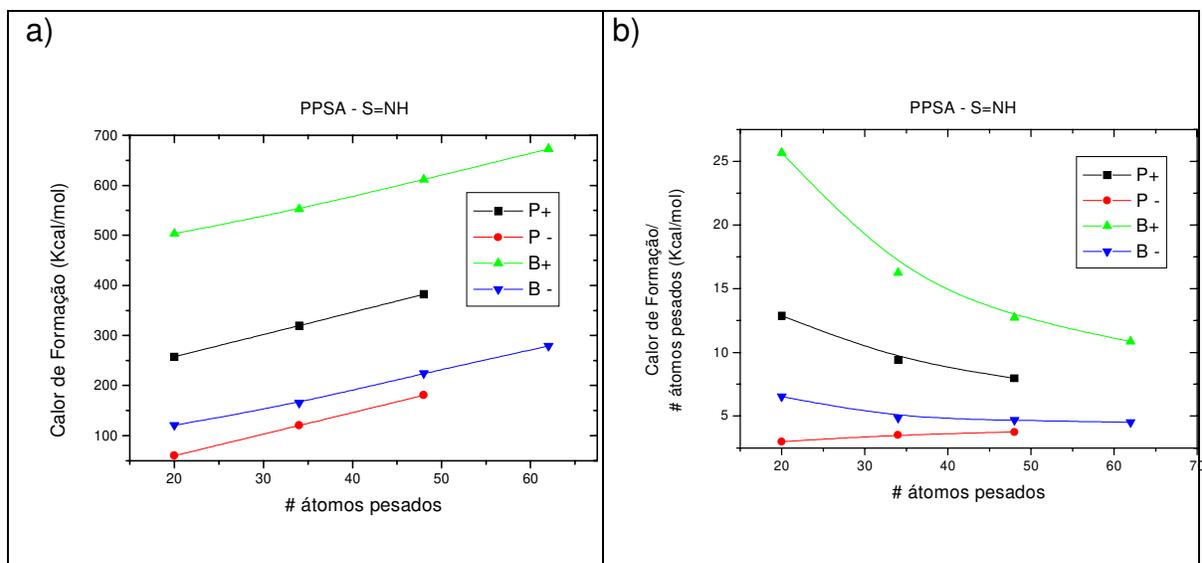


Figura 4. 38 – Em (a) apresentamos o gráfico que relaciona o calor de formação contra o número de átomos pesados e em (b) o gráfico que relaciona o calor de formação dividido pelo número de átomos pesados contra o número de átomos pesados.

Na Figura 4. 39 mostramos uma representação esquemática da molécula do PPSA com os respectivos números dos sítios que adotamos como convenção para a apresentação dos resultados na próxima seção, ou seja, em todos os gráficos o qual mencionamos os índices dos sítios, os mesmos seguem esta convenção.

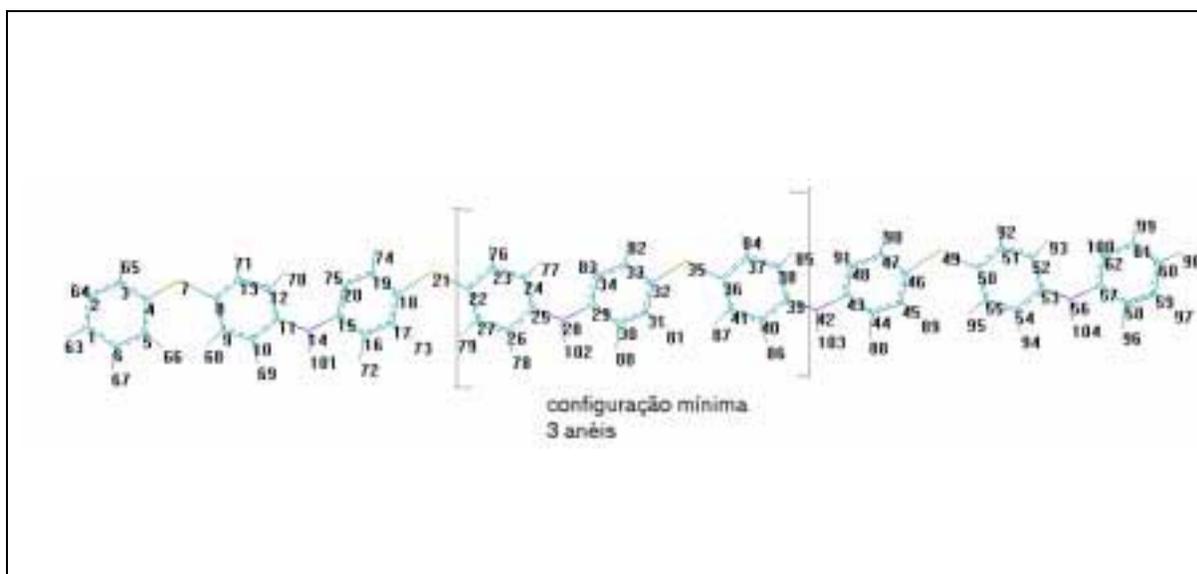


Figura 4. 39 – Representação esquemática da molécula do PPSA com 9 anéis e os respectivos índices dos sítios numerados com a convenção adotada.

Para ilustrarmos nossa convenção adotada para a numeração dos sítios das moléculas do PPSA a partir da estrutura mínima de 3 anéis, consideramos o exemplo para a molécula contendo 5 anéis: a numeração inicia-se no sítio 15 do carbono e termina no sítio 48 (considerando somente os átomos pesados), ou seja, adicionamos dois anéis a partir da estrutura mínima de 3 anéis, e assim sucessivamente. Para obtermos a molécula com 7 anéis, adiciona-se 2 anéis a partir da estrutura com 5 anéis. Neste caso a numeração inicia-se no sítio 8 e termina no sítio de número 55.

A seguir apresentamos os resultados de nossos cálculos de otimização de geometria para os sistemas carregados.

4.3.3.1 - Polaron – cátion (carga +1)

Na Figura 4. 40 apresentamos os gráfico das diferenças de comprimento de ligação entre o sistema carregado e o neutro do PPSA de acordo com a equação (4.1) e os excessos de carga para o sistema carregado (polaron – cátion) relativo ao sistema neutro do PPSA.

No eixo horizontal dos gráficos da Figura 4. 40 (a), os índices dos sítios seguem a convenção adotada como na Figura 4. 39, como já dissemos anteriormente, porém devem ser interpretados da seguinte maneira: o átomo 1 não está ligado – comprimento de ligação é zero. O índice do sítio 2 significa o comprimento de ligação 2-1, o 3 a ligação 3-2 e assim sucessivamente, com exceção para os átomos de enxofre ou nitrogênio que seguem o seguinte raciocínio: o índice do sítio 7 significa o comprimento da ligação 7-4 (veja Figura 4. 39), sempre indicando a ligação entre o átomo com o mesmo número do sítio e seu anterior. Nós seguimos esta convenção também nas demais seções para a descrição das geometrias dos demais defeitos conformacionais.

Como podemos observar através da Figura 4. 40 (a), o efeito da retirada de um elétron das moléculas do PPSA faz com que diminua o comprimento de ligação entre os átomos N-C e S-C nos sítios 28 e 35 respectivamente (Figura 4. 39). Além disso, o anel da região central da molécula passa de caráter benzenóide para caráter quinóide. Esta característica é mais significativa para o anel entre os sítios 28 e 35. Para o anel compreendido entre os sítios 35 e 42, esta alteração de caráter benzenóide para quinóide é praticamente desprezível, pois representa menos que $\frac{1}{4}$ da alteração nos comprimentos de

ligação sofridos pelo anel entre os sítios 28 e 35. Desta forma, podemos concluir que o defeito conformacional tipo polaron – cátion (carga +1) no PPSA tem a extensão de um anel, neste caso se estende entre os sítios 28 e 35. Os excessos de carga se concentram essencialmente sobre os sítios 28 e 35, nitrogênio e enxofre respectivamente (vide Figura 4.39), e os sítios 25 e 36 que correspondem aos átomos de carbono dos anéis adjacentes à região do defeito ligados aos átomos de nitrogênio e enxofre. Nota-se que o átomo de enxofre (sítio 35) apresentou maior excesso de carga que o nitrogênio (sítio 28).

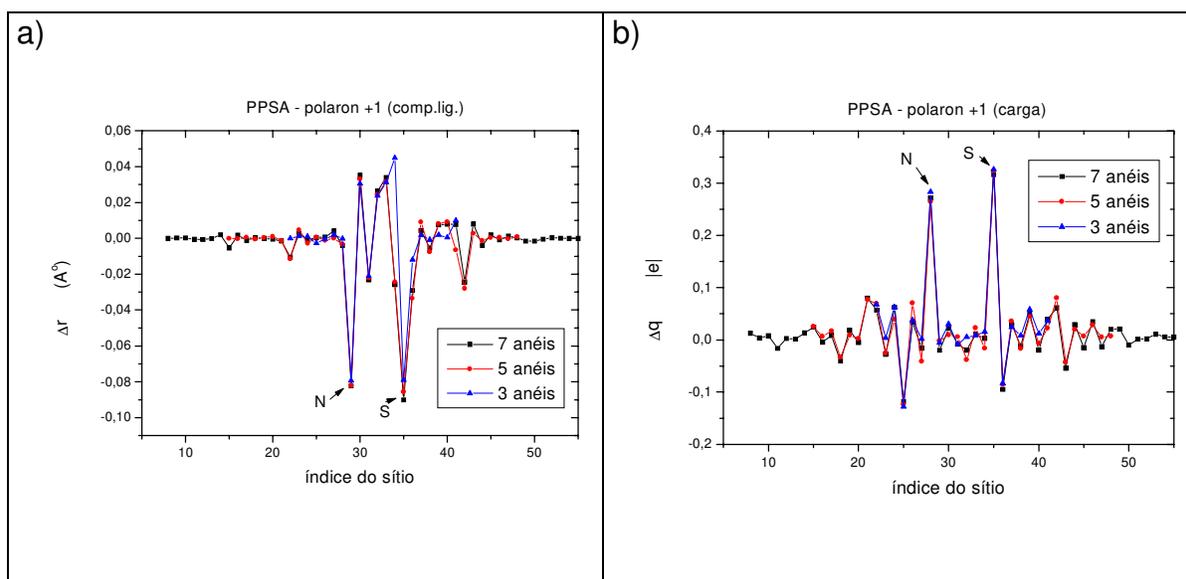


Figura 4. 40 – (a) Diferenças de comprimento de ligação entre o sistema carregado (polaron – cátion) e o neutro para o PPSA e (b) excesso de carga para o sistema carregado (polaron – cátion) relativo ao sistema neutro do PPSA. Os excessos de carga estão expressos em unidades da carga fundamental do elétron.

Na Figura 4. 41 mostramos uma representação esquemática e uma visualização tridimensional do defeito conformacional tipo polaron – cátion (carga +1) para o PPSA. Como podemos observar (Figura 4. 41 (a)) houve uma redução de 0,064 Å no comprimento de ligação entre os átomos N-C e de até 0,081 Å para a ligação S-C. A mudança de caráter benzenóide para quinóide do anel da região do defeito conformacional também é significativa, o qual podemos notar pela diferença de comprimento de ligação entre uma ligação simples e uma dupla do anel quinóide de 0,072 Å.

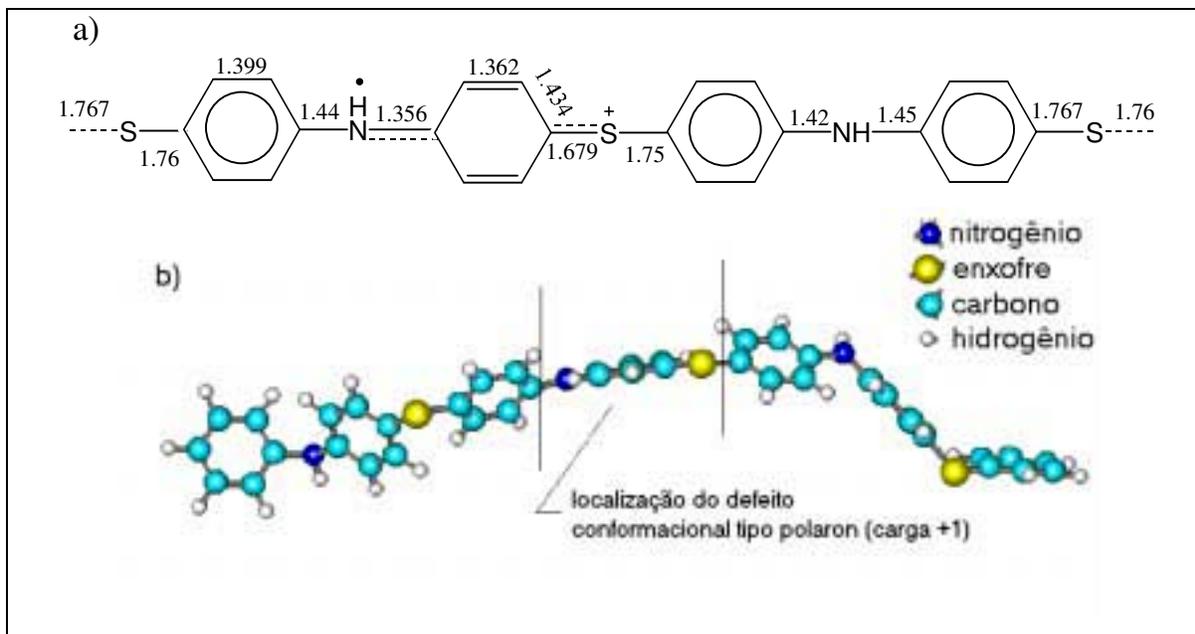


Figura 4. 41 – Representação esquemática em (a) e tridimensional em (b) da geometria do defeito conformacional do polaron carga +1 no PPSA.

4.3.3.2 - Bipolaron – dication (carga +2)

Na Figura 4. 42 apresentamos a diferenças de comprimento de ligação entre o sistema carregado (bipolaron carga +2) e o sistema neutro do PPSA e os excessos de carga do sistema carregado relativos ao sistema neutro.

Conforme podemos observar (Figura 4. 42 (a)) novamente houve uma redução nos comprimentos de ligação entre os átomos N-C e S-C na região central da molécula. Os anéis compreendidos entre os sítios 28 e 42 (vide Figura 4. 39) apresentaram uma mudança de caráter benzenóide para caráter quinóide. As demais alterações nos comprimentos de ligação não são significativas, de forma que podemos concluir que o defeito conformacional tipo bipolaron (carga +2) tem extensão de 2 anéis nas moléculas de PPSA estudadas.

Os excessos de carga (Figura 4. 42 (b)) se concentram essencialmente sobre os sítio de nitrogênio e enxofre na região central da molécula (região compreendida entre os sítios 28 e 42). Nota-se também uma concentração significativa de excesso de carga nos sítio 25 e 43 que são os sítios dos átomos de carbono que estão ligados com os nitrogênios no limite da extensão do defeito conformacional.

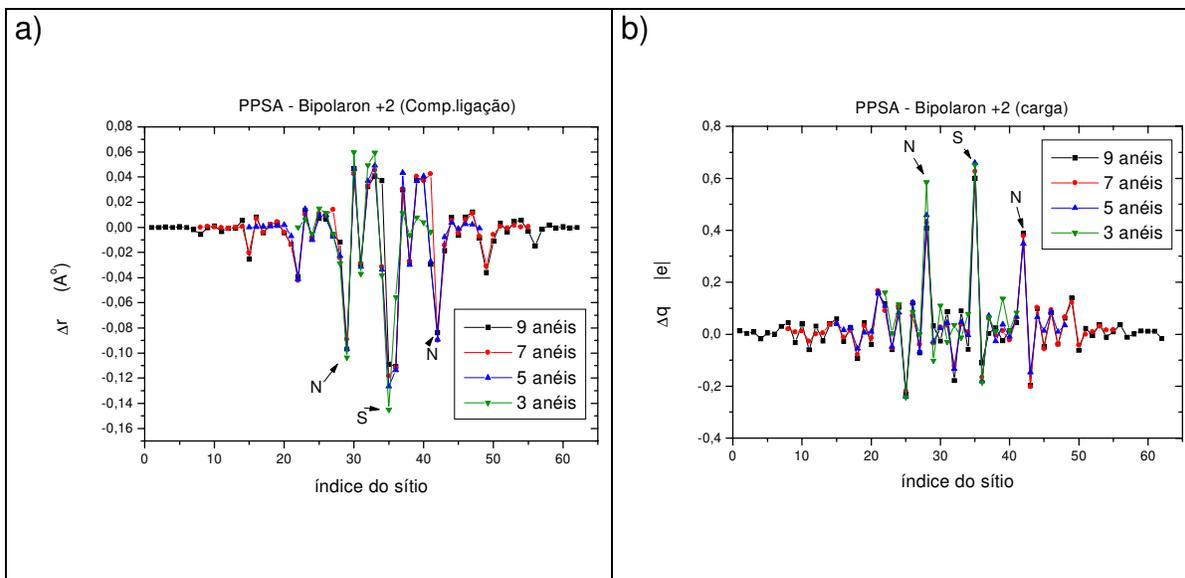


Figura 4. 42 – Diferenças de comprimentos de ligação entre o sistema carregado (bipolaron – carga +2) e o sistema neutro em (a) e em (b) gráfico dos excessos de carga do sistema carregado (bipolaron +2) relativos ao sistema neutro do PPSA.

Na Figura 4. 43 mostramos uma representação esquemática e uma visualização tridimensional da geometria do defeito conformacional tipo bipolaron – dication (carga +2) no PPSA.

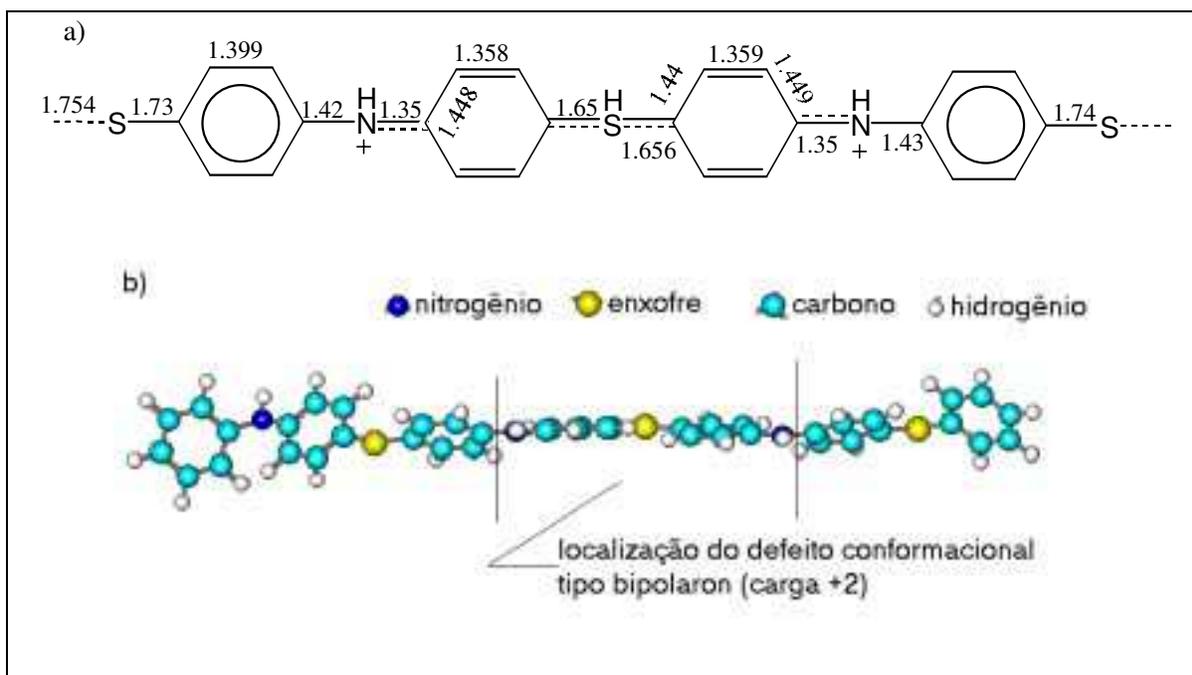


Figura 4. 43 – Representação esquemática com os comprimentos de ligação em Å em (a) e visualização tridimensional em (b) da geometria do defeito conformacional tipo bipolaron – dication (carga +2).

Conforme podemos observar (Figura 4. 43 – a) as ligações N-C reduziram de 0,07 Å e as ligações S-C de até 0,104 Å na região do defeito conformacional. A mudança de caráter benzenóide para quinóide dos anéis da região do defeito também foi bastante significativa, o qual encontramos uma diferença no comprimento de ligação entre uma ligação simples e uma dupla entre os átomos de carbono de 0,09 Å. Observando a Figura 4. 43 (b) vemos a presença da carga além de distorcer localmente os comprimentos de ligação faz com que a molécula se torne plana na região do defeito conformacional, estendendo este efeito por mais dois anéis. Os anéis da ponta, entretanto não estão no plano dos anéis da região do defeito e seguem a conformação das moléculas de PPSA neutras.

4.3.3.3 - Polaron – ânion (carga –1)

Na Figura 4. 44 apresentamos as diferenças de comprimento de ligação entre o sistema carregado – polaron ânion e o sistema neutro e os excessos de carga relativos ao sistema neutro.

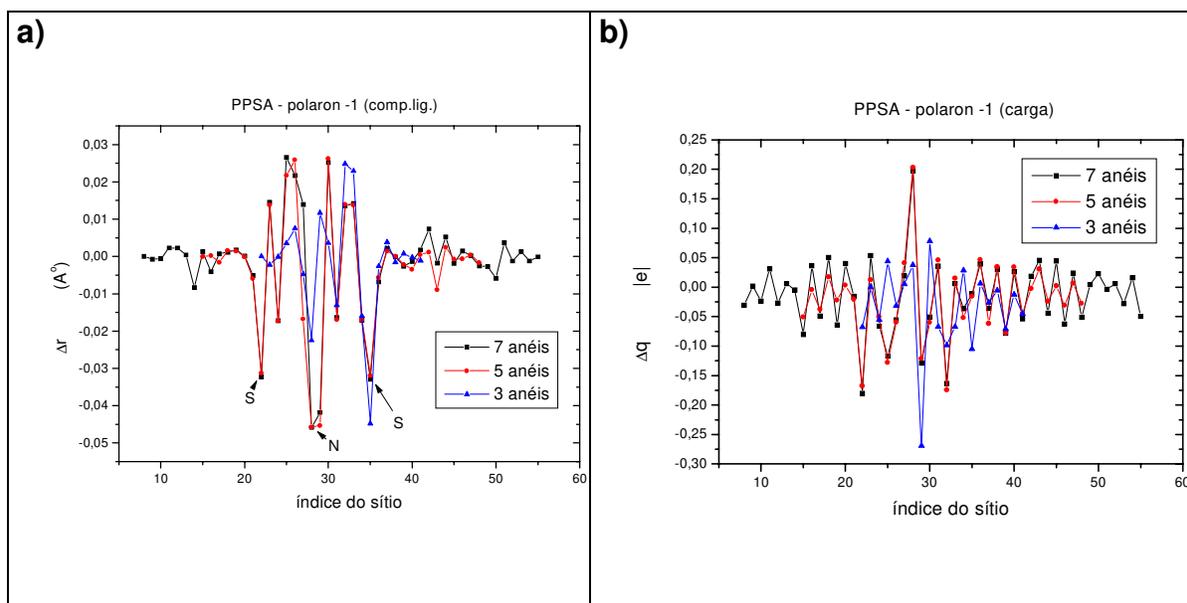


Figura 4. 44 – (a) Diferenças de comprimento de ligação entre o sistema carregado (polaron – ânion) e o neutro para o PPSA e (b) excesso de carga para o sistema carregado (polaron – ânion) relativo ao sistema neutro do PPSA. Os excessos de carga estão expressos em unidades da carga fundamental do elétron.

Conforme podemos observar (Figura 4. 44- a) houve novamente uma redução nos comprimentos de ligação entre os átomos C-N e C-S na região compreendida entre os sítios 21 e 35. Os anéis da região central da molécula, ou seja aqueles compreendidos entre os sítios 21 e 35 (vide Figura 4. 39) passam de caráter benzenóide para quinóide. Baseado nestes fatos podemos concluir que o defeito conformacional tipo polaron (carga -1) se estende por dois anéis nas moléculas do PPSA.

Os excessos de carga estão distribuídos de uma maneira quase homogênea, apresentando maior concentração nas estruturas acima de 5 anéis nos sítios 22, 28 e 32 (vide Figura 4. 39 e Figura 4. 44 b), ou seja exatamente na região do defeito.

Na Figura 4. 45 mostramos uma representação esquemática e uma visualização tridimensional da geometria do defeito conformacional tipo polaron – ânion (carga -1). Como podemos observar houver uma redução de $0,026 \text{ \AA}$ no comprimento de ligação dos átomos S-C e de $0,05 \text{ \AA}$ para a ligação N-C na região do defeito conformacional. Podemos observar também (Figura 4. 45 - b) que na região do defeito os dois anéis formam um plano enquanto que o restante da molécula segue a geometria de menor energia obtida para o sistema neutro.

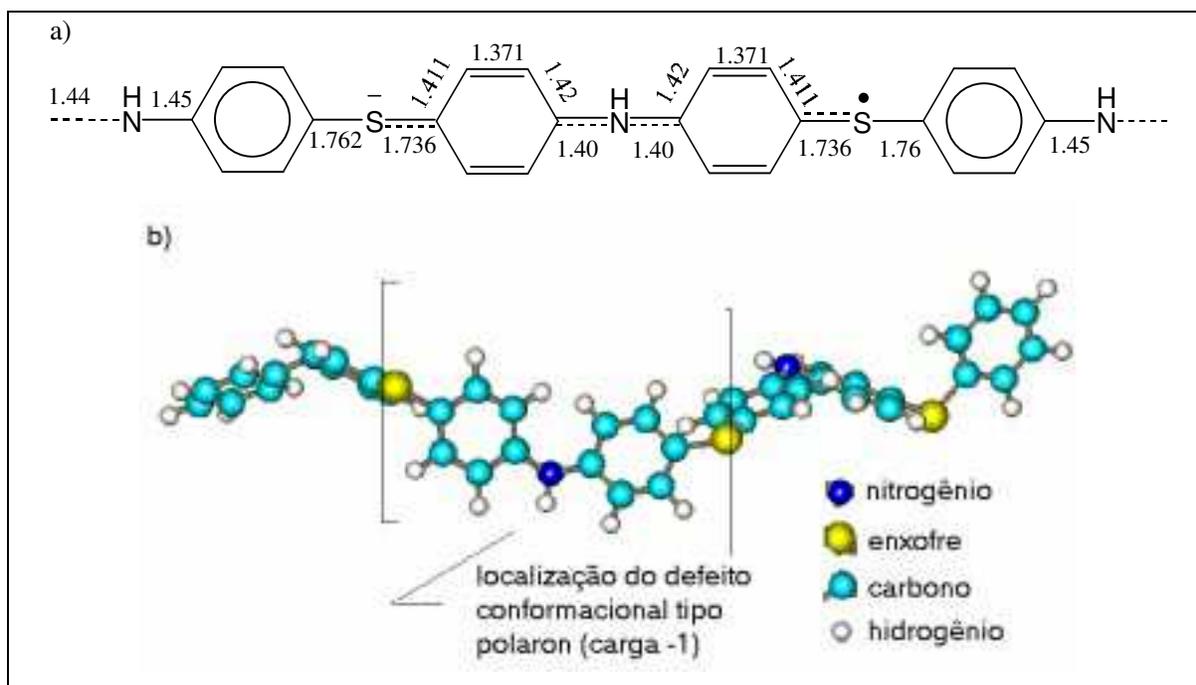


Figura 4. 45 – Representação esquemática em (a) com comprimento de ligação em \AA e visualização tridimensional em (b) do defeito conformacional tipo polaron – ânion (carga -1).

4.3.3.4 - Bipolaron – diânion (carga -2)

Na Figura 4. 46 apresentamos as diferenças de comprimento de ligação entre os sistemas carregados (bipolaron carga -2) e os sistemas neutros do PPSA e também os excessos de cargas relativos aos sistemas neutros do PPSA em unidades da carga fundamental do elétron.

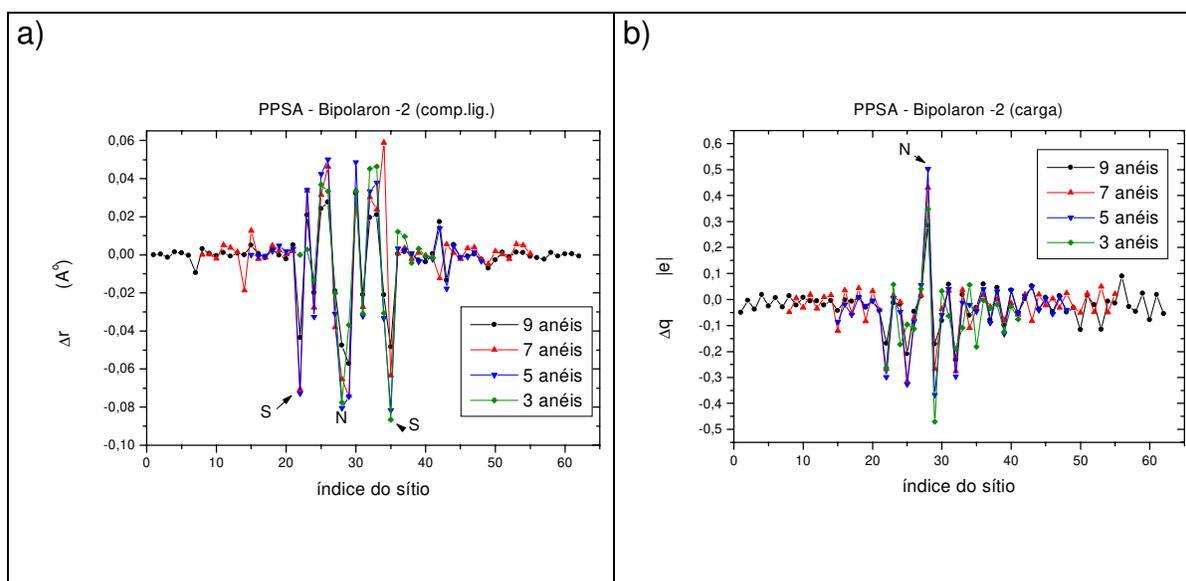


Figura 4. 46 – Em (a) apresentamos as diferenças de comprimentos de ligação entre as estruturas carregadas (bipolaron carga -2) e as estruturas neutras do PPSA. Em (b) apresentamos o gráfico do excesso de carga no sistema carregado (bipolaron carga -2) relativo ao sistema neutro do PPSA.

Como podemos observar através da Figura 4. 46(a) vemos que o efeito da introdução de carga (1 par de elétrons) no PPSA faz com que diminua o comprimento de ligação entre as ligações S-C e N-C na região central da molécula. Os anéis da região do defeito, ou seja, entre os sítios 21 ao 35 sofrem uma mudança de caráter benzenóide para quinóide. Com base nestes fatos podemos concluir que o defeito conformacional tipo bipolaron (carga -2) se estende por 2 anéis no PPSA.

Os excessos de carga se concentram essencialmente sobre os sítios 22, 25, 28, 29 e 32 (vide Figura 4. 39 e Figura 4. 46-b) . A maior concentração de carga é sobre o sítio 28 que corresponde ao átomo de nitrogênio da região do defeito.

Na Figura 4. 47 mostramos uma representação esquemática e uma visualização tridimensional da geometria do defeito conformacional tipo bipolaron (carga -2). Como podemos observar houve uma redução de até $0,085 \text{ \AA}$ no comprimento de ligação entre os átomos S-C e de $0,06 \text{ \AA}$ para a ligação N-C na região do defeito conformacional. A alternância entre as ligações simples e duplas nos anéis quinóides também é bastante significativa. A diferença de comprimento de ligação entre uma ligação simples e uma dupla é de até $0,08 \text{ \AA}$. Devido a este fato é fácil identificar a mudança dos dois anéis da região central da molécula que passam de caráter benzenóide para quinóide.

Na região do defeito conformacional, os dois anéis estão no plano (Figura 4. 47 b) e os demais seguem aproximadamente a mesma conformação do sistema neutro.

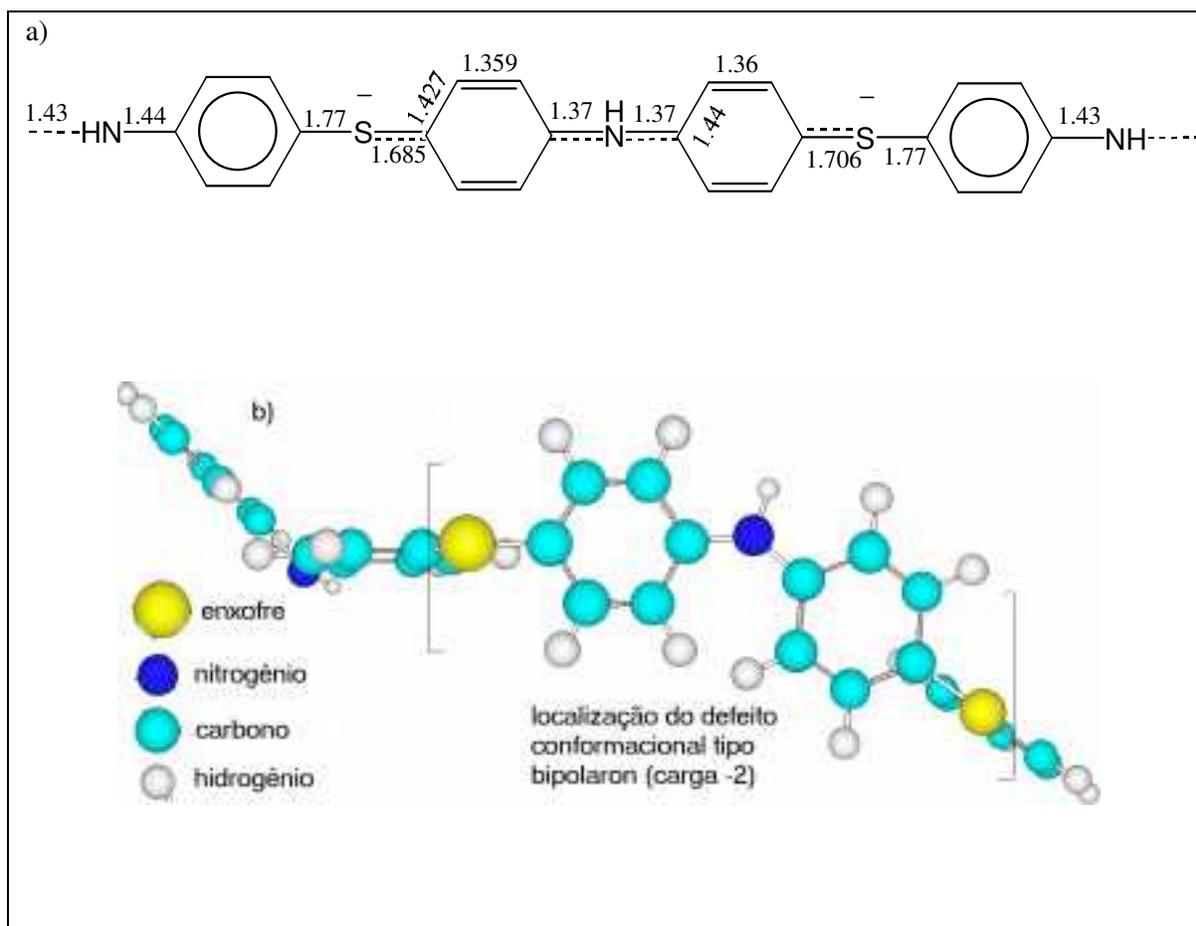


Figura 4. 47 – Representação esquemática em (a) com alguns comprimentos de ligação expressos em \AA e em (b) mostramos a molécula do PPSA em perspectiva com a geometria do defeito conformacional tipo bipolaron (carga -2).

4.3.3.5 - Estudo da estabilidade relativa dos defeitos conformacionais para o PPSA.

Com base nos cálculos de calor de formação relativos ao estado fundamental podemos estimar a capacidade das moléculas carregadas de aceitar ou doar elétrons.

Tabela 4. 2 – Calor de Formação para os sistemas neutros e carregados em Kcal/mol para o PPSA. Em parênteses apresentamos as diferenças entre o calor de formação dos sistemas carregados e os neutros expressos em eV.

# anéis	Neutro	Polaron +1	Polaron -1	Bipolaron +2	Bipolaron -2
3	85,948	257,634 (7,452)	59,974 (-1,127)	513,359 (18,551)	130,638 (1,940)
5	148,528	319,712 (7,430)	120,082 (-1,235)	552,429 (17,530)	164,971 (0,714)
7	211,059	382,716 (7,450)	180,427 (-1,329)	611,463 (17,379)	224,299 (0,575)
9	273,913			672,845 (17,315)	279,025 (0,222)

A energia para a retirada de um elétron está na faixa de 7,430 eV a 7,452 eV (Tabela 4. 2). Como esses valores de energias são um pouco elevados é pouco provável que estas moléculas atuem como doadoras de elétrons. Para a retirada de um par de elétrons devemos despendar uma energia na faixa de 17,315 eV a 18,551 eV (Tabela 4. 2), valores muito elevados que reforçam a idéia que o PPSA não é doador de elétrons. A energia para a adição de 1 elétron está na faixa de -1,127 eV a -1,329 eV (Tabela 4. 2), indicando que a captura de 1 elétron é energeticamente favorável a todos os oligômeros estudados. Para a adição de 1 par de elétrons a energia está na faixa 0,222 eV a 1,940 eV.

Com base nestes resultados podemos concluir que o defeito conformacional do tipo polaron ânion (carga -1) é mais favorável em pequenos oligômeros do PPSA.

4.4 - Conclusão

Neste capítulo estudamos as estruturas neutras do PPS e do PPSA e através da busca conformacional, determinamos a geometria do sistema neutro. Como pudemos observar, a geometria de mínima energia encontrada para o PPS apresenta ângulos de

torção de 60° e 120° entre os anéis adjacentes de benzeno, e uma barreira de torção que varia de 0,2 Kcal a aproximadamente 0,6 Kcal para os anéis do centro da molécula. Os anéis da extremidade apresentam barreira de torção muito menores o que confere a característica a estes de facilmente girarem mudando de conformação. Através deste estudo, verificamos também que à medida que aumentamos o número de anéis benzeno nas moléculas de PPS aumenta-se gradativamente a barreira de torção entre os anéis benzeno. Em síntese, as geometrias encontradas para o PPS apresentam praticamente a mesma conformação do trímero com ângulos de torção de 60° e 120° entre os anéis adjacentes de benzeno.

Em relação ao PPSA, nós também encontramos a conformação de menor energia com ângulos de torção de 60° e 120° entre os anéis adjacentes de benzeno. Entretanto, a barreira de torção encontrada é bem maior se comparada com o PPS, o que o torna mais estável.

Com base na geometria dos sistemas neutros do PPSA, adicionamos cargas e estudamos os sistemas carregados, fazendo otimização de geometria para a determinação da geometria dos defeitos conformacionais polaron (cargas $+1$ e -1) e bipolaron (cargas $+2$ e -2). Verificamos que o efeito da adição de elétrons, como também a retirada faz com que haja uma redução no comprimento de ligação entre os átomos N-C e S-C e uma mudança de caráter benzenóide para quinóide dos anéis na região do defeito conformacional. Observamos que os excessos de carga se concentram essencialmente nos sítios de nitrogênio e enxofre. Com base nos cálculos de calor de formação determinamos que para o PPSA o defeito conformacional tipo polaron -1 é energeticamente mais favorável.

Repetimos este mesmo procedimento para o PPS, adicionando ou retirando cargas de estruturas neutras do PPS com diversas conformações com a finalidade de determinar a geometria dos defeitos conformacionais polaron (carga $+1$ e -1) e bipolaron (cargas $+2$ e -2). Novamente verificamos que o efeito da retirado ou da adição de elétrons faz com que haja uma redução no comprimento de ligação entre os átomos S-C e também uma mudança de caráter benzenóide para quinóide dos anéis da região do defeito. Os excessos de carga se concentram essencialmente nos sítios de enxofre. Com base nos cálculos de calor de formação determinamos que para o PPS o defeito conformacional tipo polaron -1 é energeticamente mais favorável.

Com base nas geometrias dos defeitos conformacionais estudados, temos como perspectiva futura, estudar a estrutura eletrônica tridimensional de copolímeros de PAN com PPS considerando esses defeitos conformacionais, com a finalidade de verificar se é possível obter a transição isolante-metal para estes copolímeros.

4.5 – Bibliografia

¹ J.J.P.Stewart, *J.Comput.Chem.*, (1989) **10**, 209.

² J.J.P.Stewart, *J.Comput.Chem.*, (1991) **10**, 209; MOPAC Program, version 6.0, Quantum Chemistry Exchange Program No. 455.

³ M.Cyrillo, *Chem2Pac – A Computational Chemistry Integrator*, processo da FAPESP 97/14145-6.

⁴ T.A.Skotheim, *Handbook of Conducting Polymers*, Volume 2 pg.915, Marcel Dekker Corporation, New York, 1986.

⁵ J.J.P.Stewart, *J.Comput.Chem.*, (1989) **10**, 221.

⁶ J.Tsukamoto e S.Fukuda, *Synthetic Metals*, (1987) **17**, 673.